

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

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES DE TRANSFERÊNCIA
HETEROGENEA DE ELETRONS (k^e) PARA OS COMPLEXOS $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$
E $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ COM TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE IMPEDÂNCIA DE
A.C.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CA-
TARINA PARA A OBTENÇÃO DE GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

DARCY DE SOUZA

FLORIANÓPOLIS

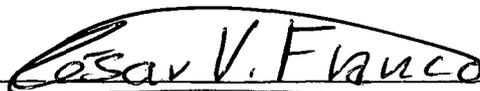
SANTA CATARINA - BRASIL

SETEMBRO - 1990

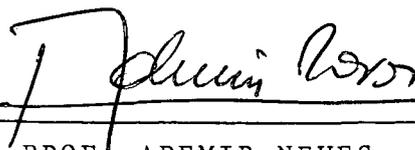
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES DE TRANSFERÊNCIA
HETEROGENEA DE ELETRONS (k^e) PARA OS COMPLEXOS $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$
E $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ COM TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE IMPEDÂNCIA DE A.C.

DARCY DE SOUZA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

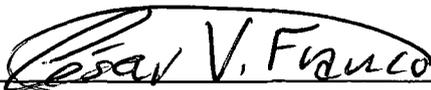


PROF. CÉSAR VITÓRIO FRANCO, Dr
Orientador

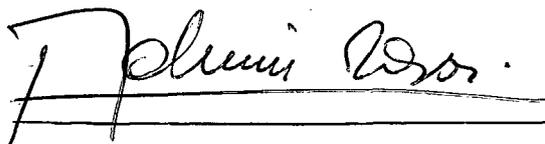


PROF. ADEMIR NEVES, Dr
Coordenador

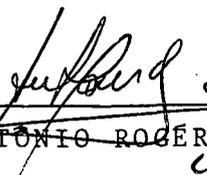
BANCA EXAMINADORA:



PROF. CÉSAR VITÓRIO FRANCO, Dr



PROF. ADEMIR NEVES, Dr



PROF. ANTONIO ROGÉRIO DE SOUZA, Dr

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor César Vitório Franco, Dr., por sua orientação, amizade, dedicação e incentivo durante o transcorrer do trabalho.
- Aos Professores Ademir Neves, Dr., e Antonio Rogério de Souza, Dr., pelas valiosas sugestões e apoio prestado.
- Aos Professores André Valdir Zunino, Dr., e José Valdir Floriani, M.Sc., pelo apoio e incentivo em nosso despertar acadêmico.
- À CAPES, CNPq e UFSC pelo auxílio financeiro prestado para a realização deste trabalho.
- Aos amigos do laboratório de Química Inorgânica e Eletroquímica da UFSC, pelo clima de amizade e cooperação proporcionado ao longo dos trabalhos.
- Aos meus amigos da FURB, em especial aos Professores Marcos Rivail da Silva, M.Sc., e Haymo Müller pelo apoio, incentivo e cooperação.
- Ao Professor Joel Moacir da Silva Guardiano, M.Sc., da UFPAR pelo clima de amizade proporcionado no decorrer do curso.
- A FURB e ao IPT-FURB pelo apoio, incentivo e oportunidade de realização do curso.
- Aos meus pais pelo apoio e compreensão.
- A COPEL-PR., em especial a José Murilo pelo apoio prestado.
- Ao Professor Karl Wieghardt, Dr.
- À Secretaria da Pós-Graduação em Físico-Química em especial a Jadir e Graça.
- A todos quanto de uma forma ou de outra tornaram possível a execução deste trabalho.

Í N D I C E G E R A L

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	PÁG.
1.1. Transferências de cargas	01
1.2. Complexos de Níquel e Cobalto	10
1.3. Eletroquímica	17
1.3.1. Célula eletroquímica	17
1.3.2. Transporte de massa em processos eletroquímicas	20
1.3.3. Dupla camada	21
1.3.4. Sistemas eletroquímicos	23
1.4. Volta metria cíclica	24
1.5. Cronoamperometria	28
1.6. Cronocoulometria	31
1.7. Eletrodo rotatório	34
1.8. Processos eletroquímicos de corrente alternada	36
1.9. Números complexos	40
1.10. Impedância complexa	42
1.11. Eletroquímica de corrente alternada	45
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Equipamentos	54
2.1.1. Medidas eletroquímicas	54
2.1.2. Célula eletroquímica	55
2.1.3. Termostatização	55
2.1.4. Eletrodos	58
2.1.5. Espectrofotometria de Absorção Atômica	60
2.2. Materiais	62
2.2.1. Reagentes	62
2.2.2. Preparo das soluções	62
2.3. Métodos	63

	PAG.
2.3.1. Voltametria cíclica dos complexos de Níquel e Cobalto	62
2.3.2. Impedância de AC com os complexos de Níquel e Cobalto	64
2.3.3. Cronoamperometria	67
2.3.3.1. Cronoamperometria dos complexos de Níquel e Cobalto	67
2.3.4. Cronocoulometria	68
2.4. Determinação da área eletroquímica dos eletrodos	69
2.4.1. Eletrodo de platina	69
2.4.2. Eletrodo rotatório	70
2.4.3. Eletrodo de mercúrio suspenso	70
2.5. Determinação dos coeficientes de difusão	71

CAPÍTULO III

3. Resultados	73
3.1. Determinação dos coeficientes de difusão utilizando técnicas de voltametria cíclica, eletrodo rotatório e cronamperometria	73
3.1.1. Voltametria cíclica	73
3.1.1.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	73
3.1.2. Eletrodo rotatório	81
3.1.2.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	81
3.1.3. Cronoamperometria de dupla etapa	84
3.1.3.1. Cronoamperometria do eletrólito	84
3.1.3.2. Cronoamperometria dos complexos de Níquel e Cobalto ...	86
3.1.3.3. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	86
3.1.3.4. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	90
3.2. Determinação da carga da dupla camada	94
3.2.1. Cronocoulometria do $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	94
3.2.2. Cronocoulometria do $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	95

3.3. Determinação do parâmetro α (coeficiente de transferência) para os complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	100
3.3.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	100
3.3.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	101
3.4. Determinação da taxa de transferência de cargas	101
3.4.1. Voltametria cíclica	101
3.4.1.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	101
3.4.1.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	103
3.4.2. Impedância de AC	103
3.4.2.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	103
3.4.2.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	106
3.5. Determinação da resistência da solução	108
3.6. Determinação da capacitância da dupla camada	110
3.6.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	111
3.6.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	112
3.7. Determinação da capacitância do circuito equivalente	116
3.7.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	116
3.7.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	116

CAPÍTULO IV

4. Discussão	119
4.1. Coeficientes de difusão	119
4.2. Determinação das constantes de transferência de cargas ...	122
4.3. Influência da dupla camada	126
4.4. Cálculo de k_{corr}	128
4.5. Cálculo da constante de transferência de cargas pelo modelo matemático de Marcus-sutin	132
4.5.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$	134
4.5.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	136
4.6. Comparação entre os valores encontrados	137
4.7. Correlação entre k eletroquímico e k cinético	141

CAPÍTULO V

Conclusões	149
Referências bibliográficas	151

Í N D I C E D E F I G U R A S

PÁG.

<p>FIGURA 1 - Representação do processo de transferência de cargas com a conseqüente reorganização do raio das moléculas envolvidas no processo</p>	02
<p>FIGURA 2 - Representação esquemática de uma transferência de cargas entre suas substâncias, A e B em função do conteúdo energético da reação do longo da coordenada da reação</p>	03
<p>FIGURA 3 - Representação das curvas de energia ao longo do caminho da reação para a transferência de reagentes em produtos mostrando as coordenadas de energia (U) ao longo do caminho da reação (Y)</p>	04
<p>FIGURA 4 - Diagrama mostrando os níveis energéticos nas distensões e contrações das ligações de complexos metálicos e seus ligantes</p>	05
<p>FIGURA 5 - (a) Estrutura do ligante Triazociclononano (TACN) (b) Estrutura deste ligante com o cobalto (c) Estrutura deste ligante com o Níquel</p>	11
<p>FIGURA 6 - Representação das estruturas de Raio X dos complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$</p>	12
<p>FIGURA 7 - Representação dos estados do desdobramento dos orbitais dos átomos de Níquel e Cobalto nos complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$</p>	14

- FIGURA 8 - Esquema de uma célula eletroquímica mostrando o potenciostato, os eletrodos e os fluxos de corrente 18
- FIGURA 9 - Variação dos níveis de energia aplicados a uma espécie eletroativa em solução a qual é suscetível a oxidação e redução 19
- FIGURA 10 - Representação dos três tipos possíveis de transporte de massa em processos eletroquímicos.
a) difusão, b) migração, c) convecção 20
- FIGURA 11 - Representação de um eletrodo em solução ao qual acham-se aderidos íons solvatados formando separações de cargas chamadas dupla camada 22
- FIGURA 12 - Representação esquemática da região próxima ao eletrodo com sua equivalência elétrica dos componentes associados 23
- FIGURA 13 - Esquema de uma voltametria cíclica com aplicação de potenciais produzindo sucessivas oxidações e reduções ao longo do ciclo..... 24
- FIGURA 14 - Voltamograma cíclico obtido para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $3,4 \cdot 10^{-3}$ M em Na_2SO_4 0,05 M pH 2 como eletrólito a 25°C obtido com eletrodo de referência de calomelano, eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) e eletrodo auxiliar de platina. Na faixa de potencial de 0 a -1 V com velocidade de varredura de 175 mV/s mostrando os diferentes parâmetros que o

FIGURA 15 - Cronoamperograma típico mostrando os picos de corante anódicos e catódicos e sua inversão ao longo do tempo	29
FIGURA 16 - Cronocoulograma típico mostrando a carga e descarga do capacitor hipotético na dupla camada na superfície do eletrodo	32
FIGURA 17 - Gráfico linear de carga Versus $t^{1/2}$ de oxidação e redução para o eletrólito (a) e para a espécie eletroativa em solução (b) cuja intersecção representa a carga da dupla camada e a matéria absorvida na superfície do eletrodo	33
FIGURA 18 - a) eletrodo rotatório em solução, b) movimento de fluxo do líquido, c) vista inferior da rotação do eletrodo e da solução	34
FIGURA 19 - Circuito RLC cuja impedância total é dada pela soma das impedâncias dos seus componentes	37
FIGURA 20 - Representação vetorial de um circuito RLC contendo uma resistência capacitor e indutor, sendo Z a impedância total do circuito	39
FIGURA 21 - Reta representando os números reais	40
FIGURA 22 - Reta dos números imaginários	41
FIGURA 23 - Representação de um número complexo Z	41
FIGURA 24 - Diagrama de impedância complexa Z para um circuito elétrico	42

- FIGURA 25 - Representação de uma ponte de Wheatstone contendo resistências fixas, resistências variáveis, capacitores fixos e variáveis e um galvanômetro 47
- FIGURA 26 - Diagrama de blocos mostrando os instrumentos básicos necessários à execução da técnica de impedância de AC 48
- FIGURA 27 - Representação da célula eletroquímica usada nos experimentos eletroquímicos. a) eletrodo de trabalho, b) eletrodo de referência com capilar de lugin, c) eletrodo auxiliar, d) tubos para degaseificação da solução, e) saída para o banho de termostatização 56
- FIGURA 28 - Representação do conjunto de equipamentos e interfaces acoplados à célula eletroquímica utilizados nos experimentos eletroquímicos 57
- FIGURA 29 - Representação de um eletrodo de mercúrio suspenso (HDME) indicando seus principais componentes, utilizado nos experimentos eletroquímicos do complexo de cobalto como eletrodo de trabalho 59
- FIGURA 30 - Representação esquemática de um aparelho de espectrofotometria de absorção atômica empregado para a confirmação da concentração das soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos 61

- FIGURA 31 - Representação esquemática do processo de aplicação da corrente alternada sobre a célula eletroquímica e a interpretação das respostas pelo amplificador Lock-in na realização do experimento de impedância de AC 66
- FIGURA 32 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ nos intervalos de potencial de 0,00 a 1,50 V. Em eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito à 25°C..... 74
- FIGURA 33 - Gráficos de i_p (μA) Versus $V^{1/2}$ (V/s)^{1/2} para os voltamogramas cíclicos do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $3,72 \cdot 10^{-3}$ Mol/l a 25°C em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito representando os processos de oxidação e redução 76
- FIGURA 34 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito. Velocidade de varredura de 125 mV/s numa faixa de potencial de 0,00 a -1,00 V. a 25°C. Com eletrodo de calomelano e eletrodo de trabalho de platina..... 78
- FIGURA 35 - Gráficos de i_p (μA) Versus $V^{1/2}$ para os voltamogramas cíclicos efetuados com o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C, representando os processos de oxidação e redução 80

- FIGURA 36 - Gráfico de corrente limite i_L Versus raiz quadrada da velocidade angular $\omega^{1/2}$ obtido para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ obtido com eletrodo de referência de calomelano, eletrodo de trabalho rotatório (RDE) a velocidade de varredura de 40 mV/s a 25°C 83
- FIGURA 37 - Gráfico de um cronoamperograma de dupla etapa representando os picos de oxidação e redução ao longo do tempo para o eletrólito Na_2SO_4 0,05M obtidos quando da execução da técnica cronopotenciometria. Nos experimentos empregou-se $E_i = 0,00\text{V}$ $E_f = 1,00\text{V}$ com uma largura de pulso de 1 ms 85
- FIGURA 38 - Gráfico de um cronoamperograma de dupla etapa representando os picos de redução e oxidação ao longo do tempo para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito. Utilizou-se $E_f = 1,00\text{V}$ e $E_i = 0,00\text{V}$ com pulso de 1 ms ... 87
- FIGURA 39 - Gráfico de $i \cdot t^{1/2}$ Versus t para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ representado a janela de tempo para cada processo 88
- FIGURA 40 - Gráfico de i Versus $t^{-1/2}$ representando a oxidação e a redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ com os dados resultantes do experimento de cronopotenciometria..... 89

- FIGURA 41 - Picos cronoamperométricos de redução e oxidação do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,73 \cdot 10^{-3}$ Mol/l e, Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina. Com $E_f = 1,00$ V e $E_i = 0,00$ V com um tempo de pulso de 1 ms 91
- FIGURA 42 - Gráficos de $i \cdot t^{1/2}$ Versus t para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ representado a janela de tempo 92
- FIGURA 43 - Gráficos de i Versus $t^{-1/2}$ mostrando a oxidação e redução do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ com os dados oriundos da cronoamperometria de dupla etapa 93
- FIGURA 44 - Gráfico de Q Versus t para os processos de oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de trabalho de platina 96
- FIGURA 45 - Gráfico de Q (μC) Versus $t^{1/2}$ (s) $^{1/2}$ para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina 97
- FIGURA 46 - Gráfico de Q (μC) Versus t (s) para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de

FIGURA 47 - Gráfico de Q (μC) Versus $t^{1/2}$ (s) $^{1/2}$ da oxidação e redução do complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina 99

FIGURA 48 - Gráfico de Cotg ϕ Versus $f^{1/2}$ obtidos como resultado da aplicação de diversos potenciais no experimento da técnica de impedância de AC em $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ 105

FIGURA 49 - Gráfico de Cotg ϕ Versus $f^{1/2}$ obtidos como resultado da aplicação de diversos potenciais, Vs NHE, aplicados quando da execução da técnica de impedância de AC com o complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$...107

FIGURA 50 - Gráfico de Randles, Z' Versus $\omega^{1/2}$ para os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ no experimento de impedância de AC 109

FIGURA 51 - Gráfico de Bode, $\log |Z|$ Versus $\log \omega$ para o complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ com os valores obtidos pela técnica de impedância de AC no potencial aplicado de 950 mV Vs NHE. onde a linha pontilhada corresponde a resistência da solução, e o prolongamento da reta formada pelos pontos até o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor de $1/C_{dl}$. O ponto médio desta linha, projetado para o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor da resistência total da solução, $R_p + R_n$ 110

FIGURA 52 - Gráfico de Bode, $\log |Z|$ Versus $\log \omega$ para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ no potencial aplicado de -410 mV Vs NHE em eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) utilizando Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C., onde a linha pontilhada corresponde ao valor da resistência da solução. O prolongamento da reta formada pelos pontos até intersecção com o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor de $1/C_{dl}$. O ponto médio desta reta, projetado para o eixo $\log |Z|$ fornece o valor da resistência total da solução, $R_p + R_\Omega$ 113

FIGURA 53 - Gráfico de R_p (Ω) Versus potencial E (mV) para cada frequência aplicada na execução da técnica de impedância de AC para o complexo de
 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ 114

FIGURA 54 - Gráfico de R_p (Ω) Versus potencial E (mV) para cada frequência f (Hz) aplicada no experimento de impedância de AC com o complexo de
 $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ 115

FIGURA 55 - Gráfico de Z' Versus $-\omega Z''$ no potencial aplicado de 950 mV Vs NHE para o complexo de
 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) a linha pontilhada corresponde ao valor da resistência da solução R_Ω 117

FIGURA 56 - Gráfico de Z' Versus $-\omega Z''$ no potencial de 410 mV Vs NHE para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDE). A linha pontilhada corresponde ao valor da resistência não compensada da solução R_Ω 118

FIGURA 57 - Gráfico de $\text{Log } K^e$ Vs $\text{Log } K^h$ representando a reta teórica e vários pontos correspondentes a sistemas metálicos conhecidos da literatura.

1 - $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 2 - Eu^{3+} 3 - V^{3+} 4 - Fe^{3+}
 5 - MnO_4^{--} 6 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ 7 - $\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4$
 8 - $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ 10 - $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$ 11 - $\text{Cr}(\text{bipy})_3^{2+}$
 13 - Cr^{3+} 14 - UO_2^{2+} . No gráfico mostra-se também os pontos Ni e Co referentes aos valores das relações $\text{log } k^e$ $\text{log } k^h$ obtidos para os complexos do $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ estudados no presente trabalho145

Í N D I C E D E T A B E L A S

- TABELA I - Valores de: Velocidade de varredura (V), E_p , picos de correntes anódicos (ip_a), e catódicos (ip_c), picos de potencial anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) e potencial redox (E^0) obtidos da série de voltamogramas cíclicos efetuados com o complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ $3,72 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em eletrólito de Na_2SO_4 0,05 M a 25°C., com eletrodo de trabalho de platina e eletrodo de referência de calomelano 75
- TABELA II - Valores de: velocidade de varredura (V), E_p , picos de corrente anódicos (ip_a), e catódicos (ip_c), picos de potencial anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) e o potencial redox (E^0) obtidos da série de voltamogramas cíclicos efetuados com o complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$ $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito. Com eletrodo de trabalho de platina e referência de calomelano 79
- TABELA III - Valores obtidos de corrente limite (i_l), (μA) para cada valor da velocidade angular utilizada no experimento do eletrodo rotatório (RDE) com o complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ 82
- TABELA IV - Valores das constantes de transferência de cargas (k^e) obtidos pelo emprego da equação de Nicolson com os dados oriundos dos voltamogramas cíclicos efetuados para o complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ 102
- TABELA V - Valores das constantes de transferência de cargas (k^e) obtidas pelo emprego da equação de Nicolson com dados de voltametria cíclica para o complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$ 104

TABELA VI - Coeficientes de difusão das espécies oxidadas D_{ox} e reduzidas D_{red} para os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ calculados pelas diversas técnicas eletrquímicas utilizadas. 121

TABELA VII - Valores das constantes de transferência de cargas observadas (k_{obs}) para os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ segundo as técnicas de voltametria cíclica e impedância de AC empregadas 125

R E S U M O

Os estudos de complexos macrocíclicos com metais de transição através de técnicas eletroquímicas, tem se mostrado de grande valia pois estes compostos, além de comporem sistemas biológicos de interesse, prestam-se ainda à comprovação de modelos matemáticos.

No presente trabalho, foram estudados eletro quimicamente os complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ onde (TACN) = triazociclononano. Seus potenciais redox, em solução aquosa, e Na_2SO_4 0,05M como eletrólito foram determinados por voltametria cíclica como sendo 950 mV VsNHE e -410 mV Vs NHE respectivamente para os complexos de Ni e Co. Os coeficientes de difusão das espécies oxidadas (D_{ox}) e reduzidas (D_{red}) foram determinadas por cronoamperometria como sendo $D_{\text{ox}} = 8,69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\text{red}} = 9,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$. $D_{\text{ox}} = 9,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\text{red}} = 9,78 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

As constantes eletroquímicas de transferência de elétrons (k^e) foram determinadas por técnica de impedância de A.C. como sendo $k^e = 6,52 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ e $k^e = 9,84 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ respectivamente para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

Devido ao uso de eletrodos metálicos, estes valores de k_{obs}^e sofrem influência da dupla camada elétrica formada na superfície dos eletrodos. Efetuando-se a correção deste efeito, chegou-se aos valores de $k_{\text{corr}}^e = 21,7 \text{ cm/s}$ para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $k_{\text{corr}}^e =$

$4,85 \times 10^{-4}$ cm/s para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

As diferenças nos valores de k^e_{corr} em complexos aparentemente semelhantes são atribuídos ao fato de ter o complexo de cobalto um maior comprimento nas ligações metal-ligante o que se traduz num maior valor de ΔG^\ddagger , este relacionado com a altura da barreira de energia transponível no processo Redox.

Os valores das constantes eletroquímicas ou heterogêneas de transferência de eletrons (k^e) dos complexos estudados, foram ainda relacionados com os valores de suas constantes homogêneas de transferência de eletrons (k^h) constante na literatura como sendo $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $0,19 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$. A relação k^e/k^h foi comparada com a mesma relação obtida para complexos de metais de transição com estruturas semelhantes, verificando-se boa correlação entre os valores.

O valor das constantes de transferência de eletrons foram ainda calculados pelo emprego do modelo matemático de Marcus-Sutin, obtendo-se os valores de $k^e = 129,6$ cm/s para $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $k^e = 3,28 \times 10^{-3}$ cm/s para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

ABSTRACT

The study of macrocyclic compounds of transition metal complexes through electrochemical techniques has become of great validity as a model for biological systems. Those compounds are also used for testing mathematical models.

In this work, the $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ and $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ complexes, TACN = Triazocliclononano, were studied electrochemically. The diffusion coefficients for the oxidized (D_{ox}) and reduced (D_{red}) species were established by chronoamperometry as being $D_{\text{ox}} = 8,69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $D_{\text{red}} = 9,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ complexes and $D_{\text{ox}} = 9,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $D_{\text{red}} = 9,78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ for $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

The observed electrochemical electron transfer rates (k^e) were determined by the AC Impedance technique and cyclical voltammetry as being $6,52 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ and $9,84 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ respectively for the Ni and Co complexes in platinum electrodes. The k^e values are affected by the electrical double layer formed on the surface of the metallic electrode. After the correction for this effect, we reached the values of $k_{\text{corr}}^e = 21,7 \text{ cm/s}$ for $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ and $k_{\text{corr}}^e = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ for the $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

The differences in the values of k_{corr}^e for complexes apparently similar can be attributed to the fact that cobalt complexes have

a larger bond metal - ligand which leads to a higher value of ΔG^\ddagger this being related to the energy barrier to be overcome in the redox processes.

The values of the heterogeneous electrochemical electron-transfer rates (k^e) were still related to the homogeneous one (k^h) analysed in the literature as $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ and $0,19 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$. The k^e/k^h relation was compared to the same magnitude for metal complexes of similar structures. Thus observing good correlation among their values.

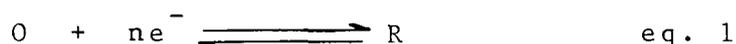
The value of the electron transfer rates was also calculated by the application of Marcus-Sutin's mathematical model obtaining the values of $k^e = 129,6 \text{ cm/s}$ for $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ and $k^e = 3,28 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ for $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - TRANSFERÊNCIAS DE CARGAS

As transformações químicas que se processam com transferências de cargas, baseiam-se na adição de elétrons (e^-) a uma espécie oxidada (O) produzindo uma outra reduzida (R) podendo ser representada conforme a equação 1, para um caso reversível:



Os parâmetros e as particularidades envolvidas nestas trocas de cargas podem ser avaliados tanto experimentalmente por técnicas físico-químicas diversas quanto previstos teoricamente através de modelos e simulações matemáticas, adequadas a cada caso em estudo.

O desenvolvimento destes modelos teóricos está associado ao trabalho pioneiro de Marcus⁽⁰¹⁾, Hush, Levich, Dogonadze e outros que nas décadas de 40 e 50 formularam as primeiras teorias a cerca dos processos de transferência de cargas, hoje ainda válidas⁽⁰²⁾.

Considerando os átomos como esferas na periferia das quais orbitam os elétrons, as transferências de cargas entre uma espécie e outra, mudam a conformação geométrica das moléculas envolvidas no processo. Num átomo que perde elétrons, pelo processo de oxidação, ocorre um decrescimo na sua camada eletrônica e conseqüentemente uma diminuição no seu raio atômico como num processo de "encolhimento". No caso da redução, ganho de elétrons, ocorre o fenômeno inverso ou seja, um aumento no raio da camada eletrônica configurando-se

assim um fenômeno de reorganização das dimensões das esferas envolvidas após o processo de troca de eletrons.

Estas reorganizações são acompanhadas de mudanças no conteúdo energético dos átomos e moléculas participantes do processo⁽⁰³⁾.

Elas ocorrem no âmbito interno e externo dos átomos reagentes e são definidas como sendo as energias de reorganização de esfera interna e externa.

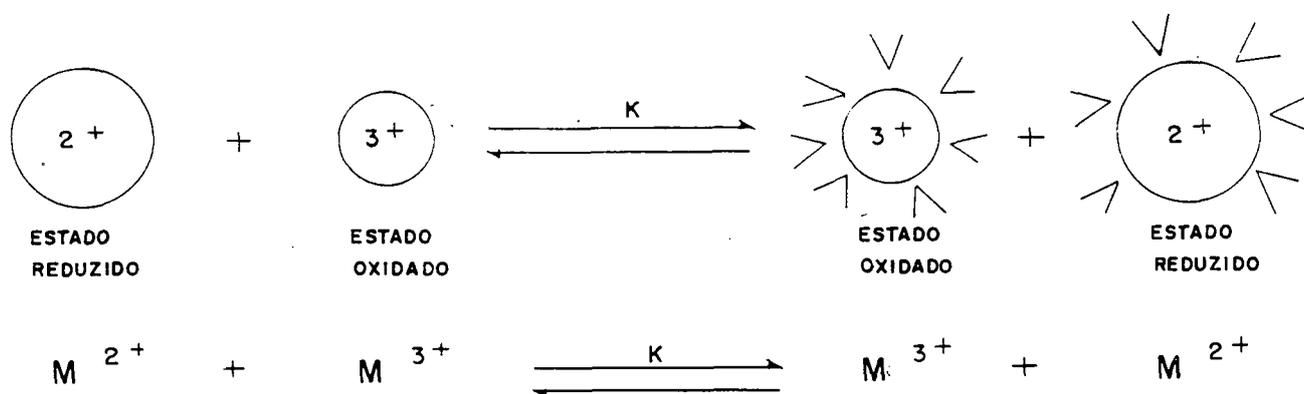


Fig. 1 - Representação do processo de transferências de cargas com a conseqüente reorganização do raio das moléculas envolvidas no processo.

Este processo não deixa de ser uma reação química com a transformação de reagentes em produto e que segue assim a lei das velocidades estabelecidas pela cinética química e expressa pela equação de Arrhenius⁽⁰⁴⁾.

Para a transformação de reagentes em produtos, é necessária no caminho da reação, a transformação de uma barreira de energia cuja altura definirá a velocidade da transformação e a maior ou menor probabilidade desta ocorrer⁽⁰⁵⁾.

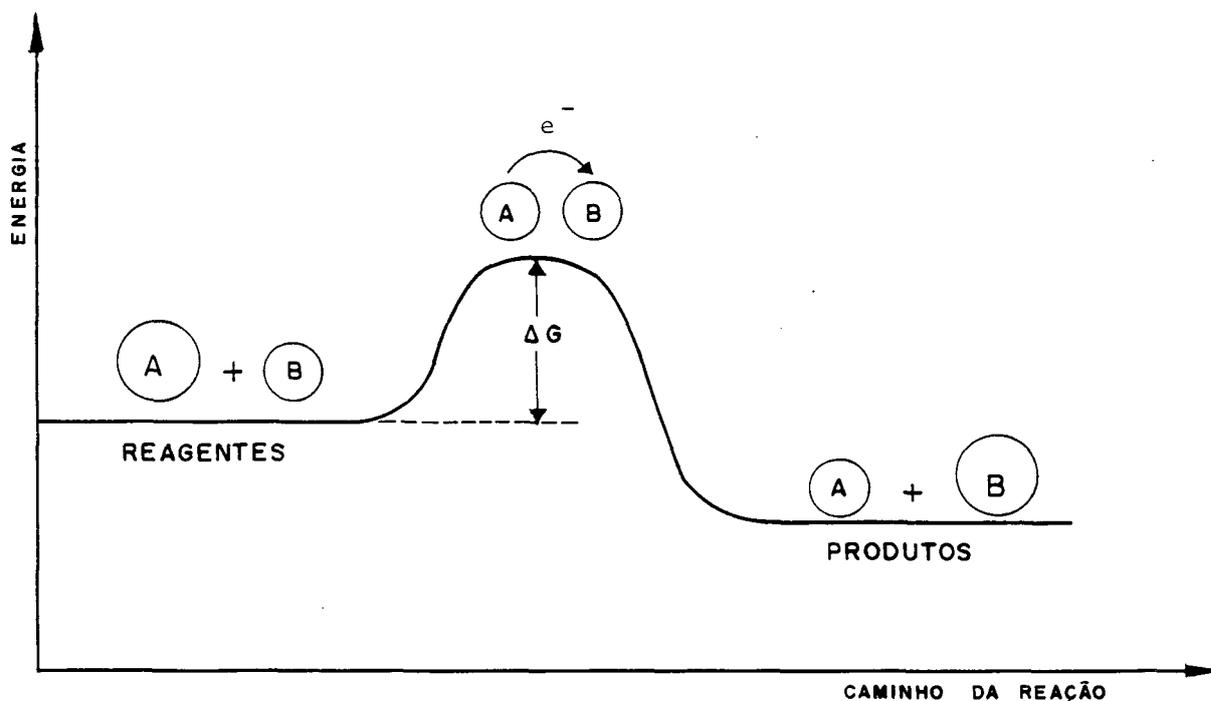


Fig. 2 - Representação esquemática de uma transferência de cargas entre duas substâncias, A e B em função do conteúdo energético da reação ao longo da coordenada da reação.

Em um processo envolvendo reação de transferência de elétrons, esta reação se dá no topo da barreira, no instante em que as esferas hipotéticas estiverem em equilíbrio geométrico (mesmo raio) como mostrado na Figura 2.

No caso da representação de uma curva de energia para reagentes e produtos temos a figura 3 que traduz estes níveis de energia U ao longo do caminho da reação (Y). Para os estados iniciais (1) e final (2), temos a Figura 3:

E_A = Energia de ativação da reação

ΔU = diferença das energias dos estados inicial e final.

E_s = energia de reorganização do solvente

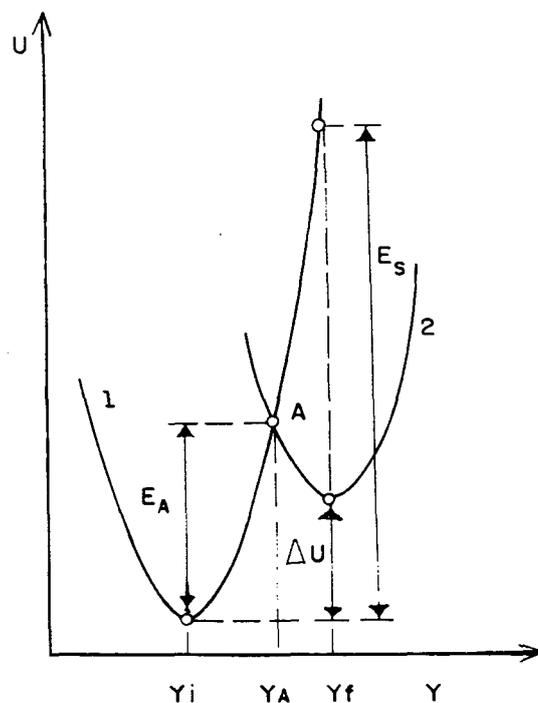


Fig. 3 - Representação das curvas de energia ao longo do caminho da reação para a transformação de reagentes em produtos mostrando as coordenadas de energia (ΔU) ao longo do caminho da reação (Y).

As transferências de cargas são mais facilmente compreendidas quando ocorrem entre metais ou entre centros metálicos. Assim, os substratos mais recomendáveis para a condução de estudos de transferência de cargas são os complexos metálicos com ligantes orgânicos diversos.

1.1.1 - TRANSFERÊNCIAS DE CARGAS EM COMPLEXOS

Para melhor compreensão de como se processam os fenômenos de transferência de cargas em complexos, podemos imaginar as liga-

ções metal-ligante como sendo esferas de massa(m) unidas por uma mola de comprimento(X), a qual se distende e se contrai sob a ação de forças vibracionais segundo a distribuição de Boltzmann provocando com isto, situações de energia potencial máxima e mínima como mostra a figura 4.

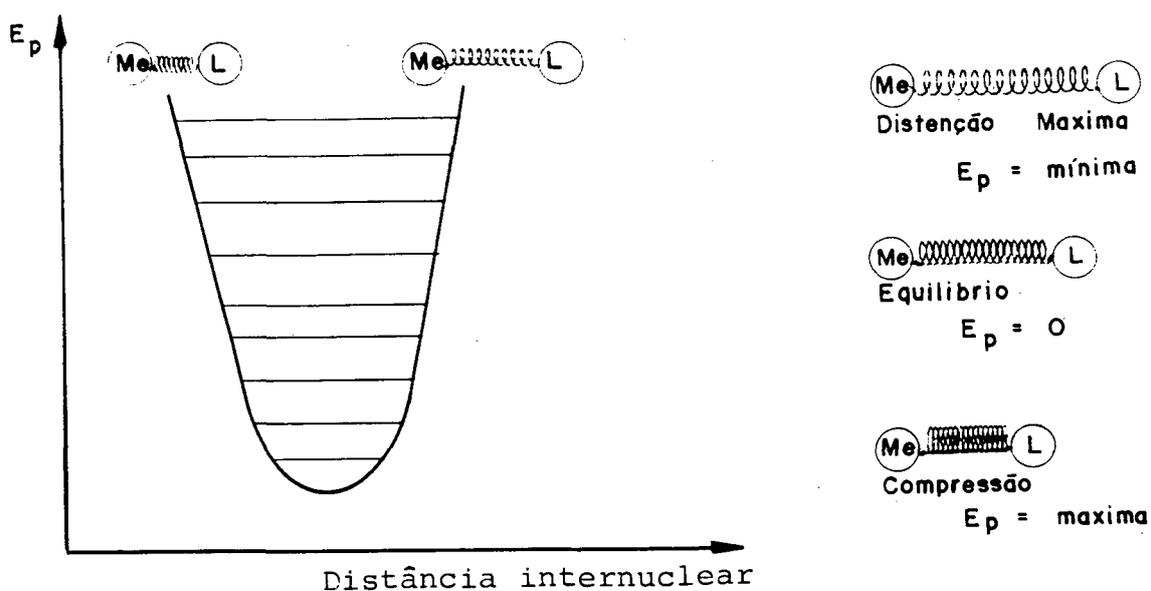


Fig. 4 - Diagrama mostrando os níveis energéticos nas distensões e contrações das ligações de complexos metálicos e seus ligantes.

No momento da transferência de cargas no alto da barreira (Fig. 3), estão envolvidas no processo, energias de reorganização de esfera interna ΔG_{in}^\ddagger , que se relacionam com as compressões e distorções das ligações em função do aumento ou diminuição do raio atômico no momento da reorganização das esferas (01), (03), (05). Quando das compressões e distensões das molas hipotéticas há também

um efeito sobre o solvente em que está imerso o composto reacional. Este afastamento das moléculas do solvente envolvem outra quantidade de energia, chamada de energia de reorganização de esfera externa

ΔG_{out}^\ddagger causada pela repolarização das moléculas do solvente como decorrência do balanço energético envolvido no afastamento das moléculas do solvente para dar lugar às contrações e expansões das moléculas dos reagentes no processo de transferência de cargas. A quantidade total de energia que direciona o processo de troca de cargas é dada pela soma das quantidades de energia envolvidas no processo, ou :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{in}^\ddagger + \Delta G_{out}^\ddagger \quad \text{eq. 2}$$

1.1.2 - MODELO DE MARCUS

De acordo com a teoria de Marcus-Sutin, e baseada na equação de Arrhenius, a constante de transferência heterogênea de cargas k^e é dada pela equação^{(01) (03)}:

$$k^e = K \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad \text{eq. 3}$$

onde:

- k^e = Constante de transferência de cargas (Cm/s)
- K = Coeficiente de transmissão (adimensional)
- ΔG^\ddagger = Energia total envolvida no processo (J/Mol)
- R = Constante universal dos gases ($J/^\circ K \text{ mol}^{-1}$)
- T = Temperatura absoluta ($^\circ K$)
- A = Fator pré-exponencial

As taxas de transferência de cargas costumam ser rápidas todavia, podem abranger uma grande faixa de valores apesar de que em alguns casos são descritas como reversíveis significando que sua velocidade excede aos limites impostos pela técnicas convencionais usadas no seu estudo, necessitando portanto de técnicas mais acura-

da para sua avaliação^{(06),(07)}. RANDLES, HOIJITIND, PEOVER⁽⁰⁷⁾, WEAVER^{(08),(09)} e BARD^{(10),(11)} tem mostrado que métodos modernos de investigação de reações eletroquímicas rápidas como as medidas de impedância AC são apropriadas para determinação da taxa de transferência de cargas nestes processos.

A energia de reorganização de esfera externa (ΔG_{out}^\ddagger) está relacionada com os raios das espécies reactantes e as características eletro-estáticas do meio em que se processa a reação, através da expressão:

$$\Delta G_{out}^\ddagger = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_2} + \frac{1}{2a_3} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad \text{eq. 5}$$

onde:

e = cargas do elétron (C)

ϵ_0 = permissividade elétrica do vácuo (F/m)

a_2 = raio da espécie reduzida (m)

a_3 = raio da espécie oxidada (m)

r = $a_2 + a_3$ (m)

D_{op} = constante dielétrica do meio

D_s = constante dielétrica estática do meio (adimensional)

A energia de reorganização de esfera interna ΔG_{in}^\ddagger foi calculada por Marcus e Hush⁽⁰³⁾ usando modelos microscópicos sendo que Hush ateu-se mais a íons coordenados a ligantes dipolares ao passo que Marcus ateu-se mais a moléculas neutras e íons complexos. Sutin

posteriormente demonstrou a concordância entre os dois modelos⁽¹²⁾.
 A energia ΔG_{in}^\ddagger relaciona-se com as constantes vibracionais segundo a equação:

$$\Delta G_{in}^\ddagger = 2 \left(\frac{1}{2} f_i \left(\frac{\Delta a}{2} \right)^2 \right) \quad \text{eq. 6}$$

onde:

ΔG_{in}^\ddagger = energia de reorganização de esfera interna (J/Mol)

Δa = $(a_2 - a_3)$ diferença do raio das espécies oxidada e reduzida (m)

f_i = composição das constantes de força vibracionais (s^{-1})

sendo:

$$f_i = \frac{2f_{II}f_{III}}{f_{II} + f_{III}} \quad \text{eq. 7}$$

onde f_{II} e f_{III} são respectivamente as constantes de força das espécies reduzidas e oxidadas obtidos dos espectros Infra Vermelho(IV) e Raman. O fator pré exponencial (A) da equação é dado pelos componentes.

$$A = K_0 \nu_n \quad \text{eq. 8}$$

onde:

K_0 = constante de equilíbrio (cm)

ν_n = fator de frequência nuclear (s^{-1})

sendo que:

$$\nu_n^2 = \frac{\nu_{out}^2 \Delta G_{out}^* + \nu_{in}^2 \Delta G_{in}^*}{\Delta G_{out}^* + \Delta G_{in}^*} \quad \text{eq. 9}$$

onde:

ν_{out} = contribuição do fator de frequência nuclear do solvente (s^{-1})

ν_{in} = contribuição do fator de frequência nuclear das espécies obtidas dos espectros IV Raman ou estipuladas (s^{-1})

$\Delta G_{\text{out}}^\ddagger$ = energia de reorganização de esfera externa (J/Mol)

$\Delta G_{\text{in}}^\ddagger$ = energia de reorganização de esfera interna (J/Mol)

sendo que a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K_0 = \left(\frac{4\pi N r^2 \delta_r}{1000} \right) \exp\left(-\frac{w(r)}{RT} \right) \quad \text{eq. 10}$$

onde:

N = número de Avogadro (mol^{-1})

r = $(a_2 + a_3)$ raio das esferas da espécies oxidada e reduzida (m)

δ_r = $(a_3 - a_2)$ diferença do comprimento das ligações M-L

$w(r)$ = trabalho necessário para trazer as espécies reactantes do infinito ao centro de reação (J/Mol)

R = constante universal dos gases (J/Mol/°k)

T = temperatura absoluta (°k)

O termo $w(r)$ por sua vez é dado pela expressão:

$$w(r) = \frac{z_2 z_3 e^2}{D_s T} \quad \text{eq. 11}$$

onde:

Z_2 e Z_3 = carga das espécies oxidada e reduzida

e = carga do eletrôn (C)

D_s = constante dielétrica do meio (adimensional)

r = $(a_2 + a_3)$ soma dos raios das espécies oxidadas e reduzidas (m)

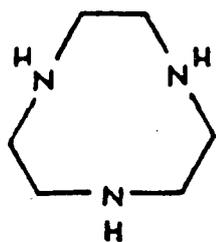
1.2 - COMPLEXOS DE NÍQUEL E COBALTO

Na condução de estudos com complexos, particularmente com metais de transição, os complexos metálicos de Níquel, Ferro, Cobalto, Molibdênio e Cromo assumem grande importância devido ao fato de terem configuração eletrônica de nível "d" incompleto o que lhes confere, quando unidos a ligantes, especialmente orgânicos, configurações espaciais que podem ser alteradas na sua forma geométrica em função das transformações de oxidação e redução que ocorrem no átomo central. (13)-(16)

Este fato tem influência sobre as energias de reorganização de esfera interna e externa, o que torna estes compostos particularmente úteis para o estudo de transferência de cargas, já que, devido as suas semelhanças estruturais, as conclusões tiradas acerca de um complexo, podem ser explicadas a complexos semelhantes com razoável segurança. (17) (18) (19)

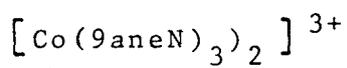
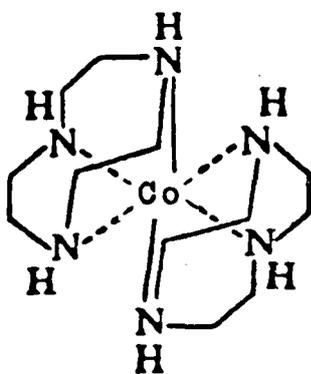
Estas transformações são mais pronunciadas em complexos formados por metais de transição com ligantes doadores formando ligantes amino tridentados.

