UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química

*“ COMPORTAMENTO
ELETROQUÍMICO DOS METAIS
Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II)
NA PRESENÇA DO LIGANTE
AZOTETO ”*

CLAUDIA GIOVEDI

Tese de Doutorado

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO

Orientador

SÃO PAULO

1998

**“Comportamento Eletroquímico dos Metais Co(II),
Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) na Presença do Ligante
Azoteto”**

CLAUDIA GIOVEDI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica

Aprovado por:

Prof. Dr. ROBERTO TOKORO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
IQ - USP

Prof. Dr. JULIEN FRANÇOISE COLETA BOODTS
UFU

Prof. Dr. LUIS ALBERTO AVACA
IQSC - USP

Prof. Dr. NELSON RAMOS STRADIOTTO
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
18 DE SETEMBRO DE 1998

*“ A vantagem das emoções
consiste em transviar-nos, e a
vantagem da ciência, em não
ser emotiva.”*

Oscar Wilde

O Retrato de Dorian Gray

*Aos meus pais,
Benjamín e Santina.*

*“Sí tú supieras,
Que tu recuerdo me acaricia como el viento
Que el corazón se me ha quedado sin palabras
Para decirte que es tan grande lo que siento.*

*Sí tú supieras,
Cómo te ansía cada espacio de mi cuerpo
Cómo palpitan tus recuerdos en el alma
Quando se queda tu presencia aquí en mi pecho.
Sí tu supieras...”*

Ao Freddy.

AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. Roberto Tokoro, orientador e amigo, pelo apoio, atenção e dedicação sempre presentes.

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti pela constante disposição em ajudar.

À minha irmã Gina pelo agradável convívio familiar.

Aos professores, pós-graduados e funcionários do Instituto de Química, em especial àqueles com quem convivi diretamente no desenvolvimento do trabalho.

Ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) na pessoa da Dra. Patrícia Radino Rouse pelo apoio, além das

horas livres cedidas para complementação do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análises Inorgânicas do CTMSP pela agradável convivência diária, o incentivo e a colaboração: Iêda de Souza Silva, Márcia A.A.G. Frogeri, Oswaldo Nunes Júnior, Roseli F. Gennari e Sérgio Luís Domingues.

À bibliotecária Adriana de Almeida Barreiros pela cuidadosa revisão das referências bibliográficas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro na parte inicial do trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS	X
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XVI
I. INTRODUÇÃO	01
1.1. O Ligante Azoteto	02
1.2. Os Metais Estudados	05
1.3. Alguns Aspectos sobre a Eletro-redução de Metais na Presença de Ligantes Catalíticos	13
1.4. Objetivos do Trabalho	18
II. PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1. Reagentes e Soluções	20
2.1.1. Água Deionizada	20
2.1.2. Perclorato de Sódio	20
2.1.3. Azoteto de Sódio	20
2.1.4. Ácido Perclórico	21
2.1.5. Íons Metálicos	21
2.1.6. Argônio	23

2.1.7. Mercúrio Metálico	24
2.1.8. Outros	24
2.2. Instrumentação	25
2.2.1. Titulação Potenciométrica	25
2.2.2. Técnicas Voltamétricas	25
2.3. Algumas Considerações sobre a Otimização das Condições Experimentais	29
2.3.1. Concentração do Íon Metálico	29
2.3.2. pH	30
2.3.3. Força Iônica	34
2.4. Procedimentos Experimentais	35
2.4.1. Titulação Potenciométrica	35
2.4.2. Experimentos Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	36
2.4.3. Experimentos Realizando-se a Pré-Adsorção de Azoteto na Gota de Mercúrio	37
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1. Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Metais Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	40
3.1.1. Cobalto(II)	40
3.1.1.1. Polarografia de Pulso Normal	40
3.1.1.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria	46
3.1.1.3. Voltametria Cíclica	51
3.1.1.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Cobalto(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	54

3.1.2. Níquel(II)	55
3.1.2.1. Polarografia de Pulso Normal	55
3.1.2.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria	60
3.1.2.3. Voltametria Cíclica	64
3.1.2.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Níquel(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	67
3.1.3. Manganês(II)	68
3.1.3.1. Polarografia de Pulso Normal	68
3.1.3.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria	71
3.1.3.3. Voltametria Cíclica	74
3.1.3.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Manganês(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	77
3.1.4. Ferro(II)	78
3.1.4.1. Polarografia de Pulso Normal	78
3.1.4.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria	81
3.1.4.3. Voltametria Cíclica	84
3.1.4.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Ferro(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	86
3.1.5. Zinco(II)	87
3.1.5.1. Polarografia de Pulso Normal	87

3.1.5.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria	92
3.1.5.3. Voltametria Cíclica	95
3.1.5.4. Avaliação do $E^{\circ}_{Zn^{2+}/ZnHg}$ em Força Iônica 2,0 mol/L de $NaClO_4$ por Polarografia, Considerando o Efeito Eletrocinético da Adsorção do Ligante Azoteto na Superfície do Mercúrio	97
3.1.5.5. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Cobalto(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução	100
3.1.6. Conclusões	101
3.2. Estudo do Comportamento Eletroquímico dos Metais Realizando-se a Pré-Adsorção de Azoteto na Gota de Mercúrio	107
3.2.1. Cobalto(II)	107
3.2.1.1. Variação do Potencial de Pré-Adsorção do Ligante Azoteto	111
3.2.1.2. Variação do Tempo de Pré-Adsorção do Ligante Azoteto	115
3.2.1.3. Variação do Tempo de Lavagem do Eletrodo de Mercúrio, após a Pré-Adsorção, com Solução de $NaClO_4$ 2,0 mol/L	117
3.2.1.4. Variação do Tempo de Lavagem do Eletrodo de Mercúrio, após a Pré-Adsorção, com Solução de Cobalto(II) 0,001 mol/L em $NaClO_4$ 2,0 mol/L	119

