UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química

ESTUDO DA REDUÇÃO DO COBALTO(II) EM MEIO AQUOSO DE AZOTETO DE SÓDIO POR POLAROGRAFIA DE PULSO

CLAUDIA GIOVEDI
Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
Orientador

SÃO PAULO
1994

"ESTUDO DA REDUÇÃO DO COBALTO(II) EM MEIO AQUOSO DE AZOTETO DE SÓDIO POR POLAROGRAFIA DE PULSO"

CLAUDIA GIOVEDI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Roberto Tokoro
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo
IQ-USP

Prof. Dr. Wagner Luis Polito
IFQSC-USP

SÃO PAULO, SP
16 DE MARÇO DE 1994

"... a tecnologia não vai nos salvar. Nossos computadores, nossas ferramentas, nossas máquinas não são suficientes. Temos que confiar em nossa intuição, em nosso verdadeiro ser."

Joseph Campbell

pesquisador, professor e escritor americano (1904-1987)

"Quando nada parece ajudar eu vou e olho o cortador de pedras martelando sua rocha talvez cem vezes sem que nem uma só rachadura apareça. No entanto, na centésima primeira martelada, a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela a que conseguiu, mas todas as que vieram antes."

Jacob Rüs

escritor e ativista político dinamarquês, naturalizado americano (1849-1914)

"Há muito tempo que eu sai de casa
Há muito tempo que eu cai na estrada
Há muito tempo que eu estou na vida
Foi assim que eu quis
E assim eu sou feliz
Principalmente por poder voltar a todos os lugares onde já cheguei
Pois lá deixei um prato de comida, um abraço amigo, um canto prá dormir e sonhar
E aprendi que se depende sempre de tanta, muita diferente gente
Toda pessoa sempre é as marcas das lições diárias de outras tantas pessoas
E é tão bonito quando a gente entende que a gente é tanta gente onde quer que a gente vá
É tão bonito quando a gente sente que nunca está sozinho por mais que pense estar
É tão bonito quando a gente pisa firme nessas linhas que estão nas palmas de nossas mãos
É tão bonito quando a gente vai à vida nos caminhos onde bate bem mais forte o coração"

Caminhos do Coração
Luiz Gonzaga Jr.

Aos meus pais,
Benjamin e Santina,
por tudo.

AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro, orientador e amigo, grande responsável pela minha formação científica.

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti pelas proveitosas discussões e colaboração.

Ao Prof. Dr. Tibor Rabóczkay pelas importantes discussões.

À minha irmã Gina pelo convívio familiar e constante ajuda na confecção de trabalhos.

Aos colegas da área de Química Analítica, em especial aqueles com quem dividi espaço no laboratório, Denise, Paulo, Silvio, Simone, Solange e Yoshie.

Ao amigo Bona pelo incentivo e ajuda sempre presentes.

À amiga Solange sempre companheira dos bons e maus momentos.

Aos amigos, próximos ou distantes, porém sempre presentes.

À Moema pela cuidadosa revisão das referências bibliográficas.

À Dora e Marlene pela atenção nos serviços prestados.

Ao Francisco e Jailton pelo esmero constante na tiragem de cópias.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABELAS

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

RESUMO

ABSTRACT

I. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivos do Trabalho 2

1.2. Alguns Aspectos da Polarografia 4

1.3. O Ligante Azoteto 9

1.4. Complexos de Cobalto(II) com Ligantes de Interesse 14

II. PARTE EXPERIMENTAL 18

2.1. Reagentes e Soluções 19

2.2. Instrumentação 22

2.3. Procedimentos Experimentais 25

2.4. Considerações Sobre a Otimização das Condições Experimentais 26

2.4.1. Concentração do Íon Metálico 26

2.4.2. pH 27

2.4.3. Força Iônica 30

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32

3.1. Antecipação e Desdobramento da Onda Polarográfica de Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio 33

3.2. Estudo do Sistema Cobalto(II)/Azoteto Utilizando-se Variações da Técnica de Pulso 48

3.3. Aplicação de Critérios de Caracterização para Processos de Eletrodo ao Sistema Cobalto(II)/Azoteto 57

3.4. Estudo Coulométrico do Sistema Cobalto(II)/Azoteto na Concentração de 0,160 M do Ligante 65

3.5. Adição de Ácido ao Sistema Cobalto(II)/Azoteto na Concentração de 0,160 M do Ligante 77

3.6. Curvas de Polarização para o Sistema Cobalto(II)/Azoteto em Várias Concentrações do Ligante 80

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS 84

4.1. Conclusões Gerais do Trabalho 85

4.2. Perspectivas de Trabalhos Futuros 88

APÊNDICE 94

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 105

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na ausência de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,050; c) 0,150; d) 0,250; e) 0,400 e f) 1,000. 35

FIGURA 2 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na ausência de ácido): a) sem a adição de ligante; b) imediatamente após a adição de azoteto 0,600 M; c) após 30 minutos de (b) e d) após 1 hora e 30 minutos de (b). 37

FIGURA 3 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido): a) sem a adição de ligante e b) após a adição de azoteto 0,600 M. 39

FIGURA 4 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,120; c) 0,160; d) 0, 200 e e) 0,240. 42

FIGURA 5 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio para o sistema cobalto(II)/azoteto. 44

FIGURA 6 - Polarogramas de pulso derivativo (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,300 e c) 0,600. 49

FIGURA 7 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,300 e c) 0,600. 50

FIGURA 8 - Polarogramas de pulso derivativo (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,120; c) 0,160; d) 0,200 e e) 0,240. 53

FIGURA 9 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,120; c) 0,160; d) 0,200 e e) 0,240. 54

FIGURA 10 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) e reverso (E_i = -1,4 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,600 M (na presença de ácido). 58

FIGURA 11 - Gráfico de I em função de $t_m^{-1/2}$, sendo as correntes medidas em diferentes potenciais da onda: -1,114 V ($E_{1/4}$); II) -1,160 V ($E_{1/2}$); III) -1,206 V ($E_{3/4}$) e IV) -1,300 V (E_L). Inseridos na Figura estão representados os polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,600 M (na presença de ácido) em diferentes valores calibrados de t_m (ms)[64]: a) 12,50; b) 20,75; c) 29,25; d) 37,25; e) 46,25; f) 54,25; g) 62,25 e h) 71,25. 60

FIGURA 12 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido) fixando-se o potencial inicial em: A) -0,7 V (PPN) e -1,7 V (PPR); B) -0,8 V (PPN) e -1,3 V (PPR) e C) -0,65 V (PPN) e -1,15 V (PPR). 61

FIGURA 13 - Gráfico de I em função de $t_m^{-1/2}$, em vários valores de t_m, medindo-se as correntes em diferentes potenciais da onda: I) -1,30 V e II) -1,70 V. 63

FIGURA 14 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido): a) sem aplicação de carga elétrica e b) após aplicação exaustiva de carga elétrica. 68

FIGURA 15 - Polarogramas de pulso normal de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido) fixando-se o potencial inicial (E_i) em: a) -0,9 V e b) -1,3 V. 71

FIGURA 16 - Polarogramas de pulso diferencial para: a) solução de HN_3 0,020 M; b) solução de cobalto(II) 0,001 M em I = 2 M, $[N_3^-]$ = 0,160 M e $[H^+]$ = 0,0002 M; c) (b) + 0,005 M de HN_3; d) (b) + 0,010 M de HN_3; e) (b) + 0,015 M de HN_3 e f) (b) + 0,020 M de HN_3. 78

FIGURA 17 - Curvas de polarização (E em função de log I) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,080; c) 0,160 ; d) 0,320 e e) 1,000. 82

FIGURA 18 - Curvas de polarização (E em função de log $I/(I_d-I)$) de soluções de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,080; c) 0,160; d) 0,320 e e) 1,000. 83

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I - pH em que inicia a precipitação do $Co(OH)_2$ em várias concentrações do íon metálico. 28

TABELA II - pH de soluções contendo o sal azoteto de sódio em diferentes concentrações. 29

TABELA III - Porcentagem das espécies presentes em solução para cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M em algumas concentrações do ligante azoteto. 43

TABELA IV - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) em meio apenas de perclorato. 95

TABELA V - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,080 M. 97

TABELA VI - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,160 M. 99

TABELA VII - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I

e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,320 M. 101

TABELA VIII - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 1,000 M. 103

GLOSSÁRIO

DE

SÍMBOLOS

E

ABREVIAÇÕES

Å	angstrom
C	concentração ou coulombs
DMF	dimetilformamida
E	potencial
E°	potencial padrão de eletrodo
E_i	potencial inicial
E_L	potencial no limite da onda
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda
$E_{1/4}$	potencial de um quarto de onda
$E_{3/4}$	potencial de três quartos de onda
ECS	eletrodo de calomelano saturado
EGM	eletrodo gotejante de mercúrio
I	corrente ou força iônica
I_a	corrente anódica
I_c	corrente catódica
I_d	corrente de difusão
I_L	corrente limite
K_{ps}	produto de solubilidade
M	metal ou molar
mm	milímetro
mM	milimolar
mV	milivolt
$\bar{n}$	número médio de ligante
n	número de elétrons
nA	nanoampère
pH	antilog da concentração hidrogeniônica

pK_a	antilog da constante de ionização do ácido
PPN	polarograma de pulso normal
PPR	polarograma de pulso reverso
Q	quantidade de eletricidade
r	coeficiente de correlação
s	segundo
t_m	tempo de amostragem da corrente (polarografia de pulso)
V	volt
α	fração porcentual das espécies em equilíbrio
γ	atividade
μA	microampère

RESUMO

A solução de cobalto(II) em meio de perclorato de sódio apresenta uma onda polarográfica de redução próxima a -1,4 V em relação ao ECS a 25°C. A adição do ligante azoteto, N_3^-, causa a antecipação desta onda catódica para a região mais positiva de potencial. A máxima antecipação - de 320 mV - é atingida pela adição de 0,600 M do ligante. A antecipação da onda por ocasião da adição de azoteto, é explicada pela capacidade deste ligante se adsorver sobre a superfície do mercúrio, formando uma ponte entre o eletrodo e o cátion metálico, facilitando a transferência de elétrons. A diminuição de sobretensão verificada com a adição do ligante reflete a queda da energia de ativação necessária para que ocorra a transferência de elétrons e como o azoteto é o responsável por este fenômeno, ele pode ser chamado de ligante catalítico.

Critérios de caracterização para processos de eletrodo mostraram que a adição do ligante diminui o grau de irreversibilidade do processo de redução do cobalto(II) - na técnica de pulso - em relação ao meio de perclorato.

Em concentrações de azoteto inferiores a 0,600 M ocorre a antecipação gradativa da onda de redução do cobalto(II) com um desdobramento em duas ondas com potenciais de meia-onda próximos a -1,1 V e -1,4 V, respectivamente. Da análise das curvas de distribuição das espécies complexas em equilíbrio concluiu-se ser a onda em -1,1 V correspondente à redução do azoteto-complexo de cobalto(II) (presente já no seio da solução ou formado na superfície do eletrodo) e a onda em -1,4 V relacionada ao aquo-íon de cobalto(II).

Especificamente na concentração de azoteto 0,160 M a onda na região de -1,1 V na polarografia de pulso diferencial apresentou um

desdobramento bem nítido. Tal fato foi interpretado como transferência de elétrons por etapa ou, em outras palavras, entrada de elétrons com velocidades diferentes, possibilitando a existência de cobalto no estado monovalente ainda que por um lapso de tempo curto.

Medições coulométricas a potencial controlado foram feitas em dois potenciais da onda do azoteto-complexo: (1) potencial em que ocorreu o desdobramento e (2) potencial limite. Em (1) o número de elétrons obtido foi menor que 2, a solução turvou-se devido à elevação do pH e a análise de toque na solução final detectou a presença do cátion amônio. Em (2) o número de elétrons obtido foi 2, a solução permaneceu límpida, e a análise de toque não determinou a presença de amônio. Os fatos observados em (1) reforçaram a hipótese da formação do intermediário de cobalto(I) que seria reoxidado a cobalto(II) pelo HN_3 produzindo NH_4^+ e N_2. No caso (2), por sua vez, a redução possivelmente leva à formação de cobalto metálico, que não interage com o HN_3.

Outras evidências da formação de cobalto(I) obtidas foram: a) o número de elétrons fracionado e maior que 3 quando aumentou-se a concentração de HN_3 no caso (1); b) a elevação significativa apenas da corrente associada ao primeiro pico (supostamente atribuído ao Co(I)) com a elevação da concentração de HN_3 em solução; c) a quebra em duas retas, nas curvas de polarização, cujos coeficientes angulares foram maiores na presença de 0,160 M de azoteto e, finalmente d) a relação I_c/I_a, próxima de 1 quando o E_i no PPR foi fixado no potencial do desdobramento, e bem maior que 1, com E_i fixado no limite.

ABSTRACT

The electroreduction of Co(II) in perchloric media gives origin to a polarographic wave about -1.4 V *vs.* SCE at 25°C. With the addition of the azide ligand, N_3^-, that wave shifts towards more positive potentials. The higher value of the potential shift, 320 mV, is recorded for the concentration 0,600 M of ligand. The shift can be explained by the adsorption of the azide ion on mercury electrodes, bridging the electrode and the metal ion, and promoting, then, the electron transfer more easily.

With intermediary ligand concentrations the reduction wave of the cobalt ion breaks in two curves having walf-wave potentials around -1.1 and -1.4 V. Taking into account the distribution curve of the complexes species in equilibrium, it is concluded that the first wave corresponds to the azide complex of cobalt(II) (already present in the solution or formed on the electrode surface), and the second one is related to the Co(II) aquo ion.

The wave correspondent to the reduction of azide complex, in the differential pulse polarography, too shows a splitting in two curves. This behavior dependents of the ligand concentration can be interpreted in terms of a stepwise charge transfer reaction, with the possible production of a labil Co(I) intermediate.

Coulometric experiments performed at the potential where the breaks occurs, confirmed the supposition of the presence of Co(I) species, which could be oxidized to Co(II) by HN_3 yielding NH_4^+ and N_2.

Two linear regions exhibited by polarization curves in the solution 0,160 M azide and the I_c/I_a current ratio equal to 1, obtained by

reverse pulse polarography with the initial potential coinciding with the potential at which break occurs, gave further evidences of the possible formation of Co(I) species.

I. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos do Trabalho

A redução polarográfica do íon de cobalto(II) à forma metálica no eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) envolve dois elétrons. A literatura cita que conforme a natureza do meio complexante a redução pode ocorrer via a formação do intermediário cobalto monovalente, ou seja, a redução se dá de forma que os dois elétrons sejam transferidos com uma diferença de velocidade passível de ser detectada pelos métodos utilizados. Este intermediário já foi caracterizado polarograficamente com EGM em meio de bipiridina[1-5] e também de tiocianato[6-8]. Pelo fato do ânion tiocianato ser isostérico[9] ao ânion azoteto (N_3^-), é possível que em meio deste último a redução também ocorra via a formação do intermediário cobalto monovalente.

O presente trabalho procura elucidar o mecanismo do processo de eletrodo no caso da redução do cobalto(II) em meio aquoso de azoteto de sódio, buscando possíveis evidências da formação de intermediários no desenrolar do processo eletródico global. As alterações sofridas pela onda de redução do cobalto(II) em meio de perclorato com a adição do ligante azoteto serão estudadas, buscando-se correlacioná-las às propriedades já conhecidas deste ligante.

Características como a natureza do processo global de eletrodo e o número de elétrons envolvidos serão determinadas na tentativa de se estabelecer um possível mecanismo de reação.

A relevância do trabalho consiste em sua contribuição ao estudo do comportamento eletroquímico de complexos metálicos com o

ligante azoteto (comportamento este possível de ser estendido à toda a classe de íons pseudo-haletos). Este fato é importante, pois os compostos de azoteto com metais podem induzir uma grande variedade de transformações[10,11].

Outro aspecto a ser destacado é o fato dos complexos de cobalto(II) serem utilizados como catalisadores em reações de óxido-redução homogêneas, sendo o intermediário de cobalto monovalente formado no curso da reação o responsável pela catálise[12].

1.2. Alguns Aspectos da Polarografia

A polarografia é o caso particular de voltametria que utiliza um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho. Desde a descoberta desta técnica em 1914 por HEYROVSKY[13-15] até os dias de hoje, o seu desenvolvimento é marcante, ampliando significativamente as suas potencialidades e por conseqüência sua esfera de ação. Os fundamentos teóricos da polarografia e muitos de seus aspectos analíticos podem ser encontrados em vários livros-texto[16-20].

Os principais alvos da polarografia e técnicas correlatas consistem em: determinações de parâmetros cinéticos e constantes de estabilidade; determinação qualitativa e quantitativa de substâncias inorgânicas e orgânicas em meio aquoso e não aquoso e, dedução de mecanismos de processos de eletrodos e/ou de reações a eles acopladas.

A polarografia apresenta uma série de variantes, que diferem basicamente na forma de aplicação da variável de excitação (potencial em função do tempo) e amostragem da corrente[21].Seu desenvolvimento ocorreu na busca de se minimizar os problemas inicialmente encontrados, principalmente maiores seletividade e sensibilidade.

A técnica polarográfica que mais se aproxima da "idealidade" é a polarografia de pulso, desenvolvida por BARKER na década de 50[22,23]. Os principais fatores responsáveis pelo papel de destaque ocupado por esta técnica são[24-28]: a eliminação praticamente total do componente capacitivo na corrente final registrada; não empobrecimento da

solução eletrolítica na vizinhança da superfície do eletrodo; possibilidade de se avaliar o comportamento polarográfico do produto de redução pela simples alteração do potencial inicial (polarografia de pulso reverso) e, finalmente, a detecção de problemas cinéticos associados ao processo de eletrodo (polarografia de pulso diferencial).

Na polarografia de pulso normal, pulsos de potencial de aumento gradual são aplicados ao eletrodo, começando de um potencial inicial em que não flui corrente faradaica (corrente devida à redução ou oxidação de uma espécie eletroativa na superfície do eletrodo). Os pulsos de potencial são aplicados no final da vida da gota e a amostragem da corrente é feita no fim da aplicação do pulso, sendo que o potencial entre os pulsos sempre retorna ao potencial inicial. A onda polarográfica obtida apresenta a forma de um sigmóide semelhante àquela obtida nos métodos polarográficos clássicos, sendo a corrente instantânea dada pela Equação de COTTRELL[29]:

$$I_{(t)} = nFAC\sqrt{\frac{D}{\pi . t_m}}$$

sendo I a corrente (μA), n o número de elétrons envolvidos na reação, F o Faraday (96485 $C.mol^{-1}$), A a área do eletrodo (cm^2), D o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($cm^2.s^{-1}$), C a concentração da substância eletroativa no seio da solução (mM) e t_m o tempo de amostragem médio da corrente (s).

Na polarografia de pulso derivativo registra-se a derivada do polarograma de pulso normal, ou seja, o aparelho traça a curva $\Delta I/\Delta t$.

Na polarografia de pulso diferencial, uma varredura de potencial DC é aplicada ao sistema e próximo ao fim de cada gota um pulso de potencial de pequena amplitude se sobrepõe à rampa de potencial.

O sinal registrado corresponde à diferença entre a corrente medida antes e após a aplicação do pulso. O fato de neste caso estar medindo-se não uma corrente constante sobre um patamar e sim a velocidade com que a corrente aumenta para este valor do patamar, torna esta técnica sensível à cinética do processo de eletrodo e assim a simples análise das curvas obtidas pode esclarecer a cinética envolvida no processo[27].

Nestas duas variantes da técnica de pulso, a derivativa e a diferencial, os polarogramas obtidos apresentam a forma de pico, sendo o ponto de máximo correspondente ao valor de $E_{1/2}$, tomando-se o cuidado de no caso da polarografia de pulso diferencial se subtrair deste valor a amplitude do pulso aplicado.

A etapa determinante da velocidade do processo global nas reações eletródicas em relação a uma técnica particular - transporte de massa no caso de sistemas reversíveis, transferência de elétrons no caso de sistemas irreversíveis ou fator cinético acoplado - pode ser encontrada por meio da aplicação de critérios de caracterização para processos de eletrodo. Na literatura é possível encontrar tais critérios de caracterização, específicos para cada técnica polarográfica[30-33].

Na técnica de pulso destacam-se dois critérios de caracterização: a relação das correntes obtidas na polarografia de pulso normal e reverso e, a relação entre a corrente e a variação do tempo de amostragem médio da corrente ("pulse width").

A polarografia de pulso reverso[34] ou polarografia de pulso de varredura reversa[35] se oferece como técnica para a caracterização da reversibilidade de uma reação eletroquímica de maneira conceitual transparente, experimentalmente simples e quantitativamente confiável. De maneira simplificada, o polarograma de pulso normal (PPN) caracteriza o comportamento eletroquímico da substância presente no âmago da solução, enquanto que o polarograma de pulso reverso (PPR)

caracteriza o comportamento do produto gerado na superfície do eletrodo. A equação do polarograma de pulso reverso é, na sua forma, a mesma que a equação do polarograma de pulso normal, diferindo apenas no deslocamento do zero da corrente. A superposição dos potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$ anódico e $E_{1/2}$ catódico) das duas curvas e a relação $I_{catódica}/I_{anódica}$ próxima de 1 são provas da reversibilidade do processo. Quando se está frente a um sistema irreversível, a relação das correntes catódica e anódica torna-se bem maior que 1[34].

O outro critério de caracterização associado à técnica de pulso (estudo da dependência da corrente com a variação do tempo de amostragem médio da corrente) fundamenta-se na Equação de COTTRELL[29]. Quando a função $I = f(t_m^{-1/2})$ é linear ao longo de toda a onda, o processo de eletrodo é governado por difusão[34]. Por outro lado, quando se está frente a um sistema irreversível, obtém-se uma família de curvas ao longo da onda e apenas reta no limite, pois apenas neste ponto o controle passa a ser difusional[34].

A identificação da etapa determinante da velocidade global do processo de eletrodo representa apenas uma das possibilidades atuais da polarografia e das demais técnicas voltamétricas, que são amplamente utilizadas em assuntos de grande interesse[21,36,37] como: bioeletroquímica, corrosão e passividade, análise de ligas, análises de reagentes de alto grau de pureza, análises de materiais semicondutores, análises de amostras ambientais, dentre outros. Sendo inclusive técnicas utilizadas como ferramentas para análises no dia-a-dia de laboratórios industriais[38,39].

No futuro da Química Analítica, vislumbra-se a necessidade da integração de todas as áreas da Química e destas com outras disciplinas, quebrando-se assim as rígidas barreiras existentes entre as diversas áreas do saber[40]. Neste contexto a Eletroanalítica

representará um dos componentes fundamentais da Química Analítica do futuro, residindo em possíveis modificações na instrumentação e na metodologia, expectativas bastante otimistas quanto ao seu emprego[41,42].

1.3. O Ligante Azoteto

Desde a primeira preparação de um sal inorgânico de azoteto em 1890[43] o comportamento químico deste grupo foi amplamente estudado, sendo hoje bastante vasta a literatura a este respeito[44-50], havendo inclusive, uma série de trabalhos realizados no próprio Instituto de Química da Universidade de São Paulo[51-68].

O azoteto (N_3^-), o cianeto (CN^-), o fulminato (CNO^-), o cianato (NCO^-), o tiocianato (SCN^-), o selenocianato ($SeCN^-$), o telurocianato ($TeCN^-$), o 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato ($CS_2N_3^-$), o dicianoamideto ($N(CN)_2^-$) e o tricianometanato ($C(CN)_3^-$), representam os principais íons pseudo-haletos, assim classificados desde 1925[69]. O que correlaciona estes íons é a grande similaridade de muitas de suas propriedades com as dos haletos, destacando-se:

(a) a formação de sais muito pouco solúveis com prata(I), mercúrio(I), chumbo(II) e tálio(I). Também merece destaque o poder de sublimação dos sais desses ânions com amônio e mercúrio(I), similarmente ao observado para com os haletos;

(b) a combinação com o hidrogênio para formar pseudo-haletos de hidrogênio, que em solução aquosa apresentam forças variadas;

(c) a formação de vários tipos de compostos metálicos;

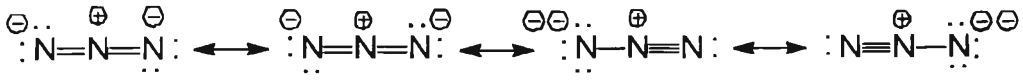
(d) a combinação com metais para formar um grande número de complexos, que podem exibir uma grande variedade de estruturas;

(e) a conversão em pseudo-halogênios por meio de oxidantes adequados (com exceção do azoteto).

(f) possível formação de pseudo-halitos através de oxidantes adequados.

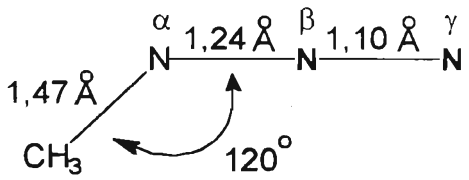
A presença de um orbital π vazio nos pseudo-haletos, entretanto, é uma importante diferença em relação aos haletos. Isto faz com que os primeiros provoquem uma maior separação no campo cristalino e conseqüentemente apareçam antes na série espectroquímica[70], explicando o fato de serem ligantes mais fortes, formando então, complexos mais estáveis com íons metálicos. O azoteto, quando atuando como ligante, é caracterizado como nitrogênio-doador sendo, segundo a classificação de bases de PEARSON, um ligante intermediário[71].