Destes, é de interesse o ligante 1, 4, 7 triazociclononano $[9(\text{ane})\text{N}_3]$ abreviado (TACN) que forma com os metais Níquel e Cobalto, respectivamente os complexos Níquel triazociclononano $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e Cobalto triazociclononano $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ (20)

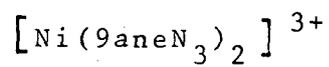
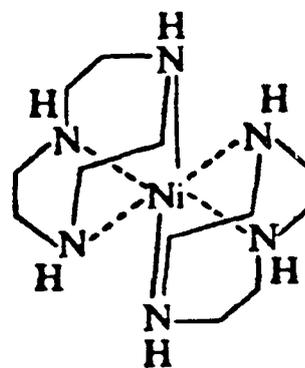


TACN

(a)



(b)



(c)

Fig. 5 - (a) Estrutura do ligante Triazociclonano (TACN)
 (b) Estrutura deste ligante com o cobalto
 (c) Estrutura deste ligante com o Níquel

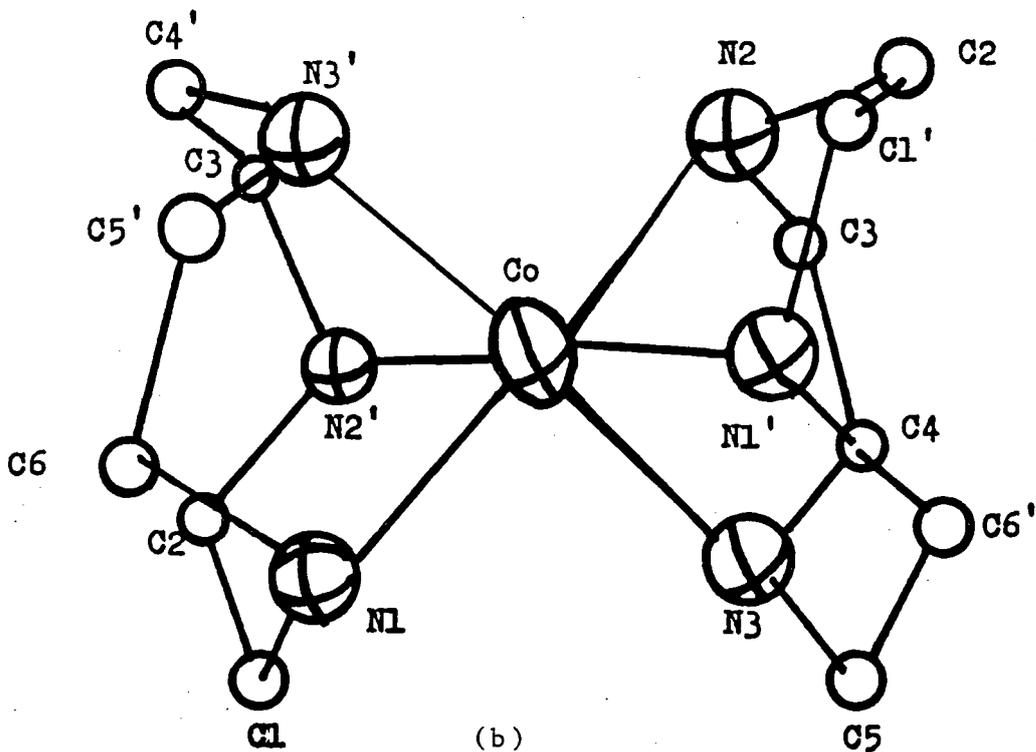
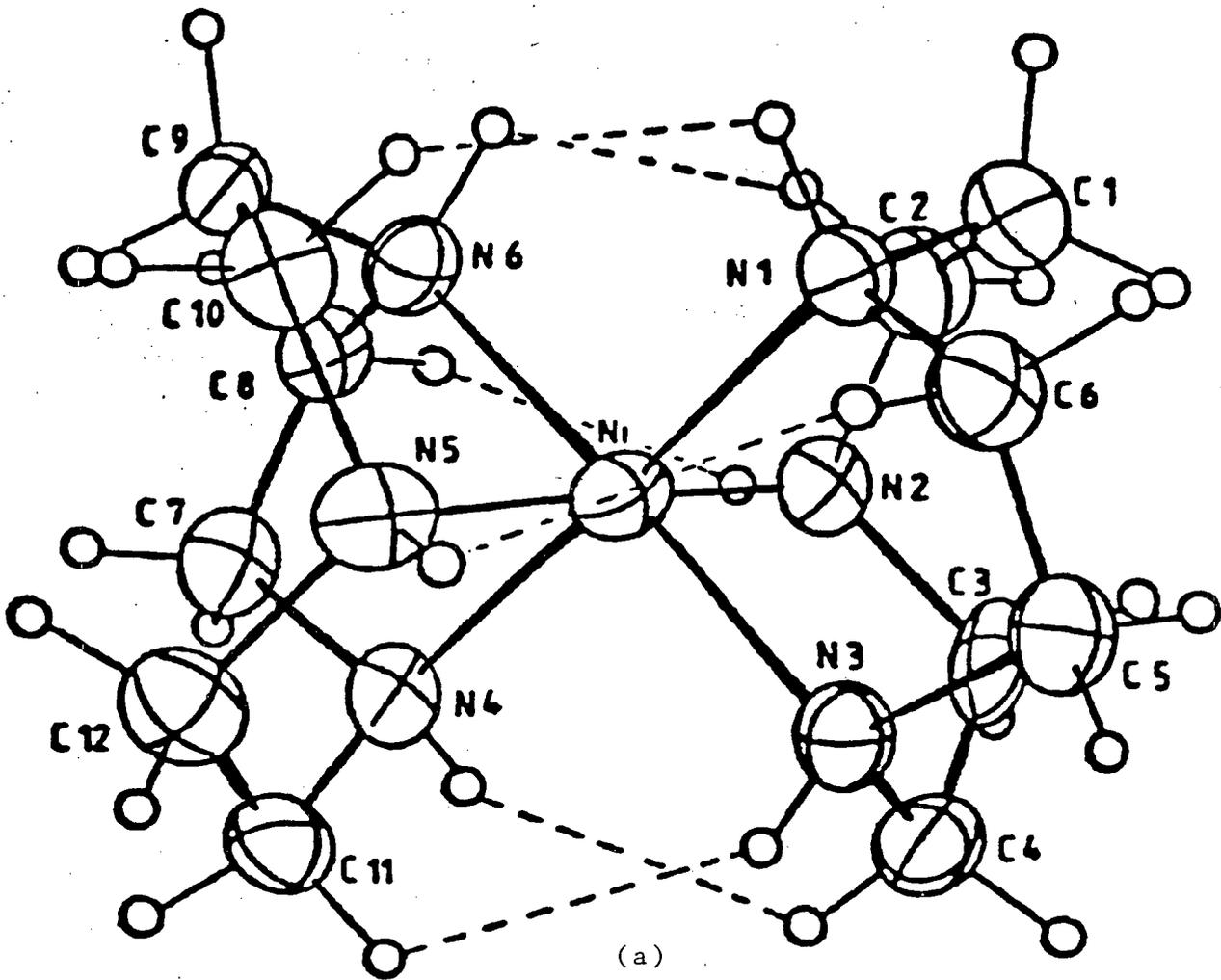


Fig. 6 - Representação das estruturas de Raio X dos complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ (a) e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ (b).

O complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ foi sintetizado inicialmente por Atkins .

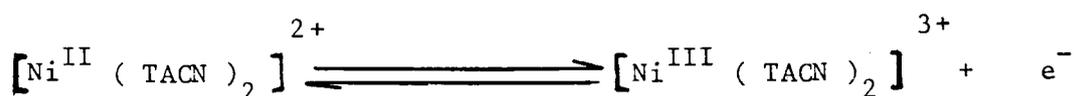
(22) Isolado como sal de perclorato e estudado inicialmente por..... Mc-Auley^{(19)-(20), (23)-(25)} que efetuou com o composto uma série de reações de oxidação e reação.

O complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ sintetizado pelo método de Koyama⁽²⁶⁾ e isolado na forma de sal de brometo ou iodeto, foi estudado por Mc-Auley⁽²⁷⁾ Wieghardt, Neves⁽²⁸⁾ e outros⁽²⁹⁾ que realizaram com ele uma série de trabalhos visando determinar seu comportamento eletroquímico.

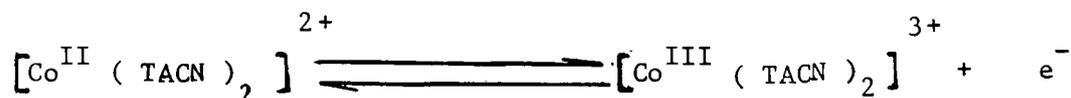
Em outro trabalho⁽²⁷⁾, foi usado o complexo de Níquel como agente oxidante da vitamina C e estabelecendo-se os parâmetros cinéticos e o mecanismo da reação o que sucitou uma série de trabalhos posteriores na mesma linha com complexos semelhantes.

Mc Auley,⁽³⁰⁾ cita ainda estudos para o uso do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ como agente oxidante⁽²²⁾, em uma série de reações com outros complexos. Wieghardt et alii^{(28) (29) (30)} estudaram eletroquimicamente os complexos de triazociclononano com Níquel, Cobalto e Molibdênio.

O complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{2+}$ pode ser oxidado ou reduzido segundo a reação:



e o de cobalto, $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ igualmente pela reação



Assim, o níquel e o cobalto passam do estado de oxidação +2 para o estado de oxidação +3 com a consequente perda de um elétron por molécula. No caso do níquel passa-se de uma estrutura $\text{Ni}^{2+} d^8$ alto spin para uma estrutura $\text{Ni}^{3+} d^7$ baixo spin. No caso do cobalto, passa-se de uma estrutura $\text{Co}^{2+} d^7$ alto spin para uma estrutura $\text{Co}^{3+} d^6$ baixo-spin. (31) (32) como mostra a figura 7.

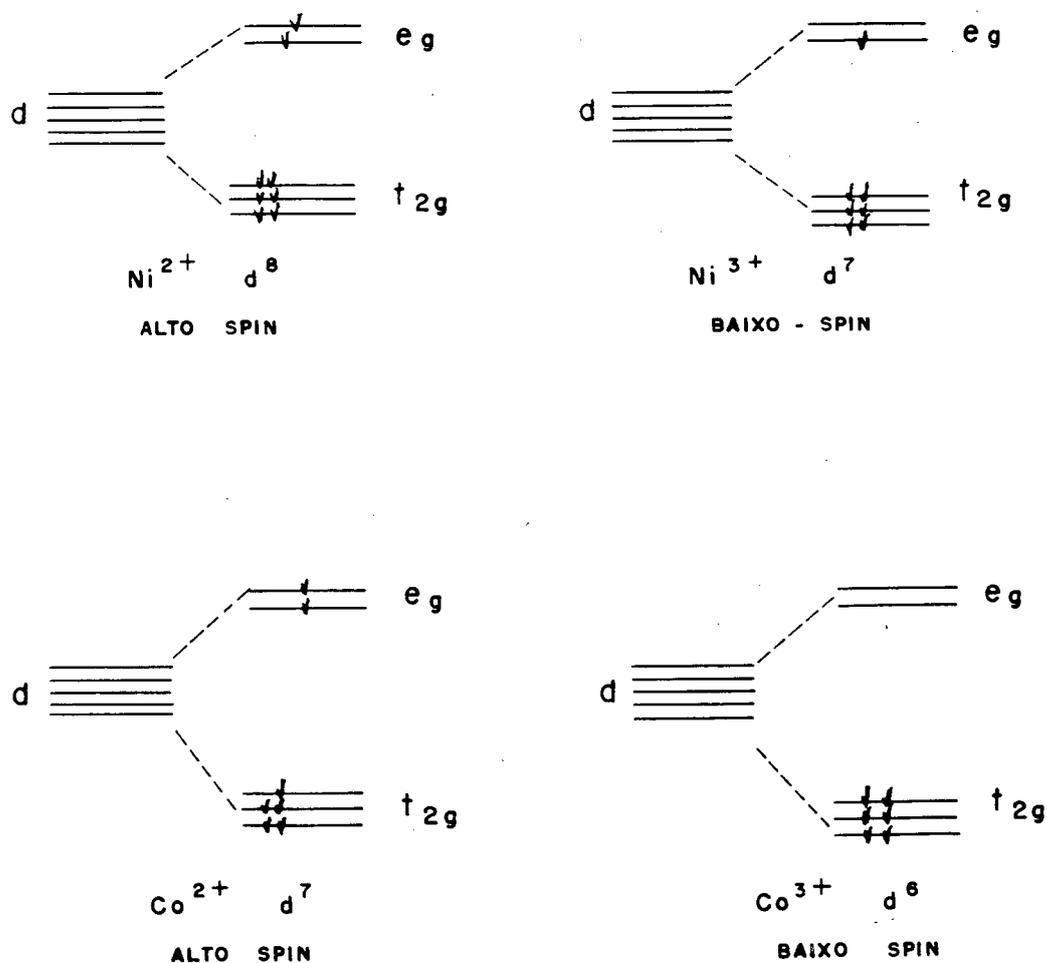


Fig. 7 - Representação dos estados do desdobramento dos orbitais dos átomos de Níquel e Cobalto nos complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

Estudos cristalográficos de raio X mostram a conformação espacial das estruturas citadas.

Destas estruturas determinam-se os comprimentos das ligações entre os átomos componentes da molécula. (21) (28) (29)

A análise destas estruturas mostra que o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ apresenta distorções Jahn Teller o que já é previsto por tratar-se de um íon Ni^{3+} baixo spin. (24) (21) (29)

Fenômenos semelhantes são observados no complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ no qual, medidas de sua susceptibilidade magnética mostram ter o complexo características semelhantes a outros complexos octaédricos alto spin de Co^{II} . (23) (20) Sendo ainda que estas diferenças e distorções nos comprimentos de ligações levam a crer que os complexos de cobalto estudados apresentam algum tipo de repulsão entre seus átomos particularmente os de hidrogênio da estrutura externa como mostra a Fig. 7. (23) (20)

As propriedades espectroscópicas e termodinâmicas do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ são consideradas atípicas pois diferem das de complexos semelhantes demonstrando-se até que o valor do $10 D_q$ para este complexo na transição ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}$ é de 1250 cm^{-1} (31) (18) (15) este valor para $10 D_q$ é maior que de muitas aminas saturadas fato que provavelmente está relacionado com a natureza da ligação na qual força-se uma distorção octaédrica com a formação de um campo ligante forte (31) (33). Mas o valor do parâmetro β (993 cm^{-1}) para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ é algo elevado para um complexo tetraédrico (23). Este fato já deu margem a suposições da formação de uma estrutura da forma triangular prismática.

Zompa e Marculins (16) realizaram estudos de difração de raio X no complexo $[\text{Ni}(\text{9(ane)N}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ cujos resultados parecem confirmar esta suposição.

Marrem et alii (31) após extensos estudos e considerações,

concluíram que o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ pode realmente ter a estrutura triangular citada mas, uma análise de parâmetros teóricos conduzida por Holn et al (33) indicam que não é possível obter uma conclusão definitiva a cerca do caso, mas os baixos valores para os coeficientes de extinção molar sugerem uma estrutura mais triangular aniprismática que triangular prismática. (33)-(34)

O estudo de complexos aminodentados de níquel e de cobalto, molibidênio cromo e ferro principalmente os relativos a sua oxidação e redução torna -se importantes por dois aspectos principais:

- a) Centros de Níquel cobalto e cromo foram detectados em enzimas sendo que já foram sintetizados alguns oligo-peptídeos de Ni^{III} (35)
- b) Os complexos de Ni^{II} e Ni^{III} bem como os de Co^{II} e Co^{III} mostram-se apropriados para a elaboração de estudos de transferência de cargas com o objetivo de testar e comprovar modelos teóricos relacionadas com estes processos, e cujas conclusões podem ser averiguadas na prática por meios convencionais.

Sendo que o mais comum é realizar estudos eletroquímicos nos complexos e de posse dos dados obtidos testar os modelos anteriormente estabelecidos fazendo-se as correções que se fizerem necessárias.

A oxidação e redução do $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ a Ni^{II} e Ni^{III} assim como do $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ a Co^{II} e Co^{III} faz-se pela troca de eletrons. Sendo a corrente elétrica um fluxo de eletrons movidos por uma diferença de potencial, é possível, pela aplicação de meios elétricos obter as formas oxidada e reduzidas dos compostos citados na superfície de um eletrodo e assim melhor compreender os processos aí envolvidos.

Deste modo a taxa de transferência de eletrons nos complexos citados pode ser estudada através de métodos eletroquímicos.

1. 3 . ELETROQUÍMICA

1. 3. 1. CELULA ELETROQUÍMICA

Uma corrente elétrica nada mais é que um fluxo de elétrons que se deslocam de um potencial mais alto para um potencial mais baixo movidos por esta diferença de potencial. A quantidade de carga que passa em um certo tempo é denominada intensidade de corrente e expressa em Amperes (A) e, Voltagem, expressa em Volts (V) a diferença energética entre os níveis iniciais e finais. (35)

Esta trajetória pode ser livre ou dificultada por algum elemento do circuito que oferece resistência à passagem da corrente. (36), (39)

Como cada átomo pode perder ou receber elétrons gerando suas formas oxidada ou reduzida, cada substância tem seu potencial redox específico que corresponde a diferença mínima nos níveis energéticos para que o processo redox se efetive.

Este potencial não pode ser medido diretamente, pode apenas ser comparado com outro chamado referência. Assim estabelecem-se as escalas relativas de potenciais de oxidação e redução.

Uma corrente elétrica também pode ser aplicada a uma espécie eletroativa em solução na qual se dissolve um eletrólito para a condução das cargas na solução. Esta aplicação é feita através de condutores elétricos chamados eletrodos com o auxílio de um potenciostato como mostrado na figura 8 (40)

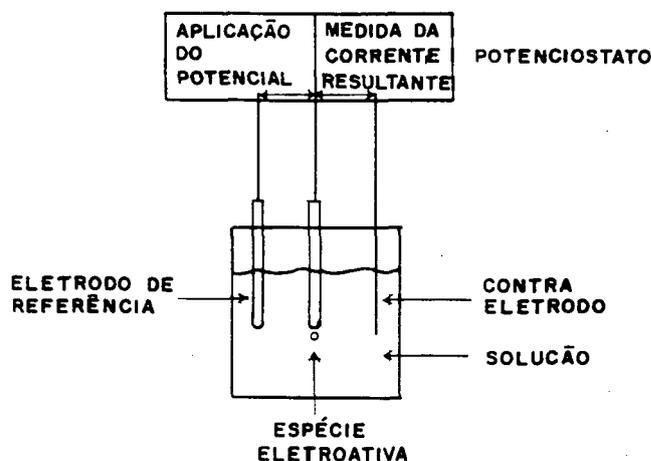


Fig. 8 Esquema de uma célula eletroquímica mostrando o potenciostato, os eletrodos e os fluxos de corrente.

Normalmente, utilizam-se três eletrodos, O eletrodo de referência que contém um par redox de potencial conhecido, o eletrodo de trabalho composto de um metal de alta pureza e o contra eletrodo ou eletrodo auxiliar para reduzir o efeito da queda ôhmica da solução, que normalmente consta de um eletrodo de platina. O potenciostato tem as funções de aplicar e controlar as diferenças de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. O potencial redox da espécie eletroativa em solução é determinado por comparação com o potencial do par redox do eletrodo de referência quando se estabelece o equilíbrio entre as espécies envolvidas nos processos redox. Como o composto eletroativo em solução tem um nível próprio de energia, potencial redox, estabelece-se assim uma diferença de energia entre o eletrodo e o composto eletroativo que, com a variação do potencial aplicado pode ser oxidado ou reduzido dependendo do caso em que a ele se forneçam ou subtraíam elétrons. Este processo está esquematizado na figura seguinte.

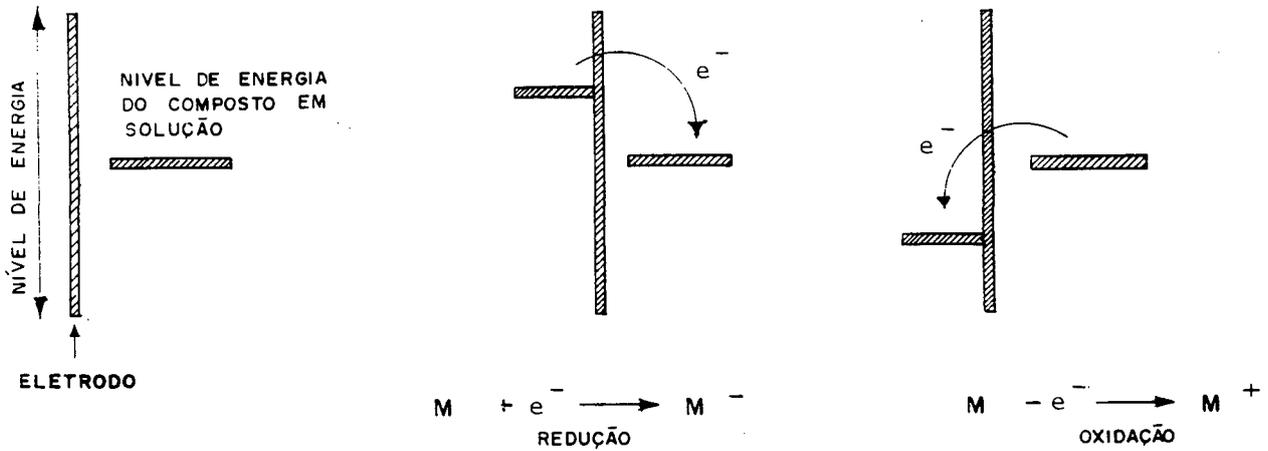


Fig.9 Variação dos níveis de energia aplicados a uma espécie eletroativa em solução a qual é susceptível a oxidação e redução.

Como pelas leis da termodinamica só pode haver fluxo de cargas de um potencial mais alto para um potencial mais baixo, elevando-se o nível de energia do eletrodo, estabelece-se um fluxo de eletrons para a solução acarretando com isto uma redução da espécie eletroativa na solução. Diminuindo-se o nível de energia do eletrodo, ocorre o processos inverso ou seja, a oxidação da espécie eletroativa em solução com a conseqüente perda de eletrons.

As espécies oxidada e reduzida geradas eletroquimicamente, formam-se inicialmente na superfície do eletrodo e daí, passam para o centro da solução por fenômenos de transporte de massa.

1.3. 2 - TRANSPORTE DE MASSA EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

Este transporte de massa pode se dar de tres modos. Por migração, que vem a ser o movimento de partículas carregadas em um campo elétrico. Por convecção que é o movimento de um volume elementar da solução hidrodinâmica e por Difusão que vem a ser o movimento espontâneo da matéria de um ponto a outro da solução. (39) (40) (37)

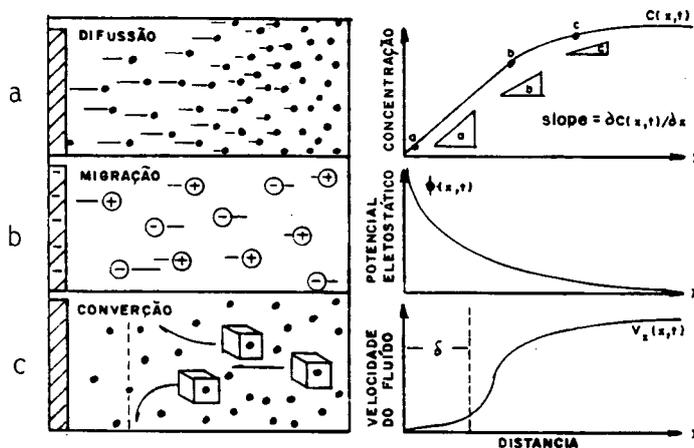


Fig. 10 Representação dos tres tipos possíveis de transporte de massa em processos eletroquímicos. a) Difusão b) Migração e c) Convecção.

Em termos matemáticos, este fluxo de transporte de massa nos eletrodos pode ser descrito pela equação de Nernst-Planck: (36), (40)

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad \text{Eq. 12}$$

onde :

- $J_j(x)$ = Fluxo de massa ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- D = Coeficiente de Difusão (cm^2 / s)
- C = Concentração da espécie ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

ϕ = potencial elétrico (V)
 $v(x)$ = Velocidade hidrodinâmica (cm/s)

Em termos práticos, a adição de um eletrólito suporte à solução reduz consideravelmente a migração, a níveis de 1%. A não agitação da solução elimina a possibilidade da convecção das espécies. Resta portanto a difusão como única forma de transporte de massa a ser considerada em processos eletroquímicos. (40)
 Deste modo, a equação 12 é simplificada para a expressão:

$$i(t) = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{eq. 13}$$

que é chamada lei da difusão de Ficks. onde:

n = nº de elétrons transferidos
 A = Área eletroquímica do eletrodo (cm²)
 D = coeficiente de difusão (cm²/s)
 F = Número de Faraday (C)

1. 3. 3 . DUPLA CAMADA

No decorrer do processo eletroquímico, as formas oxidada e reduzida da substância eletroativa vão se formando e aderindo à superfície do eletrodo sob forma de uma camada, formada por cargas de sinais opostos (36), (39).
 (37)-(41)
 Ao conjunto destes processos, chama-se fenômenos de dupla camada.

Os primeiros modelos da dupla camada foram estabelecidos por Helmholtz em 1853 os primeiros estudos termodinâmicos sobre a dupla camada foram conduzidos por Gouy na década de 1920 e por Grahame (64) na década de 1940, baseados nos trabalhos de Bedey-Huckel (1923) sendo que Grahame conduziu estudos similares com eletrodos de mercúrio gotejante. Na década de 1950, Butler (43) efetuou estudos sobre adsorção em eletrodos e, em 1958 Lorentz realizou determinações cinéticas de ad-

sorção. a partir daí, várias simplificações do modelo inicial de Gouy-Shapman foram introduzidas. (39) A Figura 11 mostra uma estrutura típica de dupla camada em torno de um eletrodo metálico.

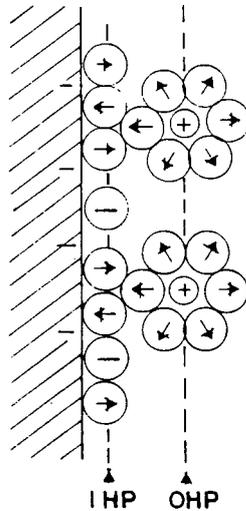


Fig. 11 Representação de um eletrodo em solução ao qual acham-se aderidos íons solvatados formando separações de cargas chamadas dupla camada.

Esta dupla camada divide-se em dois planos, o chamado plano interno de Helmholtz (IHP) com uma densidade de carga σ^s e o plano externo de Helmholtz (OHP) com uma densidade de carga σ^d . A densidade total de carga da dupla camada σ^t será portanto :

$$\sigma^t = \sigma^s + \sigma^d \quad \text{eq. 14}$$

que está relacionada com a quantidade de carga (íons) aderidos a superfície do eletrodo. (30)-(31), (37), (39)

A perfeita compreensão dos fenômenos de dupla camada contribuem para uma melhor compreensão dos fenômenos de transferência de cargas eletroquimicamente induzida uma vez que a dupla camada interfere no processo pois, as moléculas solvatadas do composto eletroativo só chegam até o plano externo (OHP) não estabelecendo portanto contato direto com a superfície do eletrodo, dificultando com isto a troca de cargas e com assim a efetivação dos processos eletroquímicos. (42)

1.3.4 - SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

Por analogia, um circuito eletroquímico pode ser associado a um circuito elétrico formado por um condutor (eletrodo) um capacitor (dupla camada) e um resistor (solução + espécie eletroativa).

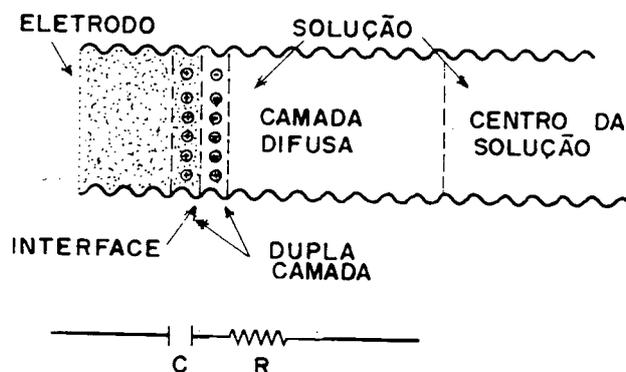


Fig 12 Representação esquemática da região próxima ao eletrodo com sua equivalência elétrica dos componentes associados.

Para este circuito eletroquímico hipotético, são válidas todas as equações utilizadas no tratamento de circuitos elétricos convencionais, necessitando-se porém de algumas correções e adaptações no tratamento matemático. (41), (43)-(44)

Devido a similaridade entre os processos eletroquímicos e as transferências de cargas, estas podem ser estudadas eletroquimicamente pelo conhecimento das alterações dos parâmetros elétricos produzidos no decorrer do processo e que podem ser monitoradas externamente através de técnicas eletroquímicas conhecidas e aparelhagem adequada.

Aplicando-se um potencial (ddp) a um eletrodo em uma solução contendo uma espécie eletroativa, obtém-se como resposta uma alteração na corrente gerada no circuito. A análise e interpretação desta e de outras alterações, nos fornecem valiosas informações sobre o comportamento do composto em estudo, pela análise das curvas de corrente/potencial obtidas como resposta aos métodos eletroquímicos aplicados (40) sendo que destes, o mais difundido é a voltametria cíclica.

1.4 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

Nesta técnica, produzem-se sucessivas oxidações e reduções da espécie eletroativa em solução pela inversão do potencial aplicado, formando ciclos reversíveis (44) (45) (32)

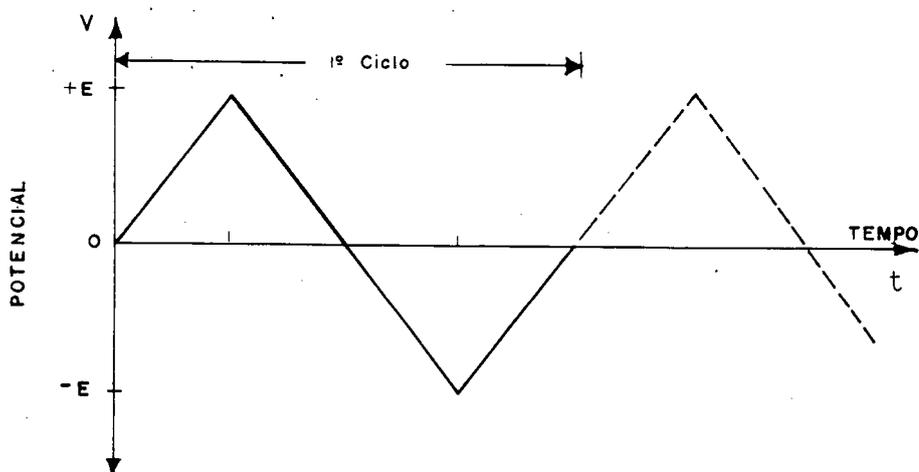


fig. 13 Esquema de uma voltametria cíclica com aplicação de potenciais produzindo sucessivas oxidações e reduções ao longo do ciclo.

A taxa de aplicação do potencial é chamada velocidade de varredura, expressa em V/s e, a curva corrente potencial resultante deste processo é chamado voltamograma cíclico como mostra a figura 14 (42), (44)-(45) deste voltamograma cíclico, determinam-se graficamente os parâmetros de corrente e potencial de maior interesse em estudos eletroquímicos bem como o potencial redox da espécie eletroativa em solução, além do número de elétrons transferidos no processo. Um voltamograma com estes parâmetros assinalados é mostrado na figura 14.

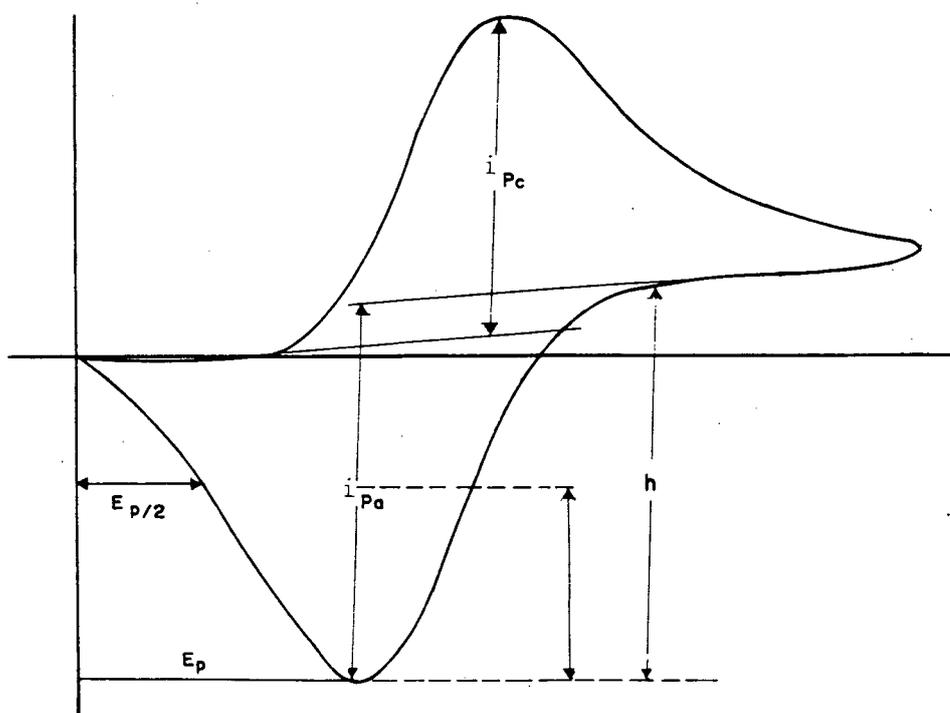


Fig. 14 - Voltamograma cíclico obtido para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ em Na_2SO_4 $0,05 \text{ M}$ pH 2 como eletrólito a 25°C obtido com eletrodo de referência de calomelano, eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) e eletrodo auxiliar de platina. Na faixa de potencial de 0 a -1 V com velocidade de varredura de 175 mV/s mostrando os diferentes parâmetros que o compõe.

Na Figura 14 temos :

i = Corrente (A)

E = Potencial (V)

i_{p_a} = Corrente de pico anódico (A)

i_{p_c} = Corrente de pico catódico (A)

E_{p_a} = Pico de potencial anódico (V)

E_{p_c} = Pico de potencial catódico (V)

$E_{1/2}$ = Potencial medido a $h/2$ (V)

O Processo redox é considerado quimicamente reversível quando :⁽⁴⁶⁾

$$i_{pc} / i_{pa} = 1 \quad \text{eq. 15}$$

e o potencial de meia célula é dado por :

$$E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa}) / 2 \quad \text{eq. 16}$$

Baseado na equação de Nernst, o número de elétrons transferidos é dado por :⁽⁴⁷⁾

$$n = \left| E_{pc} - E_{pa} \right| / 0,059 \quad \text{eq. 17}$$

Em processos controlados por difusão é válida a chamada equação empírica de Randles - Sevcik que relaciona corrente com a velocidade de varredura.⁽⁴⁴⁾⁽⁴¹⁾

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \quad \text{Eq. 18}$$

onde :

i_p = Corrente de pico (anódico ou catódico) (A)

n = Número de elétrons transferidos

A = Area eletroquímica do eletrodo (cm^2)

C = Concentração da espécie eletroativa (Mol/Cm^3)

V = velocidade de varredura (V/s)

Conhecidos os parâmetros da voltametria cíclica, pode-se ainda determinar a taxa de transferência de cargas e estabelecer a velocidade com que se efetiva esta velocidade pelo emprego da equação de Nicholson^{(37), (44), (49)}

$$K_s = \Psi \left| D_{ox} \cdot v \cdot \frac{n \cdot F}{RT} \right|^{1/2} \cdot \left| \frac{D_{ox}}{D_{red}} \right|^{\alpha/2} \quad \text{eq. 19}$$

onde :

- k_s = Constante de transferencia de cargas (cm/s)
- Ψ = Constante numérica relacionada ao valor de ΔE_p
- v = velocidade de varredura (V/s)
- n = Número de eletrons transferidos
- F = constante de Faraday
- R = Constante universal dos gases (J/mol $^{\circ}$ K)
- T = Temperatura absoluta ($^{\circ}$ K)
- D_{ox} = Coeficiente de difusão da espécie oxidada (cm^2/s)
- D_{red} = Coeficiente de difusão da espécie reduzida (cm^2/s)
- α = Coeficiente de transferencia

o valor do coeficiente α é dado por : (36)(41)

$$\left| E_p - E_{p1/2} \right| = \frac{1,8 \cdot R T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad \text{eq. 20}$$

onde : E_p = potencial de pico anódico ou catódico (mV)

$E_{p1/2}$ = Potencial medido a $i_{p/2}$ (mV)

R = Constante universal dos gases (J/ Mol $^{\circ}$ K)

T = temperatura absoluta ($^{\circ}$ K)

n = número de elêtrons transferidos

F = Constante de Faraday (C)

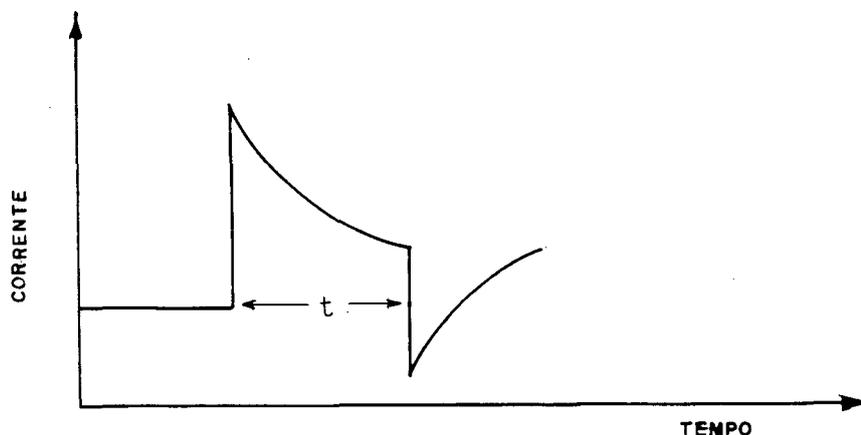


Fig.15 Cronoamperograma típico mostrando os picos de corrente anódicos e catódicos e sua inversão ao longo do tempo

A cronoamperometria baseia-se fundamentalmente numa equação derivada da lei de Ficks chamada equação de Cottrell e que relaciona as velocidades de difusão das espécies eletroativas em solução com a corrente. (44), (50)-(51)

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad \text{Eq. 21}$$

onde :

i = Corrente aplicada (A)

n = Número de eletrons transferidos

F = Constante de Faraday (C)

A = area eletroquímica do eletrodo (cm^2)

D_{ox} = coeficiente de Difusão (cm^2/s)

C = concentração da espécie eletroativa (Mol/cm^3)

t = Tempo (s)

1.6 - CRONOCOULOMETRIA

Esta técnica relaciona, não a corrente, mas a carga aplicada, com os parâmetros eletroquímicos das espécies eletroativas.

Sendo a equação:

$$dq = i \cdot dt \quad \text{eq. 22}$$

a integração da equação de Cottrell fornece: (54)

$$Q = \int_0^t \frac{n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} dt \quad \text{eq. 23}$$

Resolvendo a equação, obtêm-se uma expressão composta de três termos cada qual com seu significado específico: (55) (41) (36)

$$Q = \frac{2nFAC D^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + nFA\Gamma_0 + Q_{dl} \quad \text{Eq. 24}$$

onde:

Q = Carga Total

$(2nFAC D^{1/2} t^{1/2}) \cdot \pi^{-1/2}$ = Componente de Difusão

$nFA\Gamma_0$ = Componente de Adsorção

Q_{dl} = Componente de carga da dupla camada

Sendo que o fator Γ_0 representa a quantidade de matéria absorvida na superfície do eletrodo.

Nas curvas corrente-voltagem (I-E), monitora-se a carga elétrica (q) que está relacionada com a matéria absorvida na superfície do eletrodo formando a dupla camada. (37), (50), (53)

Os graficos cronocoulométricos construidos com os valores de carga X tempo e carga X (tempo)^{1/2} fornecem indicações sobre os fenômenos de carga e descarga da superfície do eletrodo, do capacitor hipotético formado pela dupla camada da matéria adsorvida no eletrodo e sobre a carga da dupla camada. Parâmetros estes relacionados com o material a ser convertido na superfície do eletrodo, e sobre esta taxa de conversão. (36)-(37), (44), (50)

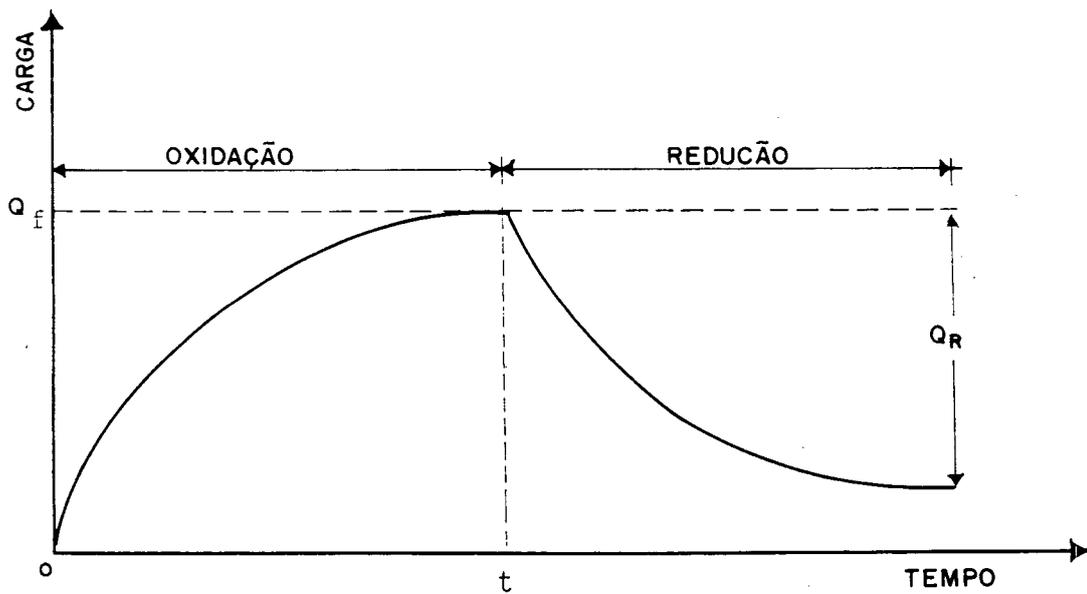


Fig. 16 Cronocoulograma típico mostrando a carga e descarga do capacitor hipotético na dupla camada na superfície do eletrodo.