3.2.1.5. Variação da Concentração de Azoteto na Solução Utilizada para a Pré-Adsorção	121
3.2.2. Níquel(II)	130
3.2.3. Manganês(II)	135
3.2.4. Zinco(II)	137
3.2.5. Conclusões	139
 IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS	 145
4.1. Conclusões Gerais do Trabalho	146
4.2. Perspectivas de Trabalhos Futuros	148
 APÊNDICE	 150
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 153

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1 - Fórmula estrutural do AZT. 04
- FIGURA 2 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,800$ V vs. Ag/AgCl) de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 41
- FIGURA 3 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto, fazendo-se a leitura de corrente em: -1,240 (▲) e -1,600 (●) V vs. Ag/AgCl. 42
- FIGURA 4- Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto. 45
- FIGURA 5 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 47
- FIGURA 6 - Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que

não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0 e II) 1,0 mol/L. 50

FIGURA 7 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 52

FIGURA 8- Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,300$ V vs. Ag/AgCl) de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte ao sistema) em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 55

FIGURA 9 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto, fixando-se a leitura de corrente em: -0,800 (●) e -1,100 (▲) V vs. Ag/AgCl. 56

FIGURA 10 - Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto em solução. 57

FIGURA 11 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte ao sistema) em

diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 60

FIGURA 12 - Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 0,10 e III) 1,0. 63

FIGURA 13 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte) em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0. 65

FIGURA 14 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -1,200$ V vs. Ag/AgCl) de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0. 68

FIGURA 15 - Gráfico da variação do potencial de meia onda de redução do manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, em função da concentração do ligante azoteto em solução. 69

FIGURA 16 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do manganês(II) na concentração 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, em

função da concentração do ligante azoteto em solução.

70

FIGURA 17 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

72

FIGURA 18- Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0, II) 1,0 e III) 2,0.

73

FIGURA 19 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

75

FIGURA 20 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -1,000$ V vs. Ag/AgCl) de solução de ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 e (f) 2,0.

78

FIGURA 21 - Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto em solução.

79

FIGURA 22- Polarogramas de pulso diferencial de solução de ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 e (f) 2,0. 81

FIGURA 23 - Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de ferro (II) em força iônica 2,0 mol/L após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 1,0 e III) 2,0. 83

FIGURA 24 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 e (f) 2,0. 84

FIGURA 25 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,700$ V vs. Ag/AgCl) de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,002; (c) 0,005; (d) 0,01; (e) 0,02 e (f) 0,03. 87

FIGURA 26 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,700$ V vs. Ag/AgCl) de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,03; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0. 88

FIGURA 27 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do zinco(II) na concentração

0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto. 90

FIGURA 28- Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do zinco(II) na concentração 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto. 91

FIGURA 29 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,01; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0. 93

FIGURA 30- Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 1,0 e III) 2,0. 94

FIGURA 31 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,01; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0. 96

FIGURA 32 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s das seguintes soluções em força iônica 2,0 mol/L de perclorato de sódio: (a) azoteto de sódio 0,80 mol/L, cobalto(II) 0,001 mol/L (b) sem a pré-adsorção de azoteto e (c) com a pré-adsorção de azoteto. 108

FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção de azoteto nos seguintes potenciais (V vs. Ag/AgCl): (b) 0,000; (c) -0,400 e (d) -0,700. 112

FIGURA 34 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré- adsorção de azoteto, (b) com a pré-adsorção e (c) com o ligante azoteto em solução na concentração 0,10 mol/L. 114

FIGURA 35 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção por diferentes tempos (s): (b) 20, (c) 100, (d) 350 e (e) 750. 115

FIGURA 36 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré- adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção e mergulhando-se o eletrodo de mercúrio em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50, (c) 100 e (d) 150. 118

FIGURA 37 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré- adsorção de azoteto, realizando-se a pré-

adsorção e mergulhando-se o eletrodo de mercúrio em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L contendo cobalto(II) 0,001 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50, (c) 150 e (d) 300, e (e) realizando-se a pré-adsorção e mergulhando-se o eletrodo em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos.

120

FIGURA 38- Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção por 350 s com soluções contendo diferentes concentrações do ligante (mol/L): (b) 0,02; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 0,50 e (f) 0,80.

122

FIGURA 39 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção por 50 segundos com soluções contendo diferentes concentrações do ligante (mol/L): (b) 0,02; (c) 0,05; (d) 0,10; (e) 0,80 e (f) 2,0.

124

FIGURA 40 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com solução de azoteto 0,02 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50; (c) 100 e (d) 350.

126

FIGURA 41 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção do ligante e posterior lavagem da gota de mercúrio com solução de cobalto(II) 0,001 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 60 e (c) 180. 129

FIGURA 42 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com uma solução de azoteto 0,10 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50 e (c) 350. 132

FIGURA 43 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com uma solução de azoteto 0,80 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50 e (c) 350. 134

FIGURA 44 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e (b) com a pré-adsorção de azoteto. 136

FIGURA 45 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de zinco(II) 0,001 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e (b) com a pré-adsorção de azoteto. 138

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I - pH de soluções contendo diferentes concentrações do sal azoteto de sódio.	31
TABELA II - Resumo dos resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) variando-se a concentração do ligante azoteto em solução.	101
TABELA III - Resumo dos resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II) realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio.	139

GLOSSÁRIO
DE
SÍMBOLOS
E
ABREVIACÕES

a	atividade
Å	angstrom
E	potencial
$E^{\circ'}$	potencial formal
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
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio
e^-	elétron
f	coeficiente de atividade
I	corrente ou força iônica
I_L	corrente limite
K_{ps}	produto de solubilidade
L	ligante ou litro
L_{ADS}	ligante adsorvido
M	metal
mV	milivolt
mL	mililitro
ms	milisegundo
nA	nanoampère
nm	nanometro
pH	antilog da concentração hidrogeniônica
pK_a	antilog da constante de ionização do ácido
s	segundo
t	tempo
t_m	tempo de amostragem da corrente (polarografia de pulso)

V	volt
vs.	versus
z	carga iônica
β_n	constante global de formação de complexo
γ	atividade
μA	microampère

RESUMO

O comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) na presença do ligante azoteto foi estudado em duas condições: variando-se a concentração do ligante em solução de 0 a 2,0 mol/L e apenas tendo-o pré-adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio, buscando-se assim esclarecer os fenômenos determinantes na extensão da atuação do ligante como mediador facilitando a etapa de transferência de elétrons do eletrodo para o metal.