O íon azoteto é simétrico e linear devido à hibridização *sp* do átomo central. Os dois átomos de nitrogênio externos, por sua vez, não sofrem hibridização, isto é, os elétrons n estão em um orbital *s*, enquanto que um orbital *p* está envolvido na ligação σ e dois orbitais *p* contribuem para a ligação π. A distância entre as ligações dos dois átomos de nitrogênio externos com o central foi determinada como sendo de 1,15 ± 0,02 Å[72,73]. A estrutura que melhor representa o íon N_3^- é um híbrido das seguintes formas de ressonância:



Cada um dos átomos de nitrogênio externos possui um par de elétrons não-ligante e outros dois pares de elétrons em orbitais π anti-ligantes. As cargas sobre os átomos de nitrogênio externos e central são, respectivamente, -0,8 e +0,6[50].

No caso de o azoteto estar covalentemente ligado, a estrutura muda, conforme pode ser visto no exemplo abaixo para a metil azida:



Com base nos comprimentos de ligação determinados para compostos em que o azoteto se apresenta covalentemente ligado, como no exemplo acima, as estruturas de ressonância que melhor representam as moléculas formadas são:

Portanto, neste caso, o azoteto é assimétrico e na maioria das vezes linear. A carga apresenta valores diferentes para cada um dos três átomos de nitrogênio: -0,7 para o nitrogênio α, +0,9 para o nitrogênio β e -0,2 para o nitrogênio γ[50].

A ligação covalente do azoteto é normalmente feita por um, dois ou até três pontos do átomo de nitrogênio externo. Raramente os átomos de nitrogênio β e γ são envolvidos na ligação.

As estruturas encontradas nas moléculas de azoteto covalentemente ligadas são as mesmas dos compostos de coordenação formados pelo N_3^-, em que este atua como um doador de elétrons π. A ligação entre o íon metálico e o ligante é covalente e depende da interação entre o orbital *p* do nitrogênio e os orbitais *d* do metal. A intensidade desta interação é um dos fatores mais importantes na estabilidade do complexo formado.

O ligante azoteto reage com ferro(III) dando origem a um complexo de intensa coloração vermelha (similarmente ao que ocorre com o ligante tiocianato), apresentando, portanto, importantes aplicações analíticas[74].

É importante citar a propriedade do N_3^- de atuar como ligante ponte em reações de óxido-redução de complexos metálicos em meio homogêneo, o que se dá por meio da formação de intermediários que facilitam, em muito, a transferência de elétrons[75]. Eletroquimicamente também foi provado que íons N_3^- adsorvem na superfície de eletrodos de mercúrio formando uma ponte, que facilita a passagem de elétrons, diminuindo, conseqüentemente, a sobretensão necessária para que o processo de eletrodo ocorra, daí a sua classificação na literatura[76] como ligante catalítico.

O ânion N_3^- combina-se com o hidrogênio formando o ácido azotídrico (HN_3). Este ácido fraco com o seu par conjugado azoteto, origina a solução tampão N_3^-/HN_3.

O HN_3 exibe distâncias N—N desiguais (1,24 e 1,13 Å)[50], conseqüentemente a estrutura que melhor representa esta molécula é um híbrido das fórmulas de ressonância abaixo:

A sua constante de dissociação é 1,2 x 10^{-5} mol/l (pK_a = 4,617[50,77]), apresentando, portanto, acidez próxima à do ácido acético.

O ácido azotídrico assemelha-se, do ponto de vista de propriedades de óxido-redução, ao ácido nítrico, atuando como um poderoso agente oxidante em relação a uma série de metais, que são mais nobres que o magnésio. Esta reação de óxido-redução tem como produto nitrogênio e amônia (em alguns casos também uma pequena quantidade de hidrazina), além, é claro, do composto do metal com azoteto[50]:

$$M + 3\ HN_3 \rightarrow M(N_3)_2 + NH_3 + N_2 \quad E° = +1{,}96\ V$$ [78]

Os principais campos de aplicação atuais dos compostos contendo azoteto são[50]: em eletrodos íon-seletivos como iniciadores para explosivos, em processos bioquímicos e como agente antimicrobial. Além disso, processos eletrolíticos e propriedades semi-condutoras estão sendo investigados como uma possível aplicação destes compostos.

1.4. Complexos de Cobalto(II) com Ligantes de Interesse

O íon cobalto(II) apresenta a configuração eletrônica $[Ar]3d^7 4s^o$. No seu processo de redução para formação da espécie metálica a entrada do primeiro elétron no orbital vazio $4s^o$ pode provocar rearranjo, originando a configuração $[Ar]3d^8 4s^o$, que é bastante estável, favorecendo assim a estabilização do cobalto(I). A formação deste intermediário dependerá em grande extensão da capacidade do ligante para estabilizar estados de oxidação mais baixos de íons metálicos a ele coordenados.

A bipiridina pertence a uma classe de ligantes que apresenta a propriedade de estabilizar estados de oxidação formais baixos, o que está associado ao fato destes ligantes possuírem orbitais π vazios e pares de elétrons solitários[79]. Neste sentido a literatura apresenta trabalhos[1-5] a respeito de investigações eletroquímicas dos complexos de cobalto(II) e bipiridina em que complexos de cobalto(I) se formam como intermediários no processo de redução.

Estudos do mecanismo envolvido no processo de redução do cobalto(II) em meio de tiocianato por polarografia mostraram ser também este ligante, muito provavelmente, capaz de estabilizar o cobalto no seu estado monovalente, pois observou-se, sob determinadas condições experimentais, um desdobramento na onda obtida. Os parâmetros que afetavam diretamente a ocorrência do desdobramento foram determinados como sendo: baixas temperaturas[6], pH[7,8], concentração de cobalto(II)[6,7] e, a principal delas, concentração do ligante tiocianato[6-8]. Em todos estes trabalhos o desdobramento observado foi

atribuído à formação do intermediário cobalto monovalente num processo de redução por etapas.

Estudos posteriores utilizando outras técnicas voltamétricas mostraram ser mais complexo o mecanismo de redução do cobalto(II) em meio de tiocianato. Assim um novo mecanismo foi proposto, considerando-se a influência dos produtos de redução do íon tiocianato (cianeto e sulfeto)[80-83]. Este mecanismo envolve uma complexa seqüência de reações, participando vários subprodutos formados no curso do processo global de redução, mas em nenhuma etapa se credita o comportamento observado à formação do intermediário cobalto monovalente.

Quanto aos complexos de cobalto(II) com azoteto (outro pseudo-haleto), estudos espectrofotométricos, potenciométricos e polarográficos foram realizados.

As soluções aquosas de sais de cobalto(II) quando tratadas com azoteto de sódio, adquirem cor violeta, tendendo para o azul com o aumento do teor do ligante em solução. Observou-se que a adição de solventes orgânicos a estas soluções provoca o aparecimento de uma coloração azul intensa, semelhante ao verificado em meio de tiocianato. Também se verificou que soluções com uma relação alta entre as concentrações de azoteto e cobalto(II) mudam lentamente de cor, passando de violeta a castanho-amareladas, devido à oxidação do cobalto(II) a cobalto(III), o que pode ser evitado pela adição de um agente antioxidante, como o ácido ascórbico[51].

Estudos espectrofotométricos[51] mostraram o aumento da banda de absorção existente em 510 nm nos espectros de soluções de íons de cobalto(II), com a adição do ligante azoteto. Este fato ocorre concomitantemente ao deslocamento do máximo para regiões de comprimento de onda mais elevado. Na região do ultravioleta o espectro da

solução de cobalto(II)/azoteto apresenta uma banda com máximo em 290 nm correspondente à espécie $Co(N_3)^+$.

Do ponto de vista estrutural verificou-se ser a configuração tetraédrica a mais favorável para os complexos de cobalto(II)[84]. A análise das características estruturais e eletrônicas das espécies $Co(N_3)_4^{2-}$ e $Co(NCO)_4^{2-}$ confirmaram a estrutura tetraédrica, sendo que nos dois compostos as ligações metal-ligante apresentam um significativo caráter covalente[85].

Nos estudos potenciométricos[61] obteve-se o diagrama de distribuição (α em função de log [ligante]) para o sistema cobalto(II)/azoteto no intervalo de concentração de 0 a 2 M do ligante azoteto, em força iônica constante 2 M. As espécies formadas em solução, neste intervalo de concentração do ligante, são: $Co(N_3)^+$. $Co(N_3)_2$, $Co(N_3)_3$, $Co(N_3)_4^{2-}$ e $Co(N_3)_5^{3-}$, sendo que na concentração de 2 M de azoteto, praticamente não se tem mais a presença de cobalto(II) na forma de aquo-íon em solução. Observou-se que o aumento da concentração de azoteto eleva a porcentagem de espécies contendo um maior número de ligantes coordenados. Comprovou-se também não ocorrer neste sistema a formação de complexos polinucleares, ou seja, as espécies formadas apresentam apenas um íon metálico coordenado.

Os estudos polarográficos mostraram haver um deslocamento da onda de redução do metal para potenciais mais negativos em soluções contendo cobalto(II) em azoteto de sódio[52]. Fixando-se a atenção no aparecimento de uma onda de alta intensidade nas soluções contendo o cobalto(II) em azoteto e ácido azotídrico, comprovou-se ser o componente catalítico da onda polarográfica dependente da concentração de ácido azotídrico presente na solução[86].

Portanto, o mecanismo envolvido no processo de redução do cobalto(II) em azoteto no EGM não foi ainda explorado,

salientando assim a relevância do presente trabalho, em que os estudos citados acima foram de grande valia.

II. PARTE

EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e Soluções

- **H_2O:** No preparo de todas as soluções utilizadas no desenvolvimento do trabalho experimental foi empregada água deionizada obtida por meio do deionizador Nanopure da Barnstead.

- **Co(II):** A solução estoque do íon metálico foi preparada a partir do reagente $CoSO_4.7H_2O$ p.a. (Merck), considerando-se o sal como padrão primário, pelo fato de se tratar de um reagente de grau puríssimo (teor mínimo de pureza: 99%) e ser um sal heptahidratado, o que diminui a possibilidade de entrada de novas moléculas de água em seu retículo.

- **NaN_3:** A solução estoque de azoteto foi preparada utilizando-se o reagente NaN_3 p.a. (Merck) como padrão primário. Um experimento comparativo em que a solução padrão primária foi padronizada por gravimetria, mostrou que o valor obtido por meio da pesagem direta do sal situava-se dentro do intervalo de erro obtido na padronização, tornando assim desnecessária a etapa de padronização.

- **$NaClO_4$**: A solução estoque de perclorato foi preparada a partir do sal $NaClO_4.H_2O$ p.a. (Merck). A padronização desta solução foi feita por gravimetria.

- **$HClO_4$**: No preparo da solução estoque de ácido perclórico utilizou-se uma solução já pronta de concentração próxima a 2 M. Para a verificação da pureza desta solução obteve-se um polarograma em que comprovou-se não haver impurezas interferentes no estudo a ser feito. A padronização foi feita utilizando-se óxido de mercúrio[87] e como indicador 1-naftolftaleína ($C_{28}H_{18}O_4$).

- **Ar**: Para a eliminação do oxigênio presente nas soluções nos experimentos polarográficos utilizou-se o gás inerte argônio. Este gás apresenta a vantagem em relação ao nitrogênio de, por ser mais pesado que o ar, dificultar a entrada de oxigênio com o decorrer do tempo.

- **Hg**: O mercúrio utilizado nos experimentos polarográficos e coulométricos era previamente limpo com água destilada e filtração, para posterior tratamento químico alternado com HNO_3 10% e NaOH 10% sob constante agitação. Após este tratamento, o mercúrio foi exaustivamente lavado com água destilada e seco com papel absorvente, sendo em seguida bidestilado.

- **Outros:** Demais reagentes utilizados no decorrer dos experimentos foram de grau analítico e no preparo de suas soluções tomou-se sempre o cuidado de seguir um procedimento analítico.

2.2. Instrumentação

- **Polarografia**

O polarógrafo utilizado na coleta de dados foi o *Polaropulse PRG5,* registrando-se os polarogramas com o registrador *EPL-3*, ambos da Tacussel. A célula polarográfica utilizada tinha capacidade para 50 ml, sendo a ela adaptados três eletrodos: gotejante de mercúrio (eletrodo de trabalho), platina (eletrodo auxiliar) e calomelano com NaCl 3 M (eletrodo de referência) mergulhado em cilindro de vidro com placa porosa e ágar-ágar de $NaClO_4$ contendo solução 2 M de $NaClO_4$. Também um purgador foi adaptado para borbulhamento de gás inerte na solução. Antes de se iniciar a obtenção dos polarogramas borbulhava-se argônio na solução por aproximadamente 15 minutos para desaeração adequada. O tempo de gotejamento foi fixado em 1,5 s, a velocidade de varredura em 4 mV/s e a amplitude de pulso em 10 mV. A temperatura foi fixada em 25°C, utilizando-se para isso o banho termostatizado *RTP-POL* da Tacussel.

- **Coulometria a potencial controlado**

Nos experimentos de coulometria a potencial controlado utilizou-se como fonte de aplicação de potencial constante o mesmo polarógrafo citado acima. A integração da corrente

de modo a fornecer a carga que fluía pelo sistema foi feita pelo *Integrador IG6N* da Tacussel. Nos experimentos coulométricos o eletrodo de trabalho passou a ser um poço de 5 mL de mercúrio colocado no fundo da célula. Um fio de níquel-crômio isolado da solução por um tubo de vidro tendo em sua extremidade inferior livre uma ponta de platina mergulhada no poço de mercúrio, era o contato com o cabo do polarógrafo. O eletrodo de referência foi o mesmo da polarografia e o fio de platina utilizado como eletrodo auxiliar nestes experimentos foi isolado da solução por um cilindro de vidro com placa porosa na extremidade, justaposta com camada de ágar-ágar de $NaClO_4$ e contendo solução de $NaClO_4$ 2 M, evitando assim eventuais problemas associados à liberação de oxigênio no fio de platina no decorrer das eletrólises. Ao longo dos experimentos as soluções foram continuamente borbulhadas com gás inerte e a agitação vigorosa foi feita com barra magnética de 1 cm de comprimento, aumentando e renovando a superfície continuamente, agilizando assim a eletrólise.

- **Calibração da instrumentação**

Toda instrumentação foi calibrada utilizando-se soluções padrão de comportamento eletroquímico conhecido (cádmio em perclorato e cromato em meio alcalino), confirmando o seu perfeito funcionamento antes da obtenção de dados experimentais referentes ao sistema em estudo. Tal procedimento mostrou ser de fundamental importância na aplicação dos critérios de caracterização para processos de eletrodo, pois conhecendo-se previamente o comportamento típico de sistemas conhecidos, tornou-se simples a análise dos dados referentes ao sistema em estudo. Sempre, antes de

se iniciar uma nova série de experimentos, obtinha-se um polarograma de uma solução de cádmio em perclorato sendo assim possível constatar qualquer irregularidade existente.

2.3. Procedimentos Experimentais

• Preparo das soluções de Co(II)/N_3^-

A ordem de adição dos reagentes para o preparo destas soluções nas condições ideais estabelecidas, deve considerar os seguintes aspectos:

(a) o ácido não deve ser adicionado após o cobalto(II) e o azoteto, pois uma vez iniciado o processo de hidrólise, torna-se difícil revertê-lo;

(b) o ácido e o azoteto não devem ficar em contato por muito tempo, pois como o HN_3 é muito volátil, haveria o consumo do N_3^- de partida; e

(c) as soluções de cobalto(II) em azoteto são oxidados pelo oxigênio (a luz e o meio ácido catalisam este processo).

Buscando-se contornar todos estes aspectos, as soluções foram preparadas adicionando-se o cobalto(II), o ácido e o perclorato e, apenas minutos antes do experimento, o azoteto.

2.4. Considerações Sobre a Otimização das Condições Experimentais

Antes de dar início ao trabalho experimental para o estudo do sistema cobalto(II)/azoteto, alguns parâmetros como concentração do íon metálico, pH e força iônica, foram estudados no sentido de se determinar as melhores condições para o desenvolvimento dos experimentos.

2.4.1. Concentração do Íon Metálico

Íons metálicos em solução básica, neutra ou até mesmo ligeiramente ácida (dependendo do metal) hidrolisam originando o hidróxido metálico, que geralmente se separa da solução na forma de precipitado[88].

Considerando-se o produto de solubilidade (K_{ps}) do precipitado formado, é possível se determinar o pOH e conseqüentemente o pH em que irá se verificar o início da hidrólise numa dada concentração do íon metálico. No caso do hidróxido de cobalto(II) o K_{ps} (4×10^{-16} [89])é dado por:

$$K_{ps} = [Co^{2+}][OH^-]^2$$

Assim para uma série de concentrações de cobalto(II) é possível determinar o valor máximo de pH que satisfaça a condição do produto iônico ser menor comparativamente ao K_{ps}, evitando

conseqüentemente a formação do precipitado de hidróxido de cobalto(II).

Quanto maior a concentração do íon metálico, menor será a concentração hidrogeniônica necessária para atingir o equilíbrio de formação do hidróxido de cobalto(II), sendo assim, quanto menor for a concentração de cobalto(II) mais elevado poderá ser o pH de trabalho.

É importante ressaltar ser esta abordagem puramente termodinâmica, uma vez que apenas foi considerado o valor de K_{ps}, todavia a hidrólise do metal dependerá também da cinética de formação do hidróxido de cobalto(II), podendo, assim, alterar os resultados esperados na abordagem termodinâmica do processo.

2.4.2. pH

O pH das soluções contendo cobalto(II) e azoteto utilizadas no decorrer do trabalho experimental é muito importante, pois deve satisfazer duas condições contraditórias:

a) não pode ser muito elevado para evitar a hidrólise do cobalto(II), pois a ocorrência de hidrólise parcial ou precipitação retiraria íons de cobalto(II) da solução refletindo em uma diminuição na corrente registrada na obtenção dos dados polarográficos; e

b) não pode ser muito baixo, pois causaria a protonação do ânion azoteto formando quantidade considerável de ácido azotídrico. Tal ocorrência é

indesejável, pois a literatura cita o aparecimento de onda catalítica quando cobalto(II) está presente com o ácido azotídrico[86].

A análise do diagrama de E em função do pH para o cobalto[89] permite visualizar o melhor intervalo de pH para que a hidrólise seja mínima, impedindo inclusive a formação do monohidróxido solúvel. A formação desta última espécie pode afetar os resultados obtidos, pois esses intermediários podem catalisar reações de óxido-redução em eletrodos, causando aumento no sinal de corrente obtido. Pelo diagrama, o hidróxido de cobalto(II), $Co(OH)_2$, precipita-se quando uma solução de íons cobalto(II) torna-se alcalina e o pH exato para iniciar a precipitação do cobalto(II), na forma de hidróxido, dependerá da concentração do íon metálico na solução, conforme mostra a tabela abaixo.

TABELA I - pH em que inicia a precipitação do $Co(OH)_2$ em várias concentrações do íon metálico.

$[Co^{2+}]/M$	pH
1	6,3
10^{-2}	7,3
10^{-3}	7,8
10^{-4}	8,3
10^{-6}	9,3

No sistema em estudo, além do cobalto(II) em solução, haverá o sal azoteto de sódio. Este sal quando dissolvido em água produz uma solução de caráter alcalino devido ao fato do ânion hidrolisar-se,

combinando com íons hidrogênio da água para formar um ácido fraco, liberando íons hidroxila.

O pH da solução de azoteto em várias concentrações do sal (C) pode ser obtido pela expressão abaixo[90].

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C$$

Substituindo-se o valor do pK_a do ácido azotídrico[50,77] na expressão acima é possível calcular o pH de soluções contendo diferentes concentrações do sal azoteto de sódio, valores estes mostrados na tabela abaixo:

TABELA II - pH de soluções contendo o sal azoteto de sódio em diferentes concentrações.

$[NaN_3]$/M	pH
2,0	9,6
1,0	9,3
0,5	9,2
10^{-1}	8,8
10^{-2}	8,3
10^{-4}	7,3

A análise dos dados da Tabela II indica a necessidade de se manter a concentração de azoteto de sódio muito baixa para evitar a hidrólise do cobalto(II), por outro lado os dados da Tabela I mostram que para uma solução 1 mM em cobalto(II) a hidrólise inicia em pH 7,8. Na prática não será possível trabalhar em

concentrações muito baixas de azoteto, pois o objetivo inicial é um estudo do sistema, num amplo intervalo de concentração do sal. Conseqüentemente, considerando-se apenas a abordagem termodinâmica, não será possível o estudo do sistema sem a ocorrência da hidrólise do cobalto(II). A saída para a viabilidade experimental será a adição de quantidade apropriada de ácido à solução para se evitar a hidrólise e ao mesmo tempo poder trabalhar numa ampla faixa de azoteto.

A adição de ácido forte ao sistema dará origem a uma solução tampão formada pelo ácido fraco HN_3 e o seu sal NaN_3. Esta solução, então, apresentará um determinado pH que se manterá constante quer se adicione ácidos, quer bases fortes conforme a equação simplificada de HENDERSON-HASSELBACH[91]:

$$pH = pK_a + \log \frac{[N_3^-]}{[HN_3]}$$

Substituindo-se na expressão acima o valor de pH em que inicia a precipitação do hidróxido de cobalto(II) correspondente à concentração de metal de trabalho (Tabela I), a concentração do sal NaN_3 e o valor numérico do pK_a do ácido azotídrico[50,77], é possível avaliar por cálculo a concentração necessária de ácido azotídrico para evitar a hidrólise do metal.

2.4.3. Força iônica

Na escolha da força iônica (I) de trabalho levou-se em consideração dois aspectos: o físico-químico e o químico.

O aspecto físico-químico fundamentou-se na curva de log γ em função de $I^{1/2}$ obtida a partir da substituição de dados na equação da teoria de DEBYE-HUCKEL[92] para a solução eletrolítica utilizada[93] (no caso $NaClO_4$). A literatura fornece uma curva em que o intervalo de concentração de 2,0 a 3,0 M de $NaClO_4$ mostra variação pequena de log γ para uma variação razoável da força iônica, sendo então esta a região mais adequada para se trabalhar.

O aspecto químico diz respeito à formação dos complexos de cobalto(II) e azoteto. As constantes condicionais de estabilidade, quando são determinadas experimentalmente, exigem a força iônica constante do sistema para que os coeficientes de atividade das diferentes espécies complexas envolvidas no equilíbrio não se alterem. Neste sentido, fazendo-se o estudo da determinação das constantes de formação em diferentes forças iônicas é possível avaliar a constante de estabilidade termodinâmica pela extrapolação para a força iônica zero, a uma dada temperatura. Sob este aspecto, a escolha, no presente estudo, recai sobre o valor 2 M por já existirem trabalhos na literatura nesta força iônica, no estudo da formação de complexos entre cobalto(II) e azoteto. Caso fosse escolhida outra força iônica, como por exemplo 3 M, seria necessário avaliar as constantes de formação dos complexos de cobalto(II) e azoteto nestas condições, o que estaria fora do objetivo deste trabalho.

III. RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

3.1. Antecipação e Desdobramento da Onda Polarográfica de Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio

A etapa inicial do trabalho buscou a verificação do comportamento polarográfico da solução de cobalto(II) em meio de perclorato em diferentes concentrações do ligante azoteto.

No decorrer destes experimentos, as soluções de cobalto(II) com excesso de azoteto sofreram uma mudança de cor, passando do rosa-violeta original para o amarelo-castanho, devido à oxidação do íon cobalto(II) a cobalto(III). O poder oxidante destas soluções é acelerado na presença de luz, pelo oxigênio atmosférico e por um pH relativamente baixo (4 a 6). Também merece destaque o fato do processo de auto-oxidação ser consideravelmente acelerado na presença de sulfitos[51].

Em um experimento preliminar com uma solução que havia perdido a sua coloração original rósea tornando-se amarelada ($Co(III)/N_3^-$), comprovou-se que as características da onda obtida ($E_{1/2}$ e I_L) não haviam mudado apesar de ter ocorrido esta transformação na solução. Isto é explicado pelo fato do potencial formal do par Co(III)/Co(II) em azoteto, ser mais positivo que o do par Hg(I)/Hg, podendo-se observar, na prática, que as soluções contendo o complexo de cobalto(III) são reduzidas quimicamente pelo mercúrio metálico[52]. Sendo assim, mesmo que a solução de cobalto(II)/azoteto tiver sido oxidada, a onda polarográfica registrada corresponderá exclusivamente à redução do cobalto(II), pois na

gota de mercúrio haverá sempre apenas este íon, devido à pré-redução química.

Inicialmente, os experimentos foram feitos em várias concentrações do íon metálico sem a adição de ácido levando-se em consideração os seguintes aspectos:

(a) a competição entre os íons OH^- e N_3^- pelo cátion metálico em solução, o que poderia retardar o fenômeno de hidrólise, uma vez que o complexo formado com o azoteto é bastante estável, e

(b) o tempo, considerando ser lenta a cinética de hidrólise, com o agravante de se estar em meio competitivo de azoteto.