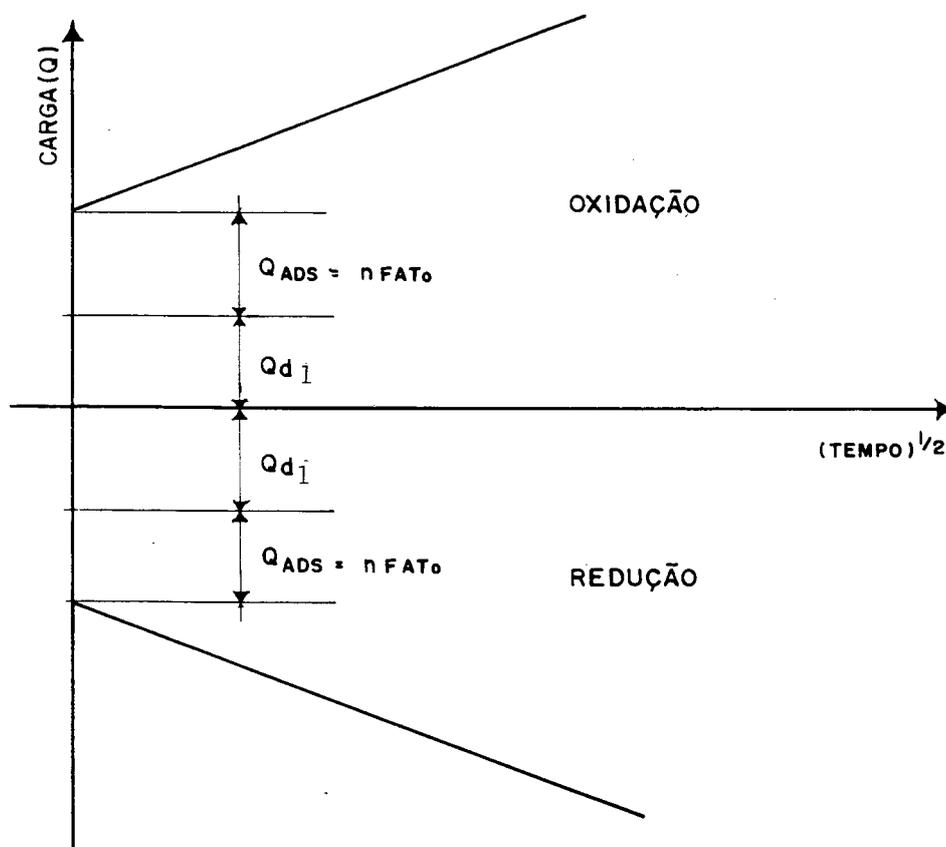


Fig. 17- Gráfico linear de carga Versus $t^{1/2}$ de oxidação e redução para o eletrólito (a) e para a espécie eletroativa em solução (b) cuja intersecção representa a carga da dupla camada e a matéria adsorvida na superfície do eletrodo.

1.7. - ELETRODO ROTATÓRIO

Todos os processos eletroquímicos descritos anteriormente, são efetuados com o emprego de eletrodos estacionários e com a solução em repouso. Nestes processos eletroquímicos estáticos, as reações redox que dependem do contato entre a espécie eletroativa e o eletrodo, ficam na dependência do transporte de massa. (37), (40)

Existem entretanto técnicas eletroquímicas que se valem do emprego de eletrodos metálicos rotativos. (13), (37), (41), (44)

Este eletrodo rotatório (RDE) constitui-se de um cilindro recoberto com material isolante e que gira a uma velocidade ω segundo seu eixo forçando uma turbulência na solução conforme mostra a figura 18.

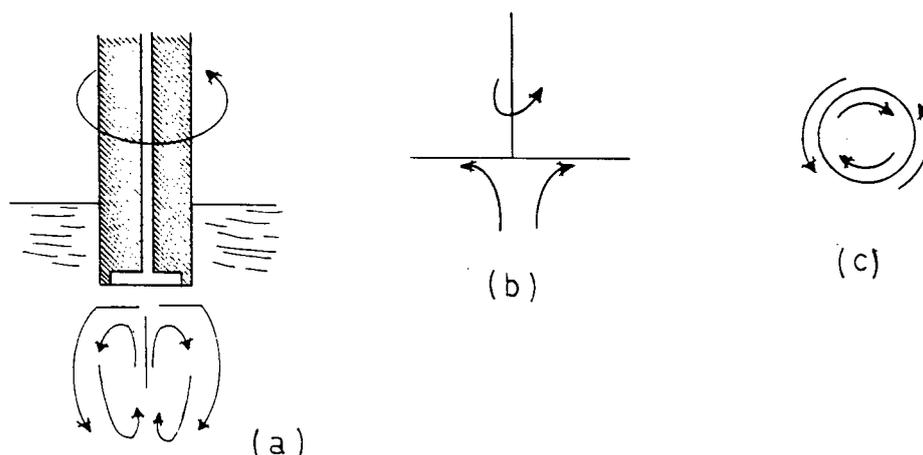


Fig. 18 a) eletrodo Rotatório em solução b) movimento de fluxo do líquido. c) vista inferior da rotação do eletrodo e da solução.

Nestes processos eletroquímicos chamados "hidrodinâmicos" ocorre uma indução a um movimento de turbulência da solução que cria um fluxo de solução em torno do eletrodo aumentando com isto a área de abrangência do eletrodo so-

bre a espécie eletroativa na solução aumentando conseqüentemente a eficiência do processo redox em execução pois aumenta-se consideravelmente a área de contato. Em contrapartida, o tratamento matemático dos processos eletroquímicos utilizando esta técnica são mais minuciosos devido a uma série de fatores que devem ser levados em consideração. Assim, são necessários considerações teóricas acerca da densidade, viscosidade, taxas de fluxo, e velocidades de rotação do eletrodo. Apesar disto, seu tratamento básico baseia-se ainda nos conceitos de coeficientes de difusão das espécies eletroativas do, e para o eletrodo. Para a dedução das equações, parte-se da lei da difusão de Fick. (eq. 13)

Ao final de todas as considerações possíveis, chega-se a chamada equação de Levich ^{(34),(41)} devida a V.G. Levich que juntamente com colaboradores a estabeleceu na década de 1930. Esta equação relaciona corrente limite (i_1) com a velocidade angular de rotação do eletrodo :

$$i_1 = 0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_0 \quad \text{Eq. 25}$$

onde :

i_1 = Corrente limite (A)

n = Número de eletrons transferidos

F = Constante de Faraday

D = Coeficiente de Difusão

ω = Velocidade angular de rotação do eletrodo (rad/s)

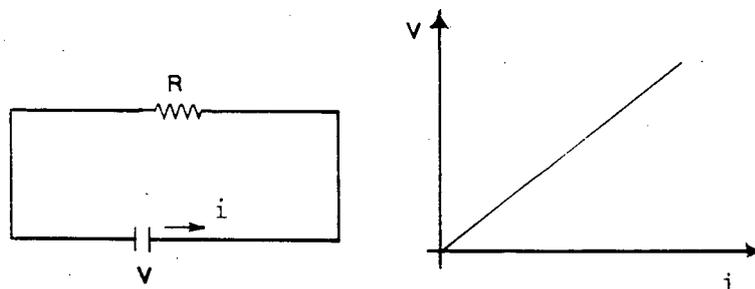
ν = Viscosidade hidrodinâmica da solução (cm^2/s)

C_0 = Concentração das espécies eletroativas (mol/cm^3)

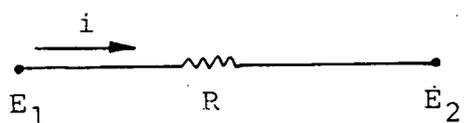
Pelo emprego desta equação, um grafico de i Versus $\omega^{1/2}$ produz uma reta cujo coeficiente linear permite calcular o coeficiente de difusão das espécies eletroativas em solução. (44)

1.8 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS DE CORRENTE ALTERNADA

Todos os processos e técnicas eletroquímicas descritas anteriormente são fundamentadas no uso da corrente contínua (DC) na qual a tensão e a corrente variam linearmente com o tempo. ⁽³⁸⁾ obedecendo a lei de Ohm e cuja linearidade é dada pela resistência do elemento pelo qual passa a carga. Nesse tipo de corrente, as cargas fluem através do condutor de um ponto a outro do circuito, podendo sua passagem ser dificultada por uma resistência medida em ohm (Ω).



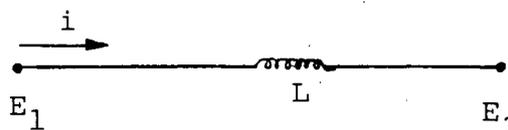
Existe entretanto uma outra forma de corrente, a corrente alternada (AC) na qual o sinal do potencial aplicado varia ao longo do tempo segundo uma onda senoidal. A corrente alternada pode igualmente ser direcionada através de circuitos elétricos. Se neste circuito tivermos um resistor, este se oporá a passagem da corrente produzindo uma resistência no circuito.



$$R = \frac{E_2 - E_1}{i}$$

onde R = resistência (Ω), i = corrente (A) e E_1 e E_2 são os potenciais (V)

Se num circuito AC tivermos uma indutância, esta produzirá uma resistência ou, reatância indutiva (X_L) ao fluxo da corrente



$$X_L = 2\pi \cdot f \cdot L$$

onde L = indutância (H); f = Frequência (Hz)

Se num circuito AC tivermos um capacitor, este se oporã à passagem da corrente produzindo uma resistencia ou Reatância capacitiva (X_C)



onde C = Capacitancia (F) e f = frequência (Hz)

Neste tipo de corrente, as cargas não fluem como no caso da corrente contínua apenas "oscilam" transmitindo sua energia de umas para as outras. No caso da corrente contínua a oposição a passagem da corrente chama-se resistênciã. No caso da corrente alternada, esta oposição chama-se impedância (Z) cuja unidade tambem é ohm e que representa a soma das resistênciã, ou melhor das reatâncias dos elementos individuais do circuito elétrico. Portanto, se num circuito AC tivermos a associação de resistores, capacitores e indutores, a soma das resistências por eles oferecida à passagem da corrente chama-se impedância total do circuito. (56), (65)

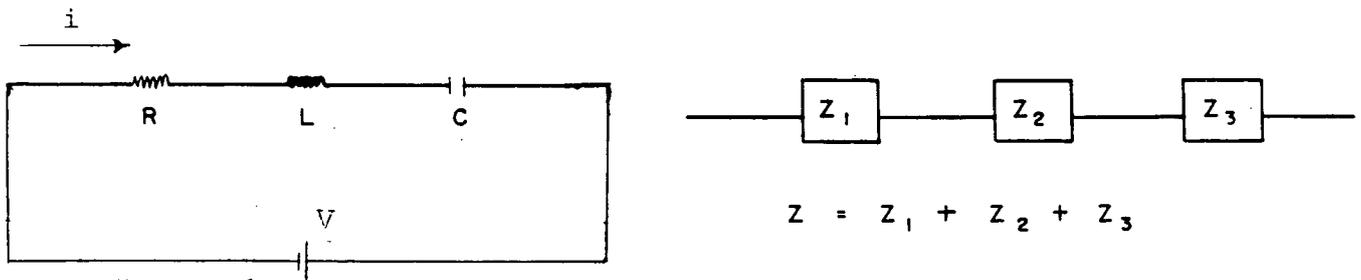
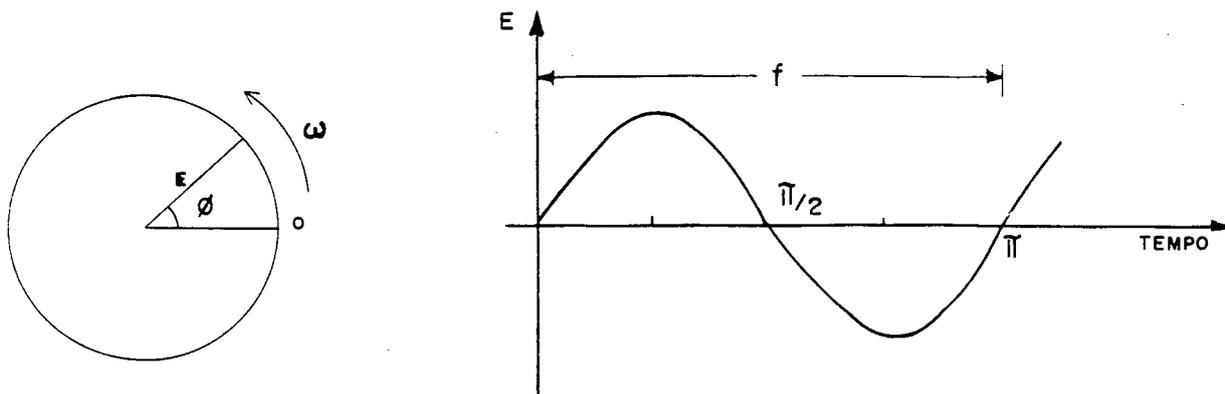


Fig. 19 - circuito RLC cuja impedância total é dada pela soma das impedâncias dos seus componentes.

Na impedância AC, as variações de corrente (i) e tensão (V) são cíclicas voltando ao ponto de partida após um ciclo completo, com analogia a um movimento circular. a este intervalo chama-se frequência do movimento. (58), (59)



$$\phi = \omega \cdot t$$

$$i = i_{\max} \text{ Sen } 2\pi \cdot f$$

$$E = E_{\max} \text{ Sen } 2\pi \cdot f$$

$$f = \text{Frequência}$$

Na corrente alternada, a frequência é geralmente descrita como velocidade angular segundo a equação :

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad \text{eq. 26}$$

onde :

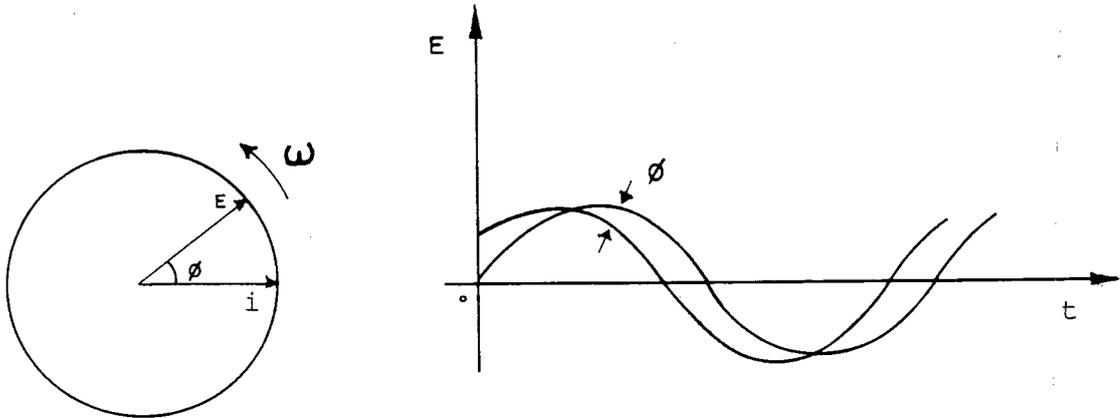
$$\omega = \text{velocidade angular (rad/ s)}$$

$$f = \text{Frequência (Hz)}$$

Podemos ainda considerar a corrente contínua como um caso particular da corrente alternada na qual a frequência é nula ($f = 0$)

Em um circuito constituído apenas de resistências, sem indutâncias ou capacitâncias, a corrente e a tensão atingem seus valores máximos no mesmo instante e anulam-se simultaneamente. Neste caso, diz-se que a tensão e a corrente estão em fase. Em um circuito constituído de resistências e indutâncias, esta faz com que a corrente se atraze em relação a tensão. Em um circuito constituído de resistências e condensadores, a capacitância dos condensadores faz com que a corrente se adiante em relação a tensão, ocasionando uma "defasagem" angular. O ângulo de atrazo ou adiantamento é chamado ângulo de fase (ϕ) e seu valor depende da resistência, capacitância e indutância do circuito.

Representando em um mesmo gráfico a tensão (E) e a corrente (I) como função do tempo, as curvas se mostrarão defazadas de um certo ângulo, chamado ângulo de fase (ϕ) (56)-(58)



$$E = E_{\text{MAX}} \cdot \text{Sen} (2\pi f + \phi)$$

$$i = i_{\text{MAX}} \cdot \text{Sen} (2\pi f + \phi)$$

Se num circuito AC a maior oposição ao fluxo de cargas for exercida pela reatância capacitiva, o circuito é chamado capacitivo. Quanto mais capacitivo for o circuito, mais o ângulo de fase se aproxima de 90° , seu valor máximo. Se no circuito AC a maior oposição à passagem da corrente for exercida pela reatância indutiva, o circuito é chamado indutivo. Quanto mais indutivo for o circuito, mais o ângulo de fase se aproxima de 90° . O circuito da figura 19 pode ser representado graficamente como o vetor impedância com os seguintes elementos do circuito. (38)(60)

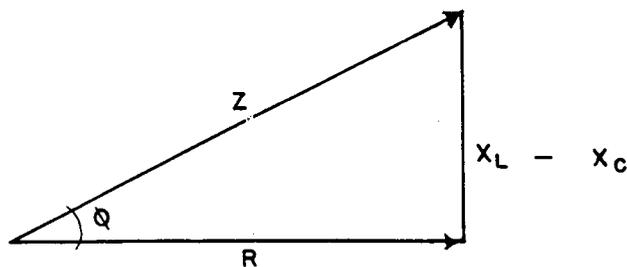


Fig. 20 - Representação vetorial de um circuito RLC contendo uma resistência capacitor e indutor, sendo Z a impedância total do circuito.

Na Figura 20 o triângulo formado pela impedância (Z), resistência (R) e reatâncias indutivas (X_L) e capacitivas (X_C) fornece as seguintes relações:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad \text{eq. 27}$$

$$\text{Tag } \phi = (X_L - X_C) / R \quad \text{eq. 28}$$

A análise de circuitos em estado estacionário senoidais é importante pois as tensões fornecidas pelos geradores de corrente alternada são com grande aproximação, funções senoidais puras sendo que qualquer onda periódica pode ser substituída por um termo constante ou uma série de termos senoidais e cossenoidais. Chama-se a isto método Fourier de análise de ondas (81).

Os tratamentos matemáticos destes conceitos e destas equações são de difícil resolução, assim sendo, para efeito de simplificação, recorre-se ao emprego dos números complexos como elemento simplificador das equações. Para esta notação, lança-se mão do conjunto dos números complexos com sua parte real e parte imaginária. (38),(56)

1.9 - NÚMEROS COMPLEXOS

O conjunto dos números reais, é constituído pelos números racionais e irracionais que podem ser representados sobre uma reta orientada na qual cada ponto corresponde a um número real. As raízes dos números positivos podem ser representadas sob esta mesma reta. mas, as raízes dos números negativos, não podem ser representados no conjunto dos números reais.

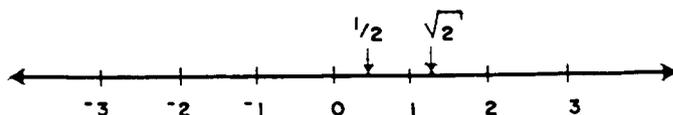


fig.21 - Reta representando os números reais.

A raiz quadrada de um número real negativo é chamado número imaginário puro

exemplo : $\sqrt{-1}$, $\sqrt{-2}$, $\sqrt{-4}$

se fizermos $j = \sqrt{-1}$ temos :

$$\sqrt{-2} = j 2$$

$$\sqrt{-4} = j\sqrt{4} = j2$$

Todos os números imaginários puros podem ser representados por pontos de uma linha reta chamada reta dos números imaginários. ⁽⁶¹⁾⁻⁽⁶²⁾

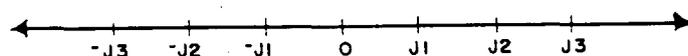
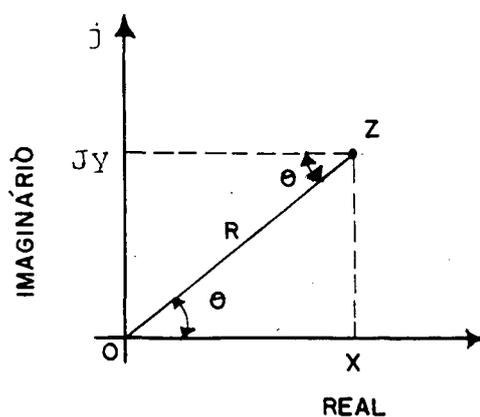


Fig.22 - Reta dos números imaginários.

Um número complexo Z nada mais é que um número da forma $x + jy$ onde x e y são reais e $j = \sqrt{-1}$.

Num número complexo da forma $x + jy$ o primeiro termo x é chamado parte real e o segundo, jy a parte imaginária. Quando $Z = 0$ o complexo se reduz a um imaginário puro. e corresponde a um ponto no eixo j . do mesmo modo, se $y = 0$ o número complexo se transforma em um número real e corresponde a um ponto no eixo real. Os números complexos compreendem portanto todos os números reais e todos os números imaginários puros. ^{(38), (61)-(62)}



$$Z = x + jy$$

$$x = \text{Componente real}$$

$$jy = \text{componente imaginária.}$$

Fig. 23 - Representação de um número complexo Z

Na figura 23, $x = R \cos \varnothing$ e $y = R \sin \varnothing$

portanto o número complexo pode se escrito :

$$Z = x + jy = R (\cos \varnothing + j \sin \varnothing)$$

onde $R = \sqrt{x^2 + y^2}$ é chamado módulo ou valor absoluto de Z e o ângulo $\varnothing = \text{arcTag } y/x$ é chamado argumento de Z.

A fórmula de Euler $e^{j\varnothing} = (\cos \varnothing + j \sin \varnothing)$ possibilita outra forma de representação de um número complexo, chamada forma exponencial

$$Z = R \cos \varnothing + j \sin \varnothing = R e^{j\varnothing}$$

na análise de circuitos elétricos, é bastante utilizada a forma polar de representação de um número complexo Z :

$$R \angle \varnothing$$

onde \varnothing aparece em graus.

Estes quatro modos de representação de um número complexo podem ser assim resumidos :

Forma retangular $Z = x + jy$

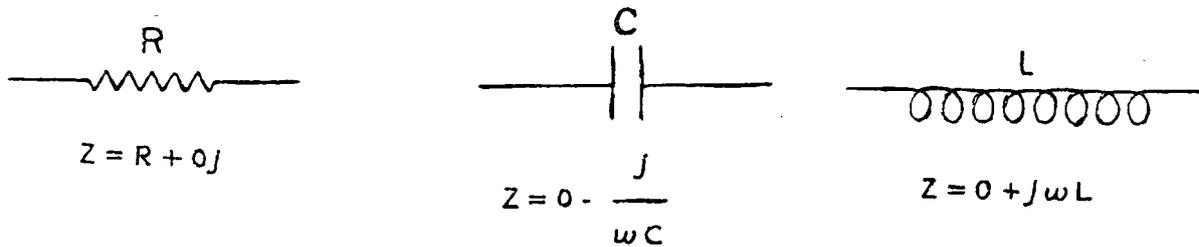
Forma polar $Z = R \angle \varnothing$

Forma exponencial $Z = R \cdot e^{j\varnothing}$

Forma tigonométrica $Z = R (\cos \varnothing + j \sin \varnothing)$

1.10 - IMPEDÂNCIA COMPLEXA

Os números complexos simplificam as operações em circuitos elétricos pois, a impedância é um número complexo com uma parte real e uma parte imaginária. Deste modo, um circuito elétrico ou eletroquímico constituído pela associação de resistores, capacitores e indutores, estes elementos podem ser representados em notação de impedância complexa assumindo a forma : (62), (56), (65)



Isto sugere que os elementos de um circuito elétrico podem ser expressos em termos de impedância complexa Z a qual pode ser colocada em um diagrama como mostra a figura abaixo. (38)

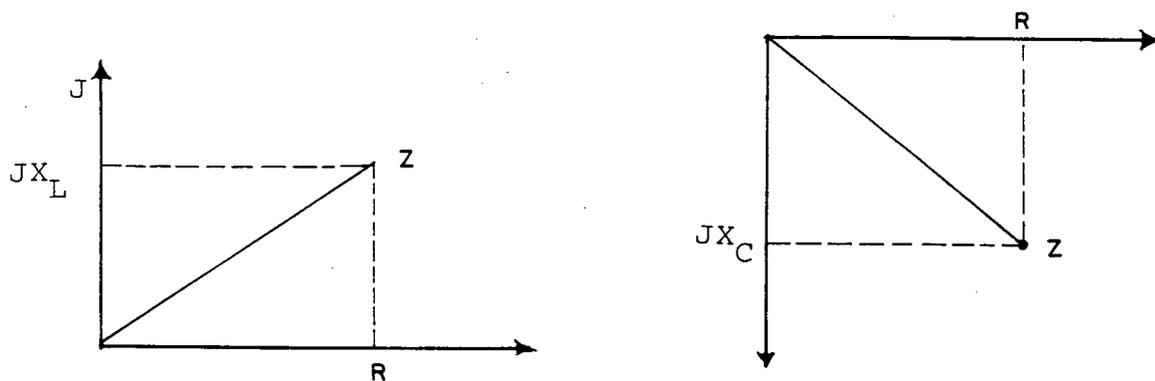


Fig. 24 - Diagrama de impedância complexa Z para um circuito elétrico.

Como a impedância é um número complexo, pode ser representada no plano complexo. Entretanto, como a resistência nunca pode ser negativa, somente são utilizados o primeiro e o quarto quadrante, sendo ainda que uma reatância indutiva X_L fica localizada no semi-eixo j positivo e uma reatância capacitiva X_C localiza-se no semi eixo j negativo da representação cartesiana dos números. Na forma polar, Z terá um ângulo compreendido entre $+90^\circ$ e -90° .

Em todos os circuitos, com exceção do resistivo puro, a impedância é função de ω pois X_L e X_C o são. Conseqüentemente, uma impedância complexa só é válida para a frequência em que foi calculada. (60),(65)

Como cada grandeza de corrente alternada em notação complexa tem uma componente real e uma componente imaginária, para uma grandeza hipotética A, a componente real é representada por A' e a componente imaginária por A''.

Assim, em AC, a corrente I é dada por :

$$I_{\text{total}} = I' + jI'' \quad \text{eq. 29}$$

A voltagem E é dada por :

$$E_{\text{total}} = E' + jE'' \quad \text{eq. 30}$$

Aplicando-se a equação de Ohm para a corrente alternada ($R = Z$) a impedância total do circuito será dada por :

$$Z_{\text{total}} = Z' + jZ'' \quad \text{eq. 31}$$

onde :

Z' = componente Real

Z'' = componente imaginária.

Temos ainda que :

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{eq. 32}$$

e o ângulo de fase será portanto :

$$\text{Tg } \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{eq. 33}$$

O termo impedância de um circuito está relacionado com a resistência ou melhor dizendo à reatância em corrente alternada, ou seja, a uma oposição ao livre fluxo de cargas por este circuito.

Do mesmo modo existe uma grandeza que expressa a "facilidade" com que a corrente flui pelo circuito. A esta grandeza chama-se Admitância, é representada por Y sendo definida como o inverso da resistência :

$$Y = \frac{1}{Z} \quad \text{Eq. 34}$$

Tendo como unidade Siemens (Ohm) ⁻¹ esta grandeza relaciona-se com as outras grandezas do circuito elétrico de modo análogo à impedância.⁽⁵⁶⁾

A exemplo da corrente contínua também podemos aplicar corrente alternada a um circuito eletroquímico contendo espécies eletroativas em solução aquosa pois, se na corrente alternada, resistências, indutores e capacitores se opõem ao fluxo de carga, analogamente numa célula eletroquímica esta oposição será exercida pela cinética de eletrodo, pelas reações químicas lentas e pela difusão das espécies.^{(41),(44)}

Para este estudo, o circuito eletroquímico mostrado na figura 19 é tratado como um circuito elétrico de corrente alternada, valendo igualmente todas as considerações a ele pertinentes.

Neste caso, a um potencial fixo, a espécie ativa estará em equilíbrio. aplicando-se uma corrente alternada, a oscilação da frequência irá "perturbar" o equilíbrio em torno do eletrodo ocorrendo aí as transformações eletroquímicas desejadas tais como as reações redox.

No retorno do equilíbrio, obtém-se como resposta nas funções corrente - tensão alterações correspondentes à magnitude dos fenômenos ocorridos com a espécie eletroativa na superfície do eletrodo e que, convenientemente decodificados, fornecem dados físico químicos preciosos sobre os fenômenos aí ocorridos.

1.11 - ELETROQUÍMICA DE CORRENTE ALTERNADA

O estudo de eletroquímica de corrente alternada é tecnicamente chamado de Espectroscopia Eletroquímica de Impedância (EIS). O emprego desta técnica fornece dados e informações preciosos sobre o mecanismo e a cinética dos proces-

os eletroquímicos que ocorrem nas proximidades e na superfície dos eletrodos. Desta forma, esta técnica é largamente empregada para o estudo de corrosão, semicondutores, eletrodeposição e pesquisa de novos materiais.

Na técnica de impedância de AC, aplica-se um único sinal de frequência de pequena amplitude à uma célula eletroquímica e monitora-se a resposta produzida pela célula a este sinal de excitação. Determina-se então a impedância da célula como função da frequência aplicada a um determinado potencial fixo.

O emprego desta técnica baseia-se na possibilidade da utilização de um modelo eletrônico puro para representar a célula eletroquímica em estudo. A superfície de um eletrodo metálico no qual ocorrem transformações eletroquímicas guarda analogia com um circuito eletrônico contendo uma combinação específica de resistores e capacitores. A técnica de EIS vale-se desta analogia para, com base na caracterização do circuito AC, caracterizar o sistema eletroquímico prático.

Nos seus primórdios, o emprego desta técnica baseava-se no uso de um sinal de excitação na forma de uma onda senoidal de pequena amplitude de frequência como variável independente. A resposta a este sinal de excitação era medida com um circuito AC composto de uma ponte de Wheatstone para a comparação dos componentes eletrônicos da ponte, conhecidos com precisão que, por analogia após estabelecido o equilíbrio fornecia o valor dos "componentes" análogos na célula eletroquímica. (57), (59)

Esta técnica fornecia dados preciosos mas acarretava várias dificuldades de ordem prática pois, devidos a limitações técnicas da época, cobria apenas estreitas faixas de potencial e o manuseio da aparelhagem era considerado "indiscretamente tedioso".

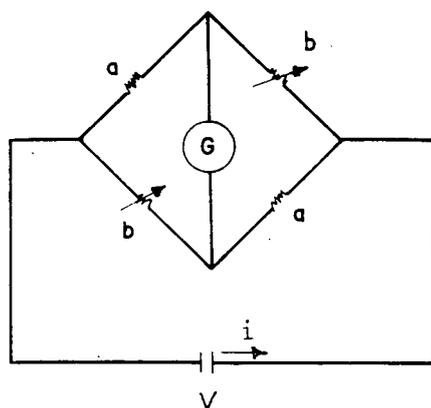


Fig. 25 - Representação de uma ponte de Wheatstone contendo resistências fixas e variáveis, capacitores fixos e variáveis e um galvanômetro.

Com o decorrer do tempo, a técnica foi se aperfeiçoando com o uso de osciloscópios, analisadores de frequência, detectores de sensibilidade de fase como os amplificadores lock-in. E finalmente, com o advento dos computadores a técnica se popularizou, chegando a ter largas aplicações na década de 1960. Na técnica emprega-se apenas uma frequência específica na qual se produz um ciclo completo de excitação que em alguns casos pode requerer um tempo demasiadamente longo para os experimentos. Com o objetivo de solucionar este problema, foram desenvolvidos programas de computador que empregam ondas de excitação aleatórias para produzir os chamados experimentos com domínio de tempo, agora de fácil execução. Neste experimento, mede-se a corrente como resposta à onda aleatória produzida. Estes dados são então convertidos em impedância. Um conjunto básico de instrumentos necessários à execução da técnica de impedância de AC acha-se representado na figura seguinte.

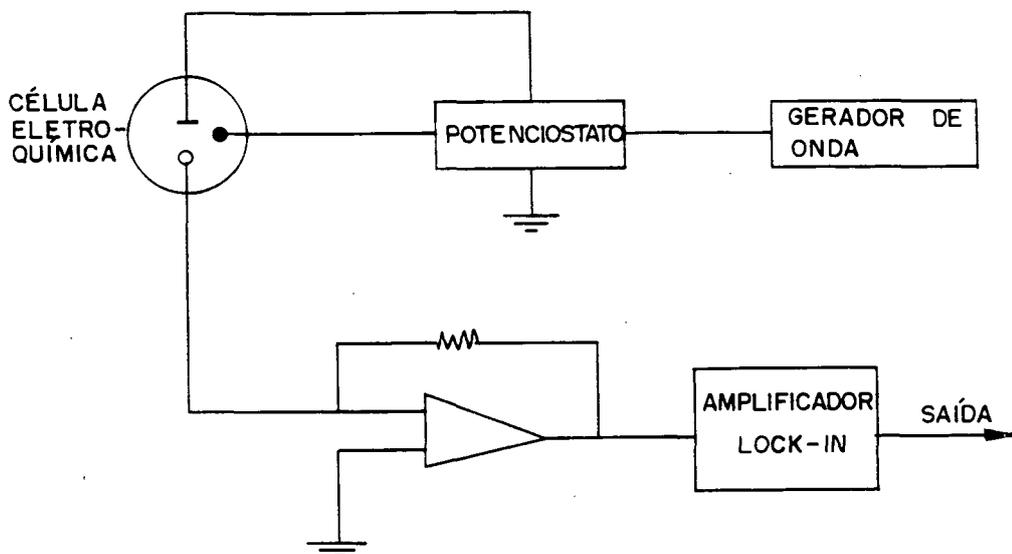


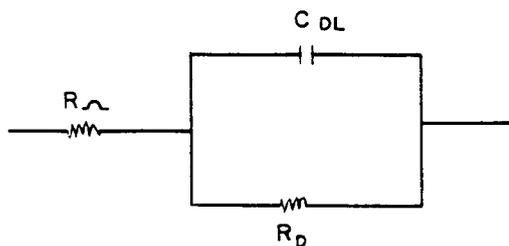
Fig. 26 - Diagrama de blocos mostrando os instrumentos básicos necessários à execução da técnica de impedância de AC.

Na figura 26 tem-se a célula eletroquímica à qual se acopla um potenciostato para a aplicação e controle dos potenciais (DC) sobre os eletrodos. Um gerador de onda que produzirá uma onda de corrente alternada com a frequência desejada e o amplificador lock-in utilizado para a ampliação do sinal de excitação, ampliação e decodificação dos resultados obtidos como resposta ao sinal de excitação aplicado, ou seja, as componentes reais e imaginárias da impedância total do sistema.

Todo este conjunto é comandado por um programa de computador que entre outras coisas, seleciona e filtra a melhor medida de corrente nos resistores, e analisa os parâmetros obtidos como resposta.

Conhecida a impedância da célula, esta é relacionada com os parâmetros do circuito equivalente mostrado no exemplo da figura 19. Procedese então ao estudo individual elemento por elemento.

Em sistemas eletroquímicos de corrente alternada, a célula eletroquímica assume a seguinte conformação para o circuito elétrico correspondente:



R_{Ω} = Resistência não compensada
 R_p = Resistência de polarização
 C_{DL} = Capacitância de dupla camada

Neste circuito, o termo R_{Ω} resistência não compensada da solução, representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo do trabalho. O termo R_p , resistência de polarização relaciona-se à resistência à transferência de cargas na interface eletrodo-solução. O termo C_{dl} representa a capacitância da dupla camada nesta interface. Outros circuitos equivalentes mais complexos poderão ser analisados e ocorrem normalmente em processos de corrosão. (59)

A técnica de EIS tem sobre a eletroquímica convencional de corrente contínua três vantagens principais, a saber:

- a) a técnica trabalha com amplitude de excitação muito pequenas, na faixa de 5 a 10 mV sendo que ondas de excitação desta amplitude causam perturbações mínimas nos sistemas eletroquímicos, reduzindo com isto os erros nas medidas.
- b) Permite o estudo de mecanismos uma vez que estuda simultaneamente os processos cinéticos e eletroquímicos.
- c) Permite medições em soluções de baixa condutividade que, no caso do emprego da corrente contínua, estão sujeitos a erros de aplicação do potencial. Na técnica de EIS este fato é suprimido já que trabalha com um potencial fixo.

Portanto, para conhecer o comportamento de um sistema eletroquímico, mede-se sua impedância a uma série de frequências e determina-se suas componentes reais e imaginárias para as ondas de excitação e resposta.

Para o perfeito conhecimento dos parâmetros de um sistema eletroquímico equivalente, os programas de computador que comandam o processo fornecem os seguintes parâmetros :

f = Frequência aplicada (Hz)

ϕ = Angulo de fase (graus)

ω = Velocidade angular (Rad/s)

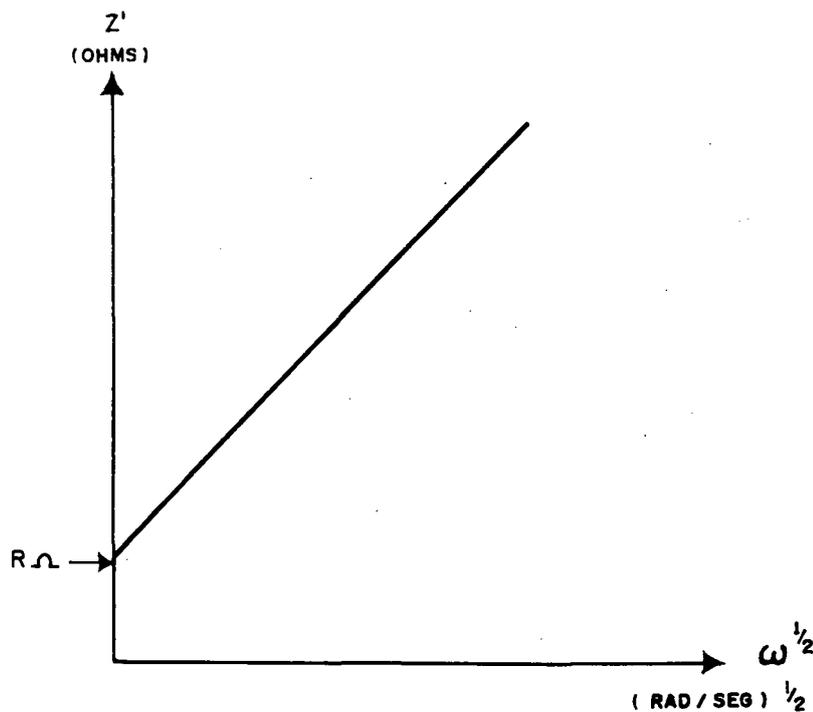
$\log Z$ = Logaritimo da impedância total

Z' = Parte real da impedância

Z'' = Parte imaginária da impedância

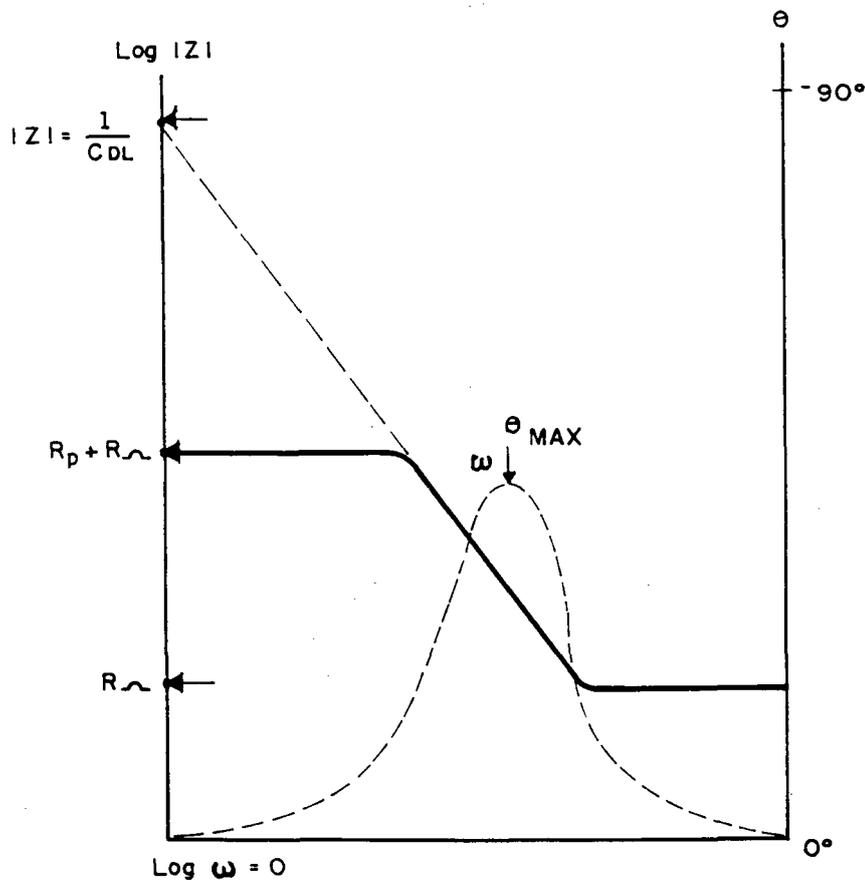
Com estes dados, confeccionan-se vários graficos que fornecem, pela sua análise, informações acerca do circuito eletroquímico equivalente em estudo e, por extensão, dos processos eletroquímicos ali ocorridos.