Os resultados obtidos nas duas séries de experimentos mostraram ser a extensão da atuação do ligante como mediador dependente do metal estudado. No primeiro caso a adição gradativa de azoteto às soluções que contêm os cátions metálicos causa a antecipação progressiva da onda de redução dos metais Co(II) e Ni(II), o deslocamento para potenciais progressivamente mais negativos no caso dos metais Mn(II) e Fe(II) e, para o Zn(II), uma pequena antecipação em baixas concentrações do ligante e em seguida o aumento de sobretensão. Tendo-se apenas o ligante adsorvido na superfície do eletrodo, verifica-se a diminuição da sobretensão de redução dos metais Co(II) e Ni(II), um pequeno aumento no caso do metal Zn(II) e a completa eliminação da reação de eletrodo para o Mn(II).

As diferenças observadas nos dois experimentos, comprovaram a importância do fenômeno de complexação na superfície do eletrodo para que se verifique a atuação do ligante como mediador. No entanto, apesar da necessidade de ocorrer a interação do metal com o ligante para facilitar a reação de transferência de elétrons, o complexo formado na superfície do eletrodo não pode ser termodinamicamente mais estável que o aquo-íon do metal, pois neste caso ao invés da diminuição da sobretensão de redução do metal irá se registrar o deslocamento do potencial de redução diretamente para potenciais mais negativos.

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of cobalt(II), nickel(II), manganese(II), iron(II) and zinc(II) was studied in the presence of azide in two conditions: varying the ligand concentrations in solution from 0.0 to 2.0 mol/L and just pre-adsorbing it onto the mercury electrode surface, in order to evaluate the determining aspects on the extent of the action of the ligand as a mediator in facilitating electron transfer.

The results obtained in the two sets of experiments showed to what extent the action of the ligand as a mediator is dependent on the metal studied. In the first case, the addition of azide to solutions of these metals causes the following: a progressive anticipation in the reduction waves of Co(II) and Ni(II); the shift towards more negative potentials for Mn(II) and Fe(II); and for Zn(II) a small shift towards more positive potentials at low azide concentrations followed by a shift towards more negative potentials. The experiments carried out with the pre-adsorption of the azide onto the mercury surface showed the shift of the reduction waves of Co(II) and Ni(II) towards more positive potentials, a small shift towards more negative potentials for Zn(II) and the complete elimination of the electrode reaction for Mn(II).

The differences observed in the two experiments proved the importance of the complexation phenomenon onto the electrode surface in order to occur the action of the ligand as a mediator. However, inspite of the need of the interaction between metal and ligand to facilitate the electron transfer, the complex formed onto the electrode surface cannot be thermodynamically more stable than its metal aquo-ion, as in this case it will be observed the shift of the reduction potential towards more negative potentials.

I. INTRODUÇÃO

1.1. O LIGANTE AZOTETO

Desde a primeira preparação de um sal inorgânico de azoteto em 1890⁽¹⁾, o comportamento químico deste grupo tem sido extensivamente estudado, havendo hoje uma vasta literatura⁽²⁻¹⁰⁾, na qual constam vários trabalhos desenvolvidos na área de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo⁽¹¹⁻³⁵⁾.

O azoteto (N_3^-) é classificado como um íon pseudo-haleto desde 1925.⁽³⁶⁾ Esta classe de íons engloba também 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 ($\text{N}(\text{CN})_2^-$) e o triclanometanato ($\text{C}(\text{CN})_3^-$).

Os pseudo-haletos são assim classificados por apresentarem propriedades muito semelhantes às dos haletos, como por exemplo a formação de sais muito pouco solúveis com prata(I), mercúrio(I), chumbo(II) e tálio(I). No entanto, há uma importante diferença entre os dois: a presença de um orbital π vazio nos pseudo-haletos. Este é o fator responsável pelas diferentes posições ocupadas pelos íons haletos e pseudo-haletos na série espectroquímica⁽³⁷⁾ de força de ligantes. O azoteto situa-se próximo ao tiocianato, sendo considerado um ligante de campo fraco. A atuação do íon azoteto como ligante, caracteriza-o como nitrogênio-doador, sendo segundo a classificação de bases de PEARSON⁽³⁸⁾, um ligante intermediário. Um exemplo importante da sua atuação como ligante é a reação com o íon ferro(III) originando um complexo de intensa coloração vermelha (similarmente ao que ocorre com o ligante tiocianato), que pode ser utilizado com finalidades analíticas⁽³⁹⁾.

O azoteto apresenta a propriedade de atuar como ligante ponte em reações de óxido-redução de complexos metálicos em meio homogêneo, através da formação de intermediários que facilitam a transferência de elétrons⁽⁴⁰⁾. Em meio heterogêneo também foi comprovada a ação do azoteto como ligante ponte, devido à sua adsorção sobre a superfície do mercúrio^(41,42), facilitando a etapa de

transferência de elétrons, o que pode ocasionar a diminuição da sobretensão necessária para que o processo de eletrodo ocorra, daí a sua classificação na literatura como ligante catalítico⁽⁴³⁾. Estudos anteriores⁽¹¹⁻¹⁴⁾ do comportamento da onda de redução de metais de transição na presença de azoteto, utilizando técnicas polarográficas, evidenciaram o fato da extensão da ação catalítica observada depender do metal estudado.

O ânion N_3^- se combina com o próton hidrogênio formando o ácido azotídrico (HN_3). A constante de dissociação deste ácido é $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($\text{pK}_a = 4,617$)^(9,44), portanto sua acidez é próxima à do ácido acético. Do ponto de vista de propriedades de óxido-redução, o ácido azotídrico se assemelha 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⁽⁹⁾:

Hoje os principais campos de aplicação dos compostos contendo azoteto são⁽⁹⁾: em eletrodos íons-seletivos, em processos bioquímicos, como indicadores para explosivos, como agente antimicrobial e na área médica, em que é importante o crescente interesse nos azidonucleosídeos, como por exemplo, o AZT (3'-azido-3'-deoxitimidina) utilizado no tratamento da AIDS (Síndrome da Imuno Deficiência Adquirida), cuja estrutura é representada na Figura 1⁽¹⁰⁾.