A Figura 1 mostra os polarogramas de pulso normal obtidos para uma solução 1 mM em cobalto(II) em diversas concentrações do ligante azoteto. As curvas obtidas mostram que a partir da adição de 0,150 M do ligante já se verificou uma considerável queda na corrente limite indicando o consumo da espécie eletroativa na solução, o que foi acompanhado de uma ligeira turvação na solução contida na célula polarográfica. Também pode ser observado o deslocamento gradativo da onda de redução do cobalto(II) para potenciais menos negativos com o aumento da concentração do ligante, sendo que em todos os experimentos feitos, a antecipação máxima obtida foi com a adição de 0,600 M do ligante, não havendo modificações significativas a partir daí.

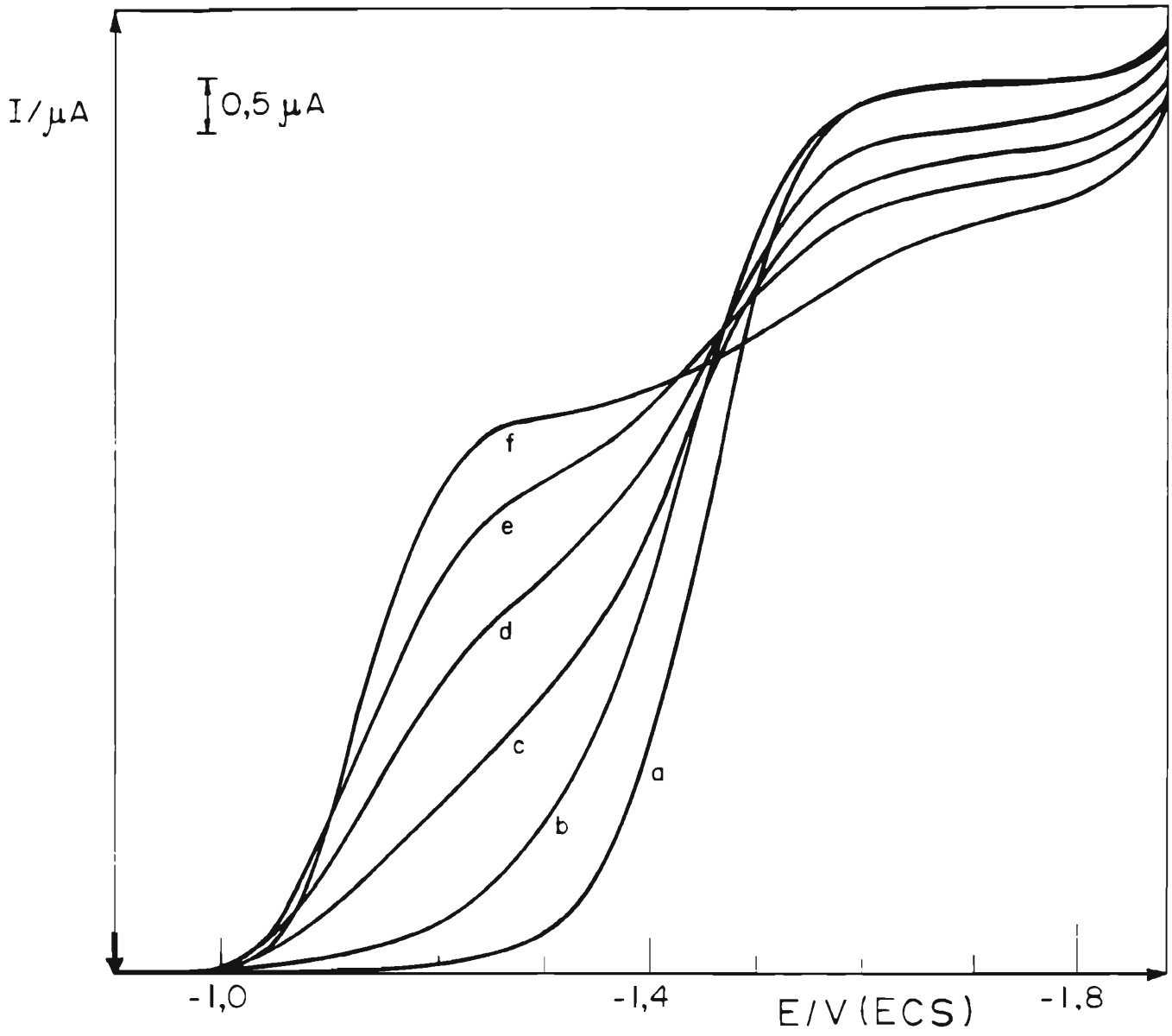


FIGURA 1 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na ausência de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0.050; c) 0.150; d) 0.250; e) 0.400 e f) 1.000.

Analisando-se os resultados obtidos nestes experimentos sem a adição de ácido, conclui-se que o fator tempo é importante, pois sendo estes experimentos muito demorados, pode ocorrer a hidrólise do cobalto(II) (mesmo sendo um fenômeno lento).

Um experimento comparativo com a adição direta do ligante azoteto 0,600 M e com polarogramas obtidos após certos intervalos de tempo do início do experimento (Figura 2), mostrou que no polarograma registrado imediatamente após a adição do ligante (curva (b)) praticamente se recuperou a corrente limite obtida em meio apenas de perclorato (curva (a)). Tal observação evidencia que até aquele momento não havia ocorrido hidrólise do cobalto(II), o que estava de acordo com a não observação de turvação na solução. No polarograma obtido após 30 minutos da adição do ligante (curva (c)), houve uma queda significativa na corrente limite registrada, concomitantemente à observação de uma ligeira turvação na solução contida na célula polarográfica. Com o passar do tempo houve um aumento significativo da turvação e também um progressivo descoloramento da solução inicialmente rosa devido ao complexo cobalto(II)/azoteto. Todas essas observações experimentais evidenciaram a ocorrência de hidrólise do cobalto(II), consumindo estes íons da solução.

A constatação do fato de haver consumo de íons cobalto(II) da solução na forma de precipitação do hidróxido nos experimentos conduzidos sem a adição de ácido, mostrou não ser possível o estudo do sistema nestas condições. Sendo assim, partiu-se para uma nova etapa de coleta de dados, só que desta vez na presença de ácido.

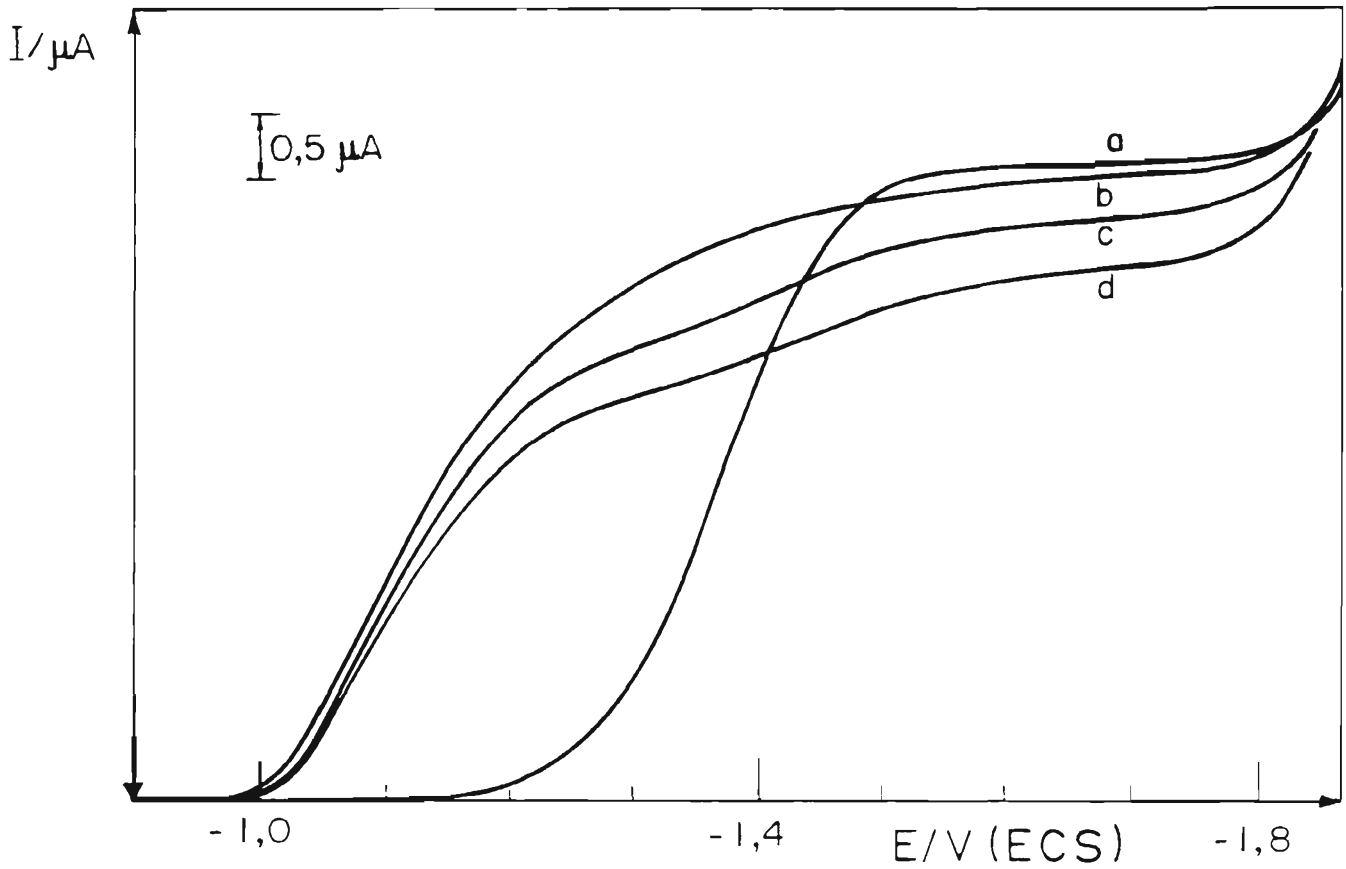


FIGURA 2 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na ausência de ácido): a) sem a adição de ligante; b) imediatamente após a adição de azoteto 0,600 M; c) após 30 minutos de (b) e d) após 1 hora e 30 minutos de (b).

Fez-se, então, um experimento com a adição direta do ligante na concentração 0,600 M. A Figura 3 mostra os polarogramas de pulso normal obtidos, podendo-se verificar que as correntes limites das duas ondas não apresentam diferenças significativas. Portanto, com a adição de ácido à solução em estudo, obteve-se uma onda de mesma

intensidade que a obtida no caso do cobalto(II) nas mesmas condições em meio apenas de perclorato, evitando-se, assim, a hidrólise. A adição de ácido forte gerando ácido azotídrico foi apropriada para evitar a hidrólise e não provocar eventual aumento da corrente, devido ao processo catalítico[86].

Vale a pena ressaltar ser a altura da onda (I_L), no potencial limite, diretamente proporcional ao coeficiente de difusão da espécie eletroativa (D). As espécies eletroativas responsáveis pelas duas ondas na Figura 3 são diferentes: a curva (a) é devida à redução do aquo-íon de Co(II) e a curva (b) é referente ao cobalto(II) complexado com azoteto. Os coeficientes de difusão destas duas espécies devem portanto diferir (mesmo que ligeiramente), devendo-se então considerar como uma aproximação, o fato de ter-se obtido, com a adição do ácido, uma onda de altura próxima àquela em meio apenas de perclorato.

Ainda neste mesmo experimento, após a obtenção do polarograma inicial da solução de cobalto(II) em azoteto 0,600 M, deixou-se esta solução na célula polarográfica com a passagem de argônio sobre ela. Registraram-se, então, polarogramas de 30 em 30 minutos, sendo o último deles obtido 2 horas após o início do experimento. As curvas obtidas não mostraram nenhuma alteração significativa com o passar do tempo, indicando que a concentração de cobalto(II) em solução manteve-se inalterada. Também não foi constatada a turvação da solução, permanecendo límpida até o final do experimento.

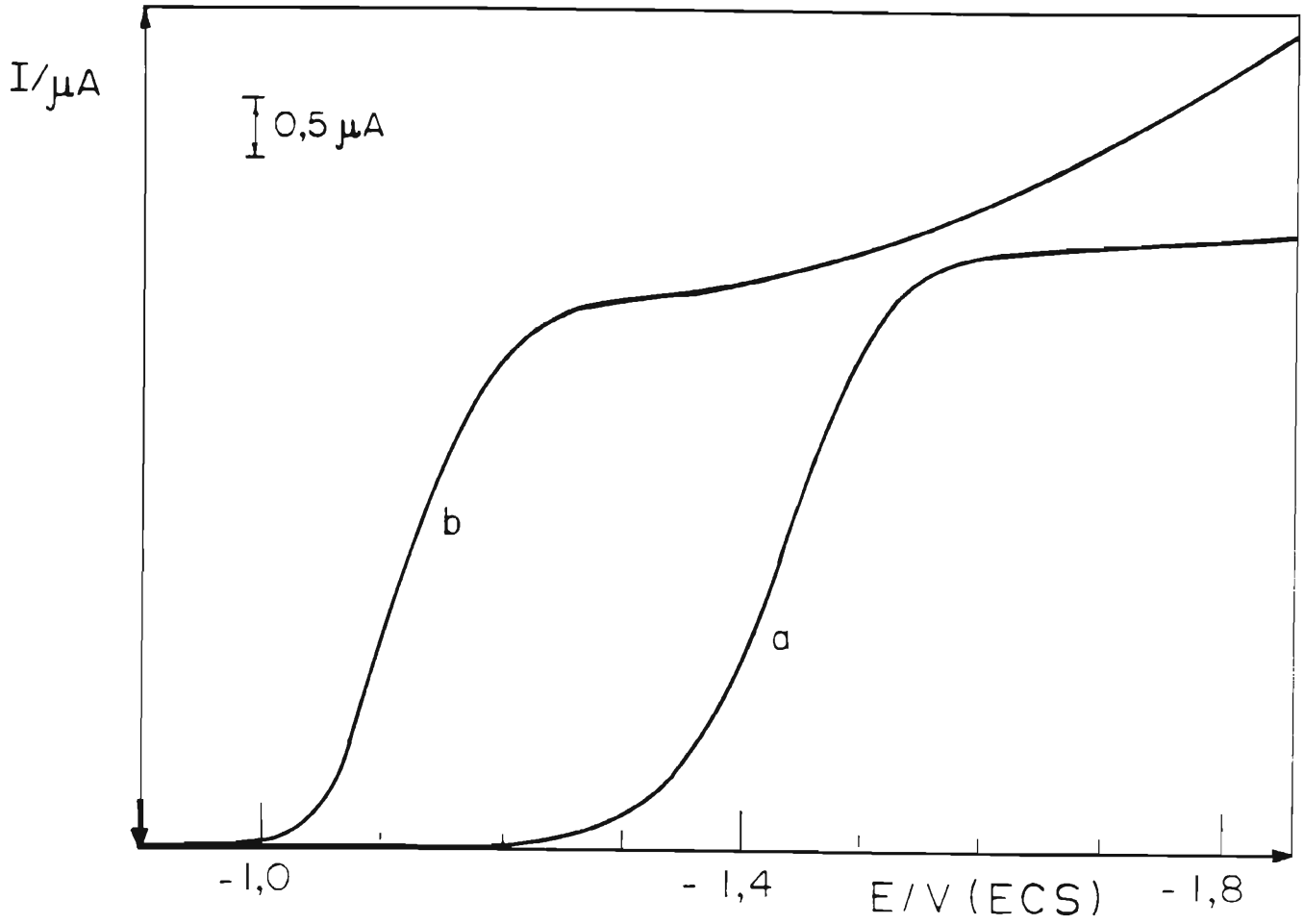


FIGURA 3 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido): a) sem a adição de ligante e b) após a adição de azoteto 0,600 M.

Estes resultados confirmaram a hipótese de que as quedas e alterações sofridas pelas curvas com o passar do tempo, quando não se adicionou ácido, eram devidas à hidrólise do cobalto(II). Nos polarogramas obtidos foi observado que a onda de descarga do ácido, na região de -1,8 V, diminuía em função do tempo, indicando o consumo do ácido na solução, devido à volatilização do HN_3.

Os resultados obtidos neste estudo da redução do cobalto(II) em diferentes concentrações do ligante azoteto, mostraram que com a adição do ligante 0,600 M se obtém a antecipação máxima da onda de redução do cobalto(II) (curva (b), Figura 3), comparativamente à onda de redução deste metal em meio de perclorato de sódio. A antecipação observada é da ordem de 320 mV. Com isso a onda de redução do cobalto(II) com $E_{1/2}$ na região de -1,4 V em meio de perclorato, com a adição do ligante nesta concentração passa a apresentar $E_{1/2}$ próximo a -1,1 V. Em concentrações de ligante inferiores a esta, observou-se o progressivo deslocamento da onda para potenciais menos negativos e em concentrações superiores praticamente não se verificou mais nenhum deslocamento na onda obtida.

O fato de o ligante azoteto diminuir a sobretensão necessária para a redução do cobalto(II), pode ser explicada pela capacidade deste ligante formar ponte entre o eletrodo de mercúrio e o cátion metálico, facilitando a transferência de elétrons em processos redox. A literatura mostra que o ânion azoteto se adsorve perpendicularmente à superfície do mercúrio[94]. Pelo fato desta molécula ser linear e apresentar um comprimento de aproximadamente 2,30 Å[72,73], é possível que parte dela esteja fora do plano externo de HELMHOLTZ[95,96] facilitando assim que espécies catiônicas como Co^{2+} ou $Co(N_3)^+$ possam completar a esfera de coordenação conforme o modelo[97]. Assim, a transferência de elétrons do eletrodo para o metal é facilitada, explicando a diminuição na sobretensão do processo de eletrodo.

O azoteto pertence a uma classe de ânions juntamente com I^-, Br^-, Cl^-, NCS^- e HS^- entre outros, que se adsorve sobre a superfície de eletrodos em muito maior extensão que ânions como ClO_4^-, NO_3^- e $H_2PO_4^-$, entre outros. Esta adsorção pode ocorrer sobre superfícies de eletrodos carregados positiva ou negativamente. Há estudos mostrando[97]

que as forças sustentadoras dos ânions da classe do azoteto sobre a superfície do eletrodo envolvem mais do que simples atrações coulômbicas ou quebras da estrutura do solvente, que são significativos na adsorção de outros tipos de ânions.

A diminuição de sobretensão verificada com a adição do ligante é um reflexo da queda da energia de ativação necessária para que ocorra a transferência de elétrons. Como o azoteto é o ligante responsável por este fenômeno, ele pode ser chamado de ligante catalítico[76], originando assim uma onda catalítica[98].

O fato de se atingir um limite de potencial na antecipação observada deve estar vinculado ao recobrimento máximo da superfície do eletrodo e à composição química da solução, no sentido de favorecer a formação de espécies que facilitam em maior extensão a transferência de elétrons[97].

Em concentrações de ligante intermediárias a 0,600 M verificou-se uma progressiva antecipação da onda, o que se traduziu em um desdobramento em duas ondas com potenciais de meia onda na região de -1,1 e -1,4 V.

A Figura 4 mostra algumas das curvas obtidas em concentrações do ligante inferiores a 0,600 M. Pode-se verificar que com o aumento da concentração de azoteto ocorre o progressivo deslocamento da onda de redução do cobalto(II) para potenciais menos negativos, pois se está aumentando a concentração do ligante em solução e conseqüentemente o seu poder catalítico.

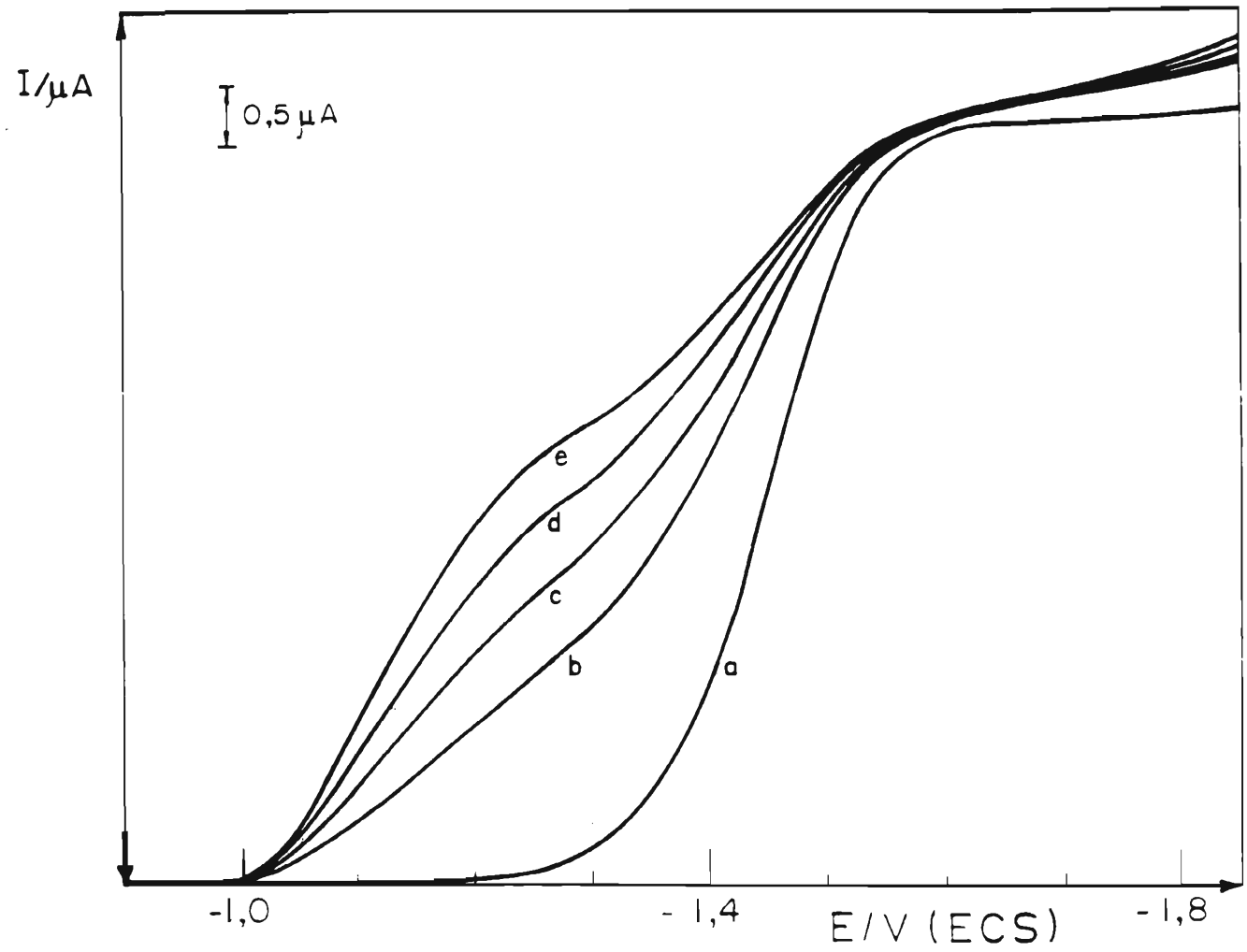


FIGURA 4 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,120; c) 0,160; d) 0, 200 e e) 0,240.

O desdobramento em duas ondas, por sua vez, pode ser explicado sabendo-se as espécies presentes em equilíbrio nas concentrações de ligante estudadas, obtidas a partir da análise do diagrama de distribuição para o sistema cobalto(II)/azoteto[61] mostrado na Figura 5. Como foi comprovado não ocorrer a formação de complexos polinucleares neste sistema, pois obteve-se a mesma curva de $\bar{n}$ em função de $[N_3^-]$ para quatro concentrações diferentes de cobalto(II)[61], a curva de

distribuição é função apenas da concentração do ligante. Sendo assim, podem ser determinadas as espécies presentes no equilíbrio para cada concentração do ligante desejada, o que é mostrado na Tabela III.

TABELA III - Porcentagem das espécies presentes em solução para cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M em algumas concentrações do ligante azoteto.