Pelo conhecimento dos termos citados acima, traça-se o graficos de $\omega^{1/2}$ Versus Z' o qual é chamado de grafico de Randles. (57)



Este gráfico assume a forma de uma reta com uma intersecção com o eixo Z' que corresponde ao valor de R_0 (Resistência não compensada da solução)

Conhecido o valor de R_{Ω} pelo gráfico de Randles, constroem-se um gráfico de $\log \omega$ Versus $\log |Z|$ obtendo-se assim o chamado gráfico de Bode (57)(59)

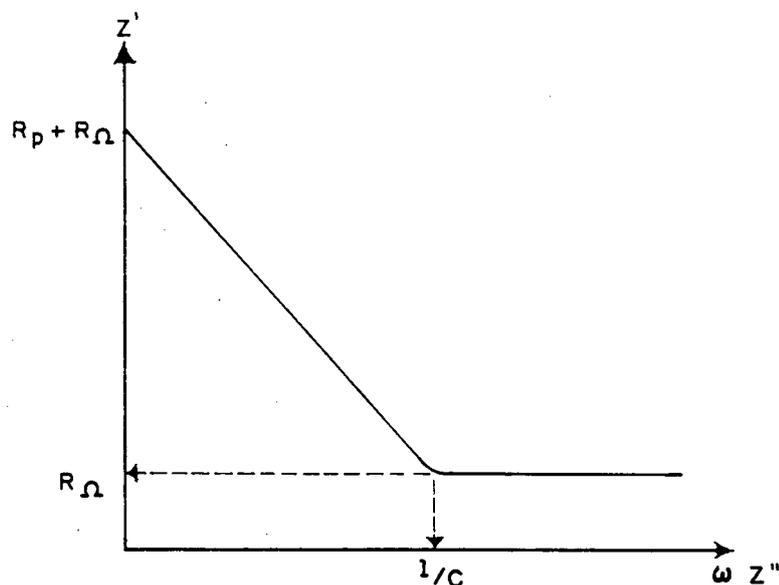


Deste gráfico pode ser obtido o valor de R_p , Resistência de polarização ou R_{ct} , Resistência de transferência de carga, e de R_{Ω} , resistência não compensada da solução. (57), (58)

No gráfico de Bode são ainda representados os valores dos ângulos de fase θ que assume um valor máximo θ_{max} o qual corresponde a uma frequência ω_{max} . O conhecimento destes parâmetros permite ainda calcular a capacitância da dupla camada através da expressão: (57) (59)

$$\omega_{\theta_{MAX}} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{DL} R_p}\right) \left(1 + \frac{R_p}{R_{\omega}}\right)} \quad \text{Eq. 35}$$

Com os valores obtidos nos experimentos de EIS podem ser construídos vários outros gráficos, um destes é o gráfico de Z' Versus $\omega Z''$ como mostra a figura abaixo :



Este gráfico permite calcular o valor de C , capacitância total do circuito eletroquímico equivalente além de outros parâmetros com R_p , e C_{dl} que podem ser determinados por este gráfico o simplesmente comparados com os valores obtidos por outros gráficos ou pelo emprego de outras equações.

A aplicação de corrente alternada a um sistema eletroquímico também possibilita o cálculo da taxa de transferência de cargas, se conhecido o valor da frequência f e do ângulo de fase ϕ , pelo uso da equação: (08)

$$[\cot \phi]_{E_{1/2}^r} = 1 + (D_{Ox}^{1-\alpha} D_{Red}^{\alpha} / 2)^{1/2} [\omega^{1/2} / k_{ob}] \quad \text{Eq. 36.}$$

onde : $\cot \phi$ = Cotangente trigonométrica do angulo de fase ϕ

$E_{1/2}^r$ = Potencial de meia onda (V)

D_{Ox} = Coeficiente de difusão da espécie oxidada (cm^2/s)

- D_{Red} = Coeficiente de difusão da espécie reduzida (cm/s)
 α = Coeficiente de transferencia de cargas
 ω = Frequencia da corrente (Hz)
 k_{ob} = Constante observada da transferência de cargas (cm/s)

O presente trabalho é um estudo dos complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$. Para tanto, estes complexos foram submetidos à voltametria cíclica, técnica pela qual se determinou seus potenciais redox e outros parâmetros eletroquímicos que, pelo emprego das equações de Randles e Levich forneceram seus coeficientes de difusão bem como a constante de transferência de cargas, com auxílio da equação de Nicholson, utilizando os dados de voltametria cíclica. Posteriormente, os complexos citados foram submetidos às técnicas de cronoamperometria e cronocoulometria donde se obteve os coeficientes de difusão e os parâmetros da dupla camada para os eletrodos de platina e mercúrio utilizados.

Finalmente, os complexos foram submetidos à técnica de impedância de AC cujos parâmetros daí advindos, serviram para a determinação da taxa de transferência de cargas, além dos parâmetros do circuito eletroquímico equivalente pela determinação da impedância total do circuito com suas componentes reais e imaginárias.

Estes valores obtidos experimentalmente para as constantes de transferência de cargas são comparados com o seu valor teórico calculado pelo modelo de Marcus-Sutin⁽⁰¹⁾ utilizando dados tabelados citados em literatura. As diferenças encontradas são creditadas a ação de fenômenos eletroquímicos como o efeito da dupla camada. Efetua-se então a correção dos valores obtidos pelo emprego de equações específicas para tal constantes na literatura e em trabalhos anteriormente executados com complexos semelhantes.

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPAMENTOS

2.1.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronocoulometria e impedância de AC foram realizados por intermédio de um potenciostato marca PINE INSTRUMENTS COMPANY modelo AFRED 4 acoplado à célula eletroquímica, auxiliado por um programador universal modelo 175 EG&G PRINCETON APLIED RESEARCH. As informações foram obtidas e processadas por intermédio de um microcomputador marca MICRODIGITAL modelo TK EXTENDED, interfaciado ao potenciostato por uma placa MQ 12/BPC MICROQUÍMICA com capacidade de processamento de 500 pontos por segundo. Os resultados assim obtidos foram impressos.

Para os experimentos de impedância de AC, acoplou-se um amplificador Lock-in EG&G modelo 5212 a um potenciostato EG&G modelo 230 interfaciado a um microcomputador através de uma interface tipo IEE - 488 GPIB (General Purpose Interfacing Beard) marca EG&G. Para aquisição e tratamento dos dados de impedância de AC, utilizou-se um programa modelo 378/88 Electrochemical Impedance System EG&G Princeton Applied Research.

2.1.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica com volume de aproximadamente 50 cm³ constituída de vidro Pirex, Boro-silicato, contendo na parte superior, orifícios através dos quais são acoplados os eletrodos e os tubos de plásticos para a degaseficação da solução pelo borbulhamento e gás argônio ultra puro (UP), fornecido por White Martins.

2.1.3. TERMOSTATIZAÇÃO

A fim de manter a célula eletroquímica à temperatura constante ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$) utilizou-se circulação de água por meio de um ULTRACRIOSTATO marca ÊTICA modelo 521 - 2 controlado por microprocessador MICROQUÍMICA.

Os equipamentos e recursos acima descritos foram acoplados a célula eletroquímica segundo o esquema mostrado na figura 28.

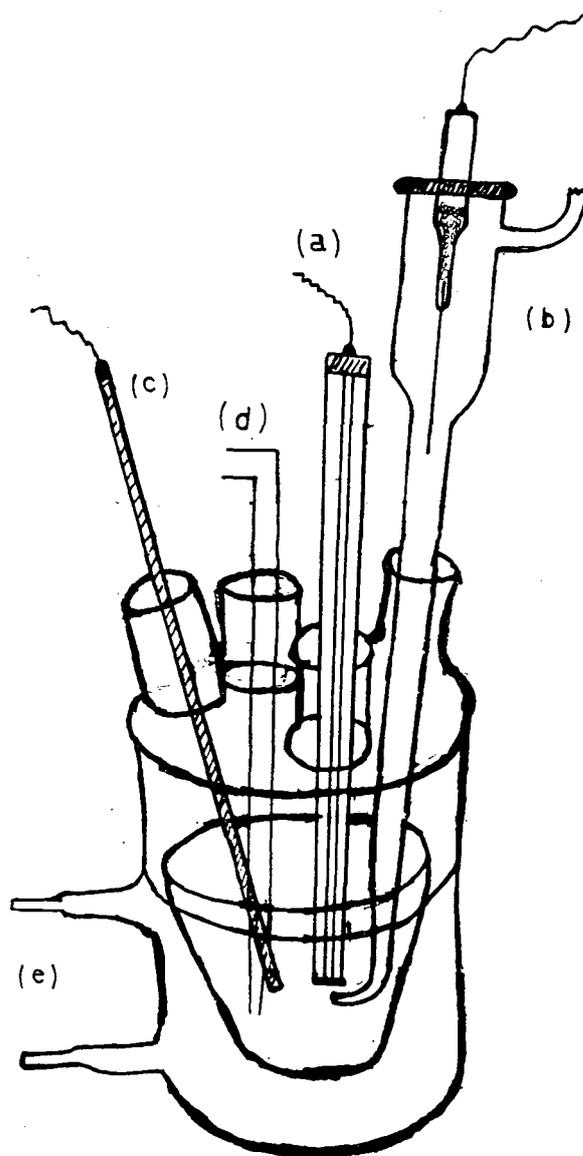


Fig. 27 - Representação da célula eletroquímica usada nos experimentos eletroquímicos. a) eletrodo de trabalho. b) eletrodo de referencia com capilar de Lugin. c) eletrodo auxiliar. d) tubos para degaseificação da solução. e) saída para o banho de termostatização.

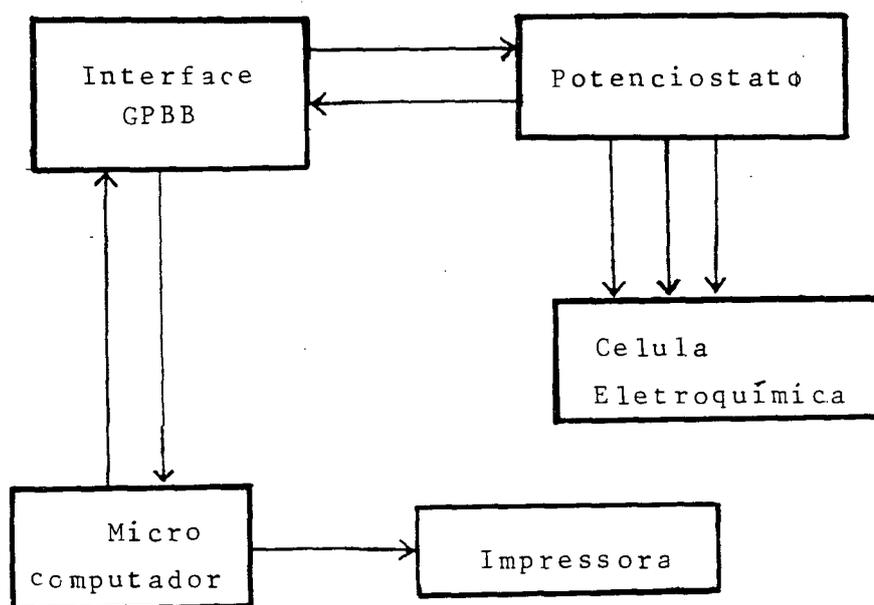


Fig. 28 - Representação do conjunto de equipamentos e interfaces acoplados à célula eletroquímica utilizados nos experimentos eletroquímicos.

2.1. 4 ELETRODOS

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram assim constituídos e acoplados à célula eletroquímica :

- a) Eletrodos de referência : para as medições eletroquímicas no complexo de níquel, utilizou-se eletrodo de calomelano saturado (SCE) (Hg/HgCl) com capilar de Luggin confeccionado por alunos do grupo de química inorgânica do Departamento de Química da U.F.S.C. Para as medições eletroquímicas, com o complexo de cobalto, utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (SCE) (Hg/HgCl) marca EG&G Princeton Applied Research.
- b) Eletrodos de trabalho : Para as medições eletroquímicas no complexo de níquel, utilizou-se um eletrodo de platina marca BAS (Bioanalytical System). Este eletrodo após cada leitura era limpo com água destilada e polido com solução de alumina sobre feltro, para remoção de substâncias aderidas à sua superfície, e novamente lavado. Para as medições eletroquímicas no complexo de cobalto utilizou-se um eletrodo de gota suspensa de mercúrio (HDME) marca METROHM modelo 62711000. Fig.29
- c) Eletrodos auxiliares : Como eletrodo auxiliar, utilizou-se nas medidas eletroquímicas em ambos complexos, um fio de platina.
- d) Eletrodo Rotatório : Para as determinações das constantes de difusão utilizou-se eletrodo rotatório (RDE) marca EG&G modelo 616

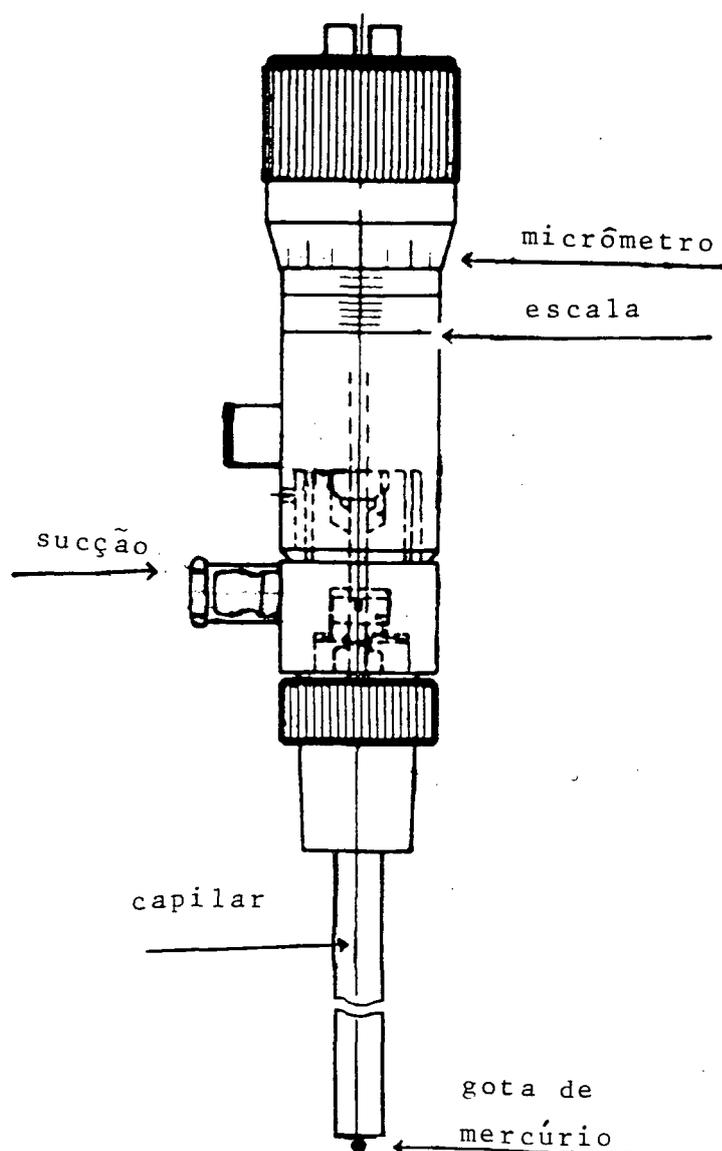


Fig. 29 - Representação de um eletrodo de mercúrio suspenso (HDME) indicando seus principais componentes, utilizado nos experimentos eletroquímicos do complexo de cobalto como eletrodo de trabalho.

2.1.5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A confirmação da concentração exata das soluções utilizadas foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica marca VARIAN modelo 1347 contra padrões analíticos importados marca MERCK no laboratório de análises instrumentais de Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Fundação Universidade Regional de Blumenau (FURB).

A espectrofotometria de absorção atômica fundamenta-se na capacidade dos elementos absorverem energia, pois seus átomos se excitam passando do estado fundamental a um orbital superior. Neste método, a substância em análise deverá ser dissolvida em um solvente adequado e a solução assim obtida é finalmente pulverizada, na qual durante a pulverização, os elementos se liberam ao estado de átomos, encontrando-se estes no estado fundamental. Nestas condições, estes átomos recebem radiações (de certa energia proveniente de uma lâmpada de cátodo ôco) características para cada elemento, passando então ao estado primário de excitação. O feixe de raios camalizado opticamente, atravessa a chama e ilumina os átomos do elemento em processo analítico, os quais se tornam excitados.

A energia absorvida pelos átomos do elemento excitado conduz a uma diminuição na luz irradiada e a relação desta com a concentração dos átomos excitados na chama é diretamente proporcional, permitindo assim, a determinação quantitativa de um grande número de elementos da Tabela Periódica. Um esquema da técnica de espectrofotometria de absorção atômica é mostrado na Figura 30. Na execução de uma análise, constroi-se uma curva de calibração determinando a absorbância de padrões de concentração rigorosamente conhecidos aos quais se interpola as absorbâncias das amostras de concentração desconhecida.

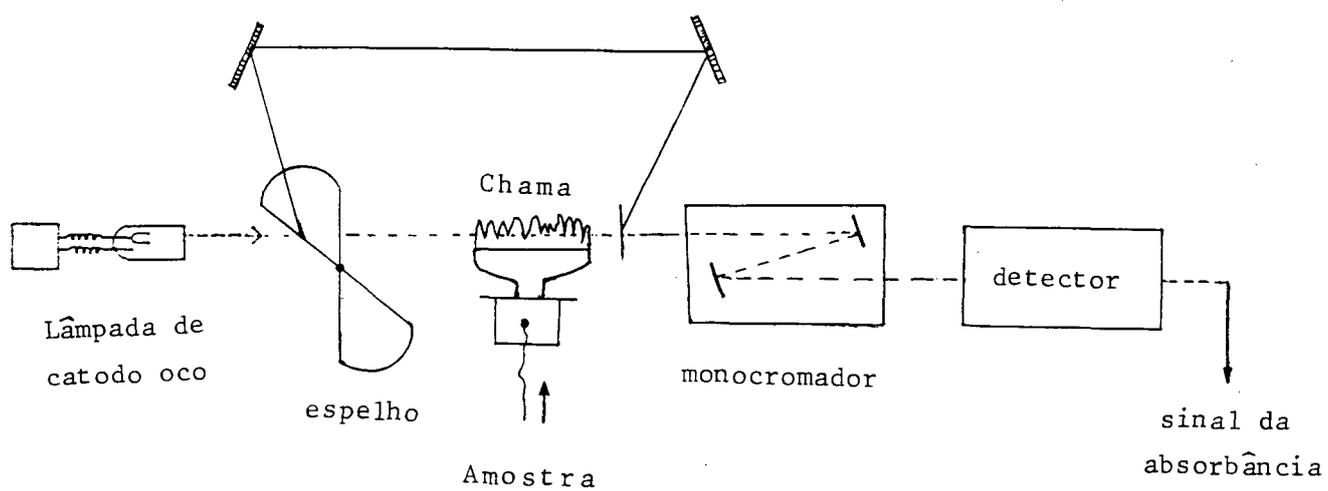


Fig. 30 - Representação esquemática de um aparelho de espectrofotometria de absorção atômica empregado para a confirmação da concentração das soluções utilizadas nos experimentos eletroquímicos.

2.2. MATERIAIS

2.2.1. REAGENTES

Todas as soluções usadas nos experimentos eletroquímicos foram preparadas a partir de reagentes grau analítico marcas MERCK, VETEC e CARLO ERBA, purificados e recristalizada sempre que o grau de pureza assim o exigisse, segundo métodos de purificação específicas constantes na literatura para tal consultada⁽⁸⁵⁾.

Os complexos de níquel e cobalto na forma de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram cedidos pelo Prof. Dr. Karl Wieghardt do Institut Für Anorganische Chemie da RUHR Universität Bochum - West Germany.

2.2.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Os reagentes foram pesados em balança analítica eletrônica digital marca ACATEC modelo BCM com precisão de 4 casa decimais e dissolvidos e diluídos, com água bidestilada em aparelhos volumétricos de borosilicato secos e calibrados por métodos apropriados.

O eletrólito utilizado nos experimentos eletroquímicos, sulfato de sódio Na_2SO_4 , foi recristalizado de sua solução saturada a baixa temperatura sendo os cristais filtrados, lavados com água destilada e secos com álcool e éter com grau analítico de pureza. Preparou-se assim uma solução 0,05 Mol/l de Na_2SO_4 recristalizado cujo pH foi ajustado a 2,0 com ácido sulfúrico concentrado. Esta solução foi utilizada como eletrólito em todos os experimentos eletroquímicos.

2.3. MÉTODOS

2.3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA COM COMPLEXOS DE NÍQUEL E COBALTO

Pesou-se inicialmente uma quantidade de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$ que quando diluída com a solução do eletrólito apresentou uma concentração que foi verificada por técnica de absorção atômica. A solução assim preparada foi introduzida na célula eletroquímica. A esta acoplado o banho termostático com circulação de água que manteve a temperatura do sistema constante a $25^\circ\text{C} \pm 0,1$. Nesta célula borbulhou-se argônio por 5 minutos para degaseificação da solução. Realizou-se então o experimento de voltametria cíclica com o complexo de níquel. Os dados foram adquiridos pelo microcomputador.

Deste modo obteve-se os valores de: potencial Redox E° , pico de corrente anódico i_{p_a} , pico de corrente catódico i_{p_c} , potencial de pico anódico E_{p_a} e potencial de pico catódico e_{p_c} , o valor de E_p o número de elétrons transferidos n e a relação i_{p_c}/i_{p_a} . Os valores destes parâmetros eletroquímicos citados acima foram armazenados em disco magnético e impressos. Além disso, o procedimento foi repetido para outras velocidades de varredura.

A exemplo do complexo de Níquel, outra solução de
 $\text{Co}(\text{TACN})_2\text{Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ foi preparada. Esta foi igualmente introduzida na célula eletroquímica em condições idênticas às anteriores. Os dados obtidos para estes parâmetros eletroquímicos são encontrados na Tabela II.

Para o complexo de cobalto, repetiu-se ainda todos os procedimentos descritos acima com os mesmos parâmetros de ajuste, substituindo o eletrodo de trabalho de platina pelo eletrodo de mercúrio suspenso (HDME) por se este eletrodo mais recomendado que o de platina para a faixa de potenciais utilizados. Obteve-se assim novo conjunto de valores dos parâmetros eletroquímicos citados que igualmente foram impressos.

2.3.2. IMPEDÂNCIA DE AC COM OS COMPLEXOS DE Ni E Co

Na execução desta técnica, acopla-se a célula eletroquímica termostatizada, potenciostato e, a este, um gerador da frequência mais um amplificador lock-in como mostrado na figura 31. Deste modo a solução $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l de $\text{Ni}(\text{TACN})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_3$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito é introduzida na célula eletroquímica. Acopla-se a esta, um conjunto de três eletrodos: o eletrodo de trabalho de platina; o eletrodo de referência de calomelano e o eletrodo auxiliar de platina. Aplicou-se sobre o eletrodo de trabalho um potencial de 620 mV SCE (Potencial com relação ao eletrodo de calomelano saturado) ou 950 mV Vs NHE (Potencial em relação ao eletrodo normal de hidrogênio). Estes valores numéricos correspondem ao potencial redox do complexo de níquel verificado anteriormente por voltametria cíclica. Para cada frequência aplicada obteve-se como resposta o ângulo de fase \emptyset correspondente.

Estes valores sob forma de tabela foram impressos após a conclusão do experimento. O mesmo procedimento descrito acima foi executado a vários potenciais. Para observar a variação destes parâmetros em relação aos diversos potenciais aplicados durante o experimento.

Para o experimento de impedância de AV com o complexo de cobalto preparou-se uma solução de $\text{Co}(\text{TACN})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizando como diluente a solução de Na_2SO_4 0,05 M pH 2,0 usada como eletrólito. Esta solução foi introduzida na célula eletroquímica utilizando-se igualmente um conjunto de três eletrodos. O de referência de calomelano, o de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) e o eletrodo auxiliar de platina. Aplicou-se por meio do potenciostato sobre o eletrodo de trabalho um potencial de -635 mV Vs SCE ou -410 mV Vs NHE correspondentes ao potencial redox do complexo de cobalto, valor verificado anteriormente por voltametria cíclica como descrito.

Para cada frequência aplicada, obteve-se como resposta o valor do ângulo de fase ϕ correspondente. O mesmo experimento foi executado a outros potenciais. Igualmente para verificar a dependência destes parâmetros em outros potenciais que não o potencial redox.

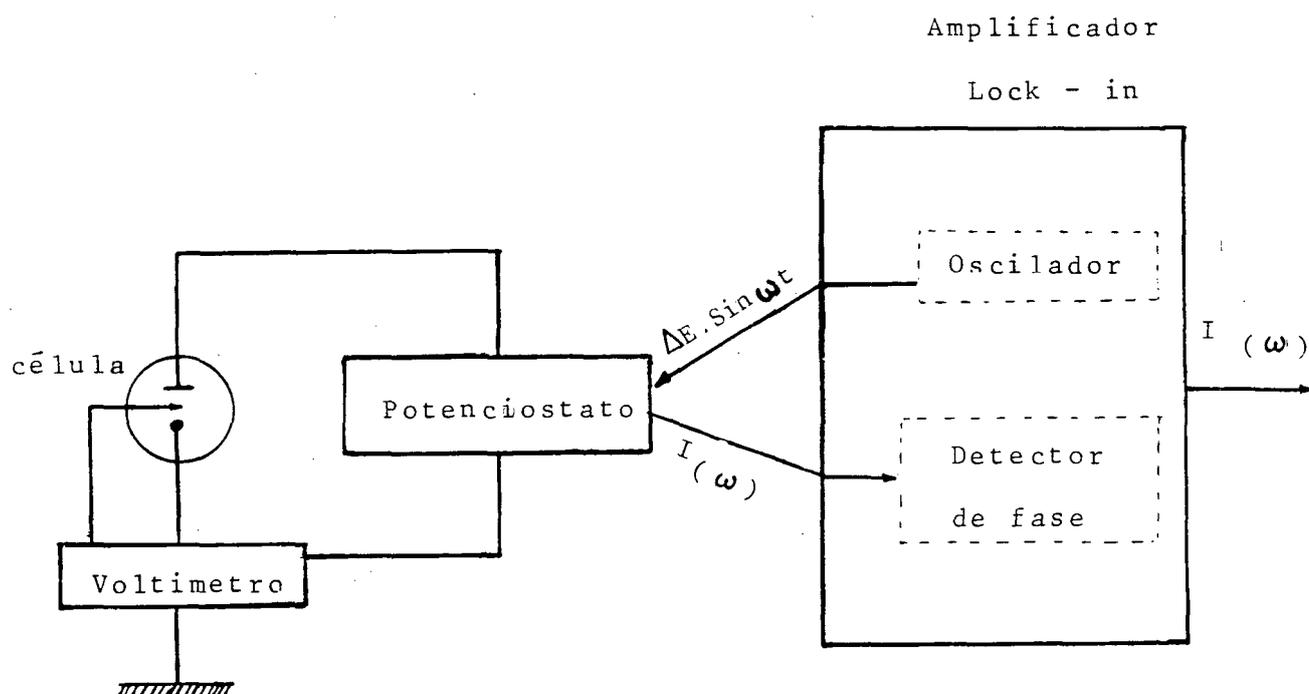


Fig. 31 - Representação esquemática do processo de aplicação da corrente alternada sobre a célula eletroquímica e a interpretação das respostas pelo amplificador Lock-in na realização do experimento de impedância de AC.

2.3.3. CRONOAMPEROMETRIA

Para a execução desta técnica eletroquímica, utilizou-se a mesma solução preparada para a voltametria cíclica. O potenciostato foi ajustado para, numa faixa de potencial de 0,00 a 1,00 V produzir um "salto" de potencial de 1000 mV num intervalo de tempo correspondente a 1 ms medindo-se a seguir o decaimento da corrente ao longo do tempo. O par ordenado (i,t) para cada ponto obtido é armazenado sob forma de gráfico de i Vs t representando o decaimento da corrente em relação ao tempo, pelo emprego da equação de Cottrell (Eq 21), determina-se o valor de parâmetros de importância fundamental na condução de experimentos eletroquímicos tais como o coeficiente de difusão das espécies eletroativas em solução ou a área eletroquímica do eletrodo de trabalho utilizado.

Realizou-se posteriormente o mesmo experimento invertendo a ordem de aplicação dos potenciais, ou seja efetuou-se o salto de 1,00 a 0,00 V o que inverterá o sentido da corrente obtendo-se assim os picos de redução. Os procedimentos descritos acima foram executados tanto no eletrólito, quanto na solução dos complexos de níquel e cobalto.

2.3.3.1 CRONOAMPEROMETRIA DO COMPLEXOS DE Ni E Co

Para a execução desta técnica, inicialmente realiza-se a cronoamperometria do eletrólito após o que, a célula eletroquímica, termostaticada e contendo uma solução previamente preparada de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,5 M como eletrólito. Os dados adquiridos de corrente (i) e tempo (t) em cada ponto, foram processados, gra-

vados em disco magnético e impressos. O mesmo procedimento foi executado com a inversão dos potenciais aplicados os seja de -1,00 a 0,00 V representando a redução do complexo de Níquel.

Para a cronoamperometria na solução de complexo de cobalto, utilizou-se a mesma solução empregada para voltametria cíclica mantendo-se o mesmo conjunto de eletrodos e a termostatização da célula. Neste caso, o potenciostato foi ajustado para, numa faixa de potencial de 0,00 a -1,00 V, que corresponde a oxidação do complexo de cobalto, gerar um salto de potencial de 1000 mV monitorando-se o decaimento da corrente em relação ao tempo num gráfico de i Vs t . O mesmo experimento foi efetuado invertendo-se os limites dos potenciais o que caracteriza um processos de redução obtendo-se com isto todos os parametros eletroquímicos referentes ao processo estudado pois, um salto de potencial de 0,00 a -1,00 caracteriza a oxidação representando o processo $\text{Ni}^{\text{II}} \longrightarrow \text{Ni}^{\text{III}}$ e, com a inversão dos limites, ou seja, um salto de -1 a 0 V caracteriza uma redução representando o processo $\text{Ni}^{\text{III}} \longrightarrow \text{Ni}^{\text{II}}$

2.3.4 CRONOCOULOMETRIA

A cronocoulometria é uma técnica eletroquímica baseada no conhecimento da carga (Q) em função do tempo (t) e sendo a carga a integração da corrente em relação ao tempo. Esta técnica foi executada com auxílio de um programa de computador desenvolvido pelo grupo de Química Inorgânica do Departamento de Química da UFSC. Este programa integra os valores da corrente obtidos da cronoamperometria ao longo do tempo obtendo-se assim o valor da carga (Q). Este procedimento foi executado para os complexos de Níquel e Cobalto.

2.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

Outro parâmetro eletroquímico de impedância é a área eletro química do eletrodo, pois este aparece como variável em várias equações sendo indispensável o seu conhecimento para a devida aplicação das equações matemáticas que traduzem os processos de eletrodo.

2.4.1. ELETRODO DE PLATINA

Para a determinação da área eletroquímica deste eletrodo, utilizou-se duas técnicas, voltameria cíclica e cronoamperometria. Inicialmente procedeu-se a uma série de voltamogramas cíclicos em uma solução $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l de ferrocianeto de potássio $K_3 [Fe(CN)_6]$ cujo coeficiente de difusão é conhecido da literatura ⁽⁴⁴⁾ como sendo $6,3 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. De posse dos parâmetros eletroquímicos dos voltamogramas cíclicos efetuados, construiu-se um gráfico com os valores dos picos de correntes anódicos i_{pa} Versus Raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ obtendo-se assim uma reta cujo coeficiente angular quando substituído na equação de Randles - Sevcic (eq. 18) fornece a área eletroquímica real do eletrodo em questão cujo valor encontrado foi de 0,023 cm².

Numa segunda técnica, procedeu-se a uma cronoamperometria de uma solução $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l de Ferricianeto de Potássio $K_3 [Fe(CN)_6]$ obtendo-se os valores das correntes (i) e dos tempos de aplicação (t). Estes valores, quando substituídos na equação de Cottrell (Eq.21) fornecem o valor da área eletroquímica do eletrodo de platina como sendo 0,024 cm².

2.4.2. ELETRODO ROTATÓRIO

Para a determinação da área eletroquímica do eletrodo rotatório, procedeu-se uma determinação eletroquímica em uma solução $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l de Ferrocianeto de potássio $K_3 [Fe(CN)_6]$ obtendo-se para várias velocidades angulares ω , a corrente limite i_L . Estes valores quando substituídos na equação de Levich (Eq.25) fornece a área eletroquímica do eletrodo determinada como sendo de $0,1248 \text{ cm}^2$.

2.4.3 ELETRODO DE MERCÚRIO SUSPENSO (HDME)

O valor da área eletroquímica da gota de mercúrio deste eletrodo é fornecida diretamente pelo manual do fabricante (METROHM) e que é função do número de voltas do giro de ajuste do micrômetro que controla a queda da gota de mercúrio pelo capilar do eletrodo. Assim, pelo ajuste efetuado quando a realização do experimento, o manual fornece uma área de $0,0963 \text{ cm}^2$.

2.5. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Conhecidas as áreas eletroquímicas dos eletrodos utilizados, outro parametro importante no tratamento matemático dos dados eletroquímicos é o coeficiente de difusão das espécies eletroativas envolvidas. A determinação destes coeficientes para os complexos de Níquel e Cobalto foi obtida pelo emprego de três técnicas distintas :

- a) Por voltametria cíclica: com os dados de pico de corrente anódico i_{pa} e pico de corrente catódico i_{pc} , e das velocidades de varredura v , obtidos quando da realização dos voltamogramas cíclicos (secção 1.4.) para o complexo de níquel, construiu-se um gráfico de i_{pa} Versus $v^{1/2}$. Este gráfico mostrou-se linear e seu coeficiente quando substituído na equação de Randles-Sevcik (Eq 18) fornece o valor do coeficiente de difusão da espécie oxidada D_{ox} para o complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$, sendo este igual a D_{red} . De modo análogo, elaborou-se um gráfico representando os valores de i_{pc} versus $v^{1/2}$. O coeficiente angular da reta obtida quando substituído na equação de Randles-Sevcik fornece o valor do coeficiente de difusão da espécie reduzida D_{red} para o complexo de Ni. Para o complexo de cobalto, procedeu-se ao mesmo tratamento descrito acima com os dados obtidos dos voltamogramas cíclicos efetuados como descrito na secção (1.4.) obtendo-se assim os valores de D_{ox} e D_{red} para o complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$.
- b) Por cronoamperometria : Conhecida a área eletroquímica do eletrodo de platina, bem como os demais parâmetros eletroquímicos referentes ao processos de oxidação e redução do complexo de Níquel, pode-se a partir da equação 21, determinar o valor do coeficiente de difusão da espécie oxidada D_{ox} para o complexo.

Com a redução do complexo de níquel, obteve-se o coeficiente de difusão das espécies reduzidas D_{red} para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$. Seguindo a mesma metodologia, determinou-se os coeficientes de difusão D_{ox} e D_{red} para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

- c) Por técnica de eletrodo Rotatório : A partir dos resultados obtidos pelo emprego do eletrodo rotatório e da equação de Levich... (Eq.25) obteve-se o coeficiente de difusão das espécies oxidadas D_{ox} e reduzidas D_{red} para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$. Por procedimento análogo.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1. DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO UTILIZANDO TÉCNICAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA, ELETRODO ROTATÓRIO E CRONOAMPEROMETRIA.

3.1.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

3.1.1.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Seguindo a metodologia para a execução da técnica de voltametria cíclica descrita na seção 2.3.1. executou-se um voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em uma concentração de $3,57 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C como mostrado na figura 32. Para tanto, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e eletrodo de trabalho de platina. O experimento foi realizado em uma velocidade de varredura de 90 mV/s.

Do mesmo modo, procedeu-se a uma série de voltamogramas cíclicos para o mesmo complexo nos mesmos intervalos de potencial obtendo-se para cada velocidade de varredura empregada os parâmetros eletroquímicos mostrados na tabela I.

Os valores da tabela I quando levados a um gráfico de, pico de corrente (i_p) Versus raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ resulta o gráfico mostrado na figura 33

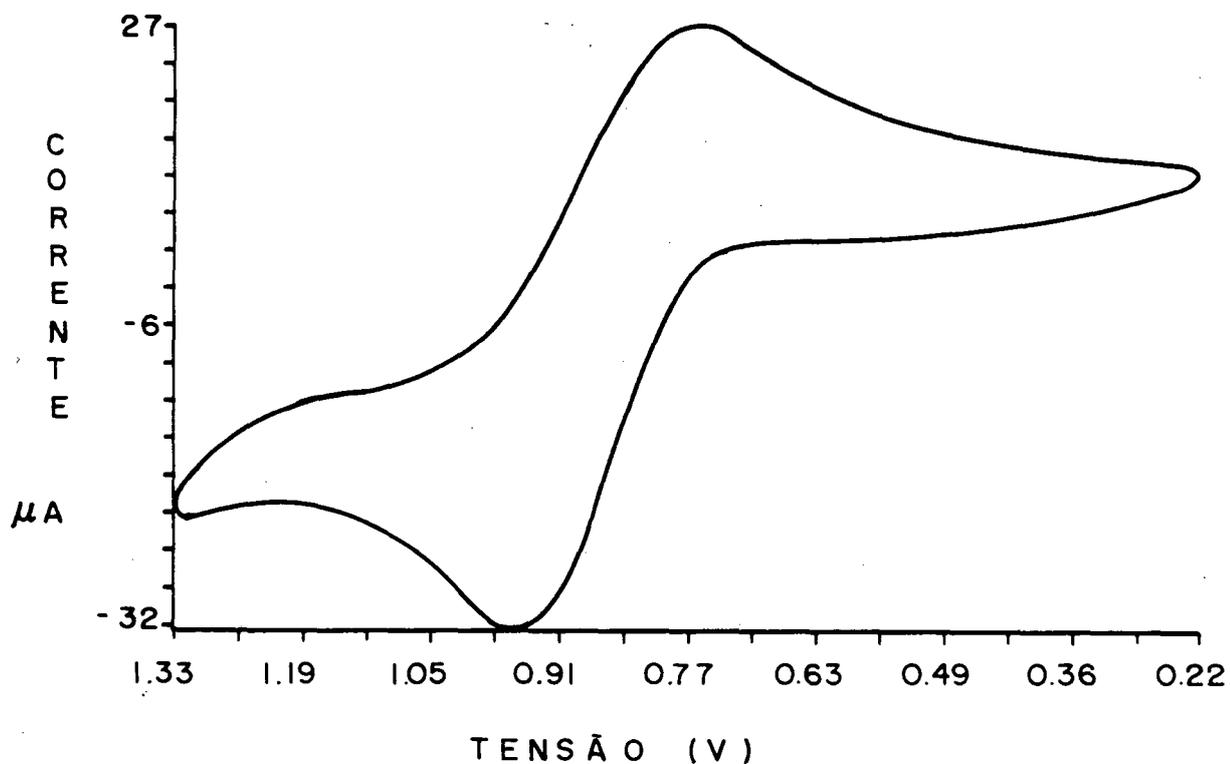


Fig. 32 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ nos intervalos de potencial de 0,00 a 1,50 V. Em eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C.

TABELA I - Valores de: Velocidade de varredura (v), ΔE_p , picos de corrente anódicos (i_{pa}), e catódicos (i_{pc}), picos de potencial anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) e potencial redox (E^o) obtidos da série de voltamogramas cíclicos efetuados com o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $3,72 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em eletrólito de Na_2SO_4 0,05M à 25°C. com eletrodo de trabalho de platina e eletrodo de referência de calomelano.

V (mV/s)	$v^{1/2}$ (v/s) ^{1/2}	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pc}/i_{pa}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E^o Vs SCE
5	0,070	9,50	8,4	0,9031	0,67	0,57	0,62
15	0,122	9,00	12,6	1,401	0,68	0,55	0,62
25	0,163	13,00	16,0	1,148	0,66	0,56	0,61
30	0,171	16,90	15,8	0,934	0,66	0,57	0,61
60	0,244	20,90	24,9	1,191	0,63	0,55	0,59
75	0,273	25,7	24,8	0,966	0,65	0,57	0,61
90	0,300	23,1	23,2	1,006	0,67	0,55	0,61
150	0,387	27,4	25,8	0,939	0,67	0,55	0,61
250	0,500	39,3	38,9	0,989	0,66	0,55	0,61
350	0,591	15,2	13,8	0,909	0,69	0,53	0,61
500	0,707	24,0	25,3	1,052	0,70	0,53	0,61

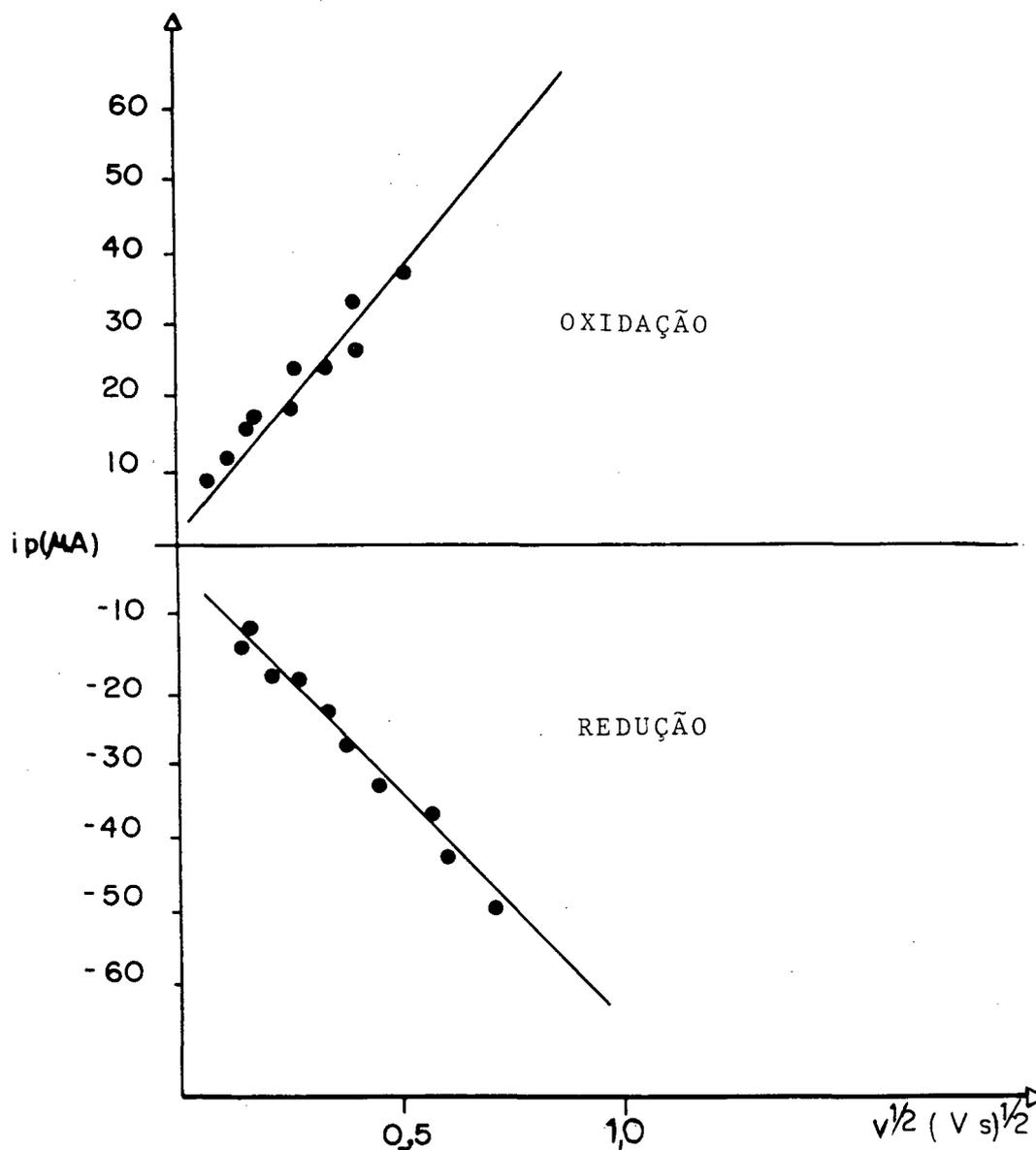


Fig. 33 - Gráficos de $i_p (\mu A)$ Versus $v^{1/2} (V/s)^{1/2}$ para os voltamogramas cíclicos do complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ $3,72 \cdot 10^{-3}$ Mol/l a $25^\circ C$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito representando os procesos de oxidação e redução.