FIGURA 1 - Fórmula estrutural do AZT.

1.2. OS METAIS ESTUDADOS

O cobalto apresenta dois estados de oxidação estáveis: +2 e +3. Normalmente quando presente em solução o cobalto está no estado +2, o que confere à solução uma cor avermelhada devido ao íon $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. O elevado poder oxidante do íon cobalto(III) ($E^\circ_{\text{Co(III)/Co(II)}} = +1,84 \text{ V vs. EPH}$)⁽⁴⁵⁾ faz com que ele oxide a água, sendo portanto instável em solução aquosa, o que não ocorre com o cobalto(II)⁽⁴⁶⁾ ($E^\circ_{\text{Co(II)/Co}} = -0,28 \text{ V vs. EPH}$)⁽⁴⁵⁾.

O produto de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido de cobalto(II) é 2×10^{-16} ⁽⁴⁷⁾, portanto soluções contendo este íon na concentração 0,001 mol/L hidrolisam a partir de pH 7,65.

Um fato interessante na química dos íons de cobalto em solução aquosa é a formação pelo cobalto(III) de íons complexos mais estáveis com um determinado agente complexante que o cobalto(II). Isto se deve ao fato da complexação diminuir o potencial de oxidação do par Co(III)/Co(II) para um valor abaixo daquele necessário para ocorrer a oxidação da água, tornando o complexo do íon trivalente estável em solução aquosa.

O íon cobalto(II) forma complexos tetraédricos mais prontamente que qualquer íon metálico de transição. Isto está de acordo com o fato de que para um íon de configuração eletrônica d^7 a energia de estabilização do campo ligante desfavorece a configuração tetraédrica em relação à octaédrica em uma extensão maior que para qualquer outra configuração d^n ($1 \leq n \leq 9$). Os complexos tetraédricos, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ são geralmente formados com ligantes aniônicos monodentados, como Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , N_3^- e OH^- ⁽⁴⁸⁾.

O complexo formado pelo íon cobalto(II) com o ligante azoteto origina soluções de cor violeta tendendo para o azul com o aumento da concentração do ligante. As soluções de cobalto(II) com excesso de azoteto sofrem mudança de cor passando para castanho, isto devido à oxidação do íon cobalto(II) a cobalto(III). Esta reação é catalisada por: luz, oxigênio atmosférico e pH relativamente baixo (4 a 6)⁽²⁰⁾.

O estudo potenciométrico⁽²⁷⁾ do sistema Co(II)/N_3^- em força iônica 2,0 mol/L de perclorato de sódio, no intervalo de concentração do ligante de 0,0 a 2,0 mol/L, comprovou a formação em solução de espécies contendo no máximo cinco moléculas de ligante coordenadas, sendo que em azoteto 2,0 mol/L praticamente não existe mais cobalto(II) na forma de aquo-íon em solução. Comprovou-se também neste estudo, não ocorrer a formação de complexos polinucleares, ou seja, as espécies complexas apresentam apenas um íon metálico coordenado. As constantes globais de formação obtidas foram: $\beta_1 = (5,67 \pm 0,20) (\text{mol/L})^{-1}$, $\beta_2 = (19,5 \pm 2,1) (\text{mol/L})^{-2}$, $\beta_3 = (6,52 \pm 4,66) (\text{mol/L})^{-3}$, $\beta_4 = (15,8 \pm 2,0) (\text{mol/L})^{-4}$ e $\beta_5 = (4,83 \pm 0,31) (\text{mol/L})^{-5}$.

O íon cobalto(II) apresenta a configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$. No seu processo de redução para formação da espécie metálica a entrada do primeiro elétron no orbital vazio $4s^0$ pode provocar rearranjo, originando a configuração $[\text{Ar}] 3d^8 4s^0$, que é bastante estável termodinamicamente, 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. Um ligante que apresenta esta capacidade é a bipyridina, o que está associado à presença em sua estrutura de orbitais π vazios e pares de elétrons solitários⁽⁴⁸⁾. Trabalhos da literatura⁽⁴⁹⁻⁵⁴⁾ sobre estudos eletroquímicos dos complexos de cobalto(II) e bipyridina, confirmam a formação de espécies complexas de cobalto(I) como intermediários no processo de redução.

Estudos do mecanismo envolvido no processo de redução do cobalto(II) em meio de tiocianato por polarografia mostraram haver probabilidade de também este ligante estabilizar o cobalto no seu estado monovalente, pois foi observado, sob determinadas condições experimentais, um desdobramento na onda de redução. Os parâmetros que afetavam diretamente a ocorrência do desdobramento foram: baixas temperaturas⁽⁵⁵⁾, pH^(56,57), e a principal delas, concentração do ligante tiocianato⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾. 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 a influência dos produtos de redução do íon tiocianato (cianeto e sulfeto)⁽⁵⁸⁻⁶¹⁾. Este mecanismo envolve uma complexa sequência de reações, participando vários subprodutos formados no decorrer do processo global de redução, mas em nenhuma etapa se credita o comportamento observado à formação do intermediário cobalto monovalente.

Na polarografia comprovou-se só se registrar a onda do cobalto(II) em meio ácido, mesmo que ocorra a formação na solução de íons cobalto(III), isto devido ao potencial padrão do par Co(III)/Co(II) (+1,84 V vs. EPH)⁽⁴⁵⁾ ser mais positivo que o do par Hg(I)/Hg (+0,79 V vs. EPH)⁽⁴⁵⁾, o que é comprovado pelo fato de complexos de cobalto(III) serem reduzidos quimicamente pelo mercúrio metálico⁽¹¹⁾.