$[N_3^-]$/ M	Co^{2+}/ %	$Co(N_3)^+$/ %	$Co(N_3)_2$/ %	$Co(N_3)_3^-$/ %	$Co(N_3)_4^{2-}$/ %	$Co(N_3)_5^{3-}$/ %
0,120	50,7	34,1	14,1	0,7	0,2	-----
0,160	41,2	37,5	20,0	1,4	0,5	-----
0,200	33,7	38,4	25,5	2,0	0,8	-----
0,240	28,2	38,1	30,0	2,5	1,2	-----
0,600	5,2	22,8	45,9	10,0	13,5	2,4

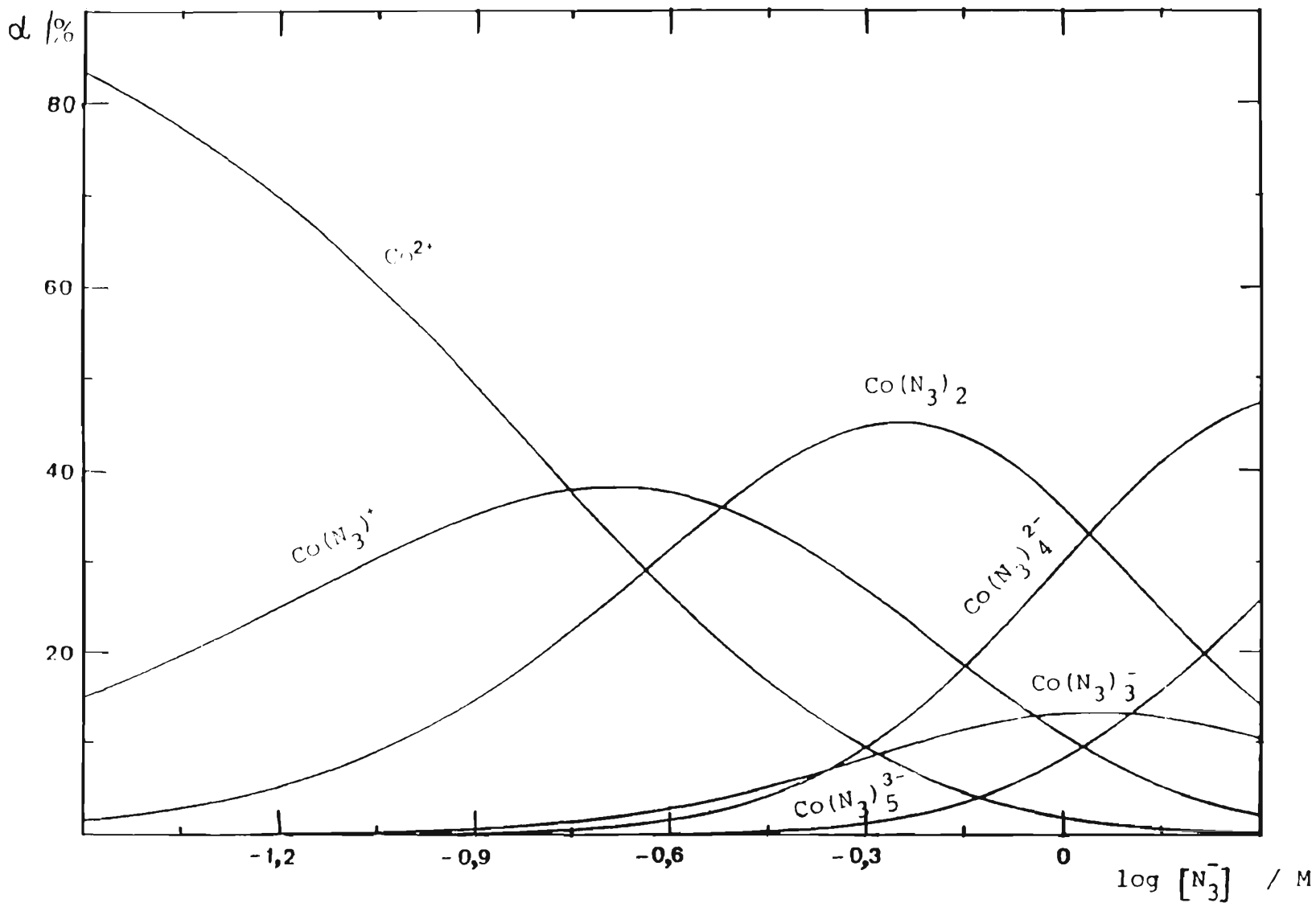


FIGURA 5 - Diagrama de distribuição das espécies em equilíbrio para o sistema cobalto(II)/azoteto.

Os dados da Tabela III mostram que com o aumento progressivo da concentração do ligante tem-se uma crescente diminuição na porcentagem de cobalto(II) livre remanescente em solução. Ao mesmo tempo, aumenta a porcentagem de espécies complexadas e para as concentrações maiores de azoteto chega-se à formação de espécies contendo maior número de ligantes em maior proporção.

Com a adição de azoteto 0,160 M, aproximadamente 60% do cobalto(II) inicial está complexado e 40% ainda permanece na forma de aquo-íon. Como já foi visto anteriormente, as espécies complexadas (presentes já no seio da solução ou formadas na superfície do eletrodo) necessitam de uma menor sobretensão para que se dê a reação de redução devido ao poder catalítico do ligante azoteto. Sendo assim a onda com $E_{1/2}$ na região de -1,1 V corresponde à redução destas espécies. Como ainda resta 40% do cobalto(II) inicial sem sofrer complexação, obtém-se uma segunda onda com $E_{1/2}$ próximo a -1,4 V, correspondente à redução do cobalto(II) que permanece na forma de aquo-íon.

Com a adição do ligante na concentração 0,240 M, cresce o grau de complexação do sistema e assim aproximadamente 72% do cobalto(II) inicial já se apresenta na forma complexada, fazendo com que a primeira onda ($E_{1/2} \cong$ -1,1 V) aumente de tamanho em relação a esta mesma onda obtida em concentrações menores de azoteto. Já a segunda onda ($E_{1/2} \cong$ -1,4 V) diminui de tamanho, o que está de acordo com a queda da concentração de cobalto(II) presente na forma de aquo-íon.

No caso da concentração de azoteto 0,600 M, verificou-se a antecipação praticamente total da onda (320 mV), restando apenas uma fração bastante pequena na região do potencial de redução do aquo-íon. Os dados da Tabela III para esta concentração do ligante mostram restar apenas 5% do cobalto(II) inicial na forma de aquo-íon, o que é muito pouco e assim a antecipação é praticamente total, como de fato foi

observado (curva (b), Figura 3). Como neste caso a concentração de ligante é maior, conseqüentemente o grau de complexação foi maior e assim chegou-se até a formação da espécie complexa com cinco moléculas do ligante, que é o número de coordenação máximo observado até a concentração 2 M de azoteto.

Portanto, a análise do diagrama de distribuição para o sistema cobalto(II)/azoteto fornece evidências de que, apesar de se ter um desdobramento na onda de redução inicial do cobalto(II) (em meio de perclorato) com a progressiva adição do ligante azoteto, em ambas as ondas estão envolvidos dois elétrons e os seus potenciais de meia-onda diferem por corresponderem à redução de espécies diferentes, a primeira relativa às espécies complexadas e a segunda ao aquo-íon.

O estudo do comportamento da onda de redução do cobalto(II) em diferentes concentrações do ligante azoteto trouxe importantes contribuições:

(a) mostrou não ser possível o estudo do sistema sem a adição de ácido, devido à presença do ligante N_3^- que se hidrolisa tornando o meio básico, consumindo cobalto(II) da solução, que precipita na forma de hidróxido;

(b) verificou ser possível a adição de ácido à solução sem ocorrer um aumento excessivo do sinal de corrente, o que afetaria os resultados obtidos;

(c) confirmou a atuação do ligante azoteto como ponte facilitando a transferência de elétrons, o que diminui a sobretensão necessária para a redução do cobalto(II)

em até 320 mV, fato este observado com a adição de 600 mM do ligante; e

(d) constatou que em um certo intervalo de concentração do ligante inferior a 0,600 M, a antecipação progressiva leva a um desdobramento da onda original do cobalto(II) em meio de perclorato em duas ondas com potenciais de meia onda próximos a -1,1 e -1,4 V, correspondentes à redução das espécies complexadas e do aquo-íon, respectivamente. Este fato se deduz da análise do diagrama de distribuição para o sistema cobalto(II)/azoteto.

3.2. Estudo do Sistema Cobalto(II)/Azoteto Utilizando-se Variações da Técnica de Pulso

O objetivo desta etapa do trabalho foi a busca, por meio de variações da técnica de pulso, de novas evidências para se tentar elucidar o mecanismo do processo de eletrodo na redução do cobalto(II) em meio aquoso de azoteto de sódio.

Observou-se o comportamento do sistema em diferentes concentrações do ligante azoteto, obtendo-se os polarogramas de pulso derivativo e de pulso diferencial.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, os polarogramas de pulso derivativo e pulso diferencial para cobalto(II) em meio apenas de perclorato e com a adição do ligante azoteto nas concentrações 0,300 e 0,600 M. A simples análise destas curvas pode dar evidências importantes sobre o mecanismo do processo de eletrodo.

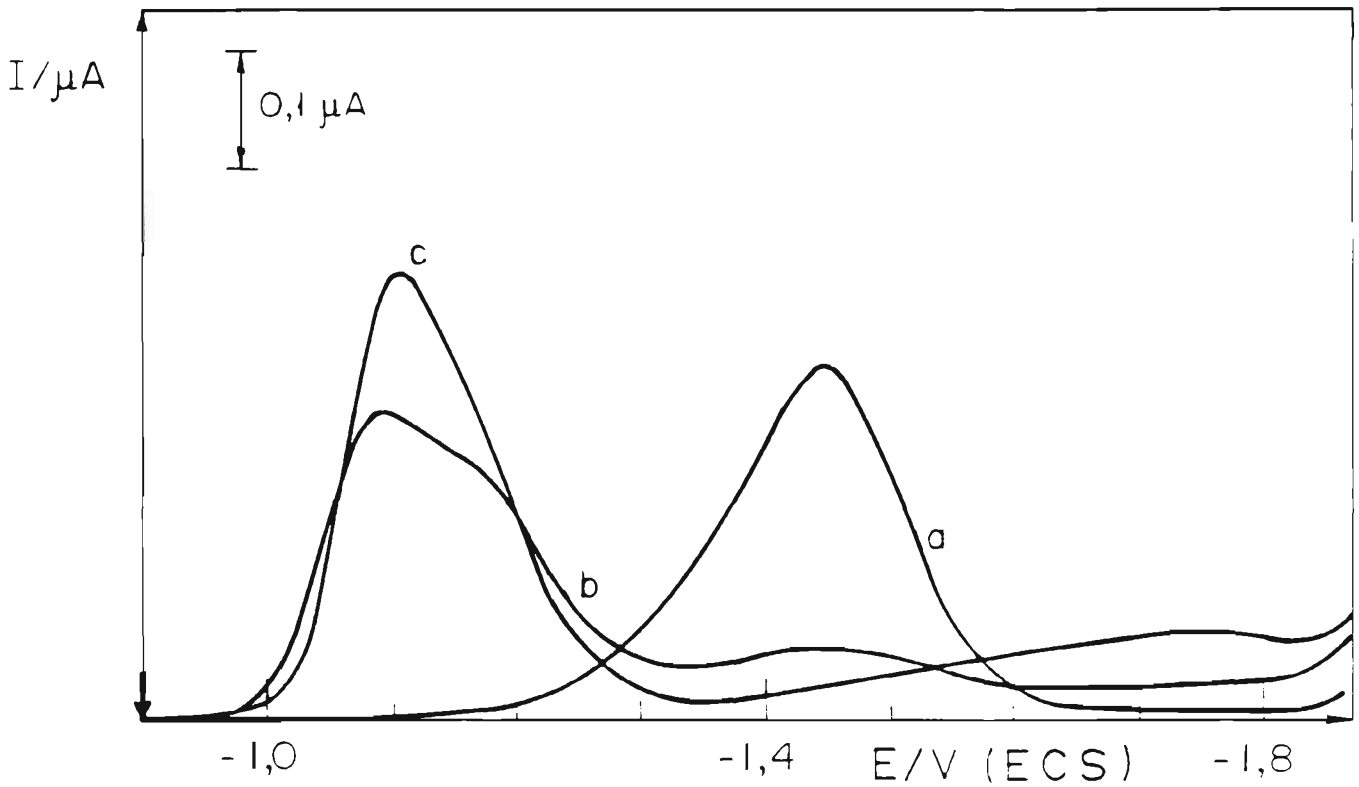


FIGURA 6 - Polarogramas de pulso derivativo (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,300 e c) 0,600.

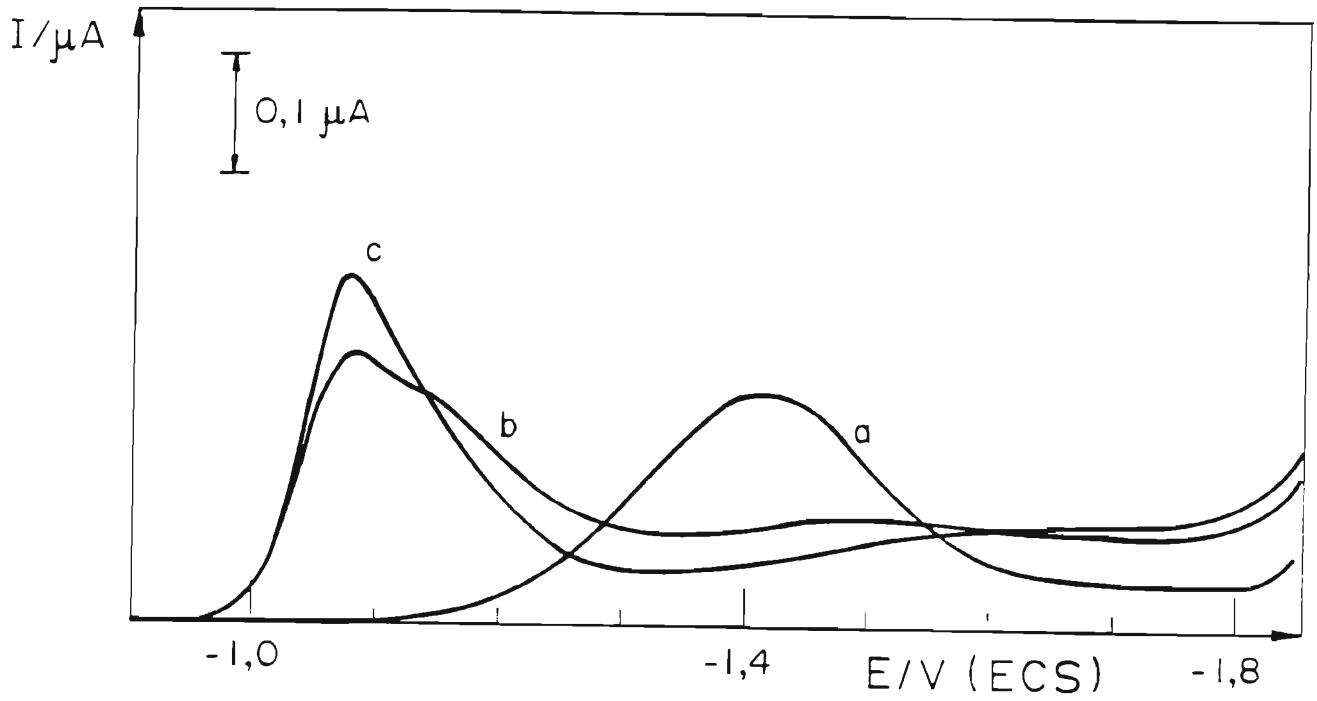


FIGURA 7 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,300 e c) 0,600.

Nas duas Figuras pode-se observar que as curvas obtidas para o cobalto(II) em meio apenas de perclorato, apresentam apenas um pico com $E_{1/2}$ próximo a -1,4 V, ou seja, na região de potencial correspondente à redução do aquo-íon. Com a adição do ligante observa-se, nas duas técnicas, o surgimento de um outro pico com $E_{1/2}$ aproximadamente em -1,1 V, relativo, portanto, à redução das espécies complexadas. Assim, verificou-se que com o progressivo aumento da concentração do ligante, a intensidade de corrente do pico na região de

-1,1 V aumenta, o que está de acordo com o esperado, pois aumenta o grau de complexação em solução. Por outro lado o pico próximo a -1,4 V diminui, refletindo a redução da porcentagem de cobalto(II) remanescente na solução na forma de aquo-íon. Com a adição de ligante na concentração 0,600 M, não se observa mais um pico significativo na região de potencial correspondente à redução do aquo-íon. Nesta concentração do ligante, como já foi comprovado pela análise do diagrama de distribuição, a quantidade desta espécie remanescente em solução é muito pequena.

Além da antecipação observada, um outro fato importante constatado nas curvas obtidas com a adição de azoteto 0,300 M foi o desdobramento apresentado pelo pico referente à redução das espécies complexadas ($E_{1/2} \cong$ -1,1 V). Este desdobramento mostrou ser diretamente dependente da concentração do ligante na solução, pois com a adição de azoteto 0,600 M o efeito deixa de existir.

Pelo fato de a polarografia de pulso diferencial permitir investigar a cinética do processo de eletrodo, este desdobramento dá indícios de que na faixa de concentração do ligante próxima a 0,300 M, a transferência dos dois elétrons no caso da redução das espécies complexadas se dá com velocidades diferentes. O primeiro elétron ocuparia mais rapidamente o orbital vazio do íon cobalto e o segundo entraria com maior lentidão, possibilitando, talvez, a existência do intermediário cobalto monovalente.

No caso do cobalto(II) em meio apenas de perclorato os polarogramas obtidos apresentam apenas um pico bem definido, envolvendo dois elétrons (redução do Co(II) a Co(0)). Tal fato conduz a evidências de que, neste caso, a transferência dos dois elétrons se dá de forma praticamente simultânea, contrariamente ao que ocorre no caso da redução das espécies complexadas com a adição de azoteto 0,300 M.

Outra informação obtida por meio da análise dos polarogramas de pulso diferencial refere-se ao grau de reversibilidade dos processos de eletrodo. A polarografia de pulso diferencial é uma técnica que pode fornecer subsídios para se estabelecer a cinética do processo de eletrodo. Obtém-se picos achatados para processos irreversíveis, tornando-se mais agudos com o aumento do grau de reversibilidade do sistema[27]. Na Figura 7 pode-se notar que para o cobalto(II) em meio apenas de perclorato obteve-se um pico um pouco mais achatado comparativamente ao pico obtido com a adição de azoteto 0,300 M. Por sua vez este pico é ainda mais achatado do que aquele obtido com a adição do ligante na concentração 0,600 M . Isto comprova o fato de a adição do ligante diminuir o grau de irreversibilidade do processo de eletrodo, nas condições em que foram feitos os experimentos.

Na concentração de 0,300 M observou-se uma tendência significativa de desdobramento para o primeiro pico. Assim sendo foi feita uma nova série de experimentos explorando-se com maior cuidado o intervalo de concentrações próximo a este valor, na tentativa de se obter um melhor desdobramento. A concentração do ligante variou de 0,020 em 0,020 M. Algumas curvas representativas de pulso derivativo e pulso diferencial são mostradas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

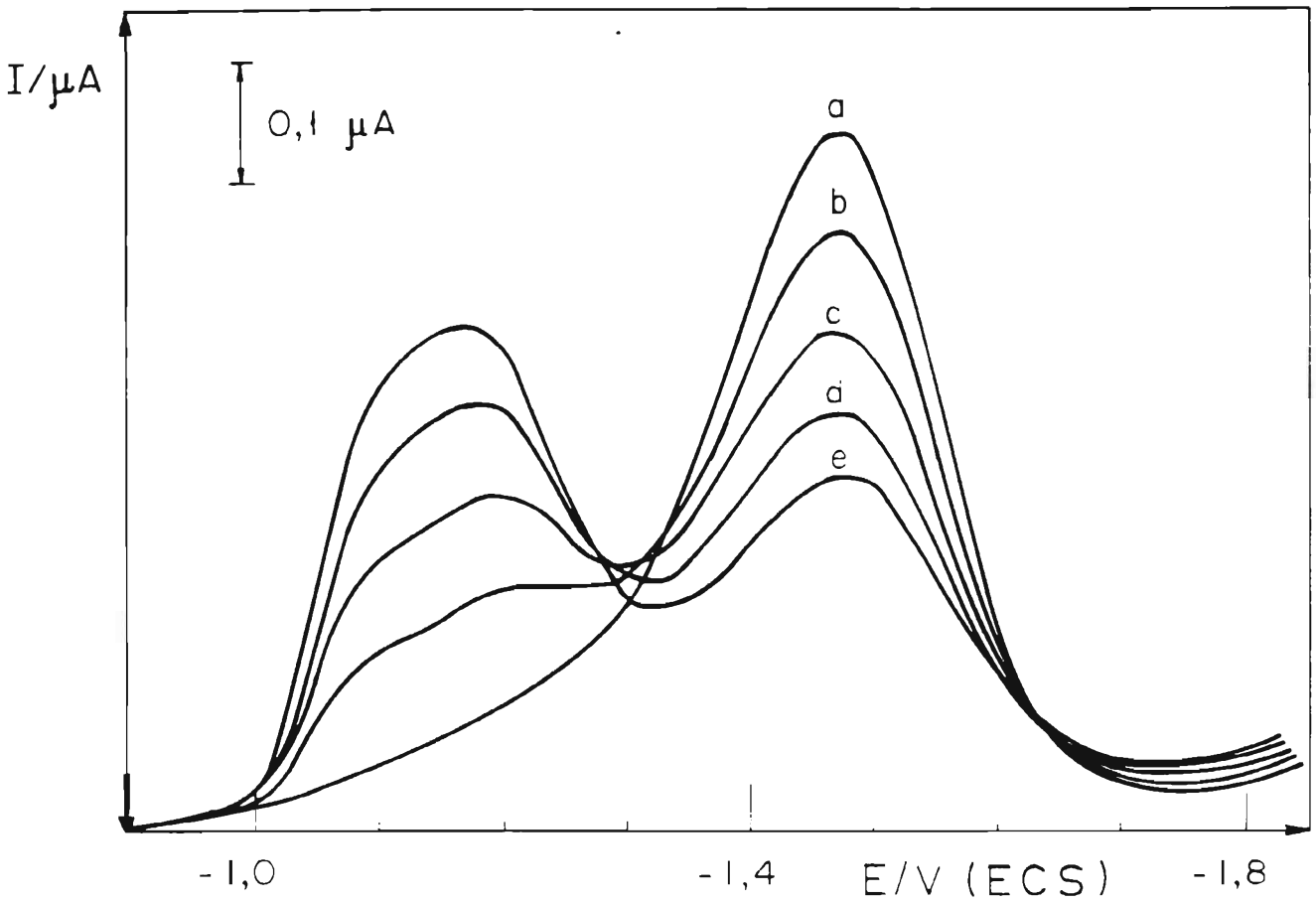


FIGURA 8 - Polarogramas de pulso derivativo (E_i = -0.9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0.120; c) 0.160; d) 0.200 e e) 0.240.

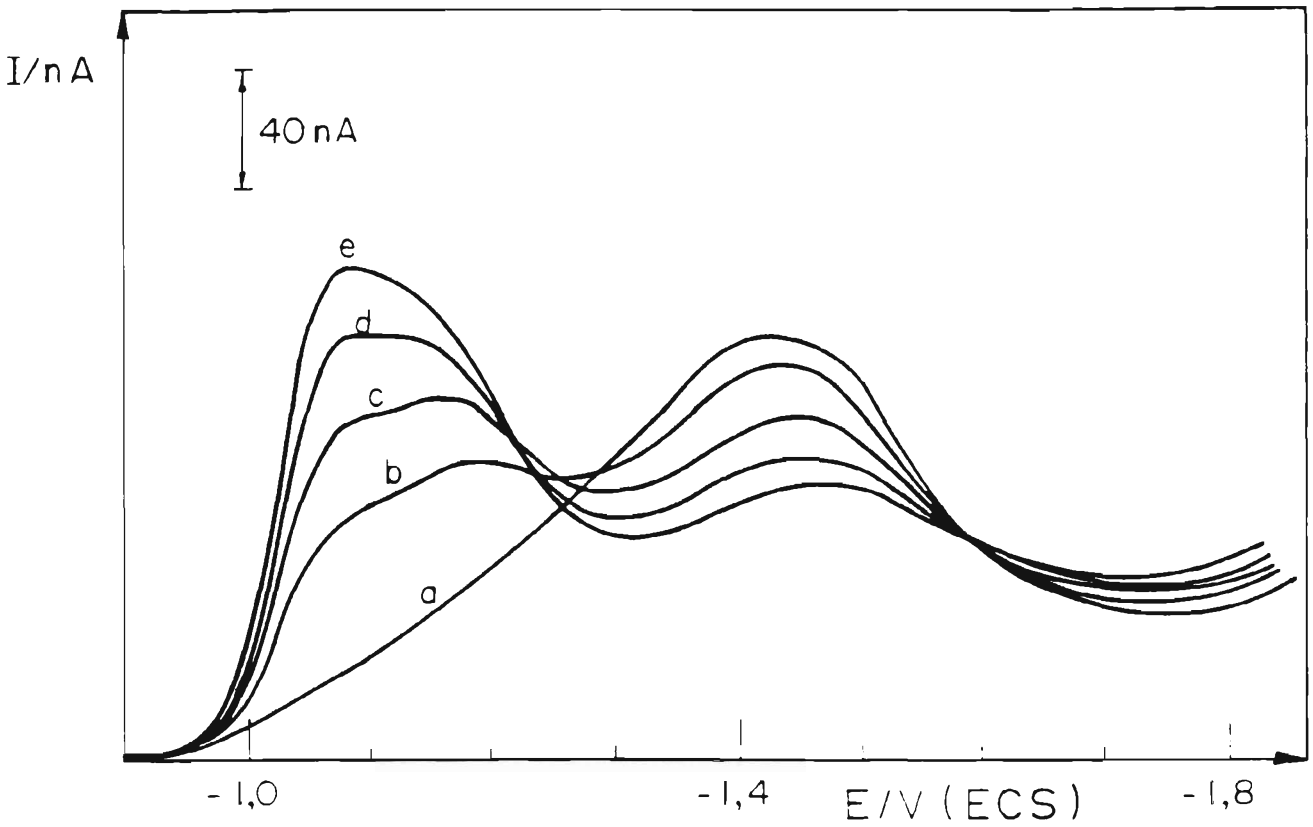


FIGURA 9 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,120; c) 0.160; d) 0.200 e e) 0.240.