As inclinações das retas obtidas no gráfico da Fig. 33 quando substituídos na equação de Randles - Sevoic (eq. 18) fornecem para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ os seguintes valores para os coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida: $D_{\text{ox}} = 4,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\text{red}} = 6,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

De maneira semelhante, procedeu-se a um voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ numa concentração de $2,59 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e eletrodo de trabalho de platina. O voltamograma foi executado a uma velocidade de varredura de 125 mV/s num intervalo de potencial de 0,00 a -1,00 V e é representado na Tabela II. Na Figura 34, são apresentados os resultados obtidos. Na Fig.35 são apresentados os resultados na forma gráfica.

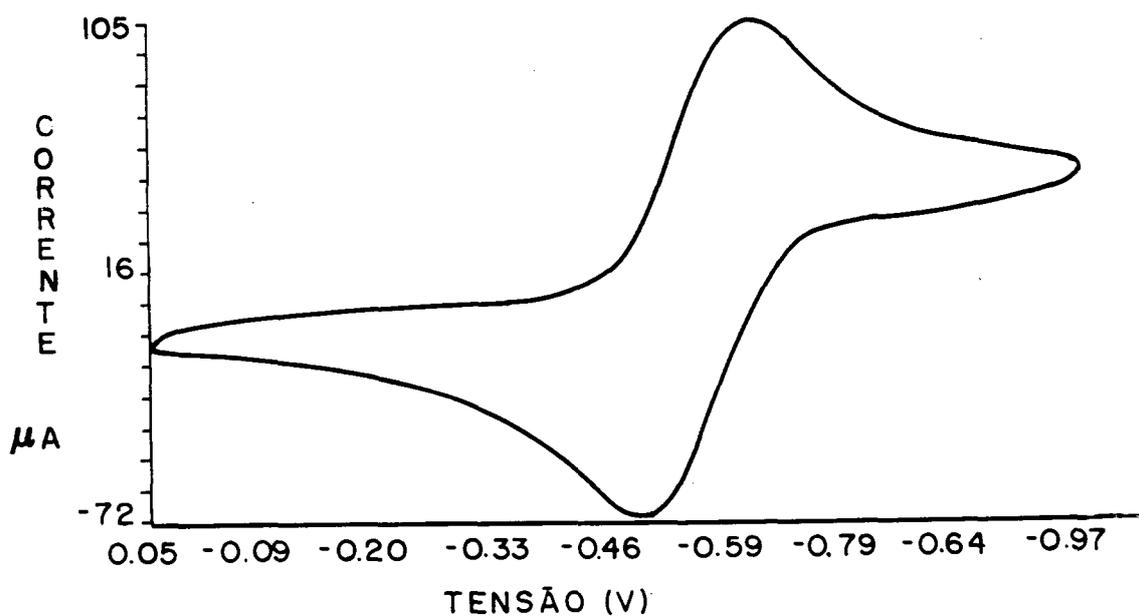


Fig. 34 - Voltamograma cíclico do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito. Velocidade de varredura de 125 mV/s numa faixa de potencial de 0,00 a -1,00 V. a 25°C . Com eletrodo de calomelano e eletrodo de trabalho de platina.

TABELA II - Velocidade de varredura (v), ΔE_p , picos de corrente anódicos (i_{pa}), e catódicos (i_{pc}), picos de potencial anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) e o potencial redox (E^0) obtidos da série de voltamogramas cíclicos efetuados com o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05M como eletrólito. Com eletrodo de trabalho de platina e referência de calomelano.

V (mV/s)	$v^{1/2}$ (v/s) ^{1/2}	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pc}/i_{pa}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E^0 Vs SCE
10	0,100	29,2	36,0	0,8116	- 0,54	- 0,64	- 0,59
20	0,141	51,7	47,1	0,9112	- 0,56	- 0,64	- 0,60
30	0,173	62,8	59,4	0,9437	- 0,56	- 0,63	- 0,60
40	0,200	63,9	61,5	0,9627	- 0,53	- 0,66	- 0,61
50	0,223	74,5	69,7	0,9556	- 0,56	- 0,66	- 0,61
90	0,300	87,7	84,6	0,967	- 0,54	- 0,64	- 0,59
100	0,316	73,2	61,7	1,1134	- 0,57	- 0,71	- 0,64
125	0,353	94,8	94,1	0,993	- 0,54	- 0,63	- 0,59
175	0,416	87,6	93,5	1,064	- 0,51	- 0,66	- 0,58
225	0,474	104,2	91,2	0,873	- 0,49	- 0,67	- 0,58

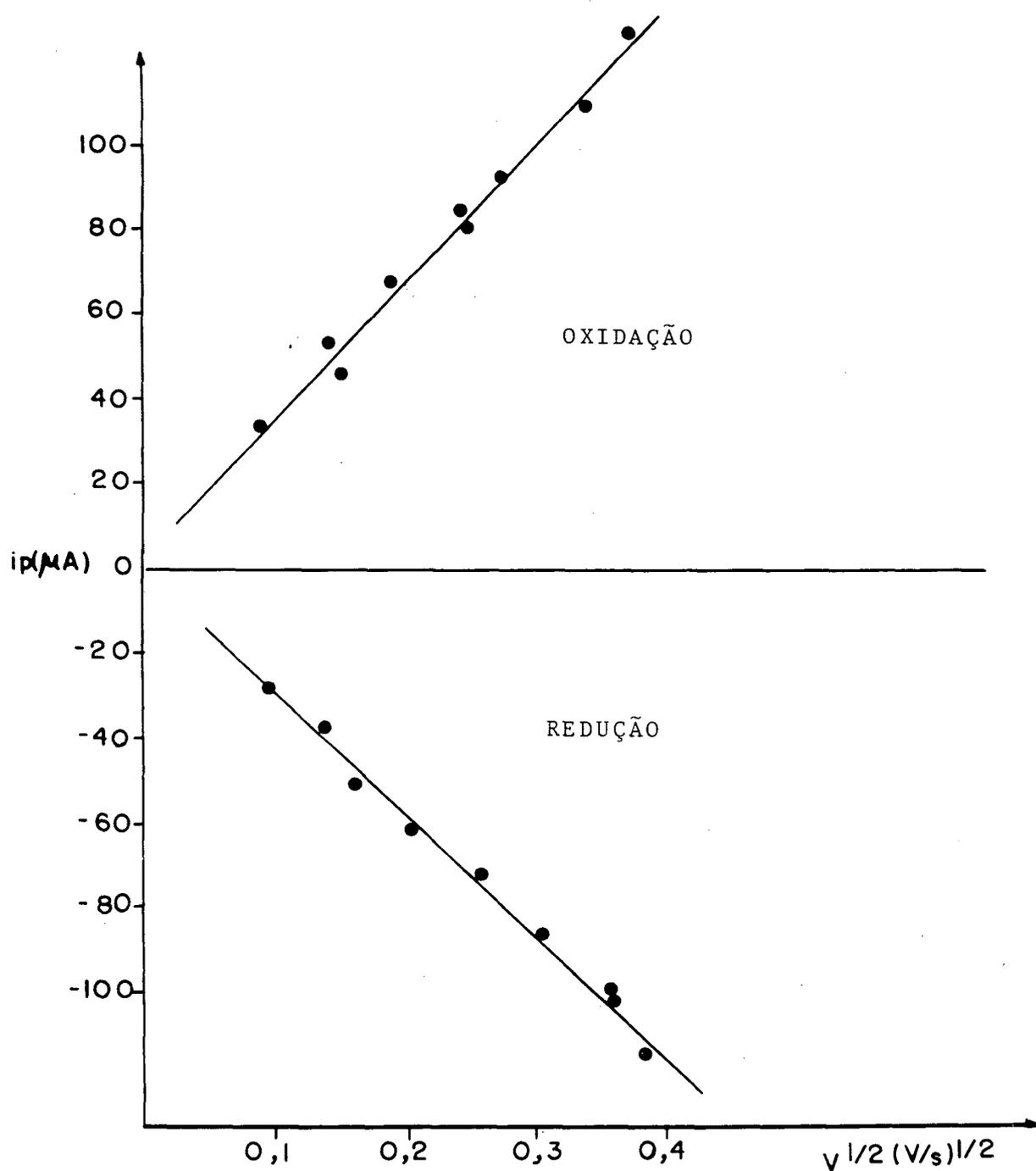


Fig. 35 - Gráficos de i_p (μA) Versus $v^{1/2}$ para os voltamogramas cíclicos efetuados para o complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$ na concentração de $2,59 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito à $25^\circ C$, representando os processos de oxidação e de redução do complexo.

As inclinações das retas obtidas no gráfico (Fig. 35) quando substituídos na equação de Randles-Sevöic (eq. 18) fornece, para o complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ os seguintes valores do coeficiente de difusão das espécies oxidada e reduzida: $D_{\text{ox}} = 5,11 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\text{red}} = 4,09 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.1.2. ELETRODO ROTATÓRIO

3.1.2.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

A técnica de eletrodo rotatório como descrita na secção (2.5) empregada para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ produziu os valores de corrente limite i_1 (μA) e potencial (V) para as diferentes velocidades angulares da Tabela III. Foi utilizada uma concentração de complexo de $2,03 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C , empregando-se uma velocidade de varredura de 40 mV/s e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

Numa representação gráfica de corrente limite i_1 Versus raiz quadrada da velocidade angular aplicada $\omega^{1/2}$, temos o gráfico mostrado na Figura 36.

Tabela III - Valores obtidos de corrente limite (i_L), (μA) obtido para cada valor da velocidade angular utilizada no experimento do eletrodo rotatório (RDE) com o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

i_L (μA)	$\omega^{1/2}$ (Rad/s) ^{1/2}
3,926	6,47
4,769	9,71
6,151	12,94
7,317	16,18
8,494	19,41
9,556	22,65
10,730	25,89

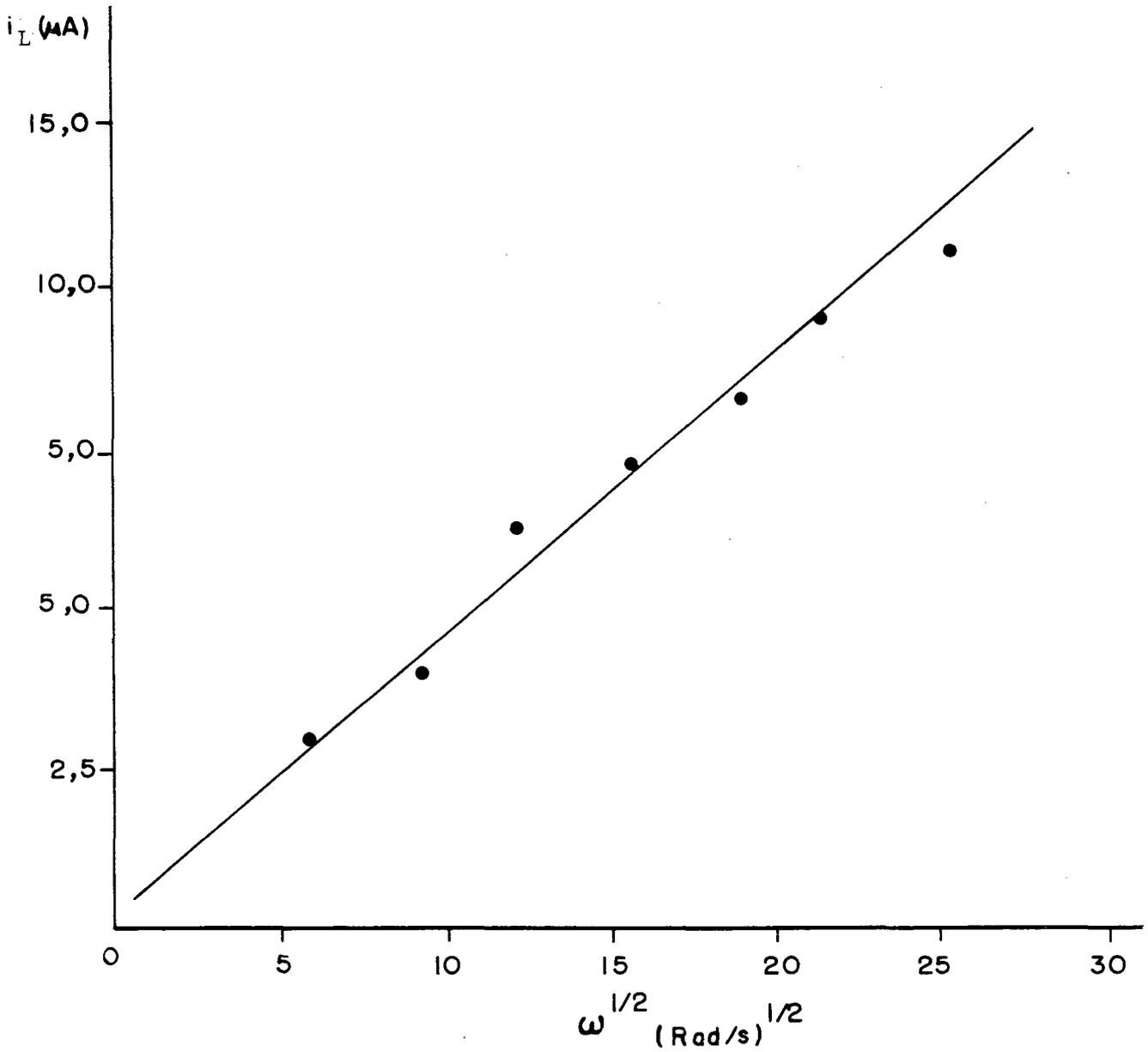


Fig. 36 - Grafico de corrente limite i_L Versus raiz quadrada da velocidade angular $\omega^{1/2}$ obtido para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ obtido com eletrodo de referência de calomelano, eletrodo de trabalho rotat6rio (RDE) a velocidade de varredura de 40 mV/s a 25°C.

O coeficiente angular da reta do gráfico Fig.36, pelo uso da equação de Levich (Eq. 25.) fornece para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ o valor dos coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas como sendo : $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = 4,58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.1.3 CRONOAMPEROMETRIA DE DUPLA ETAPA

3.1.3.1. CRONOAMPEROMETRIA DO ELETRÓLITO

Pelo emprego da técnica de cronoamperometria como descrito na secção 2.3.3 , obtivemos para o eletrólito, Na_2SO_4 0,05 M o gráfico de i (μA) Versus t (s) mostrado na fig 37.

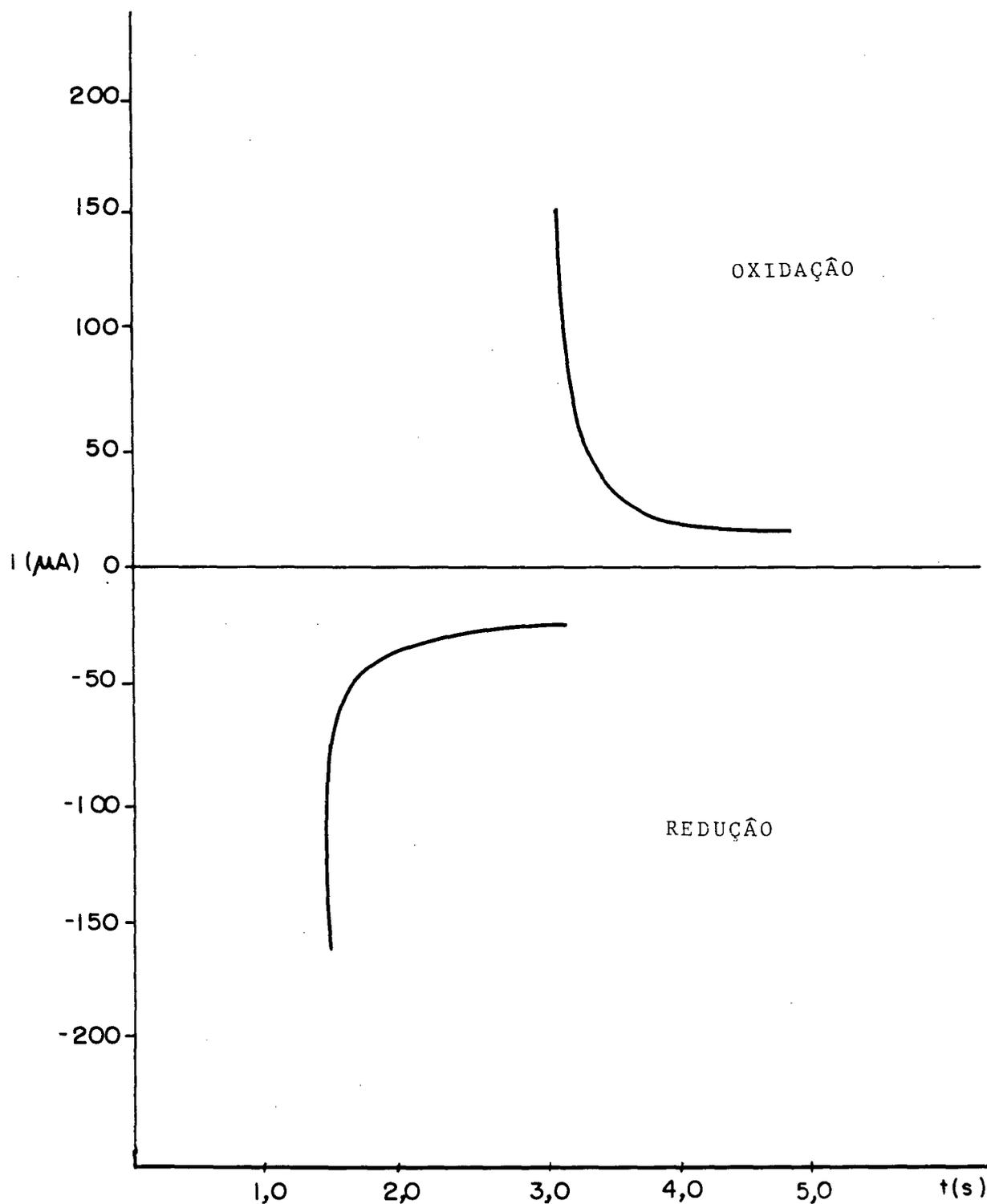


Fig. 37 -Gráfico de um cronoamperograma de dupla etapa representando os picos de oxidação e redução ao longo do tempo para o eletrólito Na_2SO_4 0,05 M obtidos quando da execução da técnica cronoamperométrica. No experimento empregou-se $E_i = 0,00\text{V}$ $E_f = 1,00\text{V}$ com uma largura de pulso de 1 ms.

3.1.3.2. CRONOAMPEROGRAMA DO COMPLEXO DE Ni e Co

3.1.3.3. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Quando da execução da cronoamperometria para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ obteve-se o gráfico da Fig. 38 de i Versus t para os picos de redução e oxidação do complexo em solução do eletrólito Na_2SO_4 0,05 M a 25°C .

Na figura 39 mostra-se um gráfico de $i \cdot t^{1/2}$ Versus t para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ para a oxidação e redução representando a janela de tempo, intervalo na qual serão feitos todos os trabalhos de tratamento matemático dos dados.

Fazendo um gráfico de i (μA) Versus $t^{-1/2}$ (s) $^{-1/2}$ para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ temos, o gráfico mostrado na Fig. 40.

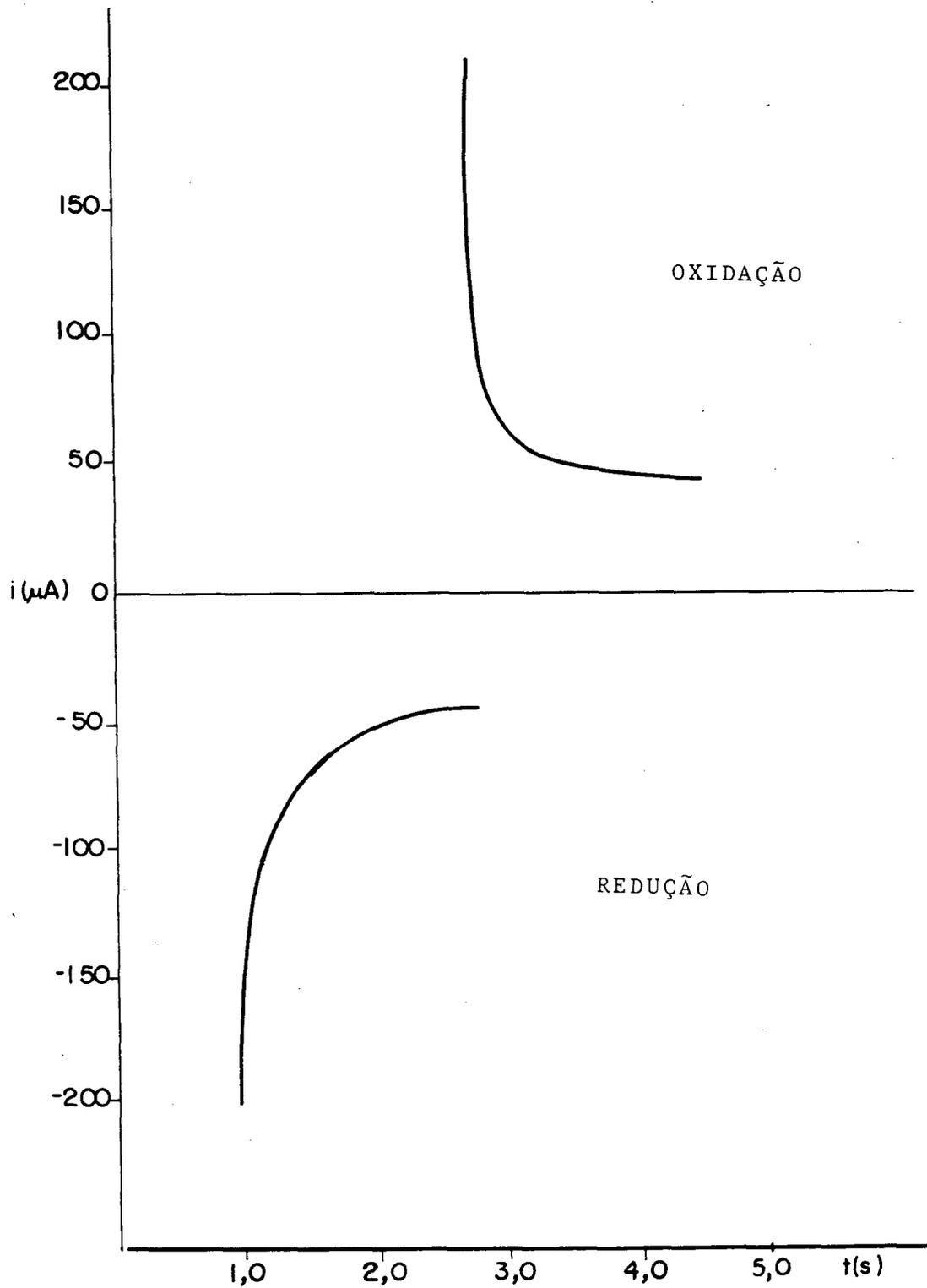


Fig. 38 - Grafico de um cronoamperograma de dupla etapa representando os picos de redução e oxidação ao longo do tempo para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05M como eletrólito. Utilizou-se $E_f = 1,00$ V e $E_i = 0,00$ V com pulso de 1 ms.

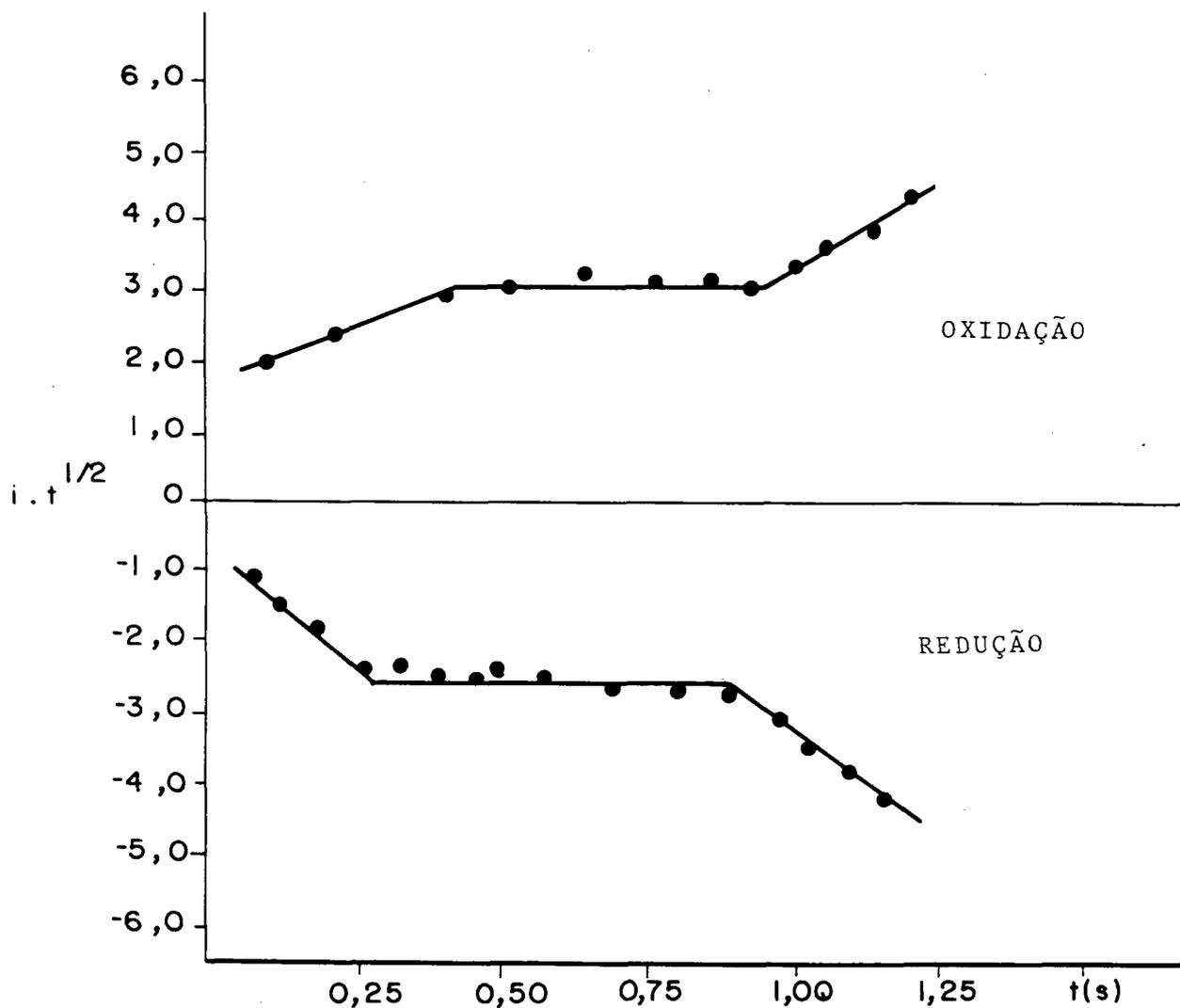


Fig. 39 - Gráfico de $i \cdot t^{1/2}$ Versus t para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ representando a janela de tempo para cada processo.

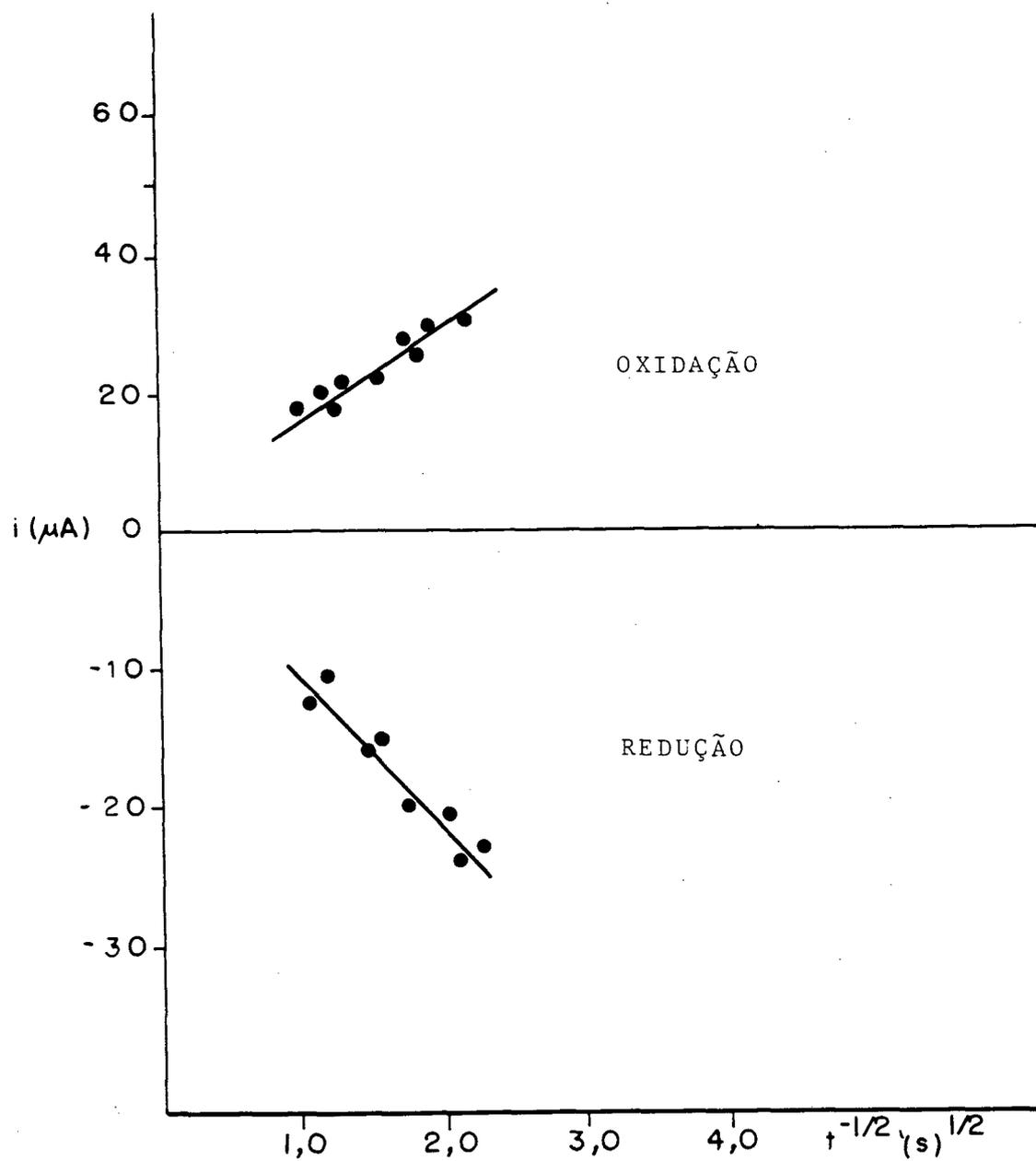


Fig. 40 - Gráfico de i Versus $t^{-1/2}$ representando a oxidação e a redução do complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ com os dados resultantes do experimento de cronoamperometria.

Os valores das inclinações das retas do gráfico da Figura 40, quando substituídos na equação de Cottrell (eq. 21) fornecem os seguintes valores para os coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$: $D_{\text{ox}} = 8,69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{\text{red}} = 9,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.1.3.4. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

De modo semelhante ao efetuado para o complexo de Níquel, procedeu-se a uma cronoamperometria de dupla etapa em uma solução do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$. Obteve-se assim o cronoamperograma com os picos de redução e oxidação deste complexo conforme mostra a figura 41 num gráfico de i (μA) Versus t (s).

Com os dados obtidos de corrente e tempo obtidos no experimento de cronoamperometria de dupla etapa com o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ construiu-se um gráfico de $i \cdot t^{1/2}$ Versus t para a oxidação e redução o qual apresenta a janela de tempo cujo intervalo de linearidade será utilizado em todos os cálculos posteriormente executados.

Um gráfico de i Versus $t^{-1/2}$ para a oxidação e redução para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ é mostrado na Figura 43.

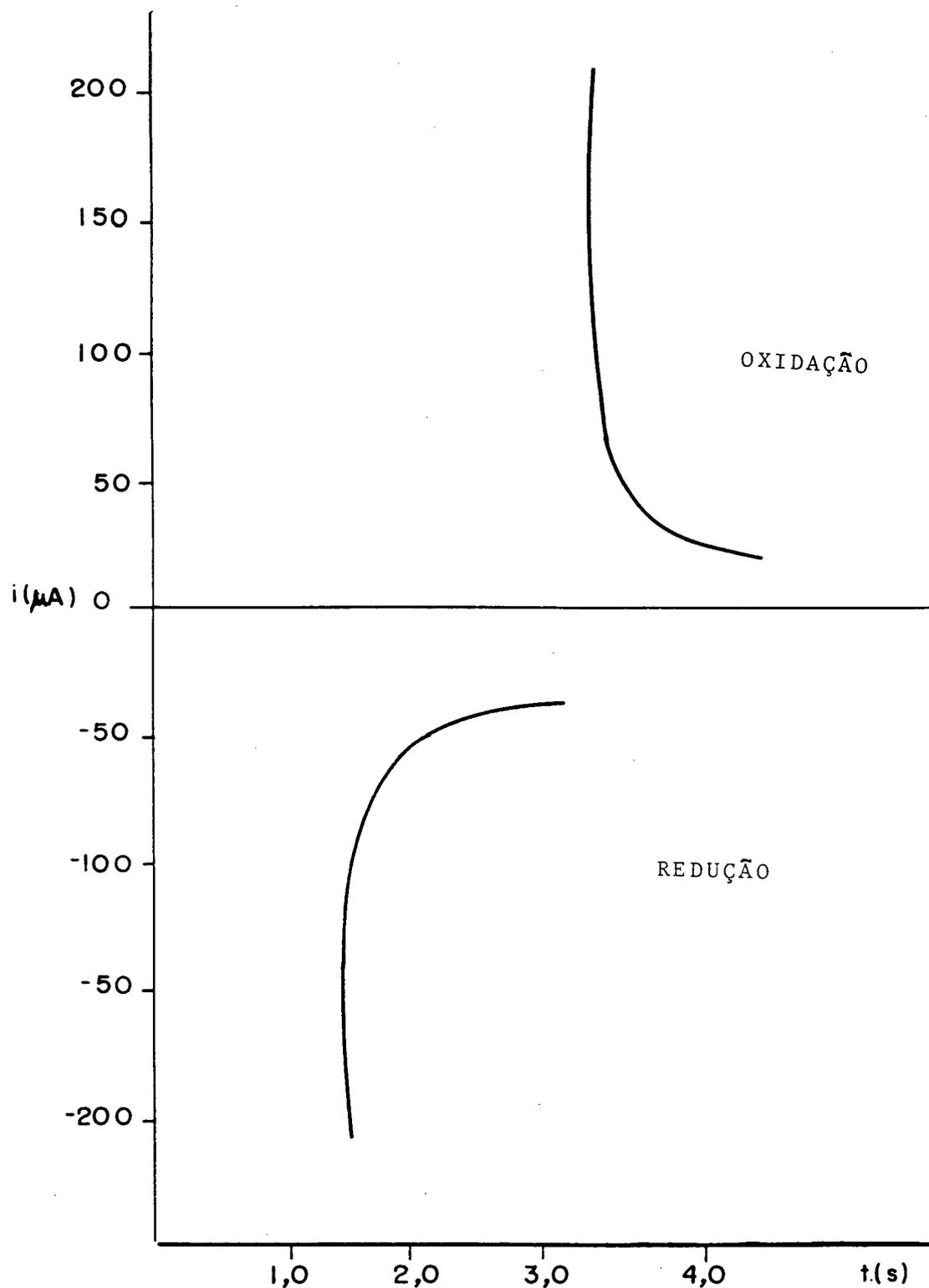


Fig.41 - Picos cronoamperométricos de redução e oxidação do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $2,73 \cdot 10^{-3}$ Mol/l em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina. Com $E_f = -1,00$ v e $E_i = 0,00$ v com um tempo de pulso de 1 ms

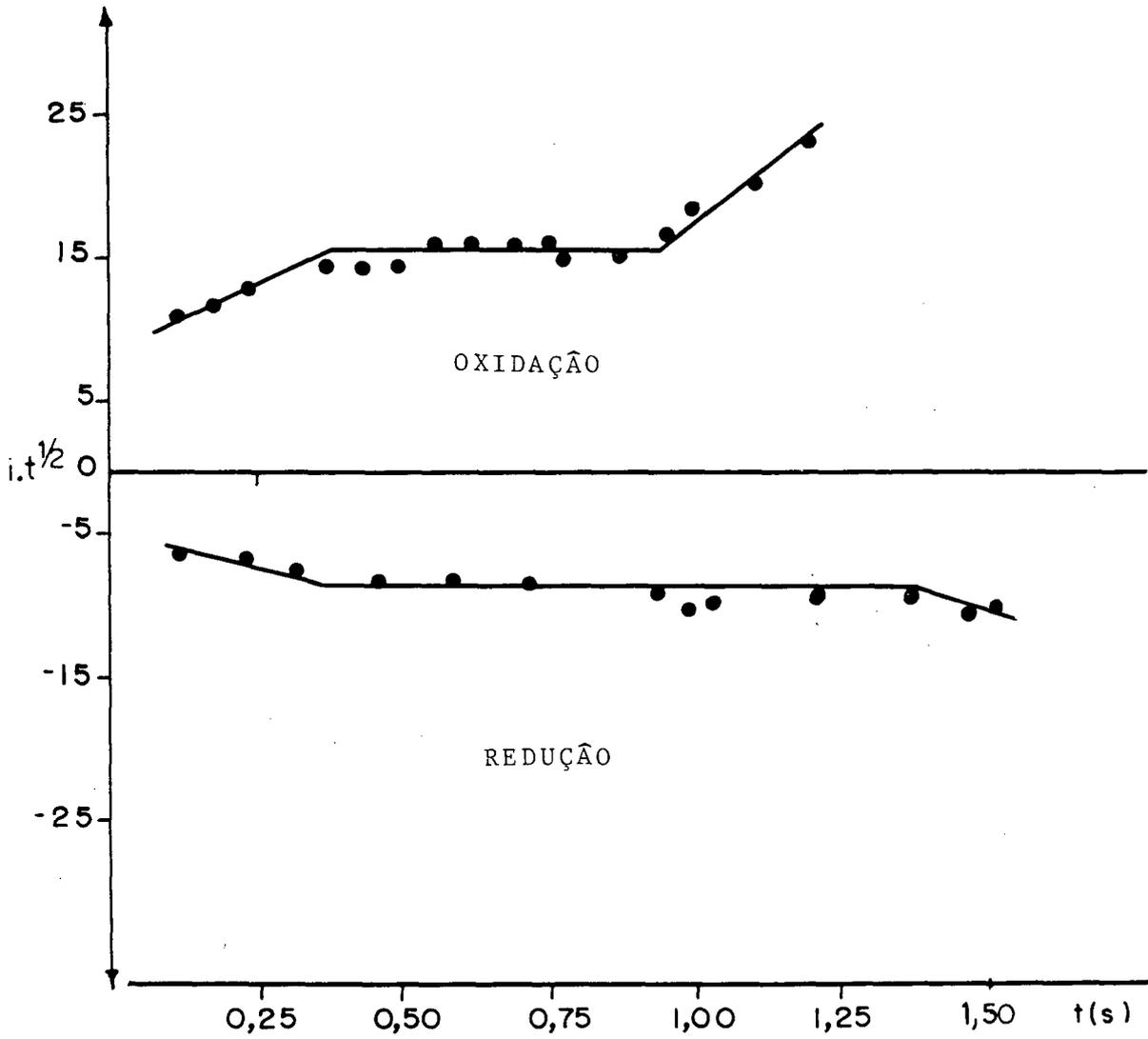


Fig. 42 - Gráficos de $i.t^{1/2}$ Versus t para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ representado a janela de tempo.

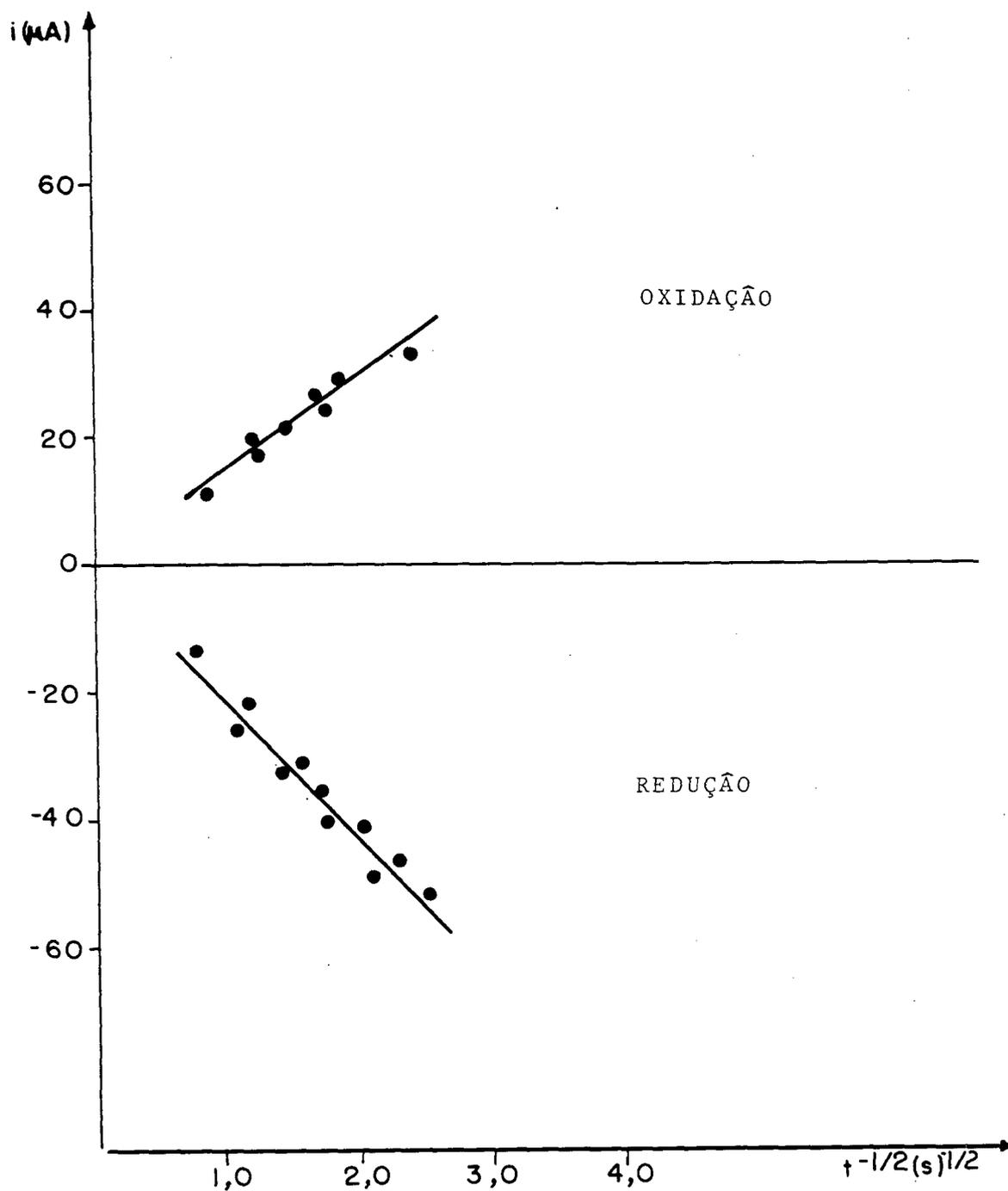


Fig.43 - Gráficos de i Versus $t^{-1/2}$ mostrando a oxidação e redução do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ com os dados oriundos da cronoamperometria de dupla etapa.