Estudos polarográficos do sistema Co(II)/N_3^- mostraram ocorrer o deslocamento da onda de redução do metal para potenciais menos negativos na presença do ligante⁽¹¹⁾. Fixando-se a atenção no aparecimento de uma onda polarográfica de alta intensidade de corrente nas soluções contendo o cobalto(II) em um tampão N_3^-/HN_3 comprovou-se ser o componente catalítico da onda polarográfica dependente da concentração de ácido azotídrico presente na solução⁽⁶²⁾.

O estudo polarográfico, utilizando técnicas de pulso, do sistema Co(II)/N_3^- desenvolvido no trabalho de mestrado⁽¹³⁾ mostrou ser o potencial de redução das espécies complexas menos negativo que o do aquo-íon. A antecipação máxima registrada para a onda de redução do metal ao se substituir o perclorato por azoteto foi de 320 mV, antecipação esta obtida com a adição do ligante na concentração 0,60 mol/L. Em concentrações de azoteto inferiores a esta, observou-se o desdobramento em duas ondas, correspondentes à redução do aquo-íon do metal ($E_{1/2} = -1,400$ V vs. ECS) e das espécies complexas

($E_{1/2} = -1,080$ V vs. ECS). Na concentração de azoteto $0,16$ mol/L verificou-se apenas na onda de redução das espécies complexadas ($E_{1/2} = -1,080$ V vs. ECS), um novo desdobramento. Alguns experimentos complementares forneceram indícios de estar ocorrendo, nesta concentração específica do ligante, redução por etapas, formando-se por um curto lapso de tempo o intermediário cobalto(I).

Compostos de níquel(II) são conhecidos nos estados de oxidação +1, +2, +3, +4 e +6. O estado mais estável é o +2, apresentado pelo aquo-íon de níquel(II), $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, de coloração verde azulada. O potencial padrão de redução do par Ni(II)/Ni é $-0,24$ V vs. EPH, devido à proximidade com o potencial de redução do íon hidrogênio, a sobretensão de redução deste íon sobre o níquel não é muito grande e também, não ocorre pronta dissolução do níquel metálico em ácidos fortes⁽⁴⁶⁾.

O aquo-íon de níquel(II) apresenta apenas uma leve tendência a sofrer dissociação ácida e portanto soluções aquosas de sais de níquel(II) de ácidos fortes apresentam pH ligeiramente superior a 7. O produto de solubilidade do hidróxido de níquel(II) é $8,7 \times 10^{-19}$ ⁽⁴⁷⁾, sendo assim soluções de níquel(II) $0,0005$ mol/L começam a hidrolisar em pH 6,62.

A formação de complexos no sistema Ni(II)/N_3^- foi estudada espectrofotometricamente⁽⁶³⁾, comprovando-se o aparecimento de uma banda de absorção na região do ultravioleta com máximo em 293 nm. Isto foi comprovado em outro estudo semelhante⁽⁶⁴⁾, em que verificou-se que a absorção do $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ na faixa do visível é pouco alterada pela adição de azoteto de sódio. Nos dois estudos foi evidenciada a formação da espécie NiN_3^+ e sugerida a existência de complexos com uma razão $\text{N}_3^-/\text{Ni(II)}$ mais alta em soluções contendo excesso de azoteto.

Estudos potenciométricos do sistema Ni(II)/N_3^- ⁽⁶⁵⁾ comprovaram ocorrer em solução a formação de complexos polinucleares, ou seja, espécies contendo mais de um íon metálico coordenado. As constantes de estabilidade dos complexos mononucleares formados em força iônica $2,0$ mol/L de perclorato de

sódio obtidas neste estudo foram: $\beta_1 = 5,8 \text{ (mol/L)}^{-1}$, $\beta_2 = 9,69 \text{ (mol/L)}^{-2}$, $\beta_3 = 7,54 \text{ (mol/L)}^{-3}$ e $\beta_4 = 5,34 \text{ (mol/L)}^{-4}$.

O níquel(II) na forma de aquo-íon apresenta uma onda polarográfica de redução irreversível em potencial próximo a -1,000 V vs. ECS. Na presença do ligante azoteto comprovou-se ocorrer o deslocamento desta onda de redução para potenciais menos negativos, situando-se na região de -0,730 V vs. ECS⁽¹¹⁾. Este comportamento também foi observado em trabalho de KURTNER e GALUS⁽⁶⁶⁾, utilizando polarografia de pulso e voltametria cíclica, em que a antecipação da onda de redução do níquel(II) foi atribuída ao aparecimento de uma pré-onda na presença do ligante azoteto.

O manganês forma compostos com estados de oxidação de +1 a +7. O estado de oxidação +2 é facilmente obtido tratando-se o metal com ácido, isto devido ao elevado potencial de redução do par Mn(II)/Mn ($E^\circ = -1,180 \text{ V vs. EPH}$)⁽⁴⁵⁾, formando-se em solução o íon manganoso de coloração rosa, $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$. As soluções de sais de manganês(II) de ácidos fortes são muito pouco ácidas, evidenciando assim que $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ é um ácido muito fraco, ou que Mn(OH)_2 é uma base relativamente forte⁽⁴⁶⁾. O produto de solubilidade do hidróxido de manganês(II) é $7,0 \times 10^{-15}$ ⁽⁴⁷⁾, portanto soluções de manganês(II) 0,001 mol/L começam a hidrolisar em pH 8,42.

O íon manganês(II) forma muitos complexos, porém as constantes de formação destas espécies em solução aquosa são baixas em comparação com os demais metais bivalentes da primeira série de transição, como mostra a série de IRVING-WILLIAMS⁽⁶⁷⁾. Isto se deve ao fato do íon manganês(II) ter maior raio que os demais metais e assim não há ganho de energia de estabilização do campo ligante em seus complexos, exceto nos poucos complexos de spin baixo, como por exemplo o Mn(CN)_6^{4-} . Apesar do número de coordenação mais comum ser 6, os íons complexos com os haletos, $[\text{Mn(X)}_4]^{2-}$, são tetraédricos⁽⁴⁸⁾.