Pela observação das curvas obtidas nas Figuras 8 e 9 nota-se claramente o deslocamento do $E_{1/2}$ indicando haver uma influência cinética no processo de transferência de elétrons para a onda de redução das espécies complexadas. Isto torna-se bem claro quando se compara o formato da curva situada na região de -1,1 V com aquela em -1,4 V (referente ao aquo-íon) que, apesar de também envolver dois elétrons, apresenta apenas um pico bem definido.

A concentração do ligante em que foi observada a melhor condição de desdobramento do primeiro pico no polarograma de pulso diferencial, foi 0,160 M, conforme pode ser visto na Figura 9. Sendo assim, os demais experimentos foram feitos mantendo-se a concentração de azoteto neste valor, buscando-se um melhor esclarecimento do mecanismo envolvido no processo de eletrodo nesta situação.

É importante lembrar que as espécies predominantes em solução na concentração de 0,160 M de azoteto são: Co^{2+} (41,2%), $Co(N_3^+)$ (37,5%) e $Co(N_3)_2$ (20,0%), restando uma grande quantidade do cobalto(II) inicial na forma de aquo-íon.

Portanto, o estudo do sistema cobalto(II)/azoteto utilizando-se variações da técnica de pulso trouxe as seguintes contribuições para a elucidação do mecanismo do processo de eletrodo:

(a) confirmou a antecipação progressiva e o desdobramento da onda original com o aumento da concentração do ligante azoteto em solução;

(b) mostrou a diminuição do grau de irreversibilidade do sistema com o aumento do grau de complexação em solução; e

(c) constatou um desdobramento na onda referente à redução das espécies complexadas com azoteto, cuja condição de melhor resolução mostrou ser com a adição de azoteto 0,160 M, fornecendo indícios de que nesta concentração do ligante há um problema cinético envolvido no processo de transferência de elétrons.

3.3. Aplicação de Critérios de Caracterização para Processos de Eletrodo ao Sistema Cobalto(II)/Azoteto

A etapa determinante da velocidade do processo global na reação eletródica em questão foi identificada utilizando-se dois critérios de caracterização para processos de eletrodo referentes à técnica de pulso: a relação das correntes obtidas na polarografia de pulso normal e reverso e, a relação entre a corrente e a variação do tempo de amostragem médio da corrente.

Os dois critérios de caracterização acima citados foram aplicados ao sistema em duas condições:

(a) com a adição do ligante azoteto na concentração 0,160 M, ou seja, na condição em que se observou o deslocamento praticamente total da onda de redução do cobalto(II), e

(b) com a adição do ligante na concentração 0,160 M, portanto na condição de melhor desdobramento para a onda referente à redução das espécies complexadas.

A Figura 10 apresenta o PPN e o PPR para o caso de antecipação total da onda ($[N_3^-]$ = 0,600 M), podendo-se verificar uma relação das correntes catódica e anódica bem maior que 1 (I_c/I_a = 2,7),

mostrando a irreversibilidade do processo, apesar dos potenciais de meia onda serem relativamente próximos.

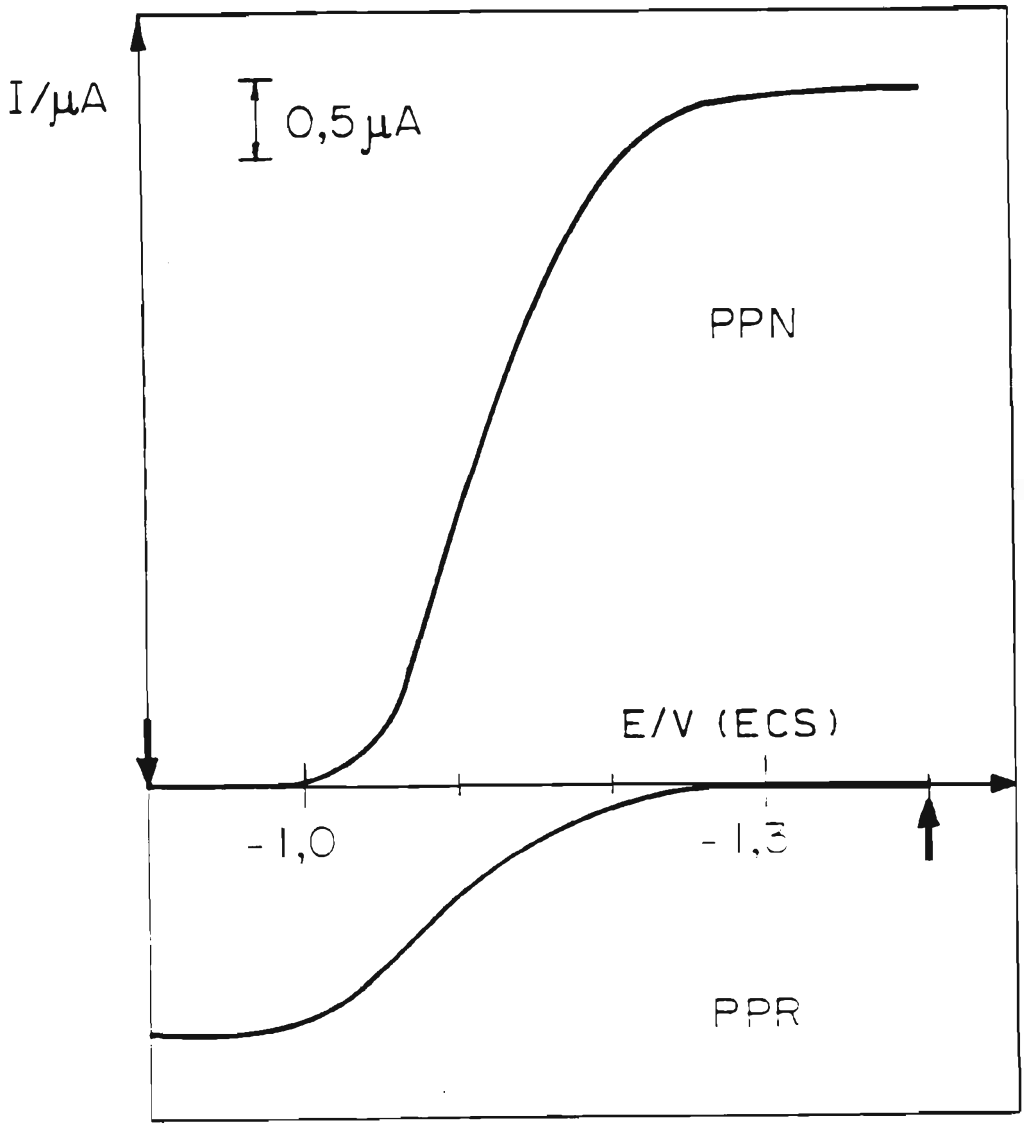


FIGURA 10 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0.9 V) e reverso (E_i = -1.4 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,600 M (na presença de ácido).

Para a aplicação do segundo critério de caracterização (relação entre a corrente e a variação do tempo de amostragem médio da corrente na técnica de pulso), os polarogramas (Figura 11) foram registrados utilizando-se o controle manual do registrador de tal forma que, combinando-se a velocidade do papel com a velocidade de varredura, a escala do papel correspondesse a 2 mV por mm. Os valores de potenciais referentes a $E_{1/4}$, $E_{1/2}$, $E_{3/4}$ e E_L foram marcados para cada uma das ondas obtidas (cada uma referente a um t_m, com valores entre 12,50 e 71,25 ms) e então foram lidos os valores de corrente em cada um destes potenciais.

Os dados assim obtidos deram origem ao gráfico mostrado na Figura 11 em que se tem I em função de $t_m^{-1/2}$ para alguns valores de potencial da onda. Pode-se observar que foi obtida uma reta apenas no potencial limite (r = 0,9955), um comportamento típico de sistemas irreversíveis.

Comprovou-se assim que a adição do ligante azoteto na concentração 0,600 M causa a antecipação praticamente total da onda polarográfica. Isto ocorre devido à diminuição da sobretensão necessária para que ocorra a redução do cobalto(II). Mas, ainda assim, a etapa determinante da velocidade do processo global continua sendo a transferência de elétrons, havendo apenas uma diminuição no grau de irreversibilidade do sistema.

Para o caso da adição de azoteto 0,160 M, a varredura de potencial para a obtenção dos PPR foi feita fixando-se o potencial inicial em três pontos ao longo da onda. Assim se verificou o comportamento do produto de redução na onda referente à redução do aquo-íon, na das espécies complexadas e no ponto em que se observou o desdobramento na onda referente à redução das espécies complexadas. As curvas obtidas são mostradas na Figura 12.

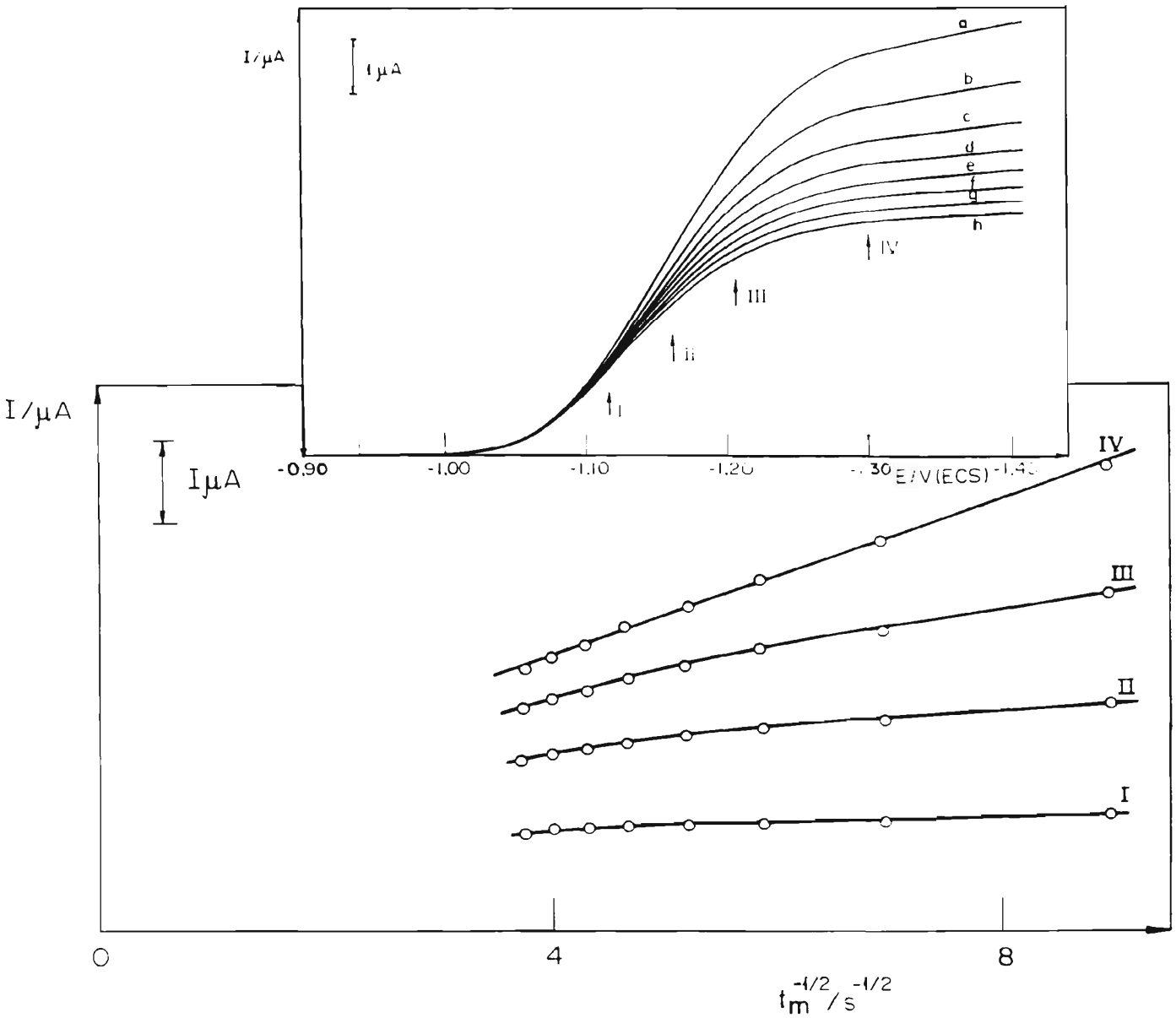


FIGURA 11 - Gráfico de I em função de $t_m^{-1/2}$, sendo as correntes medidas em diferentes potenciais da onda: I) -1,114 V ($E_{1/4}$); II) -1,160 V ($E_{1/2}$); III) -1,206 V ($E_{3/4}$) e IV) -1,300 V (E_L). Inseridos na Figura estão os polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,600 M (na presença de ácido) em diferentes valores calibrados de t_m (ms)[64]: a) 12,50; b) 20,75; c) 29,25; d) 37,25; e) 46,25; f) 54,25; g) 62,25 e h) 71,25.

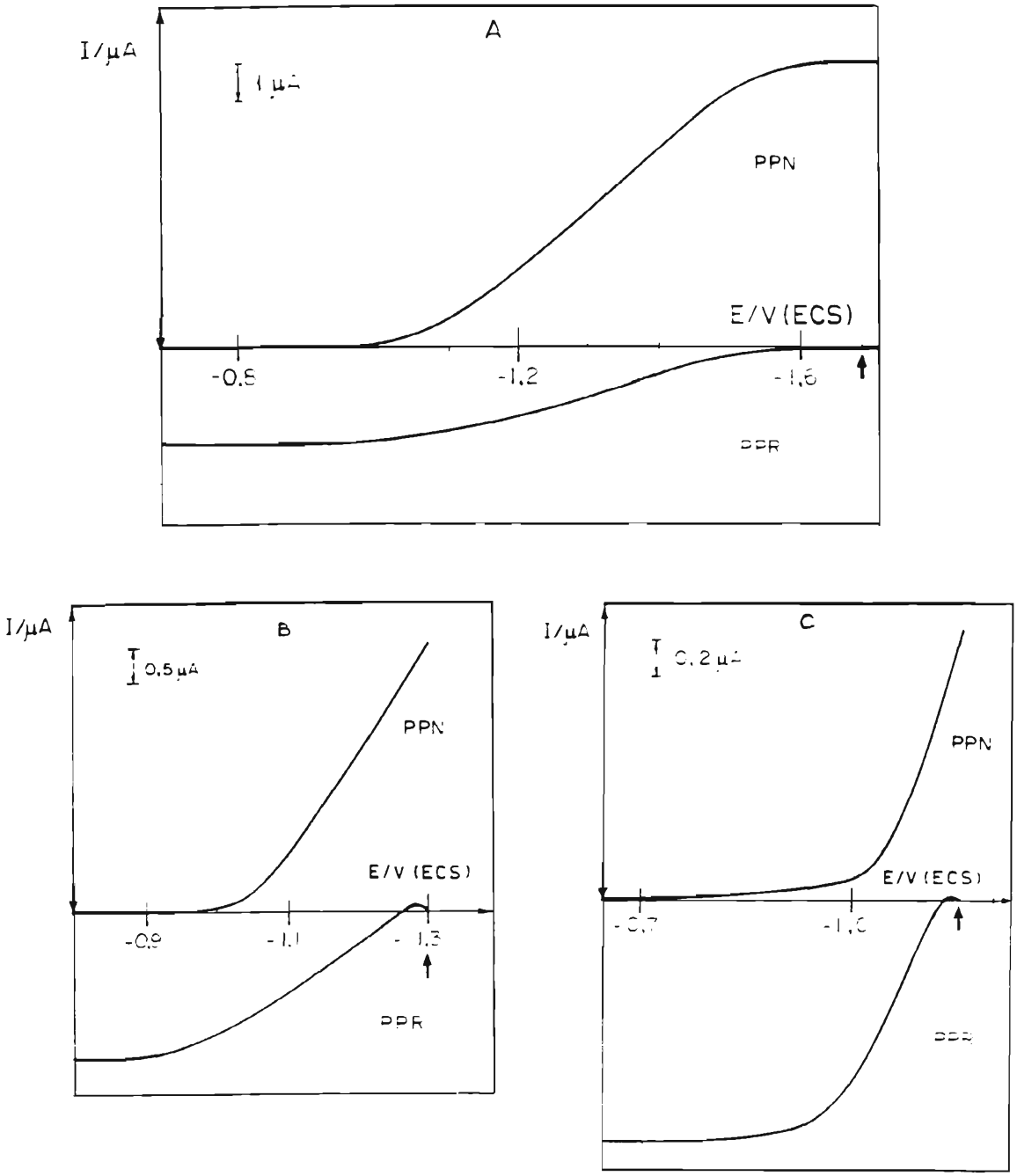


FIGURA 12 - Polarogramas de pulso normal e reverso de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido) fixando-se o potencial inicial em: A) -0,7 V (PPN) e -1,7 V (PPR): B) -0,8 V (PPN) e -1,3 V (PPR) e C) -0,65 V (PPN) e -1,15 V (PPR).

Analisando-se as curvas obtidas pode-se notar nos casos em que o potencial no pulso reverso foi fixado em -1,70 V (I_c/I_a = 3,5) e -1,30 V (I_c/I_a = 1,8), as correntes anódicas obtidas foram bem menores que as catódicas. Tal fato evidencia a ocorrência do processo de eletrodo, em ambos os casos, de forma irreversível. No entanto, é importante ressaltar que a diferença entre as correntes catódica e anódica foi maior no caso em que se fixou o potencial inicial no PPR no limite da onda de redução do aquo-íon, tornando clara a formação de espécies complexadas com azoteto e que se reduzem com um menor grau de irreversibilidade. Por outro lado, quando o potencial inicial no PPR foi fixado em -1,15 V (curva (c)) verificou-se terem as correntes catódica e anódica praticamente o mesmo valor (I_c/I_a = 1,1), fornecendo indícios de que esta etapa do processo apresenta controle difusional.

O segundo critério de caracterização foi aplicado no potencial limite de cada uma das ondas obtidas, ou seja, na onda de redução do aquo-íon e na das espécies complexadas.

Os gráficos de I em função de $t_m^{-1/2}$ (Figura 13) para os dois casos no potencial, apresentam comportamentos diferentes. No caso da onda referente à redução das espécies complexadas (E_L = -1,30 V) obteve-se uma curva com tendência à estabilização em um patamar de corrente (r = 0,9793) (curva (I)). Já no caso da onda de redução do aquo-íon (E_L = -1,70 V) obteve-se uma reta (r = 0,9997) (curva (II)). Estes resultados mostram que o processo apresenta controle difusional apenas no limite da onda de redução do aquo-íon. Assim, a corrente é proporcional à concentração da espécie eletroativa em solução apenas nesta região de potencial do polarograma obtido. O formato obtido para a curva de I em função de $t_m^{-1/2}$, no caso do potencial limite da onda de redução das espécies complexadas (E_L= -1,30 V), é característico de sistemas com a ocorrência de processos cinéticos acoplados à transferência de elétrons.

Tal fato pode estar ligado a um possível deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de uma determinada espécie na superfície da gota de mercúrio, facilitando a transferência de elétrons.

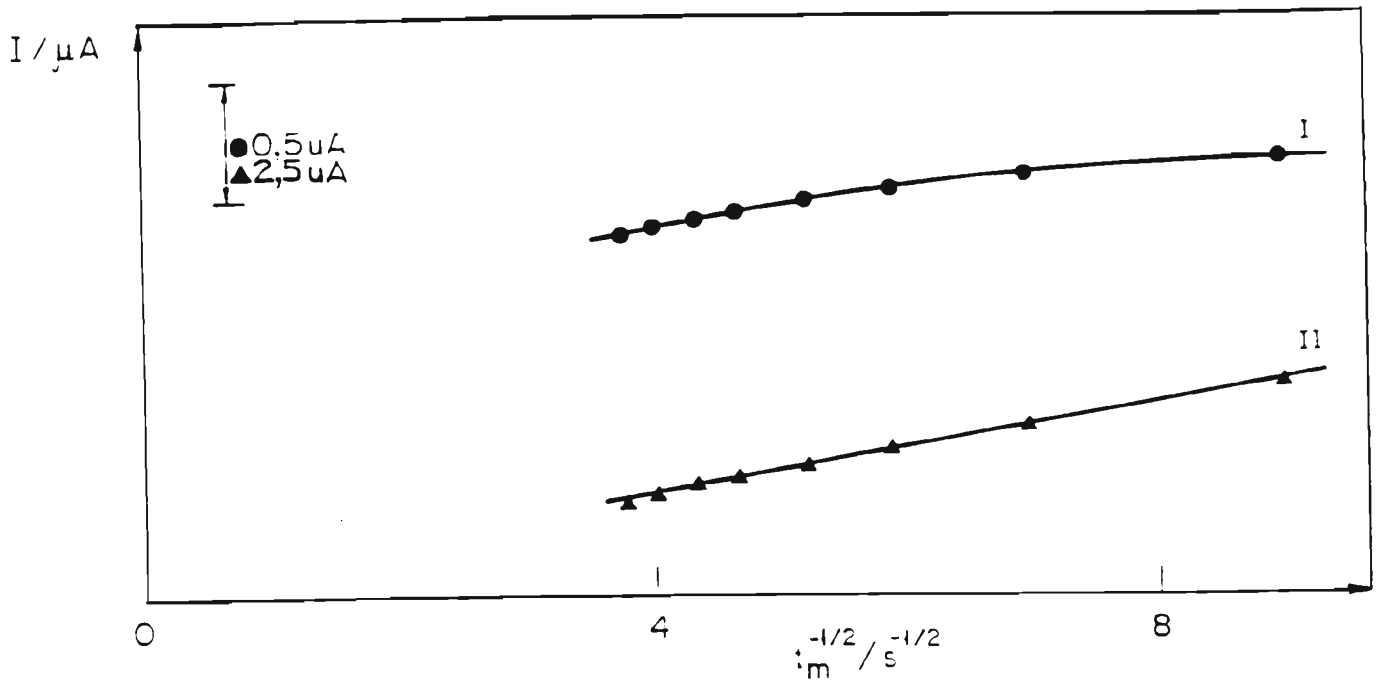


FIGURA 13 - Gráfico de I em função de $t_m^{-1/2}$, em vários valores de t_m, medindo-se as correntes em diferentes potenciais da onda: I) -1,30 V e II) -1,70 V.

Portanto, a aplicação de critérios de caracterização para processos de eletrodo ao sistema cobalto(II)/azoteto trouxe as seguintes contribuições ao estudo do sistema:

(a) mostrou ser a transferência de elétrons a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo

quando se tem a antecipação total da onda (adição de azoteto 0,600 M);

(b) comprovou a ação catalítica do ligante azoteto por meio da constatação da diminuição no grau de irreversibilidade do processo com a adição do ligante; e

(c) indicou a possível existência de processos cinéticos acoplados à etapa de transferência de elétrons no caso da onda de redução das espécies complexadas, na presença do ligante na concentração 0,160 M.

3.4. Estudo Coulométrico do Sistema Cobalto(II)/Azoteto na Concentração de 0,160 M do Ligante

Tendo em vista o desdobramento observado no polarograma de pulso diferencial para a onda referente à redução das espécies complexadas com a adição de azoteto 0.160 M, o estudo coulométrico foi feito fixando-se a concentração do ligante neste valor, visando-se assim esclarecer o mecanismo envolvido no processo de redução do cobalto(II) nestas condições.

Os métodos coulométricos de análise[99-102] consistem na medida da quantidade de eletricidade (ou seja, do número de coulombs) necessária para que se dê determinada reação química. A condição fundamental para uma análise coulométrica ser viável é que ocorra apenas uma reação global com 100% de aproveitamento de corrente. Assim, a passagem de uma quantidade de eletricidade igual a 1 faraday (96487 coulombs) provocará a reação da massa de um equivalente-grama da espécie eletroativa. A relação entre a massa em gramas (W), a carga elétrica aplicada em coulombs (Q), o peso molecular da substância que está sendo eletrolisada (M), o número de elétrons envolvidos (n) e o valor do faraday em coulombs é dada por:

$$W = \frac{QM}{96487\ n}$$

Na coulometria a potencial controlado, técnica utilizada nesta etapa experimental, a corrente varia continuamente e a carga elétrica é dada pela integração da função corrente-tempo.

Inicialmente foram feitos experimentos com quantidades crescentes de carga elétrica sendo aplicadas à solução e em seguida registrava-se um polarograma para acompanhar a quantidade de material eletroativo remanescente. Com os dados assim obtidos construía-se o gráfico de I em função de Q e extrapolando-se a reta obtida para I = 0, obtinha-se a quantidade de carga elétrica gasta experimentalmente para consumir toda a espécie eletroativa presente. Alguns problemas foram constatados nos experimentos iniciais seguindo-se este procedimento. Além disso comprovou-se que a leitura da queda de corrente com a aplicação crescente de carga elétrica só poderia ser feita no potencial limite da onda de redução do aquo-íon, pois apenas neste ponto a corrente é proporcional à concentração da espécie eletroativa em solução. Assim optou-se por conduzir as medições coulométricas até o consumo total da espécie eletroativa (coulometria exaustiva).

Os experimentos foram feitos fixando-se o potencial em vários pontos da onda, sendo assim possível se determinar o número de elétrons envolvido em cada uma das etapas do processo, por meio da carga elétrica total gasta na eletrólise de todo o cobalto(II) presente.