Os valores das inclinações das retas do gráfico da Fig. 42 quando substituídos na equação de Cottrell (eq. 21) fornecem os seguintes valores para os coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $D_{\text{ox}} = 9,62 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s do mesmo modo obtivemos $D_{\text{red}} = 9,78 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s .

3.2. DETERMINAÇÃO DA CARGA DE DUPLA CAMADA

3.2.1. CRONOCOULOMETRIA DO $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Os valores das correntes obtidos na técnica de cronopotenciometria foram integrados em relação ao tempo, obtendo-se a carga Q (C) em cada ponto. Estes valores de carga, representados graficamente em função do tempo, para o processo de oxidação e redução acha-se representado na Figura 44.

Com estes mesmos valores de carga, pode-se construir um gráfico de carga (Q) Versus $t^{1/2}$ para a oxidação e redução do complexo de Níquel. Este gráfico acha-se representado na Fig. 45.

O gráfico Fig. 45 mostra uma intersecção no eixo Q correspondente a carga de dupla camada absorvida (Q_{ads}). No mesmo gráfico, traçando-se a linha de carga da dupla camada para o eletrólito, obtem-se a capacitância de dupla camada.

Pela análise dos fatores da equação integrada de Cottrell (eq. 21) e do gráfico da Figura 45 temos para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ os seguintes valores obtidos por técnicas de cronoamperimetria e cronocoulometria.

O valor da carga total como sendo $Q = 18,75 \cdot 10^{-6}$ C que corresponde à carga de dupla camada Q_{dl} haja vista não haver componente de absorção. Deste modo a capacitância de dupla camada obtidos assume o valor de $28,6 \cdot 10^{-6}$ F/cm².

3.2.2. CRONOCOULOMETRIA DO $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3++}$

A exemplo do complexo de Níquel, a integração da corrente em relação ao tempo para o cronoamperograma do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ produz, para os processos de oxidação e redução o gráfico mostrado na Figura 46.

Com os valores de carga e tempo, constroi-se ainda o gráfico de Q (μ C) Versus t (s) como mostrado na Figura 47.

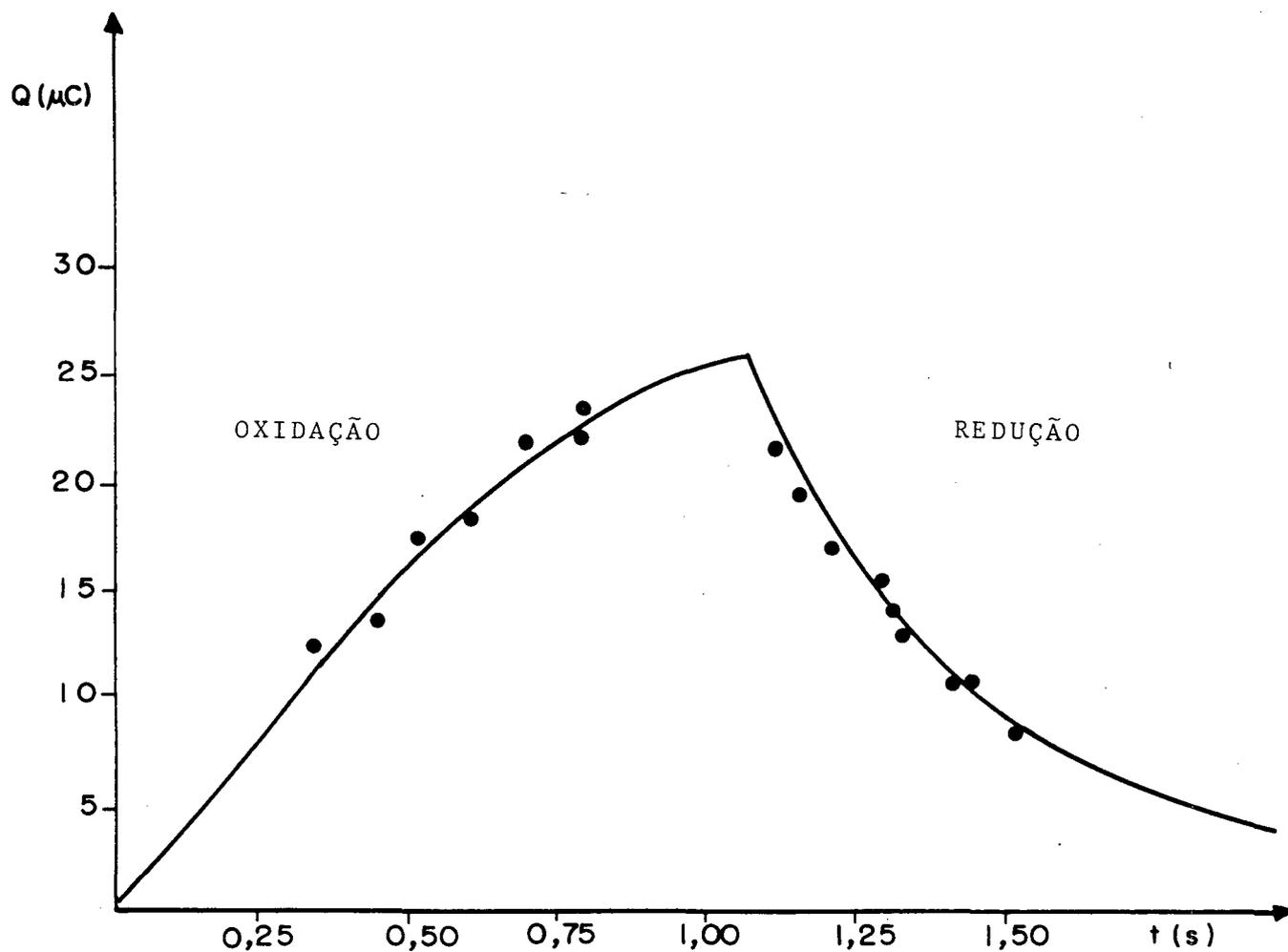


Fig. 44 - Gráfico de Q Versus t para os processos de oxidação e redução do complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de trabalho de platina.

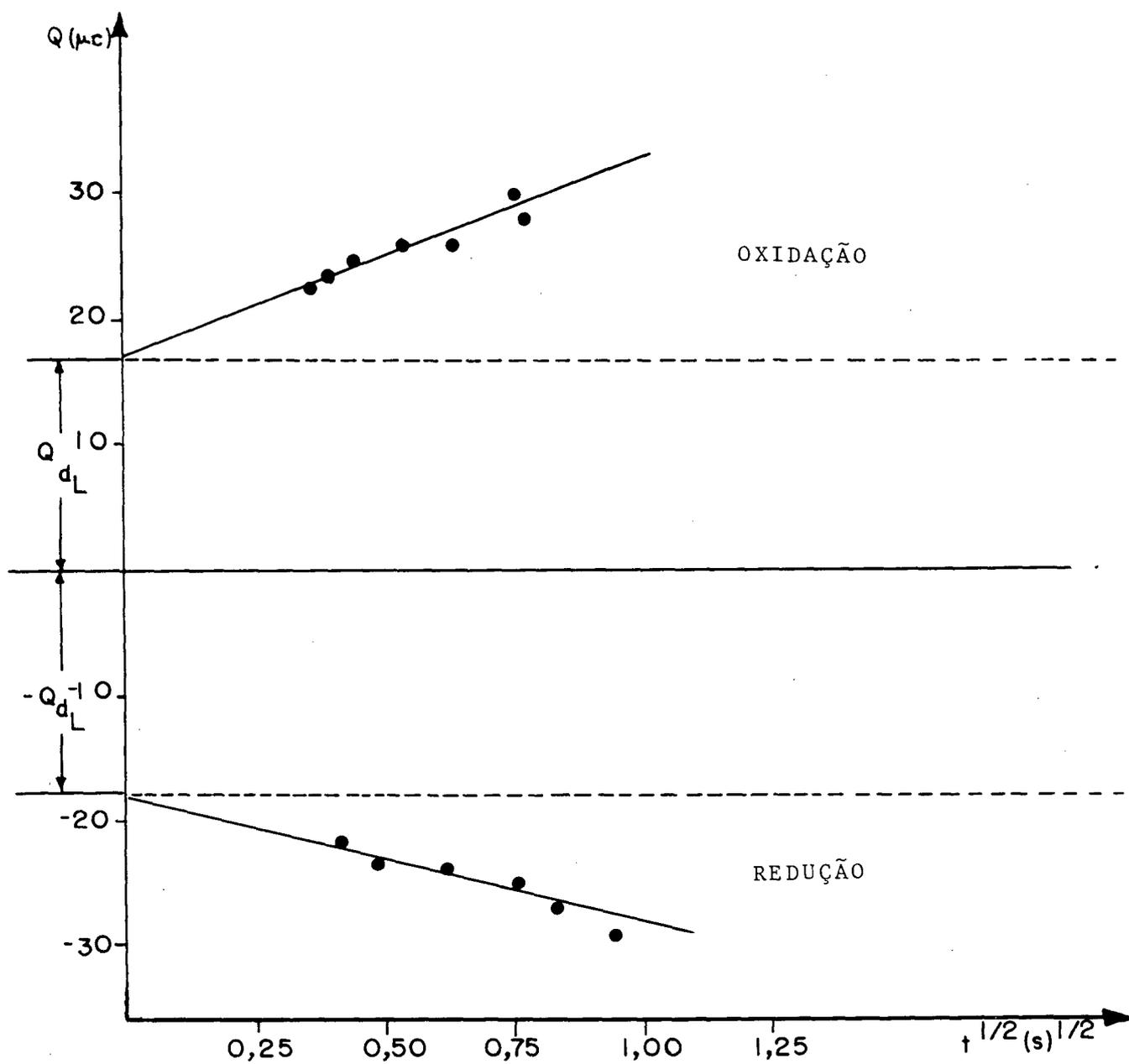


Fig. 45 - Gráfico de Q (μC) Versus $t^{1/2}$ (s) $^{1/2}$ para a oxidação e redução do complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C utilizando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina.

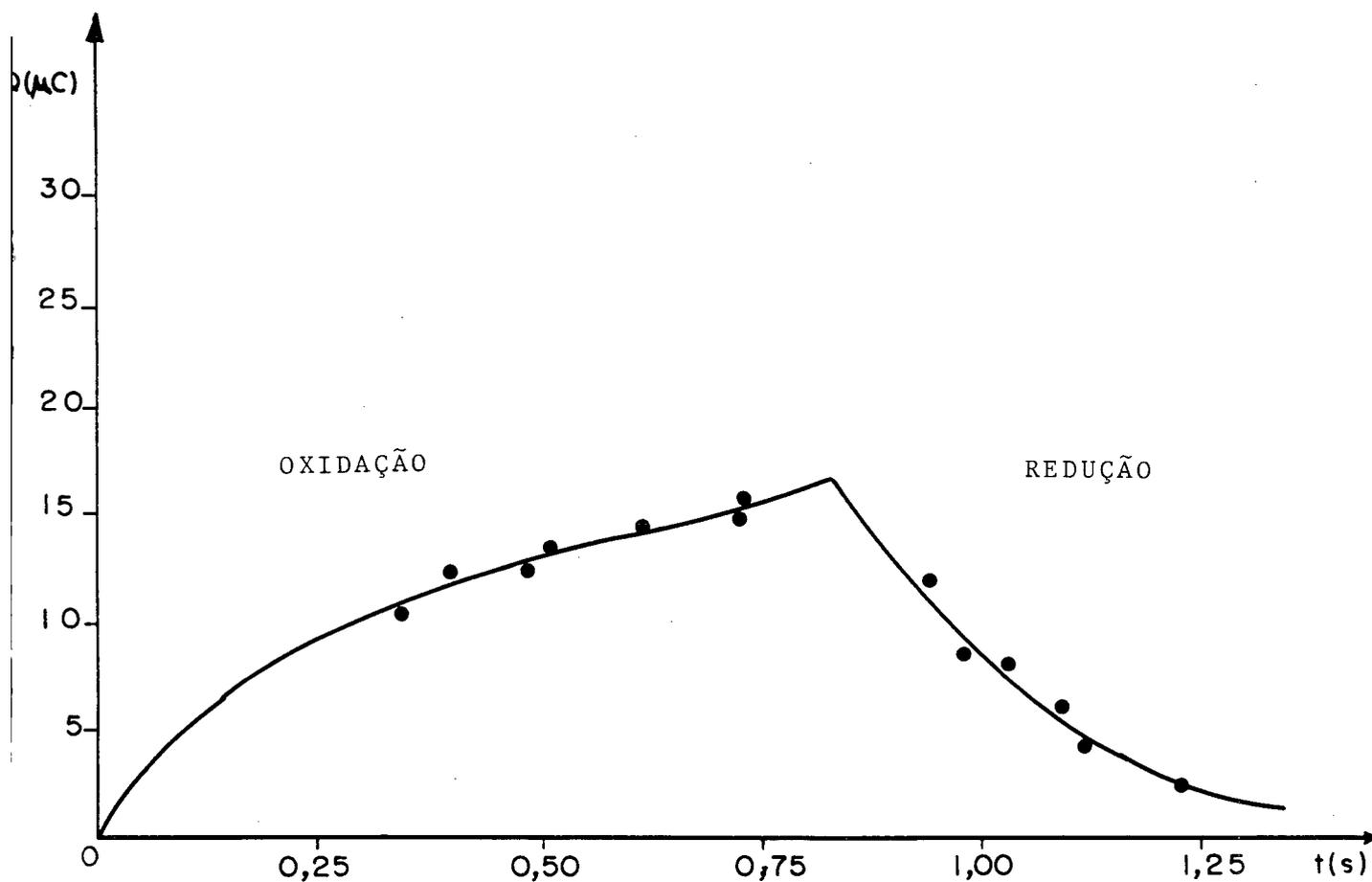


Fig. 46 - Gráfico de Q (μC) Versus t (s) para a oxidação e redução do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina.

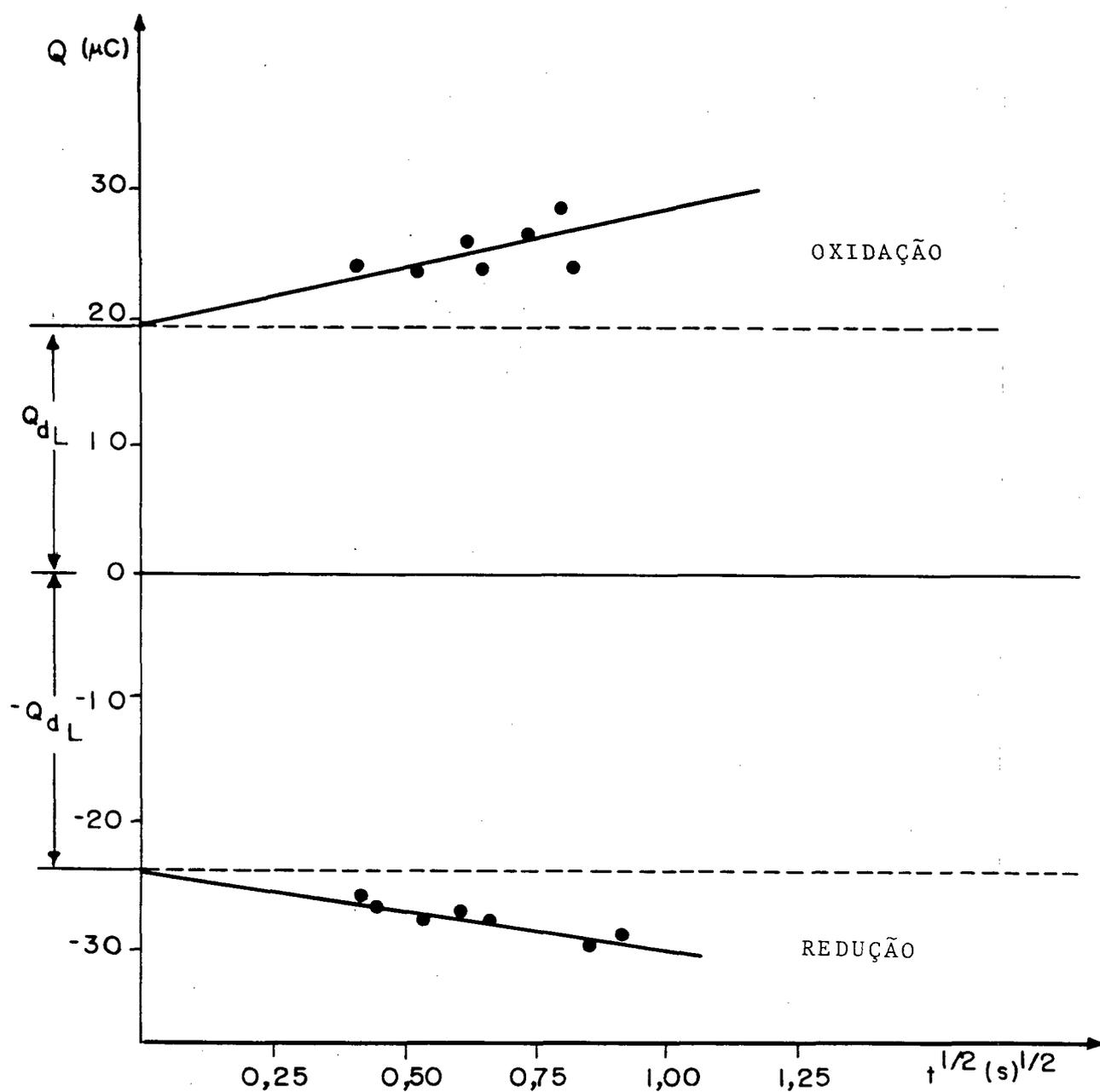


Fig. 47 - Gráfico de Q (μC) Versus $t^{1/2}$ ($\text{s}^{1/2}$) da oxidação e redução do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 $0,05 \text{ M}$ como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina.

Segundo os parâmetros da equação integrada de Cottrell (eq. 23) temos para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito os seguintes parâmetros referentes à dupla camada. Segundo o gráfico da Figura 47, temos a carga total como sendo : $19,20 \cdot 10^{-6}$ C que corresponde a carga de dupla camada (Q_{dl}) uma vez que não há componente de absorção. Assim a capacitância da dupla camada é $29,36 \cdot 10^{-6}$ F/cm².

3.3. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO α (COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA) PARA OS COMPLEXOS DE $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ E $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

3.3.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Com os dados do voltamograma cíclico Fig. 32, que apresentou a melhor relação i_{pc}/i_{pa} o que indica melhor reversibilidade química temos:

$$\left| E_{pc} - E_{p/2} \right| = 0,09 \quad \left| E_{pa} - E_{p/2} \right| = 0,09$$

Substituindo este e os demais parâmetros da equação 20, resulta

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1,8 R.T}{\alpha n.F}$$

onde $R = 8,31$ J/Mol.K; $T = 298,16^\circ\text{K}$; $n = 1$ e $F = 96500$ C

resulta $\alpha = 0,52$

3.3.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Com os dados do voltamograma cíclico do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ da fig. 33. temos :

$$\left| E_{pc} - E_{P/2} \right| = 0,08 \quad \text{e} \quad \left| E_{pa} - E_{P/2} \right| = 0,08$$

substituindo estes e os demais parâmetros na equação 20, resulta

$$\alpha = 0,57$$

3.4 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE TRANSFERENCIA DE CARGAS

3.4.1 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

3.4.1.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Utilizando os dados de ΔE_p dos voltamogramas cíclicos efetuados para o complexo de $\text{Ni}(\text{TACN})_2$ a diferentes velocidades de varredura (Tabela I) e, pesquisando em bibliografia o valor da constante Ψ (70). Para cada valor de ΔE_p determinou-se o valor da constante de transferência de cargas (k_s) para o complexo em estudo. Os valores acima citados quando substituídos na equação de Nicholson (eq. 29) produziu para cada velocidade de varredura a constante de transferência de cargas mostrada na tabela IV

Tabela IV - Valores das constantes de transferencia de cargas (k_s) obtidas pelo emprego da equação de Nicholson com os dados oriundos dos voltamogramas cíclicos efetuados para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

V (mV/s)	ΔE_p	Ψ	K_s (cm/s)
60	110	0,441	$2,47 \cdot 10^{-3}$
90	90	0,770	$5,23 \cdot 10^{-3}$
150	120	0,356	$3,12 \cdot 10^{-3}$
350	160	0,155	$2,48 \cdot 10^{-3}$
600	183	0,140	$2,41 \cdot 10^{-3}$

3.4.1.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

De modo análogo ao precedido para o complexo de Níquel, determinou-se a constante de transferência de cargas (k_s) para o complexo de cobalto pela equação de Nicholson (eq. 19). Com os voltamogramas cíclicos obtidos para cada velocidade de varredura (tabela II) e, utilizando os valores de Ψ de literatura⁽⁷⁰⁾ obteve-se os valores de k_s segundo a Tabela V.

3.4.2. IMPEDÂNCIA DE AC

3.4.2.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Os valores de $\text{Cotg } \emptyset$ e frequência f (Hz) obtidos quando da realização do experimento de impedância de AC como descrito na seção (2.3.2) originaram o gráfico da Fig. 48 para os potenciais aplicados.

No potencial aplicado correspondente ao potencial Redox do complexo de Níquel (950 mV Vs NH⁺) a reta obtida tem uma inclinação de $a = 1,95 \cdot 10^{-2}$. Este valor, juntamente com outros parâmetros como D_{ox} , D_{red} e α , anteriormente calculados, quando substituídos na equação (36) fornecem o seguinte valor para a constante de transferência de cargas observada $k_{\text{obs}} = 6,52 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

3.4.2.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Da mesma maneira que para o complexo de Níquel, os valores de $\text{Cotg } \emptyset$ e frequência (Hz) obtidos para cada potencial aplicado no experimento de impedância de AC para o complexo de cobalto, produziu o gráfico da Fig. 49. No potencial aplicado correspondente ao potencial redox do complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ (-410 mV Vs NHE) inclinação da reta obtida no gráfico da Fig. 49 tem um valor de $a = 1,87 \cdot 10^{-2}$. Este, juntamente com outros valores de D_{ox} , D_{red} e α já determinados, quando substituídos na equação 36 fornecem a taxa de transferên-

Tabela V - Valores das constantes de transferência de cargas (k_s) obtidas pelo emprego da equação de Nicolson com dados de voltametria cíclica para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

V (mV/s)	ΔE_p	Ψ	k_s (cm/s)
10	90	0,77	$2,05 \cdot 10^{-3}$
20	60	19,00	$7,65 \cdot 10^{-4}$
40	110	0,44	$7,44 \times 10^{-3}$
175	145	0,229	$8,07 \times 10^{-4}$
225	160	0,186	$1,34 \times 10^{-3}$

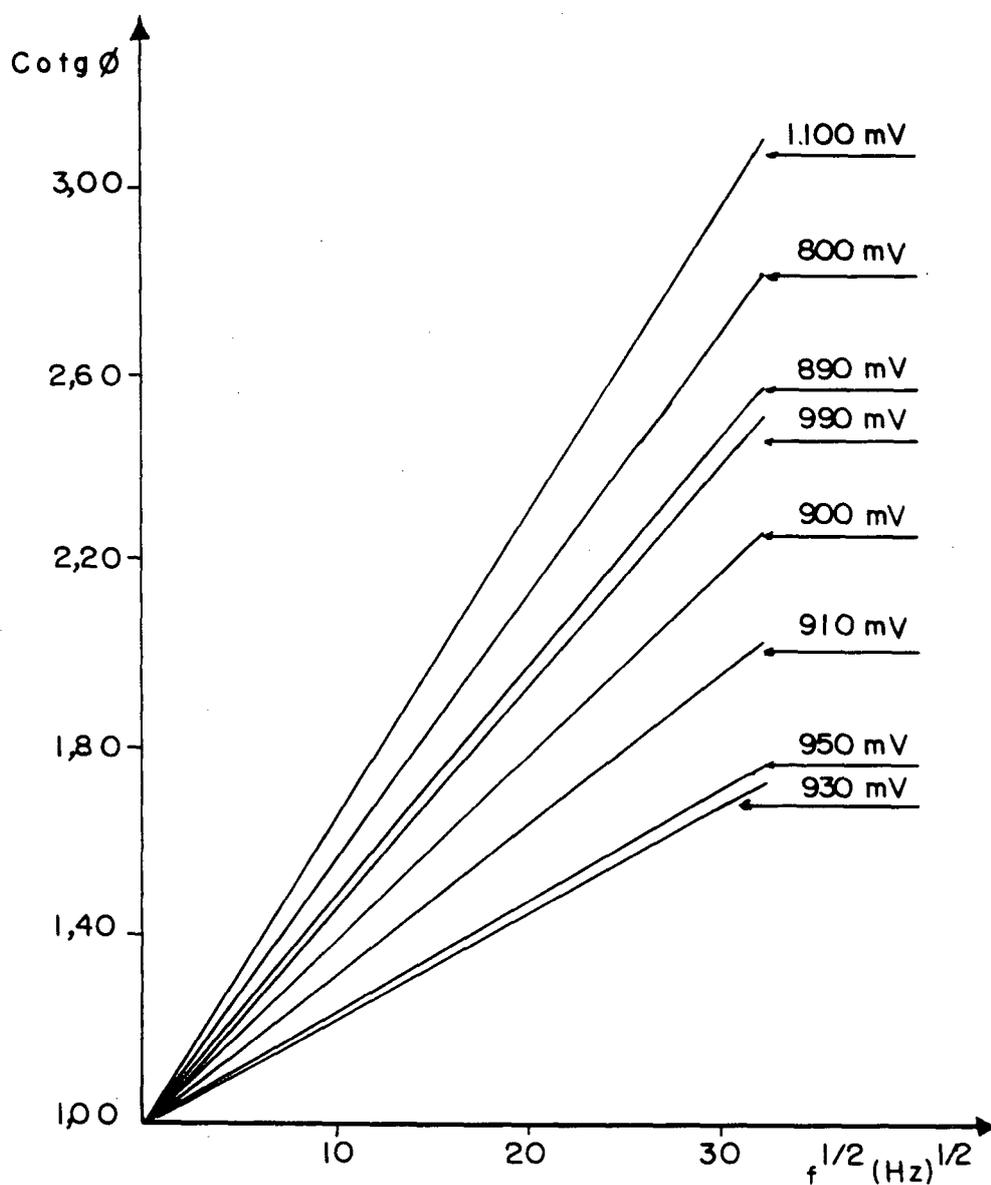


Fig. 48 . Gráfico de $\text{Cotg } \varnothing$ Versus $f^{1/2}$ obtidos como resultado da aplicação de diversos potenciais no experimento da técnica de impedância de AC em $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

cia de cargas observada de $K_{obs} = 9,84 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

A construção de um gráfico de $\text{Cotg } \theta$ Versus E potencial para cada frequência empregada no experimento, fornece uma série de curvas com um ponto de mínimo correspondente a um valor aproximado do potencial redox do complexo em estudo.

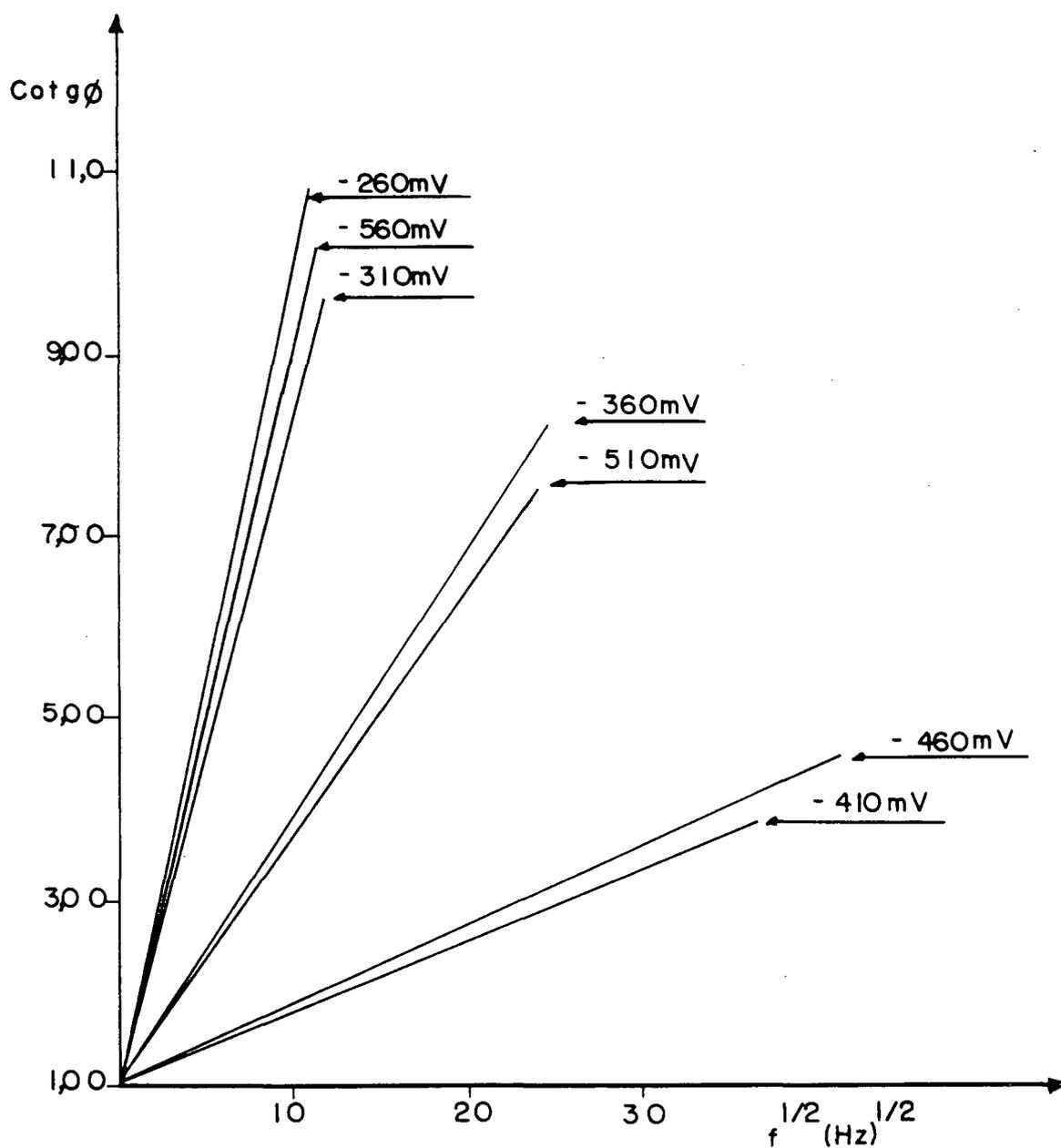


Fig. 49. Gráfico de $\cotg \phi$ Versus $f^{1/2}$ obtidos como resultado da aplicação de diversos potenciais, Vs NHE, aplicados quando da execução da técnica de impedância de AC com o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

3.5. DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO

Com os valores de Z' e ω , respectivamente parte real da impedância e velocidade angular, obtidos quando da realização do experimento da técnica de impedância de AC. Construiu-se o chamado gráfico de Randles para estes valores com o complexos de níquel e cobalto, que se acham representados na Figura 50.

Neste gráfico, a intersecção no eixo Z' representa a resistência não compensada da solução (R_u) assim pelo gráfico temos $R_u = 2,12$ para o complexo de Níquel e $R_u = 1,75$ para o complexo de cobalto.

Estes valores traduzem a "oposição oferecida pela solução à passagem da corrente elétrica e seus valores servirão para cálculos posteriores.

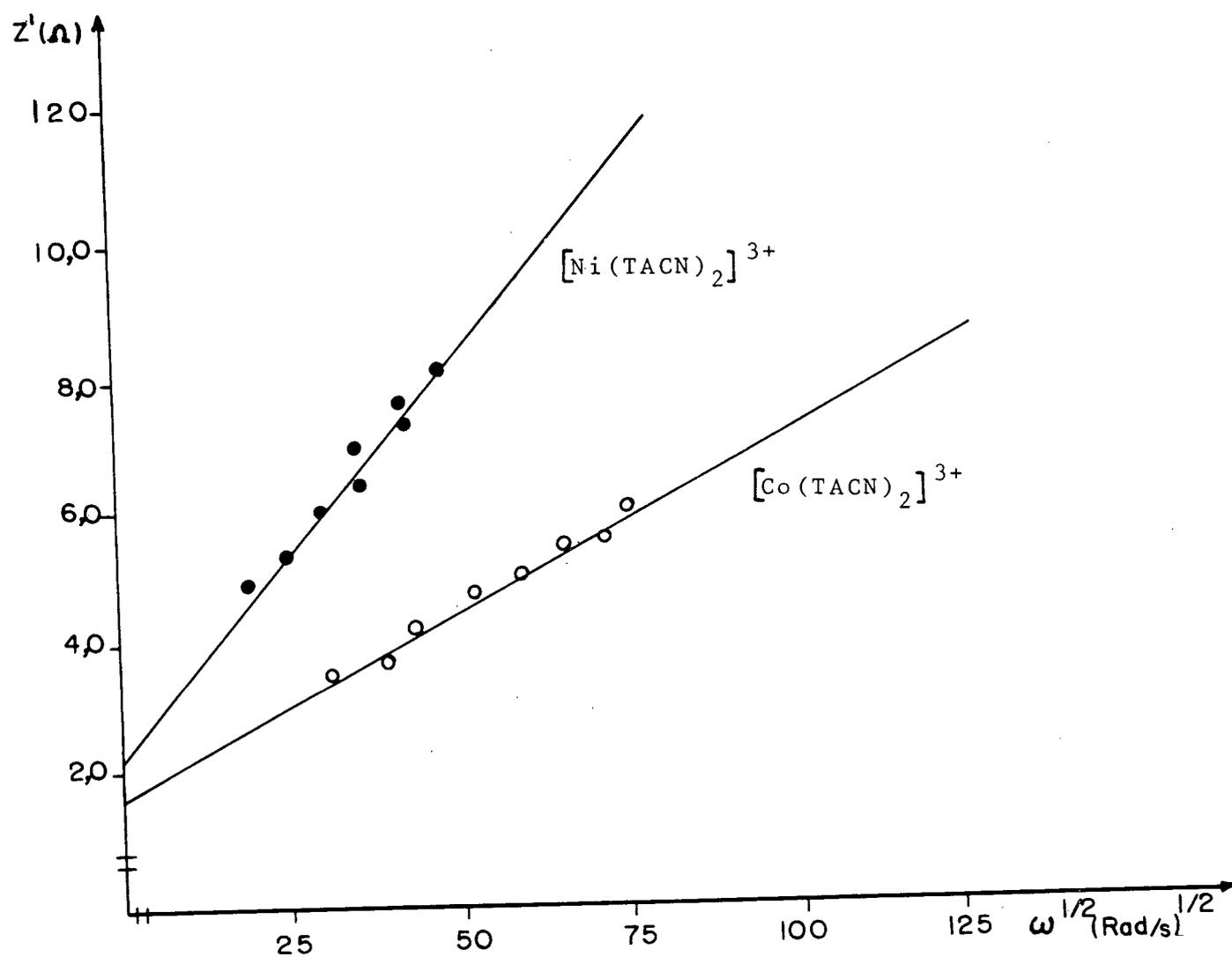


Fig. 50 - Grafico de Randles, Z' Versus $\omega^{1/2}$ para os complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ no experimento de impedância de AC.

3.6. DETERMINAÇÃO DA CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA

3.6.1. $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Conhecidos os valores de $\log |Z|$ logaritmo decimal do módulo da impedância total do circuito equivalente e de $\log \omega$, logaritmo decimal da velocidade angular onde $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$. Com relação a frequência aplicada no experimento de impedância de AC, para o complexo de Níquel no potencial aplicado de 950 mV correspondente ao seu potencial redox, construiu-se o chamado gráfico de BODE ($\log |Z|$ Vs $\log \omega$), Para a construção do referido gráfico, utilizou-se o valor da resistência da solução R_Ω determinada no ítem anterior pelo gráfico de Randles. Este gráfico está representado na Figura 51.

Neste gráfico, a reta formada pelos pontos de $\log \omega$ Versus $\log |Z|$ é projetada para baixo até atingir a reta horizontal referente ao valor de R_Ω já determinado pelo gráfico de Randles. A mesma reta é projetada para cima até atingir o eixo dos valores de $\log |Z|$. Este ponto de coincidência corresponde ao valor de $1/C_{dl}$. O ponto médio da reta assim formada, projetado para o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor de $R_p + R_\Omega$ ou seja, a resistência total da solução, composta da resistência não compensada da solução R_Ω e da resistência de polarização R_p . Segundo esta metodologia, obtivemos os valores de $R_p + R_\Omega = 4,10$ e, pela equação $|Z| = 1/C_{dl}$ temos que para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito $C_{dl} = 0,891 \times 10^{-6}$ F.

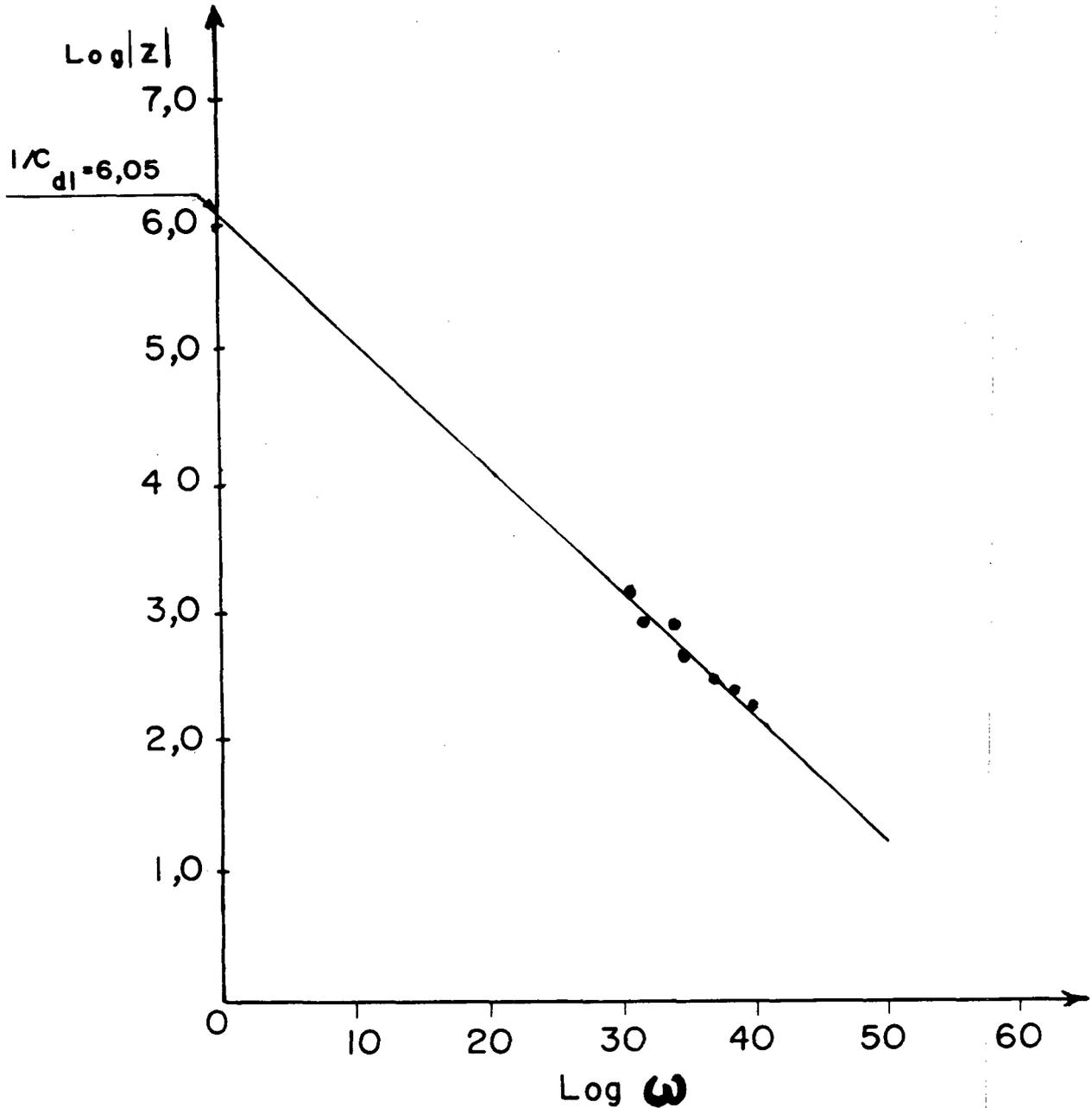


Fig. 51 - Gráfico de BODE. $\log |Z|$ Versus $\log \omega$ para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ no potencial aplicado de 950 mV Vs NHE com eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de platina utilizando técnica de impedância de AC. Neste gráfico, a projeção da reta até o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor de $1/C_{dl}$, capacitância da dupla camada.

3.6.2. $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Do modo idêntico ao procedido para o complexo de Níquel, construiu-se o gráfico de Bode para o complexo de Cobalto utilizando os dados de impedância de AC para um potencial aplicado de -0,410 mV Vs NHE que corresponde ao potencial redox do complexo (Fig. 52) .

Deste gráfico tiramos que $R_p + R_\Omega = 4,15$ e, pela equação $|Z| = 1 / C_{dl}$, temos que para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrolito, $C_{dl} = 0,251 \times 10^{-6}$ F. Seguindo a mesma metodologia aplicada a determinação dos parâmetros no gráfico da Figura 51.

Pela construção do gráfico de bode a cada potencial aplicado no experimento da técnica de impedância de AC, obtem-se para estes potenciais aplicados, o valor de R_p para as frequências empregadas, um gráfico de R_p (Ω) Versus E (mV) para cada frequência F produz uma série de curvas cuja ponto mínimo corresponde aproximadamente ou potencial redox do complexo em estudo. Este gráfico foi feito para os complexos de Níquel e Cobalto e acham-se representados nas Figuras 53 e 54.