Estudo potenciométrico, sobre a formação de complexos entre o íon manganês(II) e o ligante azoteto em força iônica 1,0 mol/L de perclorato de sódio⁽⁶⁸⁾, mostrou não haver evidência da formação de complexos

polinucleares. As constantes de estabilidade encontradas a 25°C foram: $\beta_1 = (3,8 \pm 0,2) (\text{mol/L})^{-1}$ e $\beta_2 = (4 \pm 1) (\text{mol/L})^{-2}$. Em outro estudo⁽⁶⁹⁾ foram determinadas as constantes globais de estabilidade para o sistema Mn(II)/N_3^- , em força iônica ajustada em 2,0 mol/L com perclorato de sódio, obtendo-se os seguintes valores, também a 25°C: $\beta_1 = (3,80 \pm 0,03) (\text{mol/L})^{-1}$, $\beta_2 = (6,19 \pm 0,02) (\text{mol/L})^{-2}$, $\beta_3 = (3,61 \pm 0,01) (\text{mol/L})^{-3}$ e $\beta_4 = (0,44 \pm 0,01) (\text{mol/L})^{-4}$, comprovando-se assim a formação de complexos fracos. O fato das constantes β_1 e β_2 serem maiores que as demais foi atribuído a um efeito entrópico.

A onda polarográfica de redução do aquo-íon de manganês(II) em meio não complexante, aparece na região de -1,500 V vs. ECS. Com a adição do ligante azoteto ao sistema, a literatura cita⁽¹¹⁾ ocorrer o deslocamento da onda para potenciais ligeiramente mais negativos, ou seja, não se observa o efeito catalítico do ligante no sentido de facilitar o processo de redução do metal.

Os estados de oxidação mais comuns do ferro são +2 e +3. O aquo-íon de ferro(III), $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, apresenta maior caráter ácido que o aquo-íon de ferro(II), $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$, considerado um ácido muito fraco. Sendo assim, soluções puras de sais de ferro(II) apresentam um pH maior que soluções de sais de ferro(III)⁽⁴⁶⁾. O produto de solubilidade do hidróxido de ferro (II) é $4,8 \times 10^{-16}$ ⁽⁴⁷⁾, portanto uma solução 0,001 mol/L de ferro(II) começa a hidrolisar em pH 7,84.

Os íons ferro(II) e ferro(III) formam numerosos complexos, sendo 6 o número de coordenação mais comum nos dois casos. Em geral, os complexos do íon férrico são mais estáveis, portanto apresentam constantes de dissociação menores, que os de ferro(II) com o mesmo agente complexante⁽⁴⁸⁾.

A formação de complexos entre o íon ferro(II) e o ligante azoteto foi muito pouco estudada. No caso do ligante tiocianato, também pseudo-haleta⁽⁹⁾, estudos mostraram não ocorrer interação significativa com o íon ferro(II).

No caso do ferro(III) ocorre a complexação. O estudo potenciométrico deste sistema em força iônica 3,0 mol/L de perclorato de sódio⁽⁷⁰⁾, mostrou

ocorrer a formação de cinco espécies mononucleares fortes, não havendo evidência de formação de espécies polinucleares. As constantes globais de formação obtidas foram: $\beta_1 = (2,23 \times 10^5) \text{ (mol/L)}^{-1}$, $\beta_2 = (1,55 \times 10^8) \text{ (mol/L)}^{-2}$, $\beta_3 = (1,36 \times 10^{10}) \text{ (mol/L)}^{-3}$, $\beta_4 = (3,18 \times 10^{11}) \text{ (mol/L)}^{-4}$ e $\beta_5 = (3,11 \times 10^{12}) \text{ (mol/L)}^{-5}$.

O zinco só forma compostos no estado de oxidação +2. O par Zn(II)/Zn apresenta o potencial padrão de redução de -0,763 V vs. EPH⁽⁴⁵⁾. Este potencial negativo é responsável pela dissolução do zinco metálico em muitos ácidos via a redução do íon hidrogênio⁽⁴⁶⁾.

O aquo-íon de zinco(II), $\text{Zn(H}_2\text{O)}_4^{2+}$, é incolor e muito fraco como ácido, consequentemente o pH de soluções de sais de zinco de ácidos fortes são muito menores que 7. O produto de solubilidade do hidróxido de zinco(II) é $4,5 \times 10^{-17}$ ⁽⁴⁷⁾, portanto uma solução de zinco(II) 0,001 mol/L começa a hidrolisar em pH 7,33.

O zinco forma complexos com uma variedade muito grande de ligantes, sendo 4 o número de coordenação mais comum⁽⁴⁶⁾. A formação de complexos entre os íons Zn(II) e os ligantes tiocianato e azoteto em força iônica mantida constante em 2,0 mol/L com perclorato de sódio foi estudada por potenciometria utilizando-se eletrodo gotejante de zinco⁽⁷¹⁾. Para o sistema Zn(II)/SCN⁻ as constantes de estabilidade obtidas foram: $\beta_1 = 5,5 \text{ (mol/L)}^{-1}$, $\beta_2 = 14 \text{ (mol/L)}^{-2}$, $\beta_3 = 20 \text{ (mol/L)}^{-3}$ e $\beta_4 = 48 \text{ (mol/L)}^{-4}$. No caso do sistema Zn(II)/N₃⁻ obteve-se $\beta_1 = 6,0 \text{ (mol/L)}^{-1}$, $\beta_2 = 22 \text{ (mol/L)}^{-2}$, $\beta_3 = 220 \text{ (mol/L)}^{-3}$ e $\beta_4 = 780 \text{ (mol/L)}^{-4}$.

A onda de redução do zinco(II) na presença do ligante azoteto, segundo a literatura⁽¹¹⁾, é irreversível e situa-se na região de -1,100 V vs.ECS. A adição do ligante desloca a onda de redução do metal para potenciais mais negativos, pois o potencial de redução do aquo-íon situa-se próximo a -0,980 V vs. ECS.