A princípio fixou-se o potencial nas medidas coulométricas em -1,65 V, ou seja, no limite da onda de redução do aquo-íon, com o objetivo de se comprovar que nesta etapa do processo estão envolvidos dois elétrons (Co(II) $\rightarrow$ Co). O consumo de carga elétrica neste caso foi muito elevado. Mesmo tendo transcorrido bastante tempo do início do experimento constatou-se a

passagem de uma pequena corrente pelo sistema. Neste potencial (-1,65 V) o polarograma da solução inicial já mostra uma leve subida, correspondente à descarga do ácido adicionado para evitar a hidrólise do cobalto(II). Houve indícios de que parte da carga elétrica aplicada estava sendo consumida na eletrólise desta espécie, explicando então os fenômenos observados.

Considerando-se estas observações, foram feitos novos experimentos fixando-se o potencial em -1,55 V. Este potencial se situa na região limite da onda de redução do aquo-íon, mas não há uma contribuição significativa da descarga do ácido. Neste experimento foram gastos 5,0 C até que não fluísse mais corrente pelo sistema. Os polarogramas obtidos antes e após a aplicação de carga elétrica são mostrados na Figura 14. Pode-se observar que após cessar o fluxo de corrente não se verifica mais a presença das ondas de redução do cobalto(II) registradas inicialmente, havendo apenas uma pequena corrente correspondente à descarga do eletrólito suporte. Isto mostra que todo o cobalto(II) inicial foi eletrolisado e a carga elétrica consumida para este fim foi 5,0 C.

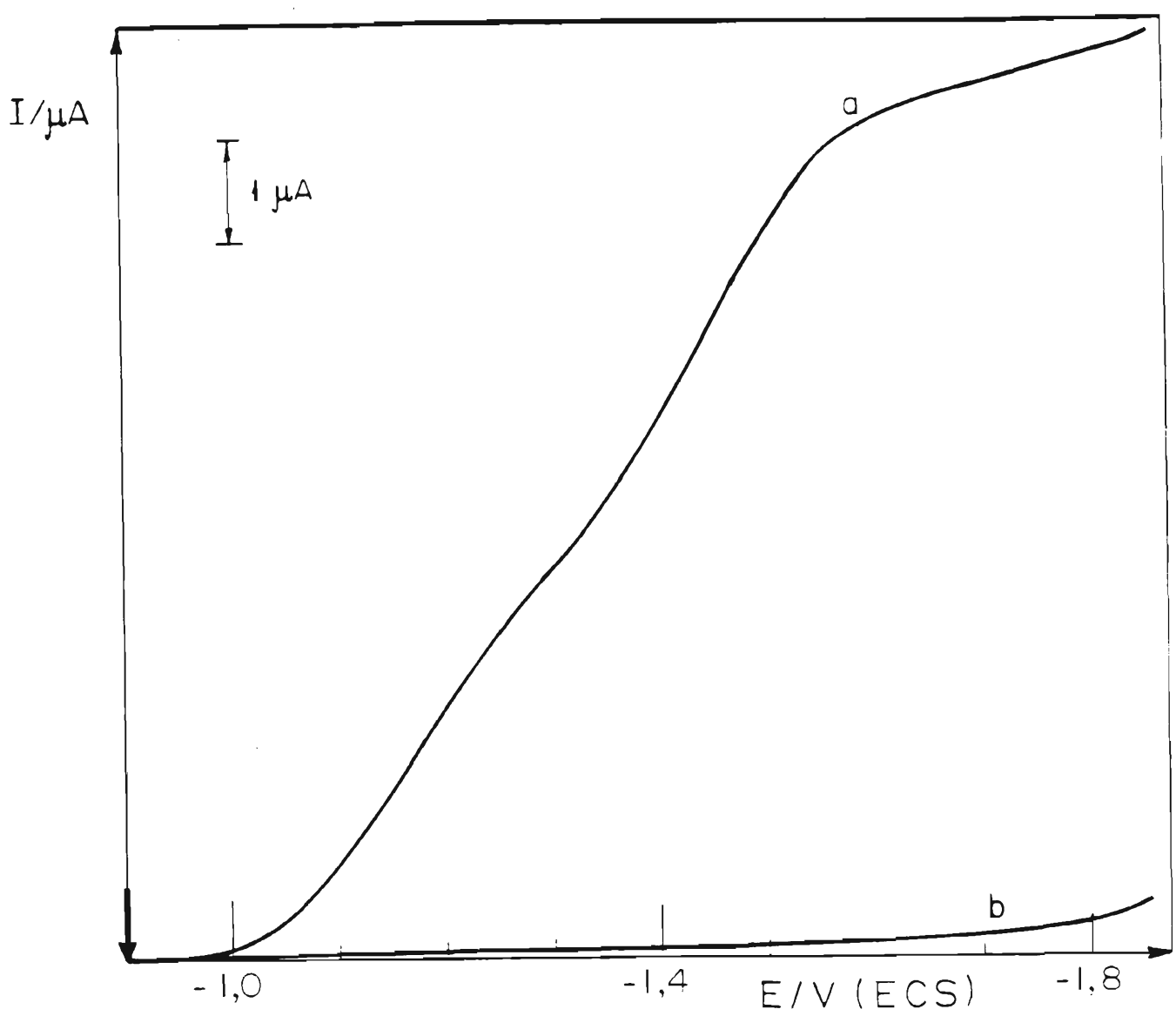


FIGURA 14 - Polarogramas de pulso normal (E_i = -0,9 V) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido): a) sem aplicação de carga elétrica e b) após aplicação exaustiva de carga elétrica.

Com o valor de carga elétrica gasto e sabendo-se o volume da solução e a concentração inicial de cobalto(II), calculou-se o número de elétrons envolvidos no processo chegando-se ao valor

de 2,08. Portanto, fixou-se o potencial num valor suficientemente negativo para que todo o cobalto(II) presente na solução seja eletrolizado, esteja ele na forma complexada ou de aquo-íon. Como a reação global de redução do cobalto(II) à forma metálica envolve dois elétrons, o valor obtido experimentalmente foi bem próximo de 2.

Posteriormente, nos experimentos coulométricos o potencial foi fixado em -1,30 V, .ou seja, no potencial limite da onda de redução correspondente às espécies complexadas. Desta feita o consumo de carga elétrica foi mais lento que nos experimentos anteriores, sendo a explicação dada pelo fato de ter sido aplicado, um potencial menos negativo. Apesar disto, o total de carga elétrica aplicado até cessar de fluir corrente pelo sistema foi o mesmo, ou seja, 5,0 C. Como todas as condições experimentais foram mantidas as mesmas dos experimentos anteriores (exceto o potencial aplicado), também neste caso o número de elétrons encontrado foi 2,08, considerando-se no cálculo a eletrólise de todo o cobalto(II) inicial. Este resultado está de acordo com a hipótese de que a onda com potencial limite situado em -1,3 V, corresponde à redução do cobalto(II) (presente na forma complexada) a cobalto metálico.

Os polarogramas registrados antes e após as medidas coulométricas em todos os experimentos feitos até aqui foram similares, apresentando os formatos mostrados na Figura 14. Como pode ser observado no polarograma obtido, após a aplicação de carga elétrica todo o cobalto(II) inicial foi eletrolisado. Tal fato indica que neste último experimento, à medida que o cobalto(II) presente na forma complexada é eletrolisado, o cobalto(II) originalmente livre passa para a forma complexada, tornando-se então eletroativo no potencial em que foi feita a medição coulométrica, pois o potencial foi fixado no limite da onda de redução desta espécie.

O deslocamento do equilíbrio, com velocidade relativamente lenta, no sentido da formação das espécies complexadas à medida que o cobalto(II) é consumido da solução, explica o aparecimento de duas ondas na redução deste íon em concentrações de azoteto inferiores a 0,600 M.

Na polarografia, devido à escala de tempo ser muito pequena, não é possível ocorrer a transformação do cobalto(II) livre para a forma complexada à medida que esta espécie é consumida na superfície da gota de mercúrio. Sendo assim, o polarograma obtido apresenta duas ondas, uma correspondente à redução das espécies complexadas ($E_{1/2} \cong -1,1$ V) e outra do aquo-íon ($E_{1/2} \cong -1,4$ V). Se a velocidade de transformação do cobalto(II) livre para a forma complexada fosse rápida o suficiente para ser detectada na polarografia, o polarograma obtido apresentaria apenas uma onda com $E_{1/2}$ na região de -1,1 V, ou seja, no potencial de redução das espécies complexadas.

Outro fato experimental que confirmou as observações acima, foi a obtenção de um polarograma de pulso normal fixando-se o potencial inicial em -1,30 V. Neste polarograma, em comparação aos registrados com o potencial inicial fixado em -0,90 V, a altura da onda obtida para a redução do aquo-íon foi menor, conforme é mostrado na Figura 15. Tal fato evidencia que conforme o potencial se torna mais negativo, a transformação do cobalto(II) presente como aquo-íon para a forma complexada ocorre mais rapidamente. Isto se traduz em uma diminuição da onda referente ao aquo-íon remanescente.

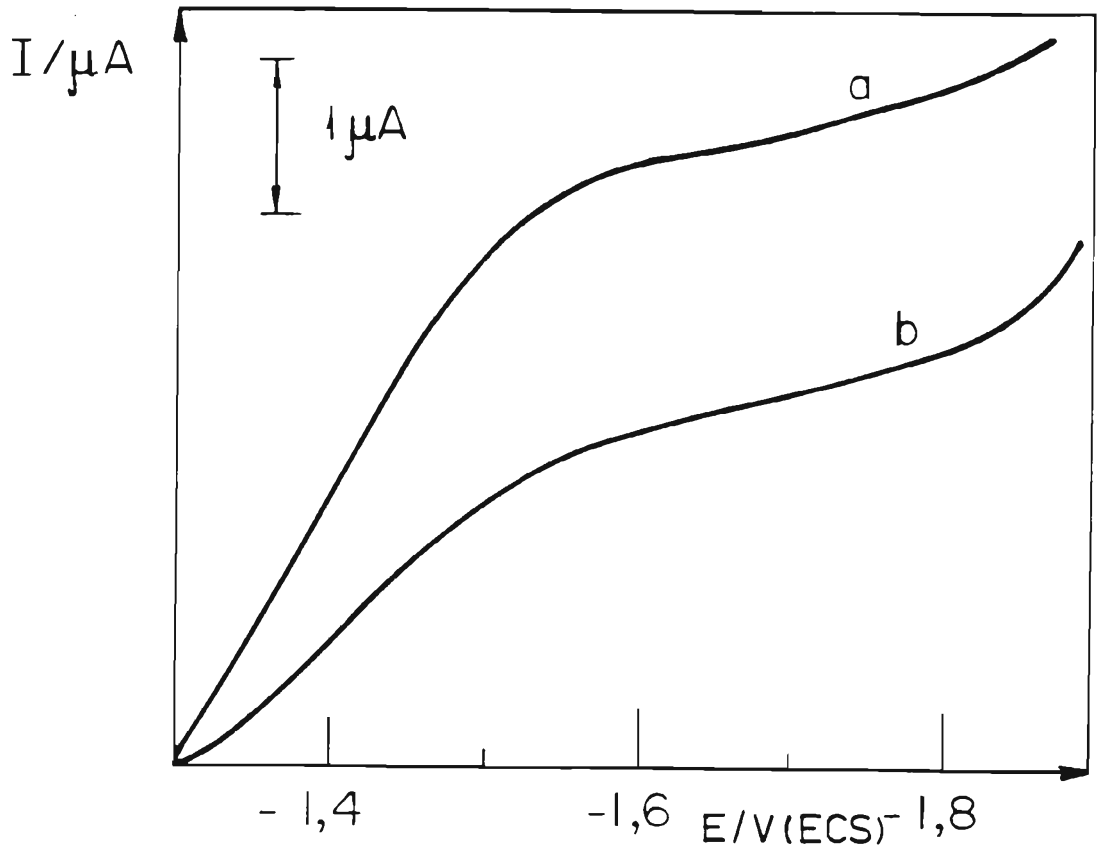


FIGURA 15 - Polarogramas de pulso normal de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M com a adição de azoteto 0,160 M (na presença de ácido) fixando-se o potencial inicial (E_i) em: a) -0,9 V e b) -1,3 V.

Na medidas coulométricas, por outro lado, devido à escala de tempo ser bem maior, torna-se possível a transformação do cobalto(II) livre para a forma complexada. Sendo assim, ao se aplicar a carga elétrica, fixando-se o potencial em -1,30 V, todo o cobalto(II) inicialmente presente é eletrolisado devido ao deslocamento do equilíbrio

no sentido de formação da espécie complexada, que está sendo consumida da solução.

Elucidando-se o número de elétrons envolvido na onda de redução das espécies complexadas e do aquo-íon por meio de medidas coulométricas com o potencial sendo fixado no limite destas ondas, novos experimentos foram executados fixando-se o potencial em -1,135 V. Esta região situa-se entre os dois picos obtidos no polarograma de pulso diferencial para o complexo de cobalto(II) e azoteto, para se esclarecer porque ocorre o desdobramento na onda referente à redução das espécies complexadas.

O consumo de carga elétrica nestes experimentos foi muito lento, o que é explicado pelo fato de se estar na região bem próxima ao pé da onda. O total de carga elétrica aplicado até não haver mais fluxo de corrente pelo sistema foi de 4,17 C. Os polarogramas obtidos antes e após a aplicação de carga elétrica foram similares aos mostrados na Figura 14, evidenciando que também neste caso todo o cobalto(II) inicial foi consumido. Novamente deu-se a transformação do cobalto(II) originalmente livre para a forma complexada, à medida que esta espécie ia sendo consumida na eletrólise.

No fim destes experimentos a superfície do mercúrio contido no fundo da célula estava opaca e a solução ligeiramente turva, dando indícios da possível ocorrência de hidrólise do cobalto(II), cuja causa deve estar ligada à eliminação de HN_3 na solução.

O número de elétrons calculado utilizando-se o valor de carga elétrica consumido e considerando-se a eletrólise de todo o cobalto(II) inicial, foi de 1,73. O fato de se obter um valor inferior a 2, provavelmente, deve-se ao problema de parte do cobalto(II) inicial ter sido consumido na hidrólise, deixando assim de ser eletroativo.

O consumo de HN_3 ocorrido nas medidas coulométricas quando o potencial é fixado em -1,135 V, não pode ser associado à sua redução direta por dois motivos:

(a) o branco da solução de HN_3 mostra que neste potencial não ocorre a sua redução em extensão considerável, e

(b) se a redução de fato ocorresse neste potencial, nas medidas coulométricas anteriores, com o potencial fixo em valores ainda mais negativos, o consumo do ácido deveria ser mais rápido e ocorrer em maior extensão, o que não foi verificado experimentalmente.

Foi feita uma análise de toque para a identificação do cátion amônio na solução final, comprovando-se o consumo de HN_3 por via química, nos casos de análise coulométrica com o potencial fixado em -1,35 V. O teste foi feito utilizando-se um pequeno frasco adaptado, empregando-se o reagente de Nessler[90,103]. Obteve-se resultado positivo, constatando-se a presença de amônio na solução final, o que comprova a redução do HN_3 por via química originando amônio e nitrogênio[50,78]. Por outro lado, a solução de HN_3 eletrolisada na ausência de cobalto, não mostrou a presença de NH_4^+.

O consumo de HN_3 da solução ocorrido apenas no caso em que o potencial foi fixado em -1,135 V, pode ser explicado supondo-se que o desdobramento observado na onda de redução das espécies complexadas (em meio de azoteto 0,160 M), corresponde à transferência de elétrons por etapas, possibilitando então a formação do intermediário cobalto monovalente. Sendo assim, neste potencial se favorece a formação deste intermediário em maior escala. Isto por sua vez facilita a sua

interação química com o ácido azotídrico. Com o consumo deste ácido da solução, o pH se eleva favorecendo a hidrólise do cobalto(II). Este fato é possível devido ao intermediário monovalente apresentar forte caráter redutor e o HN_3 caráter oxidante.

Nos casos anteriores, com o potencial fixado em valores mais negativos, ocorre maior formação de cobalto metálico, que não interage significativamente com o HN_3, evitando assim a eliminação deste ácido da solução.

Um experimento fixando-se o potencial em -1,135 V e aplicando-se aproximadamente 30% da quantidade total de carga elétrica necessária para eletrolisar todo o cobalto(II) presente, mostrou que imediatamente após a aplicação de carga elétrica, a onda de redução do cobalto(II) havia diminuído proporcionalmente quantidade de carga elétrica aplicada. A seguir, interrompeu-se a aplicação de carga elétrica e a solução foi mantida em repouso por 30 minutos. Decorrido este tempo um novo polarograma foi registrado, constatando-se ser a altura da onda agora praticamente igual inicial, evidenciando a regeneração do cobalto(II) pelo ataque do ácido azotídrico. Também se observou neste experimento a formação de uma grande quantidade de bolhas na solução, fato provavelmente associado produção do gás N_2 como produto da redução do HN_3.

Apesar de não ser possível a comprovação da formação efetiva do cobalto monovalente por meio dos experimentos coulométricos, um outro experimento utilizando esta técnica forneceu indícios da ocorrência de um ciclo catalítico no mecanismo de redução do cobalto(II) nestas condições, estando envolvidos o cobalto (I) e o ácido azotídrico.

Um experimento coulométrico foi feito fixando-se o potencial em -1,135 V, mas com uma concentração inicial de ácido maior que nos experimentos anteriores. Consumiu-se 7,69 C até não fluir mais

corrente pelo sistema, chegando-se a um valor de 3,2 elétrons. Este fato evidencia a ocorrência de um ciclo catalítico de regeneração do cobalto(II), explicando o fato de se obter um número de elétrons fracionado e maior que 2.

Poderia se considerar a possibilidade do ciclo catalítico estar envolvendo o cobalto no estado de oxidação zero (ou forma metálica). Esta hipótese foi descartada com base nos estudos comparativos envolvendo o zinco metálico. Do ponto de vista termodinâmico, o zinco apresenta $E°_{Zn2+/Zn}$ = -0,763 V e o cobalto $E°_{Co2+/Co}$ = -0,277 V[78]. Pela comparação dos potenciais padrão o zinco é mais facilmente oxidado e assim deveria apresentar uma onda catalítica de maior intensidade. Todavia, experimentalmente verifica-se que o zinco apresenta um aumento de onda de 40% apenas, enquanto para o cobalto(II) o aumento é de 2 a 6 vezes. Assim, a possibilidade da formação do cobalto metálico pode ser descartada.

Outra hipótese seria a estabilização do cobalto zero complexado com o azoteto, mas tendo em vista que a literatura não cita a forma deste tipo de complexos com os pseudo-haletos, não se acredita na formação deste estado.

Concluindo-se, a realização do estudo coulométrico a potencial controlado trouxe as seguintes contribuições ao estudo do sistema cobalto(II)/azoteto:

(a) confirmou as evidências anteriores de que apesar de se ter um desdobramento na onda de redução do cobalto(II) em concentrações do ligante inferiores a 0,600 M, cada uma das ondas corresponde à redução do cobalto(II) a cobalto metálico e os seus potenciais diferem apenas pelo fato de corresponderem à redução

de espécies diferentes: a primeira ($E_{1/2} \cong -1,1$ V) referente à redução das espécies complexadas e a segunda ($E_{1/2} \cong -1,4$ V) ao aquo-íon;

(b) constatou-se a existência de um problema na transformação do cobalto(II) livre para as espécies complexadas, explicando o desdobramento da onda registrado na polarografia, problema este inexistente quando a escala de tempo de realização do experimento torna-se bem maior, como é o caso da técnica coulométrica; e

(c) forneceu indícios do processo de redução das espécies complexadas em azoteto 0,160 M estar ocorrendo via a formação do intermediário de cobalto monovalente, devido ao consumo químico de HN_3 da solução e ao número de elétrons superior ao esperado quando havia HN_3 em excesso e inferior quando ele estava em baixa concentração, casos estes verificados nas medidas coulométricas feitas fixando-se o potencial em -1,135 V.

3.5. Adição de Ácido ao Sistema Cobalto(II)/Azoteto na Concentração 0,160 M do Ligante

Ainda buscando-se uma melhor elucidação do mecanismo envolvido no processo de eletrodo no caso da redução do cobalto(II) em meio de azoteto 0,160 M, foram feitos experimentos aumentando-se gradativamente a concentração de ácido azotídrico na solução.

Os experimentos foram feitos num amplo intervalo de concentração de ácido azotídrico. A Figura 16 mostra algumas das curvas obtidas, evidenciando a tendência seguida pelos polarogramas de pulso diferencial conforme se aumenta a concentração de HN_3 em solução. O interesse foi fixado no comportamento da onda de redução das espécies complexadas, pois nestas condições experimentais observou-se o desdobramento na concentração de azoteto acima mencionada. A técnica utilizada foi a polarografia de pulso diferencial, pois se tem melhor resolução para o desdobramento com esta técnica. Isto ocorre provavelmente devido à maior sensibilidade da técnica para a cinética do processo de eletrodo.

Quando a concentração de ácido azotídrico é apenas aquela suficiente para evitar a hidrólise do cobalto(II) (curva (b), Figura 16), observa-se um nítido desdobramento em dois picos achatados para a onda de redução correspondente às espécies complexadas. Em concentrações de ácido azotídrico superiores, pode-se observar um aumento no sinal de corrente registrado e ao mesmo tempo o formato da curva sofre

modificações significativas: o primeiro pico torna-se bastante agudo e o segundo praticamente desaparece.

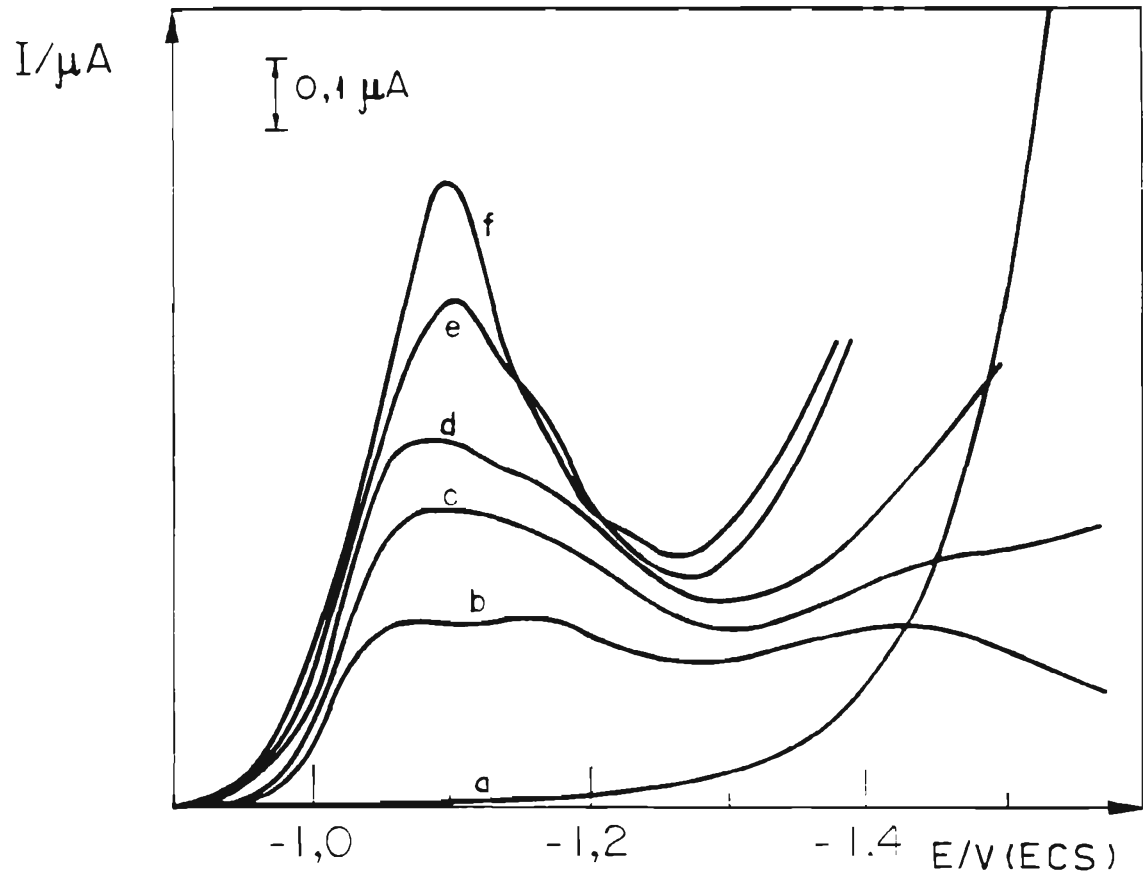


FIGURA 16 - Polarogramas de pulso diferencial para: a) solução de HN_3 0,020 M; b) solução de cobalto(II) 0.001 M em I = 2 M, $[N_3^-]$ = 0,160 M e $[H^+]$ = 0,0002 M; c) (b) + 0,005 M de HN_3; d) (b) + 0.010 M de HN_3; e) (b) + 0.015 M de HN_3 e f) (b) + 0.020 M de HN_3.

Este experimento mostrou que com a presença de ácido azotídrico em maior concentração, ocorre maior aumento no sinal de corrente associado ao primeiro pico. Supõe-se que o desdobramento observado corresponde à transferência de elétrons por etapas. Tal fato propicia a formação do intermediário cobalto monovalente e esta espécie deve interagir com o HN_3, de forma a ser gerada em maior proporção, acarretando o aumento no sinal de corrente a ela associada.