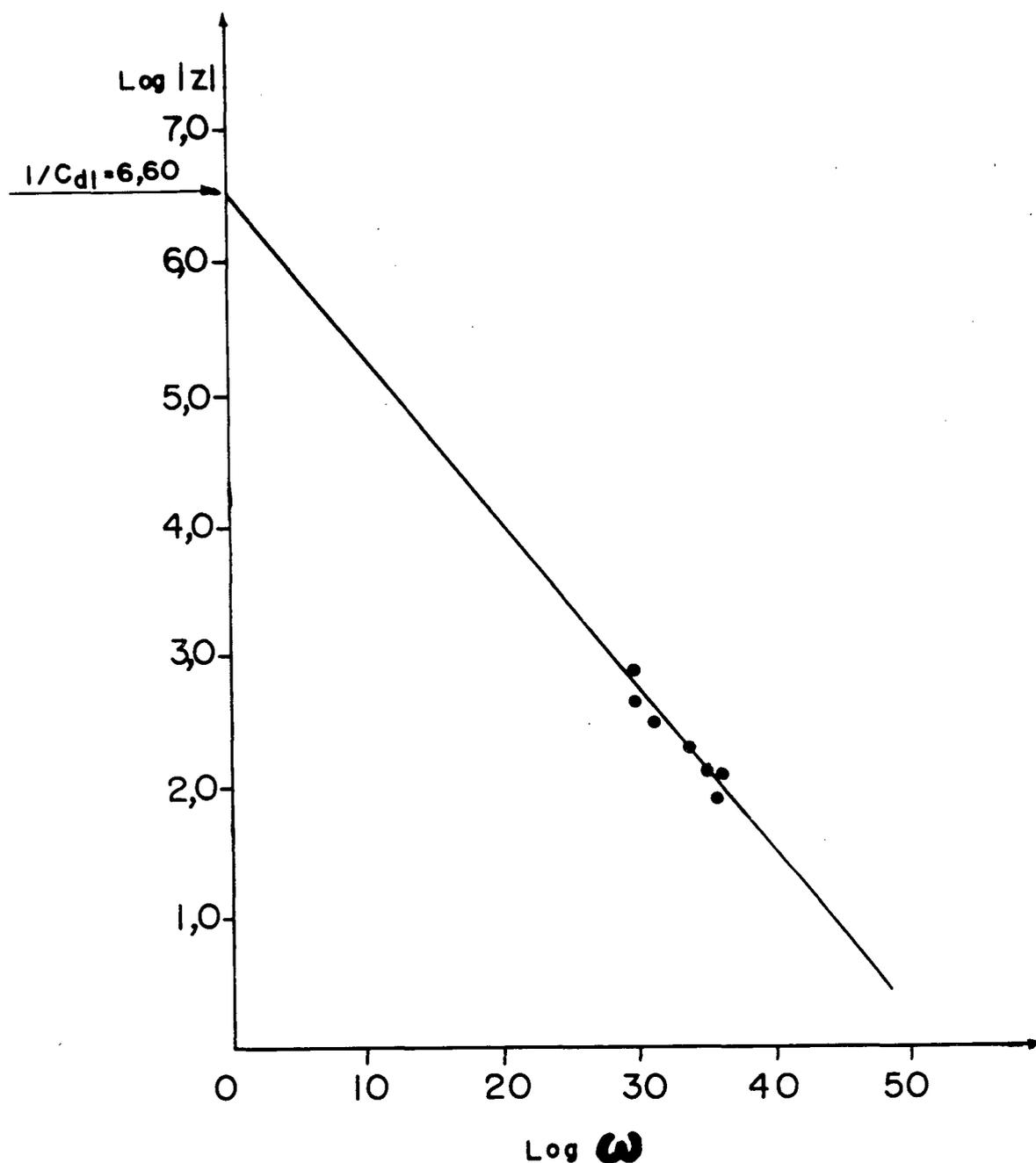


Fig. 52 - Gráfico de BODE. $\log |Z|$ Versus $\log \omega$ para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ no potencial aplicado de -410 mV Vs NHE usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME) utilizando técnica de impedância de AC. Neste gráfico, a projeção da reta até o eixo $\log |Z|$ corresponde ao valor de $1/C_{dl}$, capacitância da dupla camada.

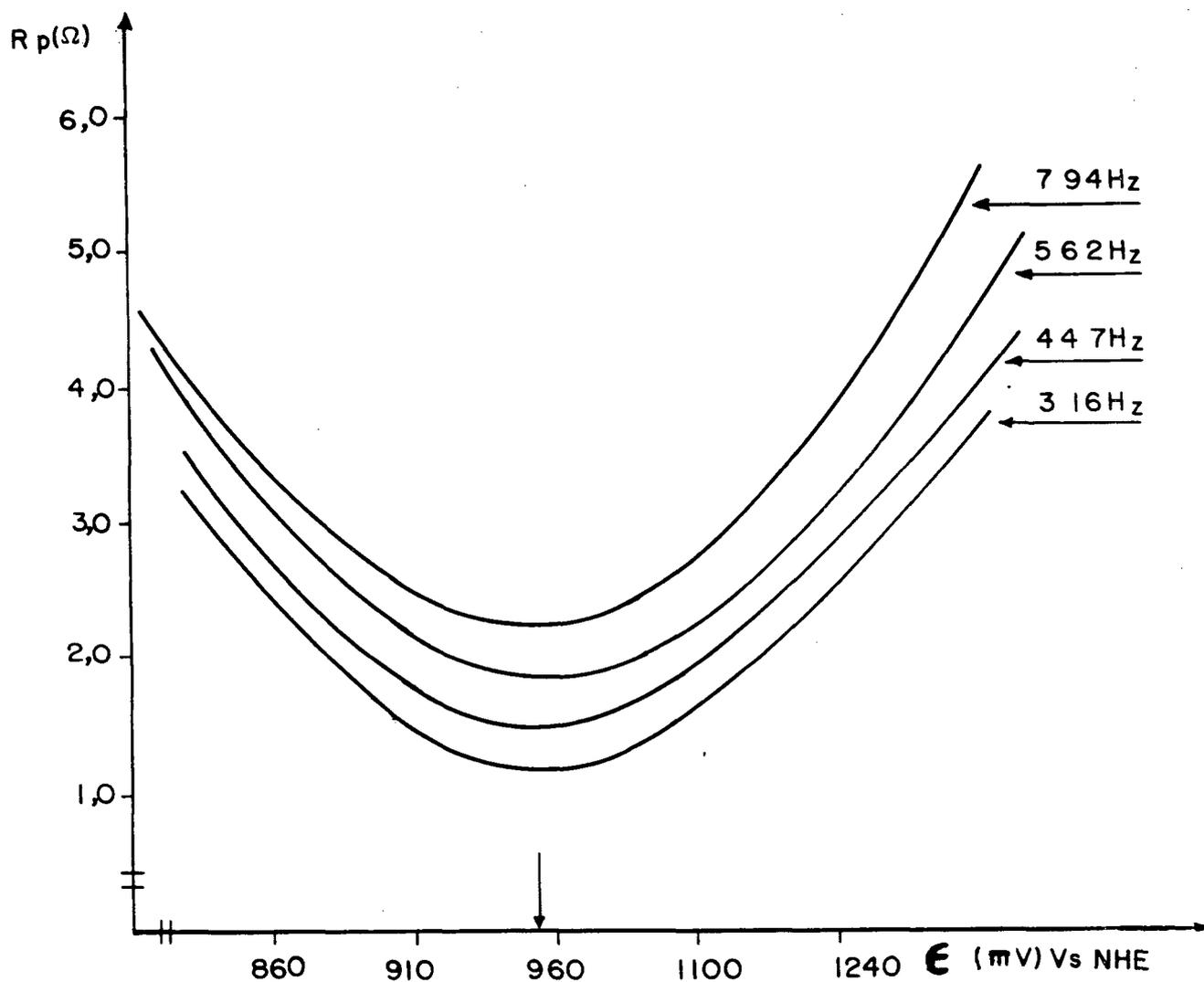


Fig. 53 Gráfico de R_p (Ω) Versus potencial E (mV) para cada frequência aplicada na execução da técnica de impedância de AC para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

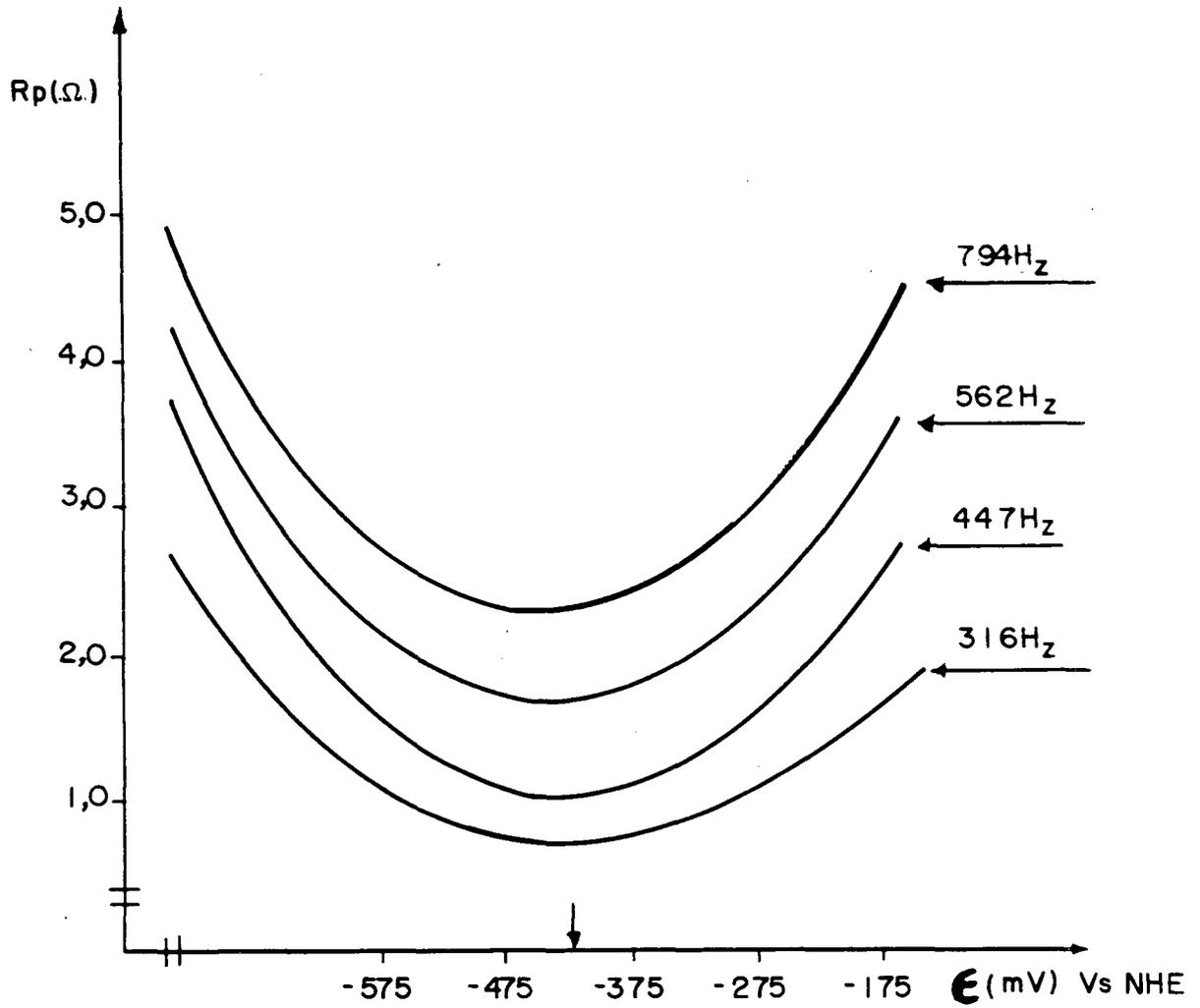


Fig. 54. Gráfico de R_p (Ω) Versus potencial E (mV) para cada frequência f (Hz) aplicada no experimento de impedância de AC com o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

3.7 DETERMINAÇÃO DA CAPACITÂNCIA DO CIRCUITO EQUIVALENTE - LENTE.

3.7.1 $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Com os valores de Z' e Z'' respectivamente parte real da impedância do circuito equivalente e, produto da parte imaginária da impedância pela velocidade angular aplicada, obtidos na execução da técnica de impedância de AC no potencial aplicado de 950 mV Vs NHE, obteve-se o gráfico mostrado na figura 55. Deste gráfico obtém-se o valor da capacitância total do circuito equivalente como sendo $1,0 \cdot 10^{-6}$ F.

3.7.2 $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

De modo análogo ao complexo de Níquel, construiu-se para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ o gráfico de Z' Versus Z'' com os valores obtidos quando da aplicação do potencial de - 410 mV Versus NHE. Este gráfico acha-se representado na figura 56. Deste gráfico obtém-se o valor da capacitância total do circuito equivalente como sendo $C = 0,36 \cdot 10^{-6}$ F.

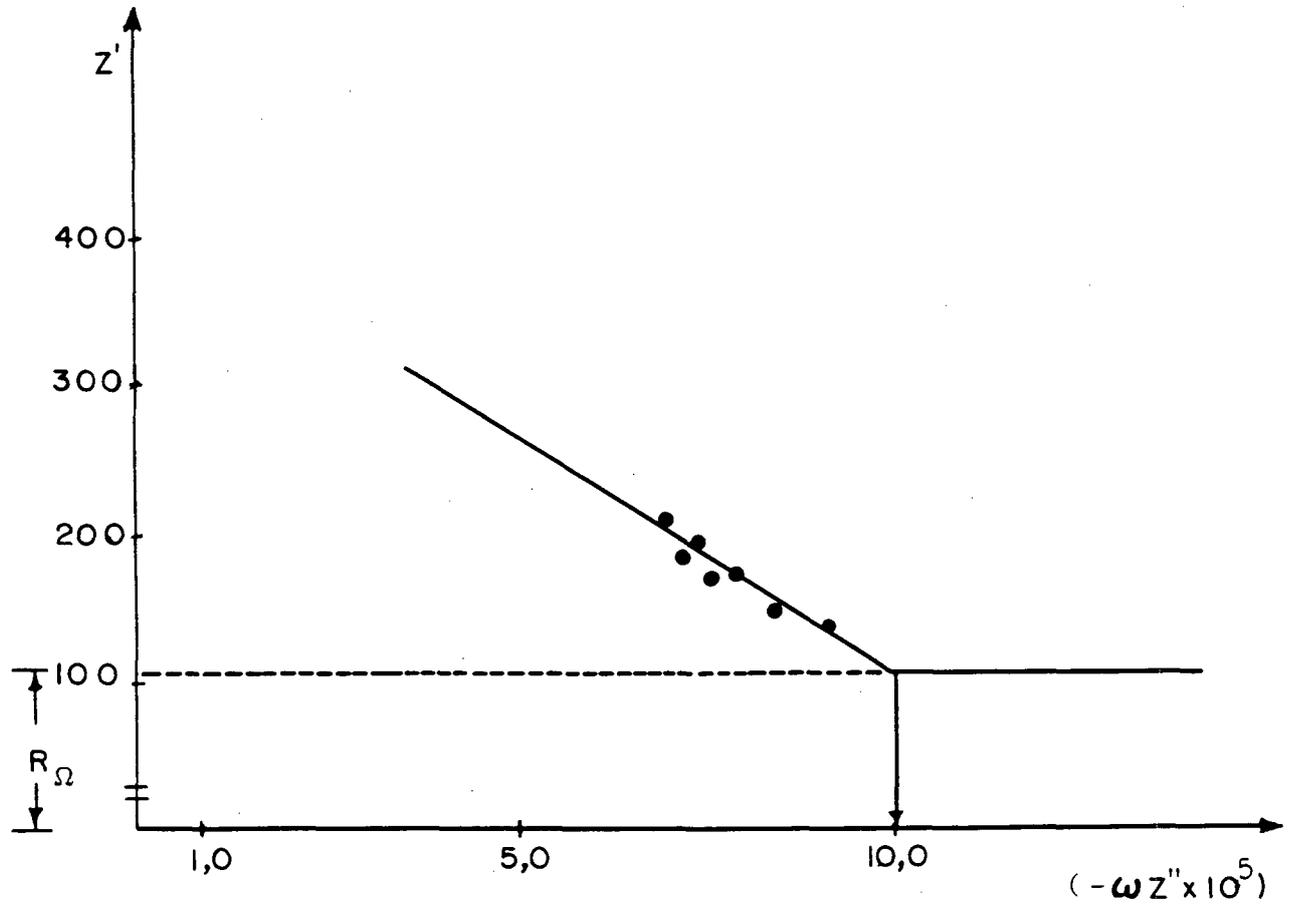


Fig. 55 - Gráfico de Z' Versus $-\omega Z''$ no potencial aplicado de 950 mV Vs NHE para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME). a linha pontilhada corresponde ao valor da resistência da solução R_Ω

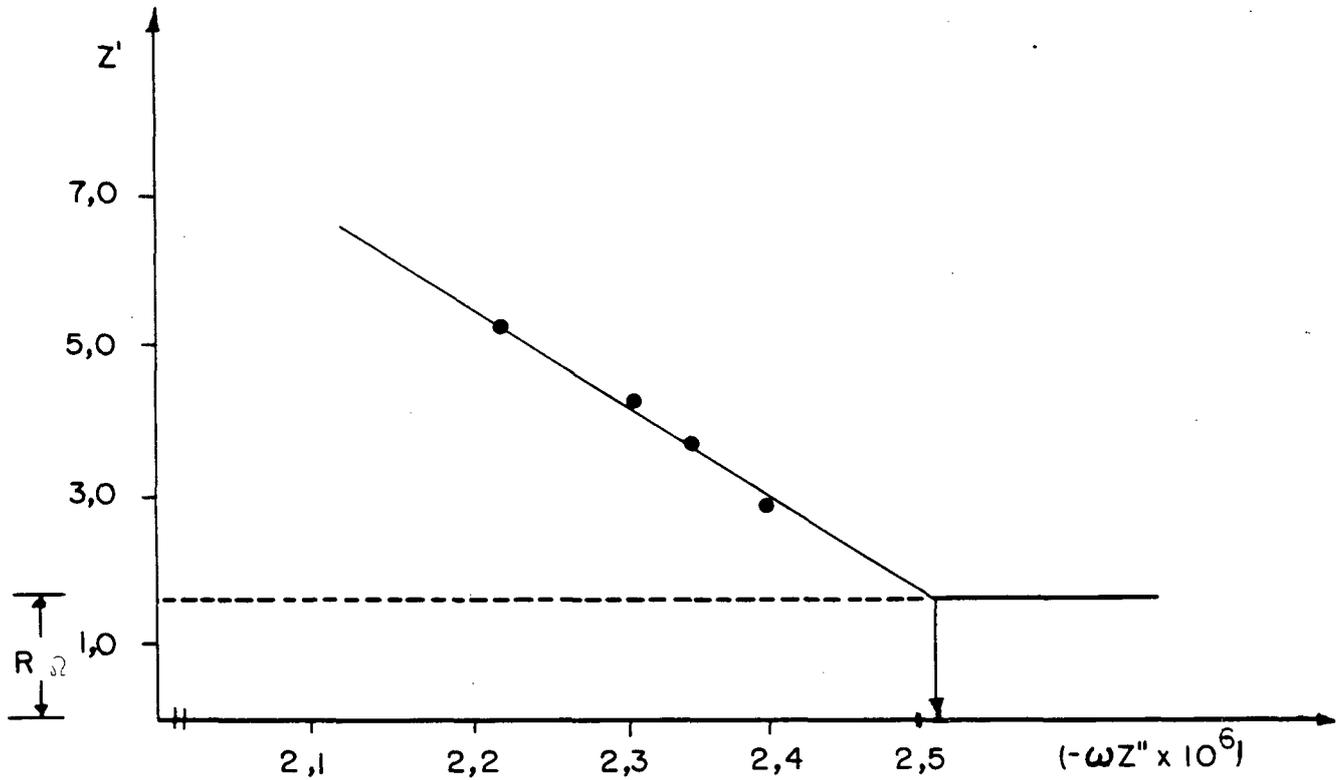


Fig. 56 - Gráfico de Z' Versus $-\omega Z''$ no potencial de -410 mV Vs NHE para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em Na_2SO_4 0,05M como eletrólito a 25°C usando eletrodo de referência de calomelano e eletrodo de trabalho de mercúrio suspenso (HDME). A linha pontilhada corresponde ao valor da resistência não compensada da solução R_{Ω}

CAPITULO IV

4. DISCUSSÃO

4.1. COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Resenhas bibliográficas na area de eletroquímica, mais especificamente sobre adsorção eletroquímica na interface eletrodo solução como os de GUTZ⁽⁷¹⁾ destacam que " O estudo e a compreensão dos fenômenos da dupla camada elétrica e da adsorção que nela ocorrem são da maior importância em química eletroanalítica devido a sua forte influência tanto no mecanismo quanto na cinética dos processos de eletrodo "

Em razão disto , esta area registra grande produção científica tanto na esfera teórica quanto na relacionada com a divulgação de resultados experimentais. São considerados de grande importância os trabalhos de BARD⁽¹¹⁾ WEAVER⁽⁷²⁾ SCHULTZ⁽⁵⁸⁾ e BEAR⁽⁷³⁾

Para a perfeita compreensão dos processos de eletrodo num contexto eletroquímico, é fundamental o conhecimento de vários parâmetros do sistema em estudo. Um destes parâmetros vem a ser o coeficiente de difusão que, como exposto na secção 1.3.2. relaciona-se com a migração, para o centro da solução, das espécies formadas na superfície do eletrodo metálico. Como num processo eletroquímico podem ocorrer reações de oxidação e redução, ambos os produtos formados se deslocam, existindo então para cada espécie dois coeficientes de difusão, o das formas oxidadas D_{ox} e o das formas reduzidas D_{red} .

Estes coeficientes de difusão existem tabelados para compostos mais comuns⁽⁷⁴⁾ para outros, pode ser determinado por técnicas eletroquímicas .

Conforme citado na secção 2.5 os coeficientes de difusão das espécies oxidadas D_{ox} e das espécies reduzidas D_{red} para os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ foram determinados utilizando as técnicas eletroquímicas de Voltametria cíclica (secção 1.4), eletrodo rotatório (secção 1.7) e cronoamperometria (secção 1.5).

A tabela VI mostra os valores obtidos para os coeficientes de difusão segundo as técnicas eletroquímicas empregadas para sua avaliação. Da análise destes resultados, destaca-se que o valor desta constante situa-se na ordem de 10^{-6} cm/s. Dados de literatura (66)(08) mostram que, para complexos amino-dentados de estrutura química semelhante, os valores dos coeficientes D_{ox} e D_{red} apresentam esta ordem de grandeza.

Os coeficientes D_{ox} e D_{red} assumem valores próximos pois sendo o processo reversível $i_{pa}/i_{pc} = 1$, é lícito supor que a quantidade de matéria reduzida formada na superfície do eletrodo seja teoricamente idêntica a quantidade de matéria oxidada formada na superfície deste mesmo eletrodo. Conseqüentemente sua velocidade de difusão para o centro da solução deve ter a mesma grandeza nos dois processos.

TABELA VI - Coeficientes de difusão das espécies oxidadas D_{ox} e reduzidas D_{red} para os complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ calculados pelas diversas técnicas eletroquímicas utilizadas.

TECNICA EMPREGADA	$[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$		$[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$	
	D_{ox} cm/s	D_{red} cm/s	D_{ox} cm/s	D_{red} cm/s
VOLTAMETRIA CÍCLICA	$4,84 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$5,11 \cdot 10^{-7}$	$4,09 \cdot 10^{-7}$
ELETRODO ROTATÓRIO	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	—	—
CRONOAMPE - ROMETRIA	$8,69 \cdot 10^{-6}$	$9,42 \cdot 10^{-6}$	$9,62 \cdot 10^{-6}$	$9,78 \cdot 10^{-6}$

Numa análise das técnicas empregadas na avaliação deste parâmetro, temos que levar em consideração o fato de que o cálculo efetuado no emprego da técnica de voltametria cíclica, vale-se da equação de Randles-Sevoic (Eq. 18) que, por tratar-se de uma equação empírica, está sujeita a uma série de erros o que deixa dúvidas sobre a confiabilidade dos valores com ela calculados. Apesar de que no caso em estudo, podemos notar uma boa correlação entre os valores obtidos por esta e por outras técnicas quando comparados com valores constantes na literatura para complexos semelhantes.

Dado a impossibilidades técnicas de execução da técnica eletroquímica de eletrodo rotatório para o complexo de cobalto na região de potencial negativo, não foi possível determinar o parâmetro D_{ox} e D_{red} para este complexo através desta técnica. Assim, para efeito de cálculos posteriores, serão considerados como definitivos os valores de D_{ox} e D_{red} obtidos pela técnica de cronoamperometria por apresentarem maior índice de confiabilidade.

4.2. - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE TRANSFERÊNCIA DE CARGAS.

Estas constantes eletroquímicas de transferência eletroquímica de cargas (k^e) para os complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ foram determinados pelas técnicas de voltametria cíclica (seção 2.3.1) e impedância de AC (seção 2.3.2) de nosso experimento prático. A tabela VII mostra um resumo destes valores obtidos pelas técnicas descritas para os complexos de Ni e Co.

Uma observação dos valores da tabela VII mostra que todos os valores estão na mesma ordem de grandeza , 10^{-3} cm/s o que mostra serem as duas técnicas empregadas válidas na determinação deste valor

A voltametria cíclica baseia-se no emprego da equação de Nicolson (Eq.19) sendo ainda o cálculo da transferência de cargas efetuado a cada velocidade de varredura donde resultam vários valores para a mesma constante. Optou-se por considerar, com base nas tabelas I e II a velocidade de varredura para o voltamograma que mostrou ter a melhor taxa de reversibilidade química $i_{pc}/i_{pa} = 1$. Isto, aliado ao fato de ser a equação de Nicolson também uma equação empírica e o valor da constante Ψ ser tabelado independente da substância, faz supor que esta não seria a melhor técnica para a avaliação da constante de transferência de cargas eletroquimicamente induzida.

Por outro lado, a técnica de impedância de AC baseia-se no uso de uma equação deduzida a partir de postulados teóricos⁽⁴⁴⁾ além do que, é específica para um dado potencial, o qual pode ser aplicado com precisão sobre o eletrodo através do potenciostato.

Isto, aliado ao fato de ter a técnica de impedância de AC utilizando corrente alternada, sobre a eletroquímica convencional de corrente contínua, as vantagens descritas na seção (1.11.) leva-nos a crer serem os valores de k^e determinados por esta técnica os mais confiáveis podendo ser considerados como valores definitivos.

TABELA VII - Valores das constantes de transferência de cargas observadas (k_{obs}) para os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$ segundo as técnicas de voltametria cíclica e impedância de AC empregadas.

TECNICA EMPREGADA	k_{obs} (cm/s)	
	$[Ni(TACN)_2]^{3+}$	$[Co(TACN)_2]^{3+}$
VOLTAMETRIA CÍCLICA	$5,23 \pm 0,16 \times 10^{-3}$	$7,47 \pm 0,07 \times 10^{-3}$
IMPEDANCIA DE AC	$6,52 \pm 0,20 \cdot 10^{-3}$	$9,84 \pm 0,10 \cdot 10^{-3}$

4.3. - INFLUENCIA DA DUPLA CAMADA

Os valores das constantes de transferência de cargas observadas na experimento prático podem conter erros devido às limitações práticas dos experimentos. Por terem os processos redox em estudo ocorrido próximo a superfície do eletrodo metálico, este é responsável pela baixa eficiência do processo de transferência de cargas por, de alguma forma, inibir o processo.⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾. Esta inibição faz parte dos fenômenos da dupla camada, citados na seção (1.3.3.) formada na superfície do eletrodo dificultando assim o contato entre a superfície do eletrodo e os íons do complexo eletroativo em solução passíveis portanto de sofrerem os processos de oxidação e redução. O estudo dos fenômenos de dupla camada é antigo sendo que vários trabalhos foram publicados tratando do tema.⁽⁴³⁾⁽⁷⁵⁾⁽⁴¹⁾

Os processos de eletrodo envolvendo redução e oxidação de cátions metálicos realizada na presença de moléculas orgânicas funcionando como ligantes para formação de complexos são de grande importância prática pois estão diretamente relacionados ao processo de eletrodeposição de ligas metálicas, e no estudo de inibidores de corrosão.

Já no início do século conhecia-se a adsorção específica de vários compostos orgânicos e de certos ânions inorgânicos pela depressão que causavam nas curvas de eletrocapilaridade.⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾⁽⁰⁷⁾ Com o decorrer dos anos, registraram-se muitos processos de eletrodo em que a adsorção intervinha de uma forma ou de outra. O agrupamento de informações experimentais similares levou às primeiras generalizações sobre o assunto que vem sendo refinadas e ampliadas continuamente existindo porém muitas lacunas⁽⁷¹⁾⁽⁴⁴⁾.

Excluindo-se os trabalhos pioneiros de BRDICKA⁽⁷¹⁾ somente a partir da década de sesenta surgiram trabalhos tratando especificamente dos efeitos da adsorção de reagentes e produtos sobre a cinética das reações de eletrodo.⁽⁴³⁾⁽⁷⁵⁾ Tratamentos matemáticos rigorosos, dificultados pelas considerações acerca do transporte de massa por difusão, são arduos.

Os processos eletroquímicos influenciados pela presença de um filme de íons ou moléculas adsorvidas podem sofrer uma inibição ou uma aceleração⁽⁷¹⁾ Quase todos os trabalhos experimentais anteriormente executados⁽⁴⁸⁾⁽⁷⁵⁾ e que levam em consideração este fenômeno tem noticiado a inibição de reações de espécies inorgânicas por moléculas orgânicas eletroativas. A inibição dos processos de eletrodo por moléculas eletroativas foi pouco estudada.

Existem atualmente diversas teorias e equações que descrevem quantitativamente a influência dos filmes adsorvidos na cinética dos processos de eletrodo. Os modelos inicialmente propostos levavam em conta apenas o bloqueio físico da superfície do eletrodo que impede a aproximação dos íons conduzindo a uma dependência linear entre o grau de recobrimento do eletrodo e a constante de velocidade de transferência de cargas.⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾

Os desvios experimentais encontrados posteriormente para esta dependência linear levaram a introdução nas equações de termos que representam a interação entre as moléculas das camadas adjacentes ao eletrodo.

Existem uma série de estudos tentando distinguir a natureza da interação predominante na formação da dupla camada sobre eletrodos, particularmente no caso de íons. Não parece entretanto que tenha se estabelecido um consenso de opiniões sobre qual o fator responsável por esta influência.⁽⁷¹⁾

O modelo de STERN⁽⁴¹⁾ da estrutura da dupla camada elétrica, modificado por GRAHANE⁽⁷⁶⁾ em 1947 continua em uso corrente. Segundo este modelo, a carga do eletrodo está na sua superfície, a exemplo dos condutores elétricos. No lado da solução, há em primeiro plano uma camada densa de íons com carga oposta à do eletrodo, ou moléculas com seus dipolos orientados. Estas espécies são ditas adsorvidas e, dependendo de sua "afinidade" pelo eletrodo podem estar desolvatadas pelo menos do lado que entra em contato com o eletrodo sendo neste caso especificamente adsorvidos em sua superfície. Os centros metálicos das espécies adsorvidas estão sobre o assim chamado PLANO EXTERNO DE HELMOLTZ (OHP) e os das especificamente adsorvidas, sobre o PLANO INTERNO DE HELMOLTZ (IHP), conforme descrito na seção 1.3.3. Entre esta camada externa e o interior da solução encontra-se a camada difusa, tanto mais delgada quanto maior a concentração eletrolítica da solução.⁽⁴⁴⁾⁽³⁷⁾

4.4. - CALCULO DE k_{corr}

Experimentos anteriormente conduzidos por outros autores,⁽⁰⁴⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾ tem produzido tabelas e gráficos contendo os parâmetros da dupla camada para alguns tipos mais comuns de eletrodos e eletrólitos como é o caso do eletrodo de platina em Na_2SO_4 0,05 M.

Uma das equações para a correção do efeito da dupla camada em processos de cinética de eletrodo é citada por BARD⁽¹¹⁾ e relaciona a constante de transferência de cargas experimental (k_{obs}) com os parâmetros da dupla camada segundo a equação :

$$k_{\text{corr}} = k_{\text{obs}} \exp[(z - \alpha n)F\phi_2/RT] \quad (\text{Eq. 37})$$

Nesta equação, o termo ϕ representa o potencial do plano OHP da dupla camada que relaciona em última análise o potencial "efetivamente" sentido pelas espécies eletroativas ao se aproximarem deste plano de contato.

Este termo será evidentemente sempre menor numericamente que o potencial aplicado sobre o eletrodo sendo seu sinal idêntico a este. O termo ϕ é obtido como função da densidade de carga da dupla camada σ^t , das cargas e concentrações das espécies iônicas envolvidas no processo segundo a equação :

$$\sigma^t = [2\epsilon_0\epsilon RT \sum_i C_i [\exp(-z_i F\phi_2/RT) - 1]]^{1/2} \quad (\text{Eq. 38})$$

onde :

ϵ = Permissividade estática do meio

ϵ_0 = permissividade elétrica do meio

Z_i = Carga dos íons reactantes

C_i = Concentração dos íons (Mol/cm³)

σ^t = Densidade de carga da dupla camada ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

O termo σ^t é calculado a partir da expressão :

$$\sigma^t = \int_{E_z}^E C_d \cdot dE \quad (\text{Eq. 40})$$

onde :

E_z = Potencial de zero carga Vs NHE (V)

E = Potencial desejado Vs NHE (V)

C_{dl} = Capacitancia da dupla camada ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

O termo E_z existe tabelado para alguns tipos de eletrodos (41)(64) O termos C_{dl} é igualmente tabelado (41)(43) ou pode ser determinado experimentalmente empregando os recursos das técnicas de cronocoulometria ou impedância de AC como descrito nas seções 1.5, 1.6 e 1.11.

A importância do potencial de zero carga nos processos de cinética de eletrodo está relacionada com a maior ou menor probabilidade da influência do potencial sobre a formação da carga de dupla camada (que, em última análise vem a ser a carga do capacitor hipotético formado na superfície do eletrodo) com as cargas de carregamento deste eletrodo, e as cargas dos íons a ele adsorvidos.

A formação deste capacitor e sua importância sobre os processos de eletrodo tem sustentado várias teorias sobre esta dupla camada e que tem originado discussões entre vários autores. Nestas discussões, costuma-se considerar o eletrodo no potencial de zero carga (PZC) para que as interações resultantes da ação do campo elétrico passem a ser minimizadas e as demais interações possam ser discutidos em termos químicos (64)

Assim, recomenda-se proceder aos experimentos eletroquímicos utilizando compostos que tenham potencial redox próximo ao potencial de zero carga (Pzc) para o eletrodo e eletrólito utilizados. Ou então escolher um conjunto de eletrodo e eletrólito que tenham Pzc próximo ao potencial redox do composto em estudo, a fim de reduzir a margem de erro nos experimentos.

Para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ segundo os experimentos de impedância de AC efetuados em eletrodo de platina (Gráfico de BODE fig. 51) obteve-se o valor da capacitância da dupla camada como sendo $C_{dl} = 35,41 \mu \text{ F.cm}^{-2}$ Este valor mostra boa correlação quando comparado com o valor citado na literatura (43) $C_{dl} = 38 \mu \text{ F.cm}^{-2}$

O mesmo valor de C_{dl} também foi determinado por cronocoulometria como integração da área sobre a curva amperométrica da figura 37 obtendo-se assim o valor de $30,2 \mu F. cm^{-2}$.

Utilizar-se-a para efeito de cálculos posteriores, o valor obtido por impedância de Ac por ser este o mais próximo ao valor tabelado.

O valor do termo E_z , potencial de zero carga para o eletrodo e eletrólito utilizado, é citado na literatura⁽⁴³⁾ $0,15 V$ Vs NHE. Estes valores, quando substituídos na equação (40) fornecem o valor da densidade de carga da dupla camada como sendo $\sigma^t = 28 \mu C/cm^2$ valor que, quando substituído na equação (39) fornece $\phi = 0,084 V$. Estes valores quando substituídos na equação (37) dão um valor para a constante de transferência de cargas corrigida de $k_{corr} = 21,7 \pm 1,0 cm/s$.

Este valor de k_{corr} apresenta uma diferença de cerca de 4 ordens de grandeza em relação ao valor obtido experimentalmente ($k_{obs} = 6,52 \pm 0,20 \cdot 10^{-3} cm/s$), valor próximo ao experimental. Apesar de haver citações em literatura⁽⁰⁹⁾ de variações semelhantes, estes valores requerem uma análise mais detalhada quanto a seu significado prático.

Na análise destes valores deve-se levar em consideração o fato de o potencial redox do complexo $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ ser de $0,95 V$ Vs NHE portanto afastado do potencial de zero carga para este sistema eletrodo/ eletrólito utilizado, que é $0,15 V$ Vs NHE. este fato dificulta os processos de transferência de cargas acarretando dificuldades na sua avaliação.⁽⁶⁴⁾

Observando-se o valor da carga de dupla camada, mais especificamente da carga do plano OPH, ϕ Notamos que seu valor $0,084 V$ é algo in-

ferior ao potencial aplicado sobre o eletrodo (0,63 V Vs SCE) e seu sinal algébrico idêntico ao sinal deste potencial. Estes valores estão de acordo com os esperados.

As diferenças ainda observadas podem ser assim creditadas ao fato de que o experimento ter-se realizado a um potencial distante do potencial de zero carga para o eletrodo e eletrólitos utilizados. O emprego destes prende-se ao fato de serem os valores de E_{pz} conhecidos para poucas combinações de eletrodos e eletrólitos sendo um deles para o eletrodo de platina em Na_2SO_4 0,05 M como eletrólito. Justamente os empregados no experimento prático com o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

Para o complexo de cobalto, segundo os experimentos de impedância de AC efetuados (gráfico de BODE fig. 52) obteve-se o valor da capacitancia da dupla camada como sendo $C_{dl} = 26,14 \mu \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Este valor guarda boa concordância com o valor citado na literatura (43) para o eletrodo e eletrólito utilizado no experimento $C_{dl} \dots \dots 23,00 \mu \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

O valor do termo E_z para o caso foi verificado em literatura (43) como sendo -0,19 V Vs NHE. (Eletrodo Normal de Hidrogênio) .

Estes valores, substituídos na equação (40) fornecem a densidade de carga da dupla camada como sendo $\sigma^t = - 5,75 \mu \text{C}/\text{cm}^2$ valor que, substituído na equação (39) fornece um valor de $\phi = - 0,031 \text{ V}$.

Os valores acima quando substituídos na equação 38 fornecem um valor de $k_{\text{corr}} = 4,85 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$.

Uma análise destes valores mostra que o valor de EPZ de -0,19 V Vs NHE para o eletrodo de mercúrio em Na_2SO_4 0,05 M mostra-se mais próximo do potencial redox do complexo de cobalto (-0,41 V Vs NHE) que esta relação para o complexo de Níquel calculado ante-

riormente.

O valor do potencial do plano OPH da dupla camada $\phi = -0,031 \text{ V}$ é algo menor que o potencial aplicado ao eletrodo no que é igualado em sinal. Este valor de ϕ está portanto de acordo com o esperado teoricamente.

A proximidade do potencial redox ($-0,41 \text{ V Vs NHE}$) com o potencial de zero carga ($-0,19 \text{ V Vs NHE}$) constitui um fato positivo para a obtenção de bons resultados experimentais. mesmo assim notamos uma diferença entre o valor da constante obtida experimentalmente ($k_{\text{obs}} = 9,84 \pm 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$) e da constante corrigida ($k_{\text{corr}} = 4,85 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$) comparando os valores observamos que o valor corrigido é menor que o valor observado o que não ocorreu no caso do complexo de níquel onde obteve-se um valor mais elevado.

4.5. - CALCULO DA CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE CARGAS PELO MODELO MATEMÁTICO DE MARCUS - SUTIN.

O valor obtido para a constante de transferência de cargas eletroquimicamente induzida pode ser estimada teoricamente com auxilio do modelo matemático de Marcus- Sutin⁽⁴¹⁾ Conforme este modelo matemático proposto na década de 1940 por Rudolf Marcus⁽⁰¹⁾ a constante de transferência de cargas pode ser calculada baseado no conhecimento de algumas constantes dos complexos envolvidos, como o comprimento das ligações metal-ligante, das constantes físicas do meio da reação e das constantes de força vibracionais das moléculas envolvidas nos processos.

Os valores destas constantes para os compostos utilizados ou para complexos de estrutura semelhante acham-se publicados na literatura (16)(21)(68)

Esta estimativa teórica do valor da constante de transferência de eletrons foi feita para os complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

4.5.1. - $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Partindo da equação geral do modelo de Marcus-Sutin⁽⁰¹⁾

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo o termo ΔG^\ddagger composto pela soma :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{in}}^\ddagger + \Delta G_{\text{out}}^\ddagger \quad (\text{eq. 2})$$

sendo o termo :

$$\Delta G_{\text{out}}^\ddagger = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_2} + \frac{1}{2a_3} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{D_{\text{op}}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

Temos para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em meio aquoso os seguintes valores para as constantes pesquisada em literatura (16)(21)(67)(68)

$$a = 2,0 \text{ \AA} \quad e = 1,6 \cdot 10^{-19} \quad D_{\text{op}} = 1,768 \quad e \quad D_s = 80,0$$

substituindo estes valores na equação temos : $\Delta G_{\text{out}}^\ddagger = 23,95 \text{ KJ/mol}$.

o valor de $\Delta G_{\text{in}}^\ddagger$ é dado pela equação:

$$\Delta G_{\text{in}}^\ddagger = 2 \left(\frac{1}{2} f_i \left(\frac{\Delta a}{2} \right)^2 \right) \quad (\text{Eq 6})$$

sendo ainda que $f_i = (2 \cdot f_1 \cdot f_2) / (f_2 \cdot f_3)$ (Eq. 7)

para o complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ temos⁽²³⁾ $f_2 = 139 \text{ N.m}^{-1}$ e $f_3 = 248 \text{ N.m}^{-1}$.