A variação do tamanho do cátion e a ordem de estabilidade de seus complexos podem ser correlacionadas através do conceito de energia de

estabilização do campo ligante. De maneira geral, pode-se dizer que quanto maior a razão carga/raio do átomo central, maior será a estabilidade e menor será a labilidade do complexo formado. Pode ser comprovado experimentalmente que em uma série de complexos octaédricos metálicos com um mesmo grupo ligante, aqueles em que o íon central possui a maior razão carga/raio são os que reagem mais lentamente⁽³⁷⁾. A velocidade da reação de troca de moléculas de água para os metais estudados segue a seguinte ordem: $\text{Zn(II)} > \text{Mn(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ ⁽⁴⁸⁾.

A ordem de estabilidade dos complexos formados entre os metais da primeira série de transição e ligantes que contêm nitrogênio como átomo doador, como é o caso do azoteto, segundo a série de IRVING-WILLIAMS⁽⁶⁷⁾ é a seguinte: $\text{Mn(II)} < \text{Fe(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$.

1.3. ALGUNS ASPECTOS DA ELETRO-REDUÇÃO DE METAIS NA PRESENÇA DE LIGANTES CATALÍTICOS

A eletro-redução de metais catalisada pela adsorção de ligantes na superfície de eletrodos de mercúrio foi bastante discutida na literatura nas décadas de 60 e 70⁽⁷²⁾. Desde então, muito pouco foi acrescentado, devido em grande parte à utilização em técnicas eletroanalíticas de outros tipos de eletrodo ao invés do mercúrio.

Dentre os artigos da literatura que abordam este tipo particular de catálise, há alguns que discutem aspectos relevantes na compreensão de resultados obtidos no presente trabalho, aspectos estes que serão resumidamente apresentados a seguir.

ANSON⁽⁴¹⁾ considera ser o fenômeno de adsorção de fundamental importância em química eletroanalítica, devido ao fato dos processos de eletrodo envolverem uma interação eletrônica entre reagentes e a superfície do eletrodo, a qual pode ter suas características bastante modificadas pela presença de íons ou moléculas adsorvidas. É importante ressaltar que o fenômeno de adsorção pode tanto acelerar a reação de eletrodo quanto eliminá-la, devido à sua forte influência no mecanismo e na cinética dos processos de eletrodo.

A ocorrência da adsorção na superfície de um eletrodo, envolve basicamente três espécies: o adsorbato (espécie que se adsorve na superfície do eletrodo) o solvente e o eletrodo. O solvente utilizado é de fundamental importância na ocorrência do fenômeno de adsorção, pois parte das moléculas do solvente ligadas ao adsorbato em solução e adsorvidas inicialmente à superfície do eletrodo devem ser deslocadas para que ocorra a ligação adsorbato-eletrodo. Tem-se evidências qualitativas de que a extensão da adsorção é função do tipo de hidratação devido à necessidade do íon presente em solução perder parte da sua camada de solvatação para que possa se adsorver à superfície do eletrodo. Neste sentido, o raio iônico do adsorbato é muito importante pois quanto menor o íon,

maior é a densidade de carga superficial e assim mais forte será a sua interação com as moléculas do solvente, dificultando a retirada destas moléculas e consequentemente a ocorrência da adsorção. Além da hidratação, outros fatores podem influenciar o processo de adsorção: natureza do íon, força iônica da solução, natureza do solvente e sinal e magnitude da carga sobre a superfície do eletrodo.

ANSON⁽⁴¹⁾ baseado em diagramas de adsorção em função da carga sobre o eletrodo de mercúrio dividiu os adsorbatos em cinco classes. Nesta divisão três classes são de fundamental importância para o presente trabalho:

- Classe I: Cátions e ânions inorgânicos simples.

Esta classe é ainda subdividida em duas outras subclasses, IA e IB. A subclasse IB engloba ânions como iodeto, tiocianato e azoteto. Estes ânions se caracterizam pela adsorção ocorrer sobre superfícies de eletrodos carregadas positiva e negativamente, sendo que a adsorção sobre superfícies negativas persiste até em condições de substancial densidade de carga. Esta forte interação indica que as forças que prendem estes ânions sobre a superfície do eletrodo não envolvem apenas atração coulômbica ou perda das moléculas de solvatação, mas sim a formação de ligações covalentes com o mercúrio, em que elétrons dos ânions são doados a orbitais disponíveis na superfície do eletrodo.

- Classe III: Cátions das tríades imediatamente após os metais de transição em particular Zn(II), Cd(II), Hg(II), In(II), Tl(II) e Pb(II).

Estes cátions têm a característica particular de apresentarem uma tendência muito pequena à adsorção quando presente em soluções contendo ânions que não adsorvem, como fluoreto, perclorato ou nitrato, porém a adsorção destes cátions é induzida pela presença dos ânions da classe IB, como por exemplo, o azoteto. Estudos do comportamento do sistema Cd(II)/I⁻ mostraram haver dois fatores importantes neste tipo de adsorção induzida pelo ânion: o ânion deve adsorver na superfície do eletrodo e deve também formar complexo com o cátion da classe III, sendo assim de grande importância a estabilidade do complexo formado. Cabe ressaltar que a previsão desta estabilidade considerada

por ANSON⁽⁴¹⁾, não pode ser feita com base na constante de formação dos complexos em meio homogêneo, já que as condições de complexação na superfície do eletrodo devem ser totalmente diferentes daquelas observadas na solução. Além do aspecto termodinâmico de estabilidade do complexo formado citado por ANSON⁽⁴¹⁾, também deve ser considerada a cinética de formação do complexo na superfície do eletrodo, que também não pode ser prevista baseando-se na labilidade em meio homogêneo.

- Classe IV: Cátions dos metais de transição que apresentam adsorção sobre o mercúrio induzida pela complexação com os ânions tiocianato e azoteto.