O aumento no sinal de corrente verificado na região de potencial correspondente à redução do aquo-íon deve-se à descarga do ácido, que é deslocada para potenciais menos negativos com o aumento da concentração da espécie em solução. Sendo assim, não é possível se determinar os efeitos da maior presença de ácido azotídrico sobre a onda de redução do aquo-íon.

3.6. Curvas de Polarização para o Sistema Cobalto(II)/Azoteto em Várias Concentrações do Ligante

As curvas de polarização para a onda relativa à redução das espécies complexas cobalto(II)/azoteto, em várias concentrações do ligante, mostraram quebras indicando a transferência não simultânea dos elétrons envolvidos no processo de eletrodo[104].

Os dados para se traçar as curvas de polarização foram obtidos a partir dos polarogramas, fazendo-se a leitura da corrente limite e das correntes em vários potenciais ao longo da onda. A leitura da corrente limite foi feita de forma aproximada[105] devido ao fato de a onda de interesse não apresentar um patamar bem definido.

Os experimentos foram feitos para o cobalto(II) em meios apenas de perclorato, e com as adições do ligante nas concentrações 0,080; 0,160; 0,320 e 1,000 M. Os dados obtidos e os respectivos cálculos, para cada um dos casos, são mostrados nas Tabelas IV a VIII do Apêndice.

Com os dados das Tabelas IV a VIII traçou-se as curvas de E em função de log I (Figura 17) e E em função de log $I/(I_d-I)$ (Figura 18).

Analisando-se as curvas das Figuras 17 e 18 percebe-se que em meio apenas de perclorato (curvas (a)) não há quebras, apesar do processo de eletrodo envolver dois elétrons. Com

a adição de azoteto 0,080 M (curvas (b)) obervam-se algumas irregularidades na região de potencial próxima a 1 V, sem contudo se verificar ainda uma tendência significativa à quebra, que é evidente com a adição do ligante 0,160 M (curvas (c)). Com a adição de azoteto 0,320 M as curvas obtidas (curvas (d)) também mostram uma clara quebra em duas retas com coeficientes angulares diferentes. Já com a adição de azoteto 1,000 M, as curvas (curvas (e)) voltam a apresentar algumas irregularidades, deixando de ser evidente a quebra.

As curvas mostram claramente o fato da quebra estar diretamente associada à concentração do ligante em solução, sendo a concentração 0,160 M do ligante a condição de melhor quebra em duas retas, cuja intersecção se situa na região de potencial próxima a -1,1 V, ou seja, onde se supõe estar ocorrendo a redução do cobalto(II) a cobalto(I).

Portanto, a comparação das curvas obtidas com o aumento da concentração de azoteto em solução com aquela em meio de perclorato, evidencia a existência de um problema na cinética de transferência de elétrons no processo de redução das espécies complexadas. Apesar disto, não é possível supor o fenômeno observado como sendo devido à formação efetiva do intermediário cobalto(I), pois a quebra também pode corresponder à redução de duas espécies complexas apresentando velocidades diferentes de transferência de elétrons, estando, assim, envolvidos dois elétrons em cada uma das retas.

O tipo de análise das curvas de polarização feito no presente estudo apresenta um caráter bastante geral e simplificado. Para a obtenção de dados mais relevantes seria necessária uma análise bem mais complexa dos dados obtidos[104].

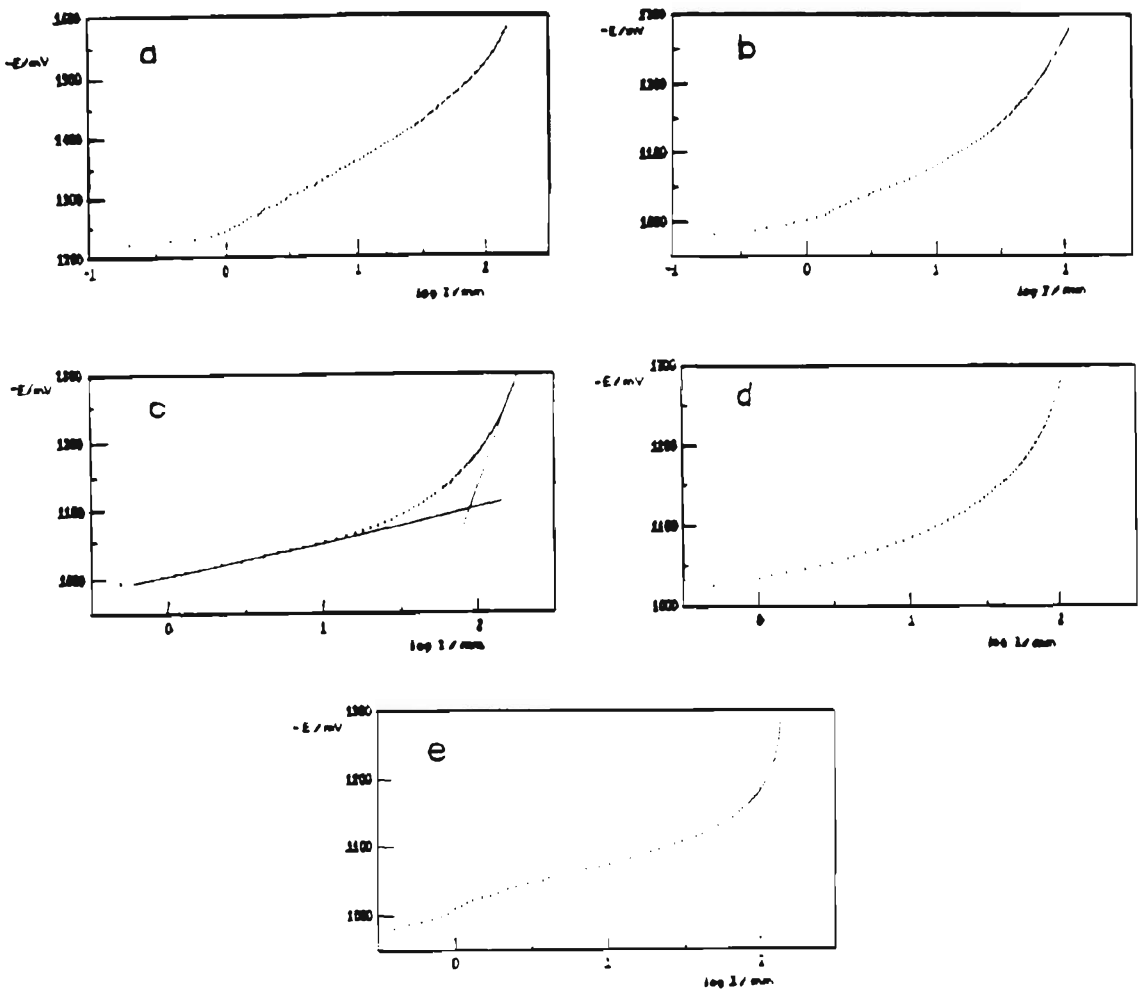


FIGURA 17 - Curvas de polarização (E em função de log I) de solução de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,080; c) 0.160 ; d) 0,320 e e) 1.000.

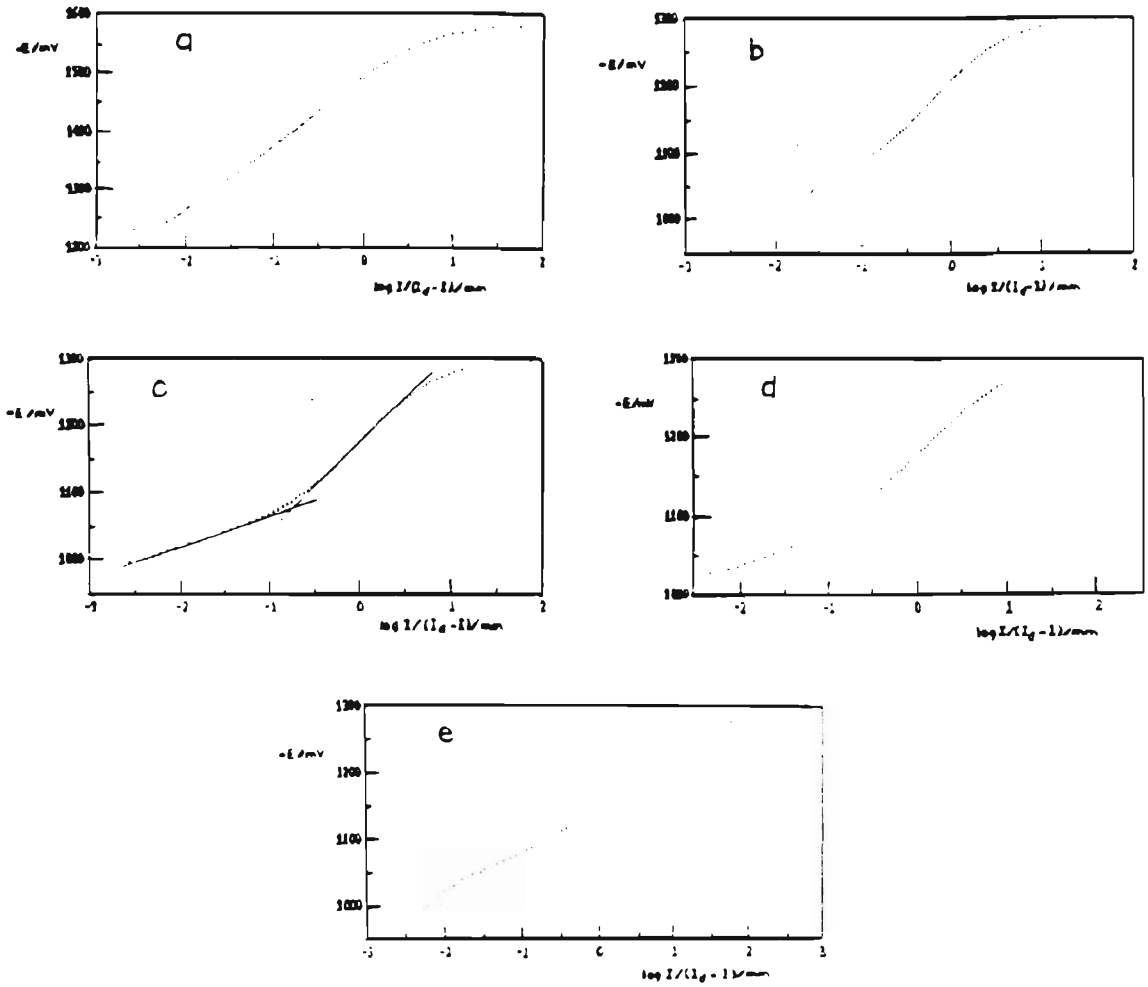
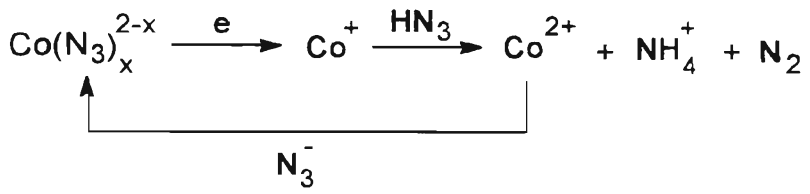


FIGURA 18 - Curvas de polarização (E em função de log $I/(I_d-I)$) de soluções de cobalto(II) 0,001 M em força iônica 2 M (na presença de ácido) em diferentes concentrações de azoteto (M): a) 0; b) 0,080; c) 0,160; d) 0,320 e e) 1,000.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. Conclusões Gerais do Trabalho

Considerando-se as evidências obtidas nos experimentos feitos ao longo de todo o trabalho experimental, é possível propor um mecanismo simplificado para o processo de eletrodo no caso específico da redução das espécies complexadas com ligante azoteto na concentração 0,160 M. Neste mecanismo estão envolvidos o intermediário cobalto monovalente e o ácido azotídrico, conforme o esquema abaixo:



O mecanismo acima prevê a redução inicial do cobalto(II) complexado com azoteto na superfície da gota de mercúrio dando origem ao intermediário cobalto monovalente (etapa eletroquímica). Esta complexação pode ocorrer já no seio da solução, de tal forma que a espécie complexada chegando à superfície do eletrodo seja imediatamente reduzida. A complexação pode ocorrer também na superfície da gota de mercúrio, pois o íon azoteto se adsorve nesta superfície e assim, o próprio aquo-íon chegando até a superfície do eletrodo por difusão pode, então, coordenar-se aos íons azoteto adsorvidos, formando o complexo que é eletroativo em um potencial menos negativo. Também existe a possibilidade de espécies já complexadas no seio da solução completarem a sua esfera de coordenação na superfície da gota de mercúrio,

preliminarmente à ocorrência do processo de redução. Portanto, há uma série de equilíbrios envolvidos tanto no seio da solução quanto na superfície da gota de mercúrio, tornando extremamente difícil de prever com precisão como se dá, de fato, o processo de redução e que espécies estão envolvidas.

O intermediário cobalto monovalente formado nesta etapa eletroquímica pode sofrer complexação próximo à superfície da gota de mercúrio. Eventualmente, pode ficar adsorvido a esta superfície, pois o seu tempo de vida é relativamente curto e em potencial ligeiramente mais negativo este intermediário é reduzido a cobalto metálico. Considera-se assim que ele não chega a se difundir para o seio da solução.

Segundo o mecanismo proposto, na presença de ácido azotídrico em concentração superior àquela suficiente para evitar a hidrólise do cobalto(II), o cobalto monovalente gerado reage com o ácido azotídrico (etapa química), devido ao forte caráter oxidante do ácido, regenerando o cobalto(II) e produzindo amônio e nitrogênio. O cobalto(II) formado, pode novamente se complexar no seio da solução ou na superfície da gota de mercúrio e, assim, ser reduzido, originando um ciclo catalítico.

O experimento em que se observou um aumento maior no sinal de corrente associado ao primeiro pico com o aumento da concentração de ácido azotídrico, está de acordo com o mecanismo proposto acima. Neste caso, pode estar ocorrendo um aumento na velocidade da etapa química de formação do intermediário cobalto monovalente, aumentando assim a altura do pico a ele associado, ou seja, do primeiro pico, como foi verificado experimentalmente.

As constatações experimentais obtidas por meio dos experimentos coulométricos, também concordam com a ocorrência do processo via este mecanismo. A turvação da solução no experimento, fixando-se o potencial em -1,135 V, indicando o consumo de HN_3, a

identificação de amônio como produto de redução do ácido e a obtenção de um número de elétrons superior ao esperado nos ensaios coulométricos com uma concentração maior de ácido, fornecem evidências da ocorrência de uma etapa química de regeneração do cobalto(II), em que estão envolvidos o ácido azotídrico e o cobalto monovalente formado no processo eletródico de redução.

Portanto, as observações experimentais sugerem fortes indícios de que efetivamente o processo de eletrodo ocorra via o mecanismo proposto, ou seja, a redução das espécies complexadas com azoteto na concentração 0,160 M, se daria de tal forma que os dois elétrons entrem com velocidades diferentes. Assim, o primeiro elétron ocuparia mais rapidamente o orbital vazio do cátion metálico e o segundo entraria mais lentamente, possibilitando a formação do intermediário cobalto monovalente, apesar desta espécie não ter sido efetivamente caracterizada em solução.

4.2. Perspectivas de Trabalhos Futuros

O desenvolvimento do presente trabalho propiciou o aparecimento de várias idéias, que representam importantes perspectivas para a realização de futuras investigações experimentais, podendo ser assim enumeradas:

1) Estudos coulométricos fixando-se o potencial no ponto em que supõe-se estar ocorrendo a formação efetiva do intermediário cobalto monovalente, mas com uma concentração inicial de cobalto(II) maior. Deve-se favorecer a formação do intermediário em maior escala tornando, talvez, até possível a sua caracterização por um método alternativo.

2) O abaixamento da temperatura também poderá causar alterações nos resultados obtidos nos experimentos coulométricos, pois a velocidade da etapa química de regeneração do cobalto(II) deve diminuir ao passo que a velocidade da etapa eletroquímica não deve ser afetada de forma muito significativa, obtendo-se assim valores para número de elétrons não afetados pela ocorrência da etapa química.

3) Outro parâmetro que poderá alterar os resultados obtidos na coulometria é a fixação do potencial em valores menos negativos (mais próximo ao pé da onda), pois, se ocorre de fato a formação da espécie cobalto(I), esta condição deverá favorecer a formação do intermediário em maior proporção, que reage então com o HN_3 gerando mais cobalto(II), elevando o valor do número de elétrons obtido.

4) Uma possibilidade de se tentar estabilizar o intermediário cobalto monovalente muito possivelmente formado no processo de redução, seria conduzir os experimentos em meio de um solvente que apresente a capacidade de estabilizar metais em estados de valência mais baixos. Alguns ensaios qualitativos preliminares foram feitos, utilizando-se como redutor (via química) borohidreto e como solvente a dimetilformamida (DMF). Soluções de cobalto(II)/azoteto em DMF apresentaram uma coloração rósea, que mudava para amarela com a adição de borohidreto. Esta coloração poderia talvez corresponder a um complexo de cobalto(I)/azoteto estabilizado neste solvente, o que é possível de ser constatado por meio de experimentos polarográficos.

5) A análise das curvas obtidas para o sistema em estudo utilizando-se a voltametria cíclica também poderá trazer importantes contribuições para a investigação do mecanismo do processo de eletrodo. Inicialmente

deverá se verificar o comportamento de dois sistemas já caracterizados por um outro método: um em que o processo de redução ocorra por etapas e outro que apresente duas ondas de redução bastante próximas, porém correspondentes a espécies diferentes. O confronto das curvas obtidas para o sistema cobalto(II)/azoteto com as desses dois sistemas, de comportamento conhecido, permitirá então estabelecer com maior grau de segurança o mecanismo do processo de redução em estudo, quer seja a formação do intermediário cobalto monovalente quer a redução de duas espécies complexas diferentes em potenciais bastante próximos.

6) Anteriormente ao estudo do sistema cobalto(II)/azoteto foram feitos alguns testes utilizando-se como ligante o ânion tiocianato no lugar de azoteto. No decorrer desses experimentos, por curiosidade, testou-se a ação de substâncias tensoativas, mais precisamente Triton X100, sobre a onda de redução obtida. Na ausência do tensoativo a adição do ligante tiocianato provoca o deslocamento da onda de redução do metal para potenciais menos negativos devido à formação de uma ponte entre a superfície da gota de mercúrio e o íon metálico (similarmente ao que ocorre com o ligante azoteto). Já na presença da substância tensoativa a onda de redução apresentou um ligeiro deslocamento para potenciais mais negativos em relação à onda obtida com a adição do ligante. Tal fato pode ser

explicado considerando-se que estas substâncias por serem macromoléculas orgânicas se adsorvem na superfície da gota de mercúrio formando um filme, dificultando assim a ação do ligante tiocianato como ponte e, conseqüentemente, a transferência de elétrons. O estudo mais detalhado da ação de outros tipos de substâncias tensoativas em sistemas contendo ligantes classificados como catalisadores em reações de eletrodo poderá fornecer importantes contribuições para a comprovação desta ação catalisadora ser atribuída à formação de ponte na superfície do eletrodo.

7) Como se observou no caso do cobalto(II), a adição do ligante azoteto ao sistema provoca a antecipação da onda de redução do metal. Estudos similares feitos com outros metais mostraram ser o grau de antecipação dependente do metal, ou seja, para uns metais a antecipação é maior e para outros menor, evidenciando assim que este fenômeno não depende simplesmente da adsorção do ligante e recobrimento da superfície do eletrodo, mas também da natureza do cátion metálico presente. Neste sentido, o estudo sistemático de vários cátions metálicos com a adição de concentrações crescentes de ligantes ponte, como SCN^- e N_3^-, fornecerá a antecipação máxima alcançada para cada metal. A partir daí poderá se estabelecer uma relação entre a ordem de antecipações obtida e as características de cada metal.

Este estudo também poderá trazer importantes contribuições na busca da seletividade em sistemas catalíticos, pois como se sabe a sensibilidade alcançada nestes sistemas é elevada, mas a seletividade deixa a desejar[106]. É muito difícil determinar se a corrente produzida é devida exclusivamente à eletrólise da espécie de interesse. Por exemplo, a adição de azoteto ao sistema contendo uma mistura de Co(II) e Ni(II) (as duas ondas em meio de perclorato aparecem sobrepostas) torna possível a determinação destes dois metais separadamente, devido ao fato do níquel sofrer uma antecipação maior que o cobalto. A extensão disto para outros metais poderá fornecer valiosas contribuições sob o ponto de vista analítico.

8) A propriedade do ligante azoteto de se coordenar a íons metálicos alterando as suas características eletroquímicas também poderá ser utilizada na realização de pré-concentração seletiva. Assim, de forma química (complexação), torna-se possível pré-concentrar apenas o metal de interesse em uma mistura, que poderá então ser determinado separadamente.

9) Além do aspecto catalítico de antecipação da onda de redução dos metais, deve-se também considerar a ação catalítica do HN_3 sobre as formas metálicas reduzidas dos metais, provocando o aumento do sinal de corrente.

O grau de extensão em que este fenômeno é verificado e a espécie que interage com o HN_3 parecem ser dependentes do metal em questão. Sendo assim, também neste caso, o estudo de vários metais em diferentes concentrações de HN_3 poderá fornecer dados bastante interessantes.

APÊNDICE

TABELA IV - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) em meio apenas de perclorato.
I_d = 154,5 mm (E_L = -1,60 V)

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1220	0,2	-0,699	-2,887
1224	0,4	-0,398	-2,586
1228	0,6	-0,222	-2,409
1232	0,8	-0,097	-2,284
1236	0,9	-0,046	-2,232
1240	1,0	0	-2,186
1244	1,1	0,041	-2,144
1248	1,2	0,079	-2,106
1252	1,3	0,114	-2,071
1256	1,4	0,146	-2,039
1260	1,5	0,176	-2,009
1264	1,6	0,204	-1,980
1268	1,8	0,255	-1,929
1272	1,9	0,279	-1,905
1276	2,0	0,301	-1,882
1280	2,2	0,342	-1,840
1284	2,5	0,398	-1,784
1288	2,7	0,431	-1,750
1292	2,9	0,462	-1,718
1296	3,0	0,477	-1,703
1300	3,2	0,505	-1,675
1304	3,6	0,556	-1,622
1308	4,0	0,602	-1,575
1312	4,2	0,623	-1,554
1316	4,8	0,681	-1,494
1320	5,0	0,699	-1,476
1324	5,5	0,740	-1,433
1328	6,0	0,778	-1,394
1332	6,5	0,813	-1,357
1336	7,0	0,845	-1,324
1340	7,5	0,875	-1,292
1344	8,2	0,914	-1,251
1348	8,8	0,944	-1,219
1352	9,5	0,978	-1,184
1356	10,5	1,021	-1,137
1360	11,2	1,049	-1,107
1364	12,0	1,079	-1,075
1368	12,8	1,107	-1,044
1372	14,0	1,146	-1,002
1376	15,2	1,182	-0,962
1380	16,2	1,210	-0,931
1384	17,5	1,243	-0,894
1388	19,0	1,279	-0,853
1392	20,5	1,312	-0,815

TABELA IV - Continuação

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1388	19,0	1,279	-0,853
1392	20,5	1,312	-0,815
1404	25,0	1,398	-0,714
1408	26,8	1,428	-0,678
1412	28,5	1,455	-0,646
1416	30,2	1,480	-0,614
1420	32,0	1,505	-0,583
1424	34,2	1,534	-0,546
1428	36,5	1,562	-0,510
1432	38,8	1,589	-0,475
1436	41,2	1,615	-0,439
1440	44,0	1,643	-0,400
1444	46,2	1,665	-0,370
1448	49,0	1,690	-0,333
1452	51,8	1,714	-0,297
1456	54,8	1,739	-0,260
1460	57,8	1,762	-0,223
1464	60,8	1,784	-0,188
1468	63,8	1,805	-0,153
1472	67,0	1,826	-0,116
1476	70,5	1,848	-0,076
1480	73,5	1,866	-0,042
1484	77,0	1,886	-0,003
1488	80,2	1,904	0,033
1492	83,5	1,922	0,070
1496	87,2	1,941	0,113
1500	90,5	1,957	0,150
1504	93,5	1,971	0,185
1508	97,0	1,987	0,227
1512	100,5	2,002	0,270
1516	104,0	2,017	0,314
1520	107,5	2,031	0,359
1524	111,0	2,045	0,407
1528	114,5	2,059	0,457
1532	117,5	2,070	0,502
1536	120,5	2,081	0,550
1540	124,0	2,093	0,609
1544	127,5	2,106	0,674
1548	130,5	2,116	0,735
1552	134,0	2,127	0,815
1556	136,8	2,136	0,888
1560	140,0	2,146	0,985
1564	143,0	2,155	1,095
1568	146,0	2,164	1,235
1572	149,0	2,173	1,433
1576	151,8	2,181	1,750

TABELA V - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,080 M.
I_d = 123,5 mm (E_L = -1,30 V)