Substituindo estes valores na equação 7 e posteriormente na equação

6 resulta $\Delta G_{\text{in}}^\ddagger = 1,34 \text{ KJ/mol}$ e assim, $\Delta G^\ddagger = 25,29 \text{ kJ/mol}$

O termo A da equação (3) é dado por :

$$A = K_0^s \nu_n \quad (\text{Eq. 8})$$

o valor de ν_n calculado pela equação:

$$\nu_n^2 = \frac{\nu_{\text{out}}^2 \Delta G^*_{\text{out}} + \nu_{\text{in}}^2 \Delta G^*_{\text{in}}}{\Delta G^*_{\text{out}} + \Delta G^*_{\text{in}}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Para $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ temos $\nu_{\text{out}} = 0,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (água como solvente) e $\nu_{\text{in}} = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. valores estimados com base no valor citado em literatura⁽²³⁾ para complexos metálicos semelhantes. Substituindo na equação 9 resulta $\nu_n = 2,77 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

O termo K_0 é dado por :

$$K_0 = \left(\frac{4\pi N r^2 \delta_r}{1000} \right) \exp\left(-\frac{w(r)}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo o termo :

$$w(r) = \frac{z_2 z_3 e^2}{D_s \tau (1 + \beta r \mu^{1/2})} \quad (\text{Eq. 11})$$

Para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em água temos $w(r) = 2,82$ J/mol donde resulta $K_0 = 1,27 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ e finalmente $A = 3,51 \cdot 10^6$ cm/s. Substituindo os valores acima calculados na equação geral de Marcus resulta : $K = 129,6 \pm 6,0 \text{ cm/s}$

4.5.2. - $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$

Da equação geral de Marcus (Eq.3) para o calculo do termo ΔG_{in}^\ddagger e ΔG_{out}^\ddagger temos na literatura (16)(21)(67)(68) os seguintes valores : $a = 2,15 \text{ \AA}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$; $D_{op} = 1,768$ e $D_s = 80,0$. substituindo estes valores nas equações apropriadas resulta $\Delta G_{out}^\ddagger = 21,73 \text{ KJ/mol}$. Para o calculo do termo ΔG_{in}^\ddagger temos : $f_2 = 139 \text{ N.m}^{-1}$ e $f_3 = 248 \text{ N.m}^{-1}$ assim, $f_i = 178,15 \text{ N.m}^{-1}$ e $\Delta G_{in}^\ddagger = 55,59 \text{ KJ/mol}$ donde resulta $\Delta G^\ddagger = 77,30 \text{ KJ/mol}$.

O fator pré exponencial A foi determinado pelo calculo dos seguintes parâmetros : $v_{in} = 1,14 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (16)(82)(83) e ... $v_{out} = 0,9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. assim resulta $v_n = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Para o calculo do termo K^0 temos $w(r) = 6,28 \cdot 10^{-6} \text{ J/mol}$ e $K^0 = 1,31 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Assim temos . $A = 4,85 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$ e, finalmente pela equação geral de Marcus $k_{et} = 3,88 + 10^{-3} \text{ cm/s}$

Uma comparação entre os valores teóricos e práticos mostra que existem entre eles variações de 5 ordens de grandeza. Variações desta grandeza tem sido registrados em trabalhos anteriormente publicados por WEAVER (69)(50) e BARD (11).

4.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES ENCONTRADOS

Numa tentativa de explicar as diferenças observadas entre os valores obtidos experimentalmente os calculados pelo modelo teórico de Marcus, recordemos a Figura 7. Nela, notamos que o Cobalto passa no processo de oxidação/redução de uma conformação Co^{3+} , d^6 baixo spin a uma conformação Co^{2+} , d^7 alto spin. Ocorre portanto no processo redox do $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ uma mudança de spin. Isto traduz uma dificuldade a mais para a transposição da barreira de Frank-Condon (Figura 2) pois requer-se mais tempo e energia para a mudança de spin e formação dos produtos. Pois em reações homogêneas, que é o caso em estudo, a barreira de Frank Condon (Fig. 2) é determinante da velocidade da reação.

Observando-se ainda os valores das energias livres de reorganização para os dois complexos estudados, verificamos que para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $\Delta G^\ddagger = 25,3 \text{ K J/mal}$ e para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ $\Delta G^\ddagger = 77,3 \text{ K J/mal}$. Esta diferença nos valores numéricos deve-se principalmente as diferenças nos comprimentos das ligações entre os estados de oxidação +2 e +3 dos complexos de modo que:

$$\text{Para } [\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+} \quad d_2 - d_3 = 0,10 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$\text{e Para } [\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+} \quad d_2 - d_3 = 0,18 \text{ \AA}^{\circ}$$

estes valores dos comprimentos de ligação quando substituídos nas equações do modelo de Marcus resultam nos valores de ΔG^\ddagger acima mencionados.

Como o valor de ΔG^\ddagger reflete a "altura" da barreira de energia a ser transposta na passagem de uma forma a outra, (Fig. 2) nota-se que no caso do cobalto, esta barreira é significativamente maior causando maior dificuldade em sua transposição que o complexo de níquel de modo que o complexo de cobalto "demora" mais a transpor a barreira de energia, o que se traduz em um valor numericamente menor para a constante de transferência de elétrons no complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ do que no complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

Este fato foi confirmado tanto pelos valores obtidos na determinação prática destas constantes pelas diversas técnicas empregadas quanto pelos valores teóricos destas constantes estipuladas pelo modelo de Marcus. Havendo portanto boa concordância entre os valores teóricos e práticos.

As diferenças nas ordens de grandeza entre as constantes de transferência de cargas observada e corrigida do efeito da dupla camada são conhecidas da literatura através dos trabalhos de WEAVER⁽⁰⁸⁾⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾ onde se faz menção a experimentos apresentando, 5,6 e até 8 ordens de grandeza de diferença.

Numa tentativa de estabelecer relações entre os valores destas constantes obtidas experimentalmente com seus valores após a correção bem como dos valores teóricos para elas esperadas, estabeleceram-se equações que relacionam estes valores entre si. Assim, existem relações matemáticas que permitem verificar a confiabilidade dos resultados anteriormente apresentados. Uma destas expressões é citada por SCHULTZ⁽⁵⁸⁾ e relaciona o valor de k_{corr} com o valor de k_{obs} segundo a expressão :

$$\text{Log } k_{\text{corr}} = \text{Log } k_{\text{obs}} \cdot \exp\left[\frac{(\alpha n - z) \phi_2}{0,059}\right] \quad (\text{Eq.41})$$

BARD⁽¹¹⁾ fornece uma equação que relaciona o valor de k_{obs} com o valor de k_{teorico} do modelo de Marcus segundo a equação :

$$k_{\text{teorico}} = k_{\text{obs}} \cdot \exp\left[\frac{(\alpha n - z)F\phi_2}{RT}\right] \quad (\text{Eq.42})$$

onde, n , Z , F , ϕ , R e T são constantes anteriormente definidas.

Aplicando as equações aos complexos em estudo, obteremos os valores de $k_{\text{obs}} = 1,18 \cdot 10^{-4}$ cm/s e $k_{\text{obs}} = 8,37 \cdot 10^{-2}$ cm/s respectivamente para os complexos de Niquel e Cobalto.

Estes valores, embora numericamente diferentes estão próximos dos valores obtidos experimentalmente de $k_{\text{obs}} = 6,52 \cdot 10^{-3}$ cm/s para o complexo de Niquel e $k_{\text{obs}} = 9,85 \cdot 10^{-3}$ cm/s para o complexo de cobalto.

Deve ser levado em conta na análise destes valores o fato de a equação 42 fornecer uma " previsão " do valor a ser obtido no experimento partindo do valor teórico do modelo de Marcus. Assim, os valores obtidos podem ser considerados concordantes com os obtidos na prática.

O fator α , coeficiente de transferência, é outro parâmetro susceptível de verificação da concordância entre os valores obtidos para a constante de transferência de cargas experimental e pelo modelo de Marcus. Para tal WEAVER⁽⁰⁹⁾ cita a relação :

$$\log K_{\text{corr}} = \log k_{\text{obs}} + \frac{n F}{2,3 RT} (Z \pm \alpha) \phi \quad (\text{Eq. 43})$$

Substituindo os valores adequados para os complexos de Ni e Co temos pela expressão 43 o valor de $\alpha = 0,52$ para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $\alpha = 0,55$ para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$. Estes valores estão próximos dos obtidos pelas técnicas convencionais de voltametria cíclica e que forneceram $\alpha = 0,52$ para o complexo de Ni e $\alpha = 0,57$ para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

O valor de α também pode ser determinado em função do potencial mínimo das curvas de $\text{Cotg } \phi$ Vs potencial aplicado. Este fato já havia sido demonstrado por BARD⁽⁰⁹⁾ sendo este potencial mínimo algo próximo ao potencial redox do composto eletroativo. Para a relação entre estes dois potenciais, BARD⁽¹⁰⁾ cita a relação:

$$[E_{\text{dc}}]_{\text{max}} = [E_{1/2}] + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \quad (\text{eq.44})$$

onde :

$[E_{\text{dc}}]_{\text{max}}$ = Potencial correspondente ao mínimo do gráfico de $\text{cotg } \phi$ Vs a uma dada frequência

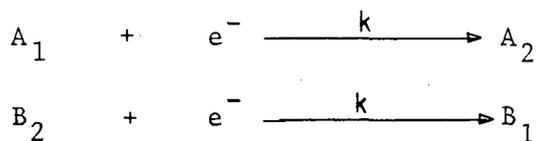
$[E_{1/2}]$ = Potencial redox do composto eletroativo

Com os dados do gráfico da figura 48 temos para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$
 $[E_{dc}]_{\text{max}} = 0,94 \text{ mV}$ e da voltametria cíclica $E_{1/2} = 0,95 \text{ mV}$.
 Estes valores substituídos na equação 44 dão : $\alpha = 0,591$

Para o $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, pelo gráfico da figura 49 temos $[E_{dc}]_{\text{max}} =$
 $- 0,415 \text{ mV}$ e, da voltametria cíclica, $E_{1/2} = - 0,410 \text{ mV}$.
 Estes valores quando substituídos na equação 44 dão $\alpha = 0,548$.
 Estes valores mostram-se igualmente muito próximos dos obtidos
 pelas técnicas eletroquímica como descrito na seção 3.3. bem como
 dos valores obtidos pela relação entre os valores das constantes de
 transferência de cargas.

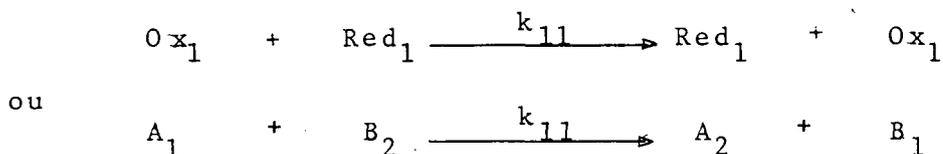
4.7. - CORRELAÇÃO ENTRE $k_{\text{eletroquímico}}$ E $k_{\text{cinético}}$

Os valores das constantes de transferência de cargas citados acima referem-se a constante de transferência eletroquímica de cargas (k^e) ou seja, correspondente aqueles processos em que a espécie eletroativa em solução se fixa à superfície de um eletrodo metálico deste, recebendo elétrons gerando sua forma reduzida ou para ele perdendo elétrons, gerando sua forma oxidada. Em termos de símbolos podemos descrever o processo pelas equações :



Esta constante é chamada constante heterogênea de transferência de cargas (k^e) cuja unidade é o cm/s e é determinada por métodos eletroquímicos como os descritos no presente trabalho.

A constante cinética, de auto troca , ou constante homogênea de transferência de cargas (k^h) refere-se ao processo em que a espécie M^{2+} transfere eletrons formando a espécie M^{3+} num processo intra molecular. Em simbolos temos :



k_{11} é a constante homogênea de transferência de eletrons e sua unidade é $M^{-1} s^{-1}$. Esta constante é determinada cineticamente ou seja, determina-se a cinética do processo com relação a outro composto por reações de oxidação e redução de constantes conhecidas num processo denominado reações cruzadas . Esta constante pode tambem ser medida diretamente atravêz da tecnica de pulso radiolítico. (83)

Existem expressões matemáticas que relacionam as grndezas k^e e k^h . esta expressão assume a forma : (09)(58)(72)

$$\left(\frac{k^e}{Z_e} \right) = \left(\frac{k^h}{Z_h} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq 45})$$

onde : Z_e = Frequência de colisões heterogêneas (eletroquímicas)
 Z_h = Frequência de colisões homogêneas (cinéticas)

sendo ainda :

$$Z_e = \left(\frac{K_B \cdot T}{2 \tilde{h} m} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$Z_h = \left(\frac{8 \tilde{h} K_B T}{m_r} \right) \cdot 10^{-3} r^2 \quad (\text{Eq. 47})$$

Sendo : K_B = Constante de Boltzman
 m = massa do reactante homogêneo

- N = Numero de Avogadro
 m = Massa reduzida do sistema
 r = distância entre os centros metálicos

O cálculo dos valores de Z_e e Z_h pelo emprego das equações acima além de envolver complicações matemáticas está sujeito a erros devido as aproximações necessárias em alguns parametros tendo em vista a impossibilidade do calculo exato destes parâmetros para os compostos em estudo.

Assim, trabalhos anteriores, ⁽⁵⁸⁾⁽⁷²⁾ sobre complexos macrocíclicos mostra que os valores de Z_e estão na faixa de 10^3 a 10^4 cm/s e os valores de Z_h na faixa de 10^{10} a 10^{11} M⁻¹s⁻¹. Verificando-se ainda a relação $Z_h/Z_e = 10^7$.

SCHULTZ ⁽⁵⁸⁾ e WEAVER ⁽⁷²⁾ citam uma relação matemática derivada da equação 45 que relaciona logaritmicamente os valores de k eletroquímico (k^e) e k cinético (k^h) segundo a expressão :

$$\log k^e = \log \left(Z_e / Z_h^{1/2} \right) + 1/2 \log k^h \quad (\text{Eq. 47})$$

Segundo esta equação, os valores de $\log k^e$ e $\log k^h$ devem estabelecer uma relação linear cuja inclinação da reta corresponde a 0,50.

O valor de k^h para o complexo de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ constante da literatura ⁽³⁴⁾ é $6 \cdot 10^3$ M⁻¹s⁻¹ que, substituído na equação 45 com $Z_e = 10^{11}$ M⁻¹s⁻¹ e $Z_h = 10^4$ cm/s, fornece um valor de $k^e = 2,49$ cm/s. Um valor portanto próximo ao obtido pelo modelo de Marcus, (129 cm/s) e do valor obtido pela correção do efeito da dupla camada ($k_{\text{corr}} = 21,77$ cm/s)

Num procedimento semelhante para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ utilizou-se os mesmos valores de Z_e e Z_h que obedecem a relação $Z_e/Z_h = 10^7$. O Valor de k^h para o complexos de cobalto pesquisado na literatura assume o valor de $0,26 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, que substituído na equação 45 fornece um valor de $k^e = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$.

As relações entre os valores de k^e e k^h já haviam sido registradas em trabalhos anteriores para diversos complexos metálicos. CANNON⁽⁸²⁾ em seu livro *Electron Transfer Reactions*, com base na equação 48 apresenta uma revisão destes valores obtidos para alguns sistemas metálicos com os quais construiu um gráfico de $\text{Log } k^e$ Vs $\text{Log } k^h$ o qual mostra-se linear conforme previsto pela equação. O referido gráfico acha-se representado na figura 59. De modo semelhante estabeleceram-se as relações logarítmicas de k^e e k^h para os complexos $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ com os valores obtidos como fruto deste trabalho e dos pesquisados em literatura. Estes pontos, para o Níquel e para o Cobalto estão igualmente representados no gráfico da figura 59.

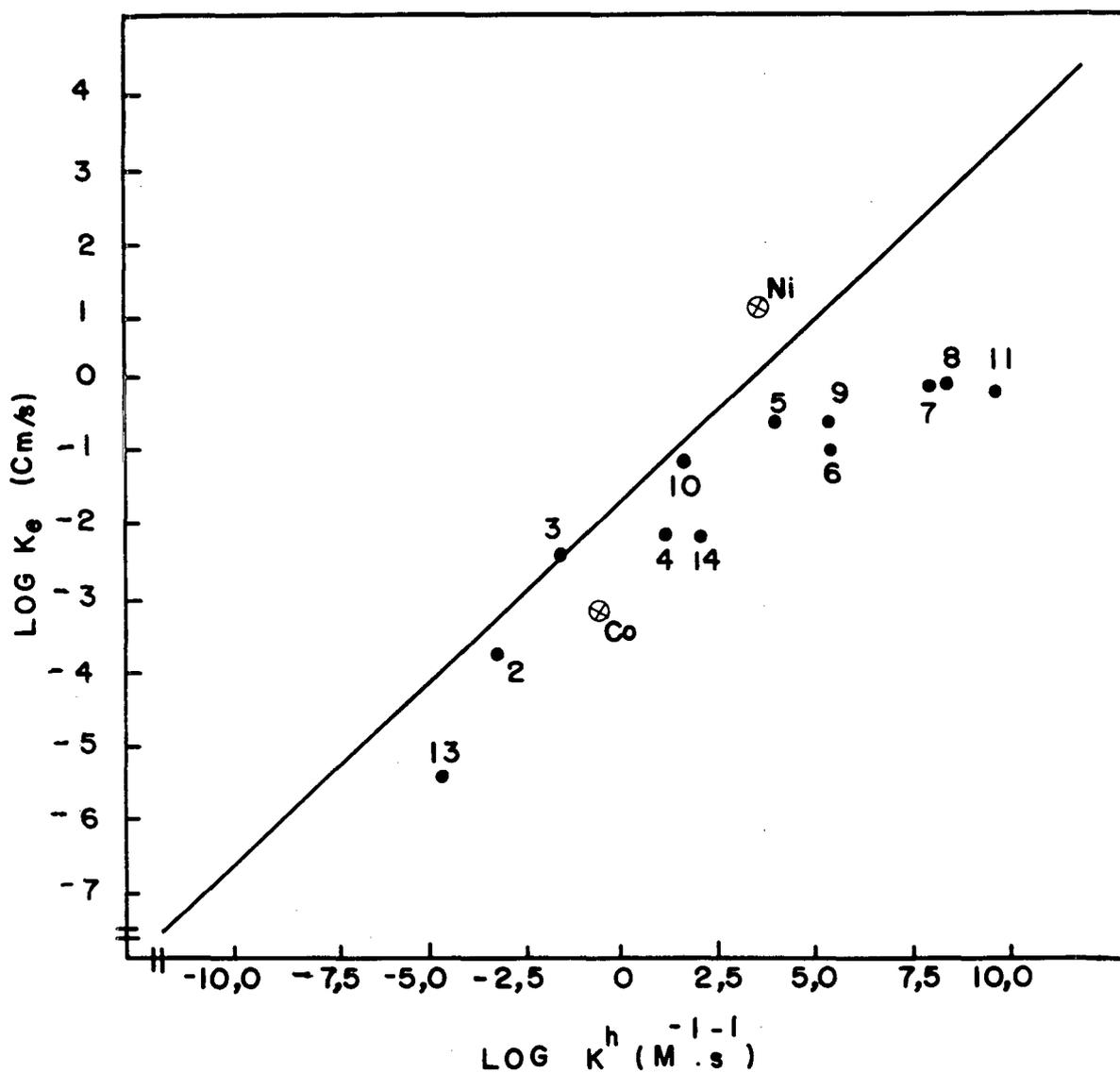


Fig.57 - Gráfico de Log k^e Versus Log k^h representando a reta teórica além de vários pontos correspondentes a sistemas metálicos conhecidos da literatura. 1 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. 2 - Eu^{3+} . 3 - V^{3+} . 4 - Fe^{3+} . 5 - MnO_4^{--} . 6 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$. 7 - $\text{Fe}(\text{bipy})$. 8 - $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$. 9 - $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$. 10 - $[\text{Co}(\text{Phen})_3]^{3+}$. 11 - $[\text{Cr}(\text{Bipy})_3]^{3+}$. 12 - Cr^{3+} . 13 - UO_2^{2+} . No mesmo gráfico representam-se ainda os pontos Ni e Co que correspondem aos valores das relações k^e e k^h obtidos para os complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$.

Na análise deste gráfico notamos que os valores da relação entre as constantes homogêneas e heterogêneas de transferência de cargas para os complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ acham-se ligeiramente fora da linha teórica estabelecida.

No Níquel, há que considerar o fato de havermos trabalhado em potenciais longe do PZC do eletrodo usado. E das diferenças nas barreiras de energia ΔG^\ddagger dos dois complexos o que causa as diferenças observadas.

No caso do complexo de cobalto, temos que notar que, apesar do fato de a relação k^e/k^h mostrar-se mais próxima da curva teórica que esta relação para o complexo de Níquel, os valores referentes aos parâmetros do complexo de Cobalto foram executados em potencial próximo ao PZC do eletrodo.

Além disso, no caso do complexo de cobalto $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, existe o problema da altura da barreira de energia a ser transposta o que contribui para "retardar" a efetivação do processo de transferência de elétrons.

Apesar dos possíveis erros cometidos e das considerações formuladas acerca das diferenças observadas, os valores das relações entre as constantes para os complexos de Níquel e cobalto mostram-se razoavelmente próximos da linha teórica, segundo o gráfico da Figura 59, baseado na equação 47. Esta relação mostra igualmente boa correlação com a obtida para outros complexos metálicos como mostrados na Figura 59.

Numa análise mais detalhada dos complexos em questão, observa-se que, apesar de ambos possuírem estruturas muito semelhantes (Fig. 5 e 6) por serem formados pelo mesmo ligante, possuem constantes físicas diferentes, tais como o potencial Redox (0,61 V Vs SCE para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e -0,62 Vs SCE para o complexo de $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$. Estas diferenças se refletem ainda nas constantes de transferência de cargas determinadas neste trabalho.

Numa tentativa de explicar valores tão diferentes para dois compostos aparentemente tão semelhantes pode-se recorrer ao esquema do desdobramento dos orbitais d dos dois complexos como na Fig.7.

Nela vemos que no complexo $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ a forma Ni^{2+} é uma estrutura d^8 auto-spin e o complexo de Ni^{3+} é uma estrutura d^7 baixo spin. No caso do complexo $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$, a forma Co^{2+} é uma estrutura d^7 alto spin e a forma Co^{3+} é uma estrutura d^6 baixo-spin (Figura 7) e nos arranjos eletrônicos nos desdobramentos, causam alterações nas energias de estabilidade envolvidas que podem explicar razoavelmente bem as diferenças observadas entre os complexos de $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ como verificados no decorrer da execução deste trabalho.

Em trabalhos publicados em anos recentes, relataram-se variações semelhantes nos valores das constantes de transferência de cargas. Na tentativa de explicar estas alterações, vários autores⁽⁷¹⁾ tem formulado teorias a cerca da interferência da dupla camada nos processos de cinética de eletrodo. Existe apenas o consenso de que estas interferências estão pouco esclarecidas restando estudos mais profundos a serem conduzidos sobre o tema.

Deste modo, trabalhos como os de KAPTURKIEWICZ⁽⁷³⁾ de 1984 mostra que as constantes de transferência de cargas avaliados eletroquimicamente mostran-se próximos aos valores teóricos estipulados para estas constantes após a efetuação das correções do efeito da dupla camada. O referido trabalho fornece ainda subsídios para futuros estudos do efeito do solvente sobre os processos de cinética de eletrodo.

Em 1988 FENG⁽⁵⁸⁾ efetuando determinações semelhantes em complexos Tretrazo macrocíclicos de cobalto obtiveram valores de $k_{\text{corr}} = 10^2 \cdot k_{\text{cal}}$ relação semelhante a obtida para o $[\text{Ni}(\text{TACN})_2]^{3+}$. As diferenças observadas entre os valores experimentais e calculados foram por eles atribuídas a adsorção e solvatação interfacial dos reactantes. No mesmo trabalho, em estudos com complexos de Fe(TPP) apresentaram valores de $k_{\text{obs}} = 10^3$ a 10^5 vezes menores que os previstos para a constante homogênea de auto troca. Variações semelhantes as obtidas para os complexos $[\text{Co}(\text{TACN})_2]^{3+}$ em nosso trabalho.

FENG⁽⁵⁸⁾ cita ainda que : "Existem envolvimentos relacionados a mudanças das coordenadas nucleares e que fornece boas ou más concordâncias com as teorias sobre transferência de eletrons." Ainda segundo o mesmo autor : "As razões para estas diferenças de comportamento estão para ser identificadas e serão objeto de futuras investigações".

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO

Ao término da execução do presente trabalho, podemos destacar inicialmente que: a dupla camada elétrica formada na superfície de eletrodos metálicos tem influência significativa sobre os processos de transferência eletroquímica de eletrons. Esta influência é verificada pela comparação entre os valores de k_{obs} e k_{corr} obtidos nos experimentos realizados com os complexos de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ e $[Co(TACN)_2]^{3+}$.

As diferenças entre os valores de k_{obs} e k_{corr} podem, no caso do complexo de $[Ni(TACN)_2]^{3+}$ serem creditados, além da influência da dupla camada elétrica, ao fato de o experimento haver sido executado em potencial afastado ao PZC (potencial de zero carga) do eletrodo usado. No caso do complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$ o fenômeno pode ser creditado às diferenças nos comprimentos das ligações entre os átomos dos complexos de níquel e cobalto, o que contribui para variações nas energias de reorganização das esferas internas afetando a altura da barreira de energia (ΔG^\ddagger) retardando a velocidade de transferência de eletrons como no caso do complexo de $[Co(TACN)_2]^{3+}$.

Consultados os valores de k^h dos complexos estudados, publicados em trabalhos anteriores, verifica-se boa correlação entre os valores de k^e e k^h nestes complexos. Relação esta, semelhante a relação k^e/k^h para outros complexos citados em literatura.

Verificou-se ainda a coincidência entre os valores de k_{corr} e k^e estipulado segundo o modelo de Marcus, o que confirma a válida-

de do modelo matemático em relação ao valor prático, efetuadas as devidas correções.

Em face dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho, podemos sugerir a execução de novos experimentos que o complementem e o enriqueçam. Dentre eles podemos citar:

- Determinação da constante k^e para outros complexos metálicos variando os ligantes e os metais. Comparando as relações k^e / k^h obtidas com relações similares da literatura.
- Execução das técnicas eletroquímicas com outros eletrodos, eletrólitos e solventes, verificando a influência destes fatores sobre os processos de cinética de eletrodo.

As fundamentações teóricas apresentadas no decorrer do trabalho, bem como os dados obtidos, fornecem indicações seguras para a perfeita execução das sugestões aqui apresentadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

01. MARCUS, R.A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. Ann. Rev. Phys. Chem., V.15, p.135, 1964
02. SUTIN, N., Creutz, C. Electron-Transfer reactions of Excited States. J. Chem. Ed. V.60, Nº10, p.809, 1983
03. MARCUS, R.A. The Theory of oxidation-reductions reaction involving electron-transfer. Inorg. Chem., V.7, Nº 4, p. 853, 1963.
04. NICHOLSON, R.S. Theory and applications of cyclic voltametry for measurement of electrode reaction kinetics. Anal. Chem. V.27, Nº11, p.1351, 1965.
05. SCANDOLA, F. , BALZANI, V. Energy-Transfer proceses of excited states of coordination compounds. J. Chem. Ed. V.60 nº10, p.815, 1983.
06. HALE, J.M. The rate of reactions involving only electron transfer at metal electrodes. in: Reactions of Molecules at Electrodes. N.Y., J. Willey - Interscience, p.229 , 1971.
07. PEOVER, M.E. Oxidation and Reduction at aromatic Hydrocarbons molecules at electrodes. in: Reactions of Molecules at electrodes N.Y., J. Willey, p.259 , 1971.
08. WEAVER, M.J. , GENETT, T. Reliability of standart rate constants for rapid electrochemical reactions. Annl. Chem. V.56, nº8 , p.1444, 1984.

09. WEAVER, M.J. Correlations between electrochemical and homogeneous redox reactivity. Quantitative comparisons of rate constants and activation parameters for some inorganic outer-sphere reactions. J. Phy. Chem. V.84, N^o6, p.568, 1980.
10. KOJIMA, H. , BARD, A.J. An AC t ecnique for determining the rate of rapid electrode reactions of aromatic compounds in aprotic media. J. Electroanal.Chem., V.63, p.117, 1975.
11. ZHANG, X. , YANG, H. , BARD, J. A. Variation of the heterogeneous electron transfer rate constant with solution viscosity : Reduction of aqueous solutions of Cr^{III}(EDTA) at mercury electrode. J.amer. chem. Soc., V.109 , p.1916, 1987.
12. BROWN, G.M. , SUTIN, N. A comparison of the rate of electron exchange reactions of ammine complexes of Ruthenium (II) and (III) With the predictions of adiabatic outer-sphere electron transfer models. J. Amer. Chem. Soc. , V.104 , N^o 4, p.803, 1979.
13. HUHEE, J. E. Química Inorgânica, Princ pios de Estruturas e Reatividade. 2^o Ed. México, Harla, 1983.
14. COTTON, F. A. , WILKINSON, F. R. S. G. Química Inorgânica Avanzada. N.Y., Mc Graw Hill, 1958.
15. ZEIGERSON, E. , BAR, I. , BERNSTEIN, J. , KIRSCHENBAUM, J , MEYERS - TEIN, D. Stabilization of the tetravalent Niquel complex wiht the meso-5,7,7,12.14.14 - Hexamethyl - 1,4,8,11tetrazacyclotetra decane by axial coordination of anions in aqueous solution. Inor.Chem., V.21, n^o 1, p.73, 1982.

16. ZOMPA, L.J. , MARGULIUS, T.N. Triagonal Distortions in a Nickel (II) complex. Structure of $[\text{Ni}(\text{1,4,7-triazacyclononane-N}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Inorg.Chem. acta Lett. V. 28, p. 1157, 1978.
17. FAIRBANK, M.G. , McAULEY, A. , NORMAN, P.R. , OLUBUYE, O. Electron transfer reactions of Nickel complexes of 1,4,7 Triazacyclononane , Cand.J.Chem. , V.63 , p.2983.
18. MERWE, M.J. , BOEYNS, J.C.A , HANCOCK, R.D. Crystallographic and thermodynamic study of metal ion size selectivity in the ligand 1,4,7, triazacyclononane - N,N',N''- Triacetate , Inorg.Chem., V.24, Nº 8 , p.1208 , 1985.
19. WIEGHARDT, K. , BOSSEK, V. , CHAUDHURI, P. , HERMANN, W. , MENKE, B.C. , WEISS, J. 1,4,7 Triazacyclononane - N,N',N''-Triacetate (TCTA) , a hexadentate ligand for divalent and trivalent metal ions. crystal structures of $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{TCTA})]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TCTA})]$ and $\text{Na}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TCTA})] \cdot 2 \text{NaBr} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Inorg.Chem. , V.21 , Nº 12, p.4308, 1982.
20. BUSHNELL, G.W. , FORTIER, D.G. , McAULEY, A. Synthesis of the hexamine ligand 1,4,7 - Tris(3-aminopropyl)-1,4,7-Triazacyclononane : Reactivity and X-Ray crystal structures of the Nickel(II) and Cobalt(III) complexes. Inorg.Chem. , V.27 , Nº15, p.2626, 1988.
21. WIEGHARDT, K. , WALZ, W. , NUBER, B. , WEISS, J. , OZAROWSKI, A. STREMAIER, H. , REINEN, D. Crystal structure of Bis Bis(1,4,7 triazacyclononane)Niquel(III) dithionate heptahydrate and its single-crystal EPR spectrum . Inorg.Chem. , V.25 , p.1650, 1986
22. McAULEY, A. , NORMAN, P.R. , OLUBUYE, O. Preparation, characterization, and outer-sphere electron-transfer reactions of Niquel complexes of 1,4,7 triazacyclononane. Inorg.Chem. V.23 , Nº13, p.1938, 1984.

23. KÜPPERS, H.J. , NEVES, A. , PONP, C. , VENTUR, D. , WIEGHARDT, K. NUBER, B. , WEISS, J. Electron-transfer barriers in cobalt(III) and cobalt(II) bis complexes of 1,4,7 triazacyclononene (TACN) and 1,4,7 - trithiacyclononane (TTCN). Crystal structures of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{TACN})_2] \text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and of $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{TACN})_2](\text{ClO}_4)_3$. Inorg. Chem. , V.25 , N°14, p.2400 , 1986.
24. NEVES, A. , BOSSEK, U. , WIEGHARDT, K. , NUBER, B. , WEISS, J. Base induced intramolecular formation of a Mo-Mo bond in $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{3+}$ L = N,N',N'' trimethyl 1,4,7 triazacyclononane , Angw.Chem. Int. V.27 , N°5 , p.685 , 1988
25. LAPPIN, G.A. , LARANJEIRA; M.C.M. Kinetics and mechanism of reductions of a Nickel (IV) complex by tris(1,10 phenanthroline) cobalt(II) ; Spectrophotometric detection of Nickel (III) intermediate . J.Chem.Soc. Dalton Trans. , p.1861, 1982.
26. KOYAMA, H. , YOSHIND, T. Synthesis of some medium sized cyclic triamines and their cobalt(III) complexes . Bul.Chem.Soc.Jap. n°45 , p.481 , 1972.
27. McAULEY, A. , SPENCER; L. , WEST, P.R. Kinetics and mechanism of the oxidation of benzenediols and ascorbic acid by bis(1,4,7 - Triazacyclononane) Nickel(II) in aqueous perchlorate media. Can. J.Chem. V.63 , p.1198 , 1985.
28. WIEGHARDT, K. , BOSSEK, U. , NEVES; A. , NÜBER, B. , WEISS, J. Intramolecular base induced formation of a metal bond in crystal structures of $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and of the mixed-valence complex $[\text{L}_2\text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{II}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Inorg. Chem. V.28 , N° 3 , p.432 , 1988.

29. WIEGARD, K. , SCHMIDT, W. , HERMANN, W. , KUPPERS, H. J. Redox potentials of bis(1,4,7 - Triazacyclononane) complexes of some first transition series metals (II , III). Preparation of Bis(1,4,7, Triazacyclononane) Nickel (III) perchlorate. Inorg.Chem., V.22 , N°20, p.2953 , 1983
30. McAULEY, A. , NORMAN, P.R. , OLUBUYIDE, O. Kinetics and mechanism of electron-transfer reactions of Bis(1,4,7 - Triazacyclononane) Nickel(II) and (III) complexes . J.Chem.Soc. Dalton Trans., p.1501 , 1984
31. YANG, R. , ZOMPA, L.J. Metal complexes of cyclic triamines. Complexes of 1,4,7 - Triazacyclononane (9 ane N₃) with Nickel (II), and zinc(II). Inorg.Chem. V.15 , N°7 , p.1499 , 1981
32. KISSINGER, P.T. , HEINEMAN, W.R. Cyclic Voltametry. J.Chem.Educ. V.60 , N°9 , p.702 , 1983
33. ZOMPA, L. Metal complexes of cyclic triamines . Stability and electronic Spectra of Nickel(II) , Copper(II) and Zinc(II) complexes containing nine-through twelve membered cyclic triamine ligands. Inorg.Chem. , V.17 , N° 9, p.2531 , 1978
34. NEVES, A. , WALZ, W. , WIEGHARDT, K. , NUBER, B. , WEISS, J. Kinetics and mechanism of the outer-sphere electron transfer induced formation of cis-dioxovanadium(V) species from Vanadyl(IV) complexes. Crystal structures of 1,4,7, Triazacyclononane-N',N' diacetate . Inorg.Chem. , V. 27 , N°14 , p.248 , 1988
35. DENARO, A.R. Fundamentos de eletroquímica. São Paulo, Ed.Blucher, 1974.

36. KUBASOV, V. , ZARETSKY, S. Intoduction to electrochemistry, Moscow Mir, 1985
37. DAMASKIN, B. , TETRI, O. Fundamentos de Eletroquímica teórica. Moscou, Mir, 1978.
38. EDMINISTER, J.A. Circuitos Elétricos. Rio de Janeiro. Mc.Graw-Hill do brasil , 1976.
39. BOCKRIS, J.O.M. Teaching the double layer., J.Chem.Ed. , V.60 , N^o 4, p.265 , 1983.
40. MALOY, J.T. Factors affecting the shape of current-potential curves. , J.Chem.Ed. V.60 , N^o 4 , p.285 , 1983.
41. ANTROPOV, I.L. Theoretical Electrochemistry. Moscou, Mir, 1972.
42. LINGENE, J.J. Electroanalitical chemistry., New York, Intercien ce, 1953.
43. DELAHAY, P. Double Layer and electrode kinetics. New York. J.Willey , 1965.
44. BARD, A.J. , FAULKNER, L. Electrochemical Methods, New York, J. Willey , 1980.
45. EVANS, D.H. , O'CONNEL, K.M. , PETERSEN, R.A. , KELLY, M. Cyclic Voltametry., J. Chem. Ed. V. 60 , p.290 , 1983.
46. FAULKNER, L.R. Understending Electrochemistry : Some distinctive concepts. J. Chem. Ed. , N^o 4 , p.262 , 1983.

47. MOHANTY, J.G. , CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent Nickel and related species. Cyclic voltametry of oxidation-reduction equilibra involving protons. Inorg.Chem. , V. 15 , N°11, p.2912 1976.
48. NICOLSON, R. , SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. Anal.Chem. , V.36, N°4 , p. 706 , 1964.
- 49 BROCKRIS, J.O. , REDDY, A. K. N. , Modern electrochemistry. V. 1 e 2, New York, Plenium Press, 1970.
50. ANSON, F. , OSTERIOUNG, R.A. Chronocoulometry. , J. Chem. Ed., V.60 , n°4, p.293, 1983.
51. DELAHAY, P. , MANANTOV, G. Voltametry at constant current. Amal. Chem. V.27, N°4, p. 478 , 1955.
52. OHDHAN, K.B. , PARRY, E.P. Use os polarography and pulse polarography in the determination of the kinetic parameters of totally irreversible electroreductions. Anal. Chem. , V. 40, N° 1, p. p. 65, 1968.
53. ADAMS, R.N. , McCLURE, J.H. , MORIS, J.B. Cronopotentiometric studies at solid electrodes. Anal. Chem., Anal.Chem. V. 30, N° 4, p. 471, 1958.
54. BUCK, G.W. , Theory of diffusion limited charge-transfer processes in electroanalytical techniques., Anal. Chem., V.36, N° 4, p. 947, 1964.

55. MATSUDA, H. Zur Theorie der wechselfpanungs-polarographie .
Z. Electrochem., V. 62, Nº 9, p.977, 1958.
56. HLADKY, K. , CALLOW, L.M. , DAWSON, J.L. Corrosion rates from impedance measurements : An Intruduction. BR.Corros. J. , V. 15 Nº 1, p. 20, 1980.
57. MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Corrosion Nage., V. 36, Nº 5, p. 30 , 1981.
58. FENG, O. , FRANKLIN, A. , SCHULTZ, A. Correlation of heterogeneous electron transfer rates with structural change in cobalt tetraa-zamacrocyclic complexes., J.Electroanal. Chem., V. 20, p.1107, 1988.
59. MANSFELD, F. , KENDING, M.W. , TSAY, S., Recording an analysis of AC impedance data for corrosion studies., Corrosion Nage., V. 38, Nº 11, p.570, 1982.
60. SHAUM, D. Física, Rio de janeiro, Ao livro técnico , 1964.
61. SPIEGEL, M.R., Variáveis complexas., Rio de janeiro, Mc Graw Hill do Brasil, 1977.
62. KENDING, M. , MANSFELD, F., Corrosion rates from inpedance measurements. An improved aproach for rapid automatic analysis. Corrosion Nage., V. 39, Nº 11, p. 466, 1983.
63. SPIEGEL. M. R. Algebra Superior, Rio de Janeiro, McGraw-hill do Brasil , 1977.

64. GRAHANE, D.C. Theory of electrocapilarity. Chem. Rev. Nº 2, p. 451, 1947.
65. SEARS, F. W. , ZEMANSKY, M. W., Física V. 3, Rio de Janeiro, L T C , 1977.
66. SAWYER, D.T. , ROBERTS Jr. J.L. Experimental Electrochemistry for chemists, New York, John Willey , 1974.
67. PERRY, R. H. , CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química., Rio de Janeiro, Ed.Guanabara dois, 5ª ed. , 1980.
68. GIECK, K. , Manual de formulas técnicas., São Paulo, Hemus, 1974.
69. WEAVER, M. J. , GENNETT, T. Influence of solvent reorientation dynamics upon the kinetics of some electron-exchange reactions. Chem.Phys.Letters , V. 113, Nº 2, p. 213, 1985.
70. KISSINGER, P.T. , HEINEMANN, W.R., Laboratory techniques in electrochemical chemistry., New York, Marcel Deker, 1984.
71. GUTZ, I.G.R. , NEVES, E. A. Adsorção Eletroquímica , An.Ass.Brasil. quím., V.XXX , Nº 1 e 2. Rio de Janeiro, 1979.
72. WEAVER, M.J. Extension of rate correlations between electrochemical and chemical electron-transfer processes to heteronuclear reactions. Inor.Chem., V. 15, p. 1733, 1976.
73. KAPTURKIEWICS, A. , BEHR B. Efect of electrolyte concentration in acetonitrile and dimethyl formamide solutions., J. Electroanal. chem., V. 163, p. 189, 1984.

74. MORRISON, S.R. Electrochemistry at semiconductors and oxidized metal electrodes., New York, Plenum Press, 1980.
75. VETTER, K. Electrochemical kinetics. New York, Academic Press. 1987.
76. GRAHAME, D.C. , Difuse double layer theory for electrolytes of unsymmetrical valence types., J.Chem. Phys., V. 21, Nº 6, 1953.
77. WEAVER, M.J. , ANSON, F.C. Distinguishing between inner and outer sphere electrode reactions. Reactivity patterns of some chromium (III)- Chromium(II) electron transfer reactions at mercury electrodes. Inorg. Chem. , V. 15, Nº 8, p.1871, 1976.
78. WEAVER, M.J. , SATTERBERG, T.L. The position of the reaction site and the relative reactivities of simple outer-and-inner sphere electrode reactions. The reduction of some Cr(III) amine complexes at mercury electrodes. J. Phys. Chem., V. 81, Nº 18, p. 1772, 1977.
79. SMITH, D.E. Thermodynamic and kinetic properties of the electrochemical cell. J. Chem. Ed., V. 60, Nº 4, p. 299, 1983.
80. REILLEY, C.N. , EVERETT, G.W. , JOHNS, R.H. Voltametry at constant current., Anal.Chem., V. 27, Nº 4, p.483, 1955.
81. SIEGEL, M. R. Transformadas de Laplace. São Paulo., Mc.Graw-Hill do Brasil, 1978.
82. CANNON, R.D. - Electron transfer reactions, Boston, Butterworth and Co LTD , 1980.

83. KUPPERS, H.J. Tese de Doutoramento. Ruhr universitad Bochun,
West Germeny , 1987.
84. HUPP, J.T. WEAVER, M. J. The frequence factor for outer-sphere
electrochemical reactions. J.Electroanal. Chem., V. 152, p. 1
1983.
- 85.HUPP, J.T. , WEAVER, M.J. Noncontinuun solvent effects upon the
intrinsic free-energy barrier for electron-transfer reactions.
J. Phys. Chem., V. 89, N^o 9, p. 1601 , 1985.