A diferença entre os cátions desta classe e os da classe anterior é o fato de não ser necessária a presença de ânions tiocianato ou azoteto não coordenados para que ocorra a adsorção. Portanto para que se dê a adsorção dos metais desta classe, deve ocorrer a formação do complexo em meio homogêneo entre o ligante e o aquo-íon do metal, e então o complexo formado irá adsorver na superfície do mercúrio via ligante. Este fato explica o porquê das espécies complexas catiônicas apresentarem comportamento de ânion e se adsorverem preferencialmente sobre superfícies de eletrodo positivamente carregadas. Isto evidencia a grande diferença existente na química de superfície responsável pela adsorção dos adsorbatos desta classe e os da classe anterior. Os diferentes graus de adsorção observados para os metais desta classe são explicados em função da configuração eletrônica d do metal de transição nos complexos octaédricos estudados, sendo possível correlacionar a adsorção dos complexos com o aumento na energia de estabilização do campo ligante sobre o metal de transição devido à complexação. Assim, por exemplo, o íon V(III) de configuração eletrônica d^2 se adsorve sobre o mercúrio a partir de soluções de tiocianato, porém não tanto quanto o íon Cr(III), d^3 , que ganha muito maior estabilidade com o aumento na energia do campo ligante. Também neste caso, ANSON⁽⁴¹⁾ levou em consideração apenas aspectos termodinâmicos de formação de complexos, deixando de lado a cinética da reação de complexação.

TUR'YAN et al⁽⁷³⁾, propuseram um mecanismo para a eletro-redução de íons metálicos catalisada por ligantes, em que há uma etapa intermediária de formação de complexo na superfície do eletrodo.

Em outro artigo RUVINSKII e TUR'YAN⁽⁴³⁾ citam haver duas explicações possíveis para a antecipação da onda de redução de alguns metais na presença de ligantes catalíticos. Uma seria o aumento na labilidade das moléculas do solvente que permanecem na esfera de coordenação interna do íon, sob a influência do ligante adsorvido, ao ocorrer a reação de complexação. Outra seria a ocorrência de reações químicas de superfície que levariam à formação de complexos eletroativos.

Os metais que se reduzem no eletrodo de mercúrio com elevada sobretensão, como por exemplo Co(II), Ni(II) e In(III), têm como característica uma baixa constante de velocidade de troca de água na primeira camada de solvatação (solvatação interna). O fato da presença de um ligante catalítico adsorvido na superfície do mercúrio causar normalmente a antecipação da onda de redução destes metais, provavelmente deve estar ligado ao aumento da labilidade na esfera de coordenação interna do íon devido à complexação.

ANDREU et al⁽⁷⁴⁾, utilizando o método de impedância faradaica propuseram o seguinte mecanismo para a redução do aquo-íon de Zn(II) em perclorato de sódio:

- (1) Perda rápida de 9,3 moléculas de água;
- (2) Penetração na dupla camada elétrica como um processo rápido;
- (3) Transferência lenta do primeiro elétron;
- (4) Perda rápida das 10,3 moléculas de água remanescentes;
- (5) Transferência lenta do segundo elétron.

O mecanismo proposto acima comprova a importância da perda das moléculas de água de solvatação no processo global de redução ao se ter apenas o aquo-íon do metal em solução. Sendo assim, seria esperado que na presença de ligantes catalíticos que atuem como ponte, seja facilitada tanto a transferência de

elétrons quanto a perda das moléculas de água da camada interna de solvatação, facilitando o processo global de redução do metal.

As características fundamentais de um ligante catalítico, segundo RUVINSKII e TUR'YAN⁽⁴³⁾, são: a) normalmente formam complexos de baixa estabilidade em sistemas catalíticos; b) apesar de adsorverem prontamente sobre a superfície do mercúrio, o intervalo de potencial em que ocorre a máxima adsorção não é de suma importância, pois observa-se o efeito catalítico devido a reações de superfície, mesmo quando a adsorção é extremamente baixa e, c) suas moléculas apresentam alta polarizabilidade.

A natureza do ligante é de fundamental importância na extensão da ação catalítica. Por exemplo, a redução do aquo-íon de níquel(II) é catalisada por ligantes contendo N e S mesmo quando em pequenas quantidades, por outro lado, íons haleto e azoteto apresentam atividade catalítica apenas quando presentes em concentrações apreciáveis.

O pH das soluções a serem utilizadas no estudo de sistemas catalíticos deve levar em consideração a protonação do ligante, o que pode impedir a formação de complexos eletroativos, comprometendo consequentemente a atuação catalítica do ligante.

Em relação ao eletrólito suporte utilizado no estudo de sistemas catalíticos, a sua natureza e concentração serão muito importantes se a corrente catalítica depender de reações que ocorram na superfície do eletrodo, devido ao efeito considerável da estrutura da dupla camada elétrica neste caso.

1.4. OBJETIVOS DO TRABALHO

A presença do ligante azoteto, N_3^- , em soluções contendo certos metais pode causar o aparecimento de dois fenômenos distintos no processo de redução eletródica destes cátions: a diminuição da sobretensão de redução dos metais, devido a atuação do ligante azoteto como mediador⁽¹¹⁻¹⁴⁾, e o aumento da corrente catódica catalítica, explicado pela regeneração da forma oxidada do metal devido a ação oxidante do ligante protonado (HN_3) sobre a forma reduzida dos metais, fazendo com que o cátion regenerado entre de novo na etapa eletroquímica fechando assim o ciclo catalítico⁽¹⁵⁻¹⁹⁾. Nos dois casos anteriores a extensão do fenômeno observado parece variar de acordo com o metal estudado. No primeiro caso as diferenças no deslocamento da onda de redução dos metais para potenciais mais positivos dão indícios do fenômeno depender de fatores como a adsorção do ligante e o recobrimento da superfície do eletrodo de mercúrio. No caso do aumento do sinal de corrente catódica parece haver diferença na espécie (forma reduzida do metal produzida na etapa eletroquímica) que interage com o ácido azotídrico provocando a regeneração da forma oxidada, registrando-se assim curvas com diferentes intensidades de corrente.

O presente trabalho objetiva o esclarecimento dos fatores responsáveis pelas diferenças observadas no fenômeno de alteração da sobretensão de redução dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II), e zinco(II) na presença do ligante azoteto. Os metais estudados foram escolhidos buscando-se estabelecer uma correlação entre o comportamento eletroquímico observado experimentalmente