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
980	0,2	-0,699	-2,790
984	0,4	-0,398	-2,488
988	0,5	-0,301	-2,391
992	0,7	-0,155	-2,244
996	0,8	0,097	-2,186
1000	1,0	0	-2,088
1004	1,2	0,079	-2,008
1008	1,4	0,146	-1,941
1012	1,5	0,176	-1,910
1016	1,6	0,204	-1,882
1020	1,8	0,255	-1,830
1024	2,0	0,301	-1,784
1028	2,2	0,342	-1,741
1032	2,5	0,398	-1,685
1036	3,0	0,477	-1,604
1040	3,2	0,505	-1,575
1044	3,6	0,556	-1,523
1048	4,2	0,623	-1,453
1052	4,8	0,681	-1,393
1056	5,5	0,740	-1,332
1060	6,0	0,778	-1,292
1064	6,8	0,833	-1,235
1068	7,5	0,875	-1,189
1072	8,2	0,914	-1,148
1076	9,2	0,964	-1,094
1080	10,0	1,000	-1,055
1084	11,0	1,041	-1,010
1088	12,0	1,079	-0,968
1092	13,0	1,114	-0,929
1096	14,5	1,161	-0,876
1100	15,5	1,190	-0,843
1104	17,0	1,230	-0,797
1108	18,5	1,267	-0,754
1112	20,0	1,301	-0,714
1116	21,5	1,332	-0,676
1120	22,8	1,358	-0,645
1124	24,2	1,384	-0,613
1128	26,0	1,415	-0,574
1132	27,5	1,439	-0,543
1136	29,2	1,465	-0,509
1388	19,0	1,279	-0,853
1144	32,8	1,516	-0,442
1148	34,5	1,538	-0,412
1152	36,5	1,562	-0,377

TABELA V - Continuação

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1156	38,0	1,580	-0,352
1160	40,0	1,602	-0,320
1164	41,5	1,618	-0,296
1168	43,5	1,638	-0,265
1172	45,5	1,658	-0,234
1176	47,5	1,677	-0,204
1180	49,5	1,694	-0,175
1184	51,2	1,709	-0,150
1188	53,5	1,728	-0,117
1192	55,5	1,744	-0,088
1196	57,5	1,760	-0,060
1200	59,8	1,777	-0,027
1204	62,0	1,792	-0,004
1208	64,2	1,808	0,034
1212	66,2	1,821	0,063
1216	68,8	1,838	0,100
1220	71,0	1,851	0,131
1224	73,0	1,863	0,160
1228	75,2	1,876	0,192
1232	77,5	1,889	0,227
1236	80,0	1,903	0,265
1240	82,2	1,915	0,299
1244	85,0	1,929	0,344
1248	87,5	1,942	0,386
1252	90,0	1,954	0,429
1256	92,8	1,968	0,480
1260	95,2	1,979	0,527
1264	97,8	1,990	0,580
1268	100,5	2,002	0,640
1272	103,2	2,014	0,706
1276	106,2	2,026	0,788
1280	109,0	2,037	0,876
1284	112,0	2,049	0,989
1288	114,8	2,060	1,120
1292	117,8	2,071	1,315
1296	120,5	2,081	1,604

TABELA VI - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,160 M.
I_d = 189,0 mm (E_L = -1,30 V)

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
992	0,5	-0,301	-2,576
996	0,8	-0,097	-2,372
1000	0,9	0,046	-2,320
1004	1,1	0,041	-2,233
1008	1,3	0,114	-2,160
1012	1,6	0,204	-2,069
1016	2,0	0,301	-1,971
1020	2,2	0,342	-1,929
1024	3,0	0,477	-1,792
1028	3,5	0,544	-1,724
1032	4,2	0,623	-1,643
1036	5,2	0,716	-1,548
1040	6,2	0,792	-1,470
1044	7,5	0,875	-1,384
1048	9,0	0,954	-1,301
1052	10,2	1,009	-1,244
1056	12,0	1,079	-1,169
1060	14,0	1,146	-1,097
1064	16,0	1,204	-1,034
1068	18,0	1,255	-0,978
1072	20,0	1,301	-0,927
1076	22,5	1,352	-0,869
1080	25,0	1,398	-0,817
1084	27,5	1,439	-0,769
1088	30,0	1,477	-0,724
1092	33,0	1,519	-0,675
1096	35,8	1,554	-0,631
1100	38,5	1,585	-0,592
1104	41,5	1,618	-0,551
1108	44,5	1,648	-0,512
1112	47,2	1,674	-0,478
1116	50,5	1,703	-0,438
1120	53,5	1,728	-0,404
1124	56,5	1,752	-0,370
1128	59,5	1,775	-0,338
1132	62,5	1,796	-0,306
1136	66,0	1,820	-0,270
1140	68,5	1,836	-0,245
1144	72,0	1,857	-0,211
1148	75,0	1,875	-0,182
1152	78,0	1,892	-0,153
1156	81,5	1,911	-0,120
1160	84,5	1,927	-0,092
1164	87,8	1,943	-0,062

TABELA VI - Continuação

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1168	91,0	1,959	-0,032
1172	94,0	1,973	-0005
1176	97,5	1,989	0,028
1180	100,5	2,002	0,055
1184	104,0	2,017	0,088
1188	107,5	2,031	0,120
1192	110,8	2,045	0,151
1196	114,0	2,057	0,182
1200	117,0	2,068	0,211
1204	120,0	2,079	0,240
1208	123,5	2,092	0,275
1212	126,5	2,102	0,306
1216	130,0	2,114	0,343
1220	133,0	2,124	0,376
1224	136,5	2,135	0,415
1228	139,5	2,145	0,450
1232	142,5	2,154	0,486
1236	145,5	2,163	0,524
1240	148,5	2,172	0,564
1244	151,0	2,179	0,599
1248	154,0	2,188	0,643
1252	156,8	2,195	0,687
1256	159,5	2,203	0,733
1260	161,0	2,207	0,760
1264	165,5	2,219	0,848
1268	167,8	2,225	0,898
1272	171,0	2,233	0,978
1276	173,0	2,238	1,034
1280	175,8	2,245	1,124
1284	178,5	2,252	1,230
1288	181,2	2,258	1,366
1292	183,8	2,264	1,548
1296	186,5	2,271	1,873

TABELA VII - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 0,320 M.
I_d = 108,5 mm (E_L = -1,30 V)

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1024	0,5	-0,301	-2,334
1028	0,8	-0,097	-2,129
1032	1,0	0	-2,031
1036	1,2	0,079	-1,951
1040	1,5	0,176	-1,853
1044	2,0	0,301	-1,726
1048	2,5	0,398	-1,627
1052	3,0	0,477	-1,546
1056	3,8	0,580	-1,440
1060	4,2	0,623	-1,395
1064	5,0	0,699	-1,316
1068	6,0	0,778	-1,233
1072	7,0	0,845	-1,161
1076	8,0	0,903	-1,099
1080	9,0	0,954	-1,044
1084	10,2	1,009	-0,984
1088	11,5	1,061	-0,926
1092	13,0	1,114	-0,866
1096	14,5	1,161	-0,812
1100	16,0	1,204	-0,762
1104	17,5	1,243	-0,716
1108	19,2	1,283	-0,668
1112	20,8	1,318	-0,625
1116	22,8	1,358	-0,575
1120	24,5	1,389	-0,535
1124	26,5	1,423	-0,491
1128	28,5	1,455	-0,448
1132	30,5	1,484	-0,408
1136	32,5	1,512	-0,369
1140	34,5	1,538	-0,331
1144	36,5	1,562	-0,295
1148	39,0	1,591	-0,251
1152	41,0	1,613	-0,217
1156	43,0	1,633	-0,183
1160	45,5	1,658	-0,141
1164	47,5	1,677	-0,109
1168	50,0	1,699	-0,068
1172	52,2	1,718	-0,033
1176	54,5	1,736	0,004
1180	56,2	1,750	0,031
1184	58,8	1,769	0,073
1188	61,2	1,787	0,112
1192	63,2	1,801	0,145
1196	65,2	1,814	0,178

TABELA VII -Continuação

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1200	67,5	1,829	0,217
1204	70,0	1,845	0,260
1208	72,0	1,857	0,295
1212	74,0	1,869	0,331
1216	76,0	1,881	0,369
1220	78,0	1,892	0,408
1224	80,0	1,903	0,448
1228	82,0	1,914	0,491
1232	83,8	1,923	0,531
1236	85,8	1,933	0,577
1240	87,5	1,942	0,620
1244	89,2	1,950	0,665
1248	91,0	1,959	0,716
1252	92,5	1,966	0,762
1256	94,2	1,974	0,819
1260	96,0	1,982	0,885
1264	97,2	1,988	0,935
1268	98,8	1,995	1,008
1272	100,2	2,001	1,082
1276	101,5	2,006	1,161
1280	102,8	2,012	1,256
1284	104,0	2,017	1,364
1288	105,2	2,022	1,504
1292	106,2	2,026	1,664
1296	107,5	2,031	2,031

TABELA VIII - Valores de corrente obtidos em vários potenciais ao longo da onda e os respectivos cálculos de log I e log $I/(I_d-I)$ para cobalto(II) na presença de azoteto 1,000 M.
I_d = 137,5 mm (E_L = -1,30 V)

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
980	0,4	-0,398	-2,535
984	0,5	-0,301	-2,438
988	0,6	-0,222	-2,358
992	0,7	-0,155	-2,291
996	0,8	-0,097	-2,233
1000	0,9	-0,046	-2,181
1004	1,0	0	-2,135
1008	1,0	0	-2,135
1012	1,1	0,041	-2,093
1016	1,2	0,079	-2,055
1020	1,3	0,114	-2,020
1024	1,5	0,176	-1,957
1028	1,7	0,230	-1,902
1032	1,9	0,279	-1,854
1036	2,2	0,342	-1,789
1040	2,5	0,398	-1,732
1044	3,0	0,477	-1,652
1048	3,8	0,580	-1,546
1052	4,2	0,623	-1,502
1056	5,2	0,716	-1,406
1060	6,0	0,778	-1,341
1064	7,2	0,857	-1,258
1068	8,8	0,944	-1,165
1072	10,2	1,009	-1,096
1076	12,0	1,079	-1,019
1080	14,0	1,146	-0,946
1084	16,0	1,204	-0,880
1088	18,8	1,274	-0,800
1092	21,2	1,326	-0,739
1096	24,0	1,380	-0,675
1100	27,0	1,431	-0,612
1104	30,2	1,480	-0,551
1108	34,0	1,531	-0,483
1112	37,5	1,574	-0,426
1116	41,0	1,613	-0,372
1120	44,5	1,648	-0,320
1124	48,8	1,688	-0,260
1128	52,5	1,720	-0,209
1132	56,5	1,752	-0,156
1136	60,5	1,782	-0,105
1140	64,5	1,810	-0,054
1144	68,0	1,833	-0,009
1148	71,8	1,856	0,039
1152	75,2	1,876	0,082

TABELA VIII - Continuação

-E/mV	I/mm	log I/mm	log $I/(I_d-I)$/mm
1156	79,2	1,899	0,133
1160	82,8	1,918	0,180
1164	86,2	1,936	0,225
1168	89,8	1,953	0,275
1172	93,0	1,968	0,320
1176	96,0	1,982	0,364
1180	99,0	1,996	0,410
1184	102,0	2,009	0,458
1188	104,8	2,020	0,506
1192	107,2	2,030	0,549
1196	109,8	2,041	0,598
1200	112,0	2,049	0,643
1204	114,5	2,059	0,697
1208	116,5	2,066	0,744
1212	118,2	2,073	0,787
1216	120,2	2,080	0,842
1220	121,5	2,085	0,880
1224	123,2	2,091	0,935
1228	124,8	2,096	0,992
1232	126,0	2,100	1,040
1236	127,2	2,104	1,092
1240	128,5	2,109	1,155
1244	129,5	2,112	1,209
1248	130,5	2,116	1,271
1252	131,2	2,118	1,319
1256	132,2	2,121	1,397
1260	132,8	2,123	1,451
1264	133,8	2,126	1,558
1268	134,2	2,128	1,609
1272	135,2	2,131	1,769
1276	135,8	2,133	1,902
1280	136,2	2,134	2,020
1284	136,5	2,135	2,135
1288	136,8	2,136	2,291
1292	137,0	2,137	2,438
1296	137,2	2,137	2,660

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS*

*** Baseadas nas normas da IUPAC**

1. A.A. Vlcek, Nature, 180, 573 (1957)
2. B. Martin e G.M. Waind, Proc. Chem. Soc., 169 (1958)
3. G.M. Waind e B. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 551 (1958)
4. A.A. Vlcek, Z. Phys. Chem. (Sonderheft), 143 (1958)
5. L. Pospíšil e J. Kuta, J. Electroanal. Chem., 101, 391 (1979)
6. D. Kyriacou, Anal. Chem., 37, 1036 (1965)
7. S.P. Perone e W.F. Gutkenecht, Anal. Chem., 39, 892 (1967)
8. J.A. Bolzan e R. Tokoro, Coll. Czech. Chem. Commun., 48, 544 (1983)
9. I. Langmuir, J. Am. Chem. Sco., 41, 1543 (1919)
10. W. Lwowski, Nitrines, Wiley, New York (1920)
11. Z. Dori e R.F. Ziolo, Chem. Rev., 73, 247 (1973)
12. I. Ya. Levitin, M. Dvolaitsky e M.E. Volpin, J. Organometal. Chem., 31, 37 (1971)
13. J. Heyrovsky, Chem. Listy, 16, 256 (1922)
14. J. Koryta, J. Chem. Educ., 49, 183 (1972)
15. J. Koryta, J. Electroanal. Chem., 296, 293 (1990)
16. I.M. Kolthoff e J.J. Lingane, Polarography, Interscience, New York (1952)
17. J.J. Lingane, Electroanalytical Chemistry, Interscience, New York (1958)
18. L. Meites, Polarographic Techniques, Interscience, New York (1965)
19. J. Heyrovsky e J. Kuta, Principles of Polarography, Academic Press, New York (1966)
20. A.J. Arvia e J.A. Bolzan, Polarografia, O.E.A., Washington (1974)

21. S.I. Zhdanov, V.A. Zarinskii e R.M.F. Salikhdzhanova, J. Anal. Che. USSR, 37, 1307 (1982)

22. G.C. Barker, Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 199 (1957)

23. G.C. Barker, Z. Anal. Chem., 173, 79 (1960)

24. E.P. Parry e R.A Osteryoung, Anal. Chem., 37, 1634 (1965)

25. J.H. Christie, J. Osteryoung e R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 45, 210 (1973)

26. J.H. Christie e R.A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 49, 301 (1974)

27. J. Osteryoung e K. Hasebe, Rev. of Polarogr. (Kyoto), 22, 1 (1976)

28. I. Ruzic, J. Electroanal. Chem., 75, 25 (1977)

29. F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem., 42, 385 (1962)

30. R. Ramaswamy, S.R. Rajagolapan e J.C. Kuriacose, Trans. SAEST, 2, 4 (1967)

31. A.A. Vlcek, Progr. in Inorg. Chem., 5, 211, (1963)

32. A.M. Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker, New York (1980)

33. R.H. Birke, M.-H. Kim e M. Strassfeld, Anal. Chem., 53, 852 (1981)

34. K.B. Oldham e E.P. Parry, Anal. Chem., 42, 229 (1970)

35. J. Osteryoung e E. Kirowa-Eisner, Anal. Chem., 52, 62 (1980)

36. K.Z. Brainina, Talanta, 34, 41 (1987)

37. M.R. Smyth e J.G. Vos, Analytical Voltammetry, Elsevier, New York (1992)

38. V.A. Stenger, J.D. McLean e R.M.Van Effen, Anal. Chem., 57, 27A (1985)

39. P.M. Bersier e J. Bersier, Analyst, 114, 1531 (1989)

40. H.A. Mottola, Anal. Chim. Acta, 242, 1 (1991)

41. P.S. Batanero, IX Congreso Iberoamericano de Electroquímica, Resumenes de Conferencias y Comunicaciones, p. 82-84, Universidade de La Laguna, Tenerife (1990)

42. J. Osteryoung, Acc. Chem. Res., 26, 77 (1993)

43. I. Curtius, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23, 3023 (1890)

44. L.F. Audrieth, Chem. Rev., 15, 169 (1934)

45. P. Gray, Q. Rev. Chem. Soc., 17, 441 (1963)

46. S. Patai, The Chemistry of the Azido Group, Wiley, London (1971)

47. Z. Dori e R.F. Ziolo, Chem. Rev., 73, 247 (1973)

48. S. Patai e Z. Rappoport (eds.), The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides, part. 2, Wiley, Chichester (1983) [The Chemistry of Funcional Groups - suppl. D]

49. E.F.V. Scriven, Azides and Nitrines, Academic Press, New York (1984)

50. A.M. Golub, H. Kolher e V.V. Skopenko, Chemistry of Pseudohalides, Elsevier, New York (1986)

51. P. Senise, Sobre a Reação entre Íons de Cobalto(II) e Íons Azoteto, 56 p., São Paulo (1955) [Tese de Livre Docência - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo]

52. E.A. Neves, Estudos Sobre a Reação entre Íons Azoteto e Cátions Metálicos em Meio Aquoso, 245 p., São Paulo (1965) [Tese de Doutoramento - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo]

53. O.E.S. Godinho, Estudos de Reações de Íons Metálicos com Íons Azoteto em Solução Aquosa e seu Comportamento Analítico, 117 p., São Paulo (1969) [Tese de Doutoramento - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo]

54. E. Oliveira, Aproveitamento Analítico da Reação Cobre(II)-Azoteto, Equilíbrios e Dados Termodinâmicos, 205 p., São Paulo (1974) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

55. R. Tokoro, A Existência de Onda Catalítica no Sistema Cobalto(II)/Azoteto/Ácido Azotídrico, 103 p., São Paulo (1974) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

56. R. Tokoro, Estudos Sobre a Redução Polarográfica de Ácido Azotídrico e das Condições de Aparecimento de Ondas Catalíticas, 150 p., São Paulo (1976) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

57. G.O. Chierice, Potencialidades Analíticas dos Sistemas UO_2^{++}/N_3^- e UO_2^{++}/SCN^-. Estudos de Equilíbrio e Novas Idéias para Tratamento de Dados Experimentais, 231 p., São Paulo (1979) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

58. M.P. Peters, Estudos de Equilíbrios em Sistemas Mistos Cobre(II)/Aminas Heterocíclicas/Azoteto e Aproveitamento Analítico, 269 p., São Paulo (1980) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

59. J.F. Andrade, Estudo Espectrofotométrico e Aproveitamento Analítico das Reações do Íon Azoteto com Cobre(II) e Ferro(III). Formação de Complexos e Equilíbrios, 354 p., São Paulo (1981) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

60. M.A. Augelli, Titulações Argentométricas do Íon Azoteto, 133 p., São Paulo (1981) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

61. M.E.V. Suárez, Estudos de Equilíbrios nos Sistemas Cobalto(II)/Azoteto e Níquel(II)/Azoteto. Desenvolvimento de Método para Cálculo de Constantes de Equilíbrio para Complexos Polinucleares, 374 p., São Paulo (1983) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

62. T.V. Silva, Uso Analítico do Íon Azoteto. Estudos de Equilíbrios Químicos e Correlatos nos Sistemas U(VI)/N_3^- e Co(III)/N_3^-, 271 p., São Paulo (1984) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

63. M. Bertotti, Estudos Potenciométricos Sobre a Formação de Complexos entre Índio(III) e Azoteto, em Meio Aquoso, 248 p., São Paulo (1986) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

64. R. Tokoro, Estudos Polarográficos do Comportamento de Índio(III) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio, 124 p., São Paulo (1988) [Tese de Livre Docência - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

65. R.O. Macedo, Estudo Polarográfico Sobre a Redução Catalítica do Ácido Azotídrico na Presença de Rutênio(IV), 176 p., São Paulo (1988) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

66. A.J. Pera, Redução Polarográfica do Ródio(III) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio, 87 p., São Paulo (1991) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

67. M. Bertotti, Estudos Polarográficos Envolvendo Aquo-Íon de Molibdênio em Meio Sulfúrico e Caracterização de Processo Catalítico na Presença de Ácido Azotídrico, 286 p., São Paulo (1992) [Tese de Doutoramento - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

68. H.D. Moya, Estudo Potenciométrico dos Equilíbrios no Sistema Manganês(II)/Azoteto, 203 p., São Paulo (1993) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo]

69. L. Birckenback e K. Kellermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 58, 786 (1925)

70. F. Basolo e R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, p. 49, Reverté, Barcelona (1967)

71. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)

72. L.K. Frevel, J. Am. Chem. Soc., 58, 779 (1936)

73. W.L. Jolly, The Inorganic Chemistry of Nitrogen, p. 63, W.A. Benjamin, New York (1964)

74. F. Feigl, Spot Tests, p. 97, Elsevier, Amsterdam (1954)

75. W. Beck e W.P. Fehlammer, Main Group Elements: Groups V and VI, p. 286, Butterworths, London (1972) [Inorganic Chemistry, Series 1, V.2]

76. O.E. Ruvinskii e Ya. I. Tur'yan, J. Anal. Chem. USSR, 3, 460 (1976)

77. E.A. Neves, M.E.V. Suárez e R. Tokoro, J. Chem. Res., 4401 (1979)

78. W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, New York (1952)

79. F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, New York (1972)

80. E. Itabashi e M. Tan, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 60, 299 (1975)

81. E. Itabashi, J. Electroanal. Chem., 88, 205 (1978)

82. E. Itabashi, J. Electroanal. Chem., 97, 33 (1978)

83. L. Janiszewska e Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 106, 11 (1980)

84. P. George, D.S. Griffith, J.S. Orgel e L.E. Orgel, J. Chem. Phys., 24, 1269 (1956)

85. F.A. Cotton e M. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 83, 1777 (1961)

86. R. Tokoro e E.A. Neves, J. Electroanal. Chem., 125, 115, (1981)

87. O.A. Ohweiler, Teoria e Métodos da Análise Quantitativa, p. 637, Instituto Nacional do Livro, Rio de Janeiro (1957)

88. C.F. Baes Jr. e R.E. Mesmer, The Hydrolisis of Cations, John Wiley & Sons, New York (1976)

89. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 325, Pergamon Press, Oxford (1966)

90. A.I. Vogel, Química Analítica Qualitativa, p. 53 e 321, Mestre Jou, São Paulo (1981)

91. J.B. Russel, Química Geral, p. 522, McGraw-Hill, São Paulo (1982)

92. J. O'M. Bockris e A.K.N. Reddy, Electroquímica Moderna, vol. 1., p. 189, Reverté, Barcelona (1978)

93. L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, p. 1-11, McGraw Hill, New York (1963)

94. A.J. Moteo, E.R. Gonzales e L.A. Avaca, Can. J. Chem., 64, 413 (1986)

95. J. O'M Bockris e A.K.N. Reddy, Electroquímica Moderna, vol. 2, p. 661, Reverté, Barcelona (1978)

96. B. Damaskin e O. Petri, Fundamentos da Electroquímica Teórica, p. 228, Mir, Moscou (1985)

97. F.C. Anson, Acc. Chem. Res., 8, 400 (1975)

98. H.B. Mark Jr. e G.A. Rechnitz, Kinetics in Analytical Chemistry, Interscience, New York (1968)

99. P. Delahay e G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3500 (1952)

100. Willard, L.L. Merritt Jr. e J.A. Dean, Instrumental Methods of Analysis, p. 508, D. van Nostrand, New York (1958)

101. A.J. Bard e K.S.V. Santhanam, Electroanal. Chem., 4, 215 (1970)

102. J.E. Harrar, Electroanal. Chem., 8, 1 (1975)

103. E. Silva, Nova Orientação para a Aprendizagem Experimental de Química de Acordo com as Análises de Toque, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1970)

104. V.V. Losev, Mod. Aspects Electrochem., No. 7, 314 (1972)

105. P. Delahay, Analisis Instrumental, p. 119, Meléndes Valdés, Madrid (1970)

106. M. Otto, H. Mueller e G. Werner, Talanta, 25, 123 (1978)

CURRICULUM VITAE

Nome: CLAUDIA GIOVEDI

Data e local de nascimento: 05/10/69 - São Paulo, SP

Educação:

- Colégio da Divina Providência, São Paulo, SP, 1975-1977
- "Prof. Antonio Firmino de Proença", São Paulo, SP, 1978-1986
- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 1987-1990 - Bacharelado em Química
- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 1991-1994
  Mestrado em Química Analítica sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro
  Título da Dissertação: "Estudo da Redução do Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio por Polarografia de Pulso"

Ocupação:

- Bolsista: FAPESP

Participações em Congressos:

- C. Giovedi e R. Tokoro, "Aplicação da Técnica de Spot-Test na Eletrografia", V Semana da Química, Instituto de Química da USP, São Paulo, SP (1988)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Spot-Test para Hidrazina", XLI Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, SBPC, Fortaleza, CE (1989)

- C. Giovedi e R. Tokoro, "Antecipação e Desdobramento da Onda Polarográfica de Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Caxambú, MG (1993)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Coulométrico Sobre a Redução do Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio", XI Congreso Iberoamericano de Electroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, SP (1994)
- C. Giovedi, M. Bertotti e R. Tokoro, "Caracterização de Processos de Eletrodo por Técnica Cronoamperométrica", XI Congreso Iberoamericano de Electroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, SP (1994)

Publicação:

- C. Giovedi, "Química Analítica: Sim!", Revista da X Semana da Química, Instituto de Química da USP, SP (1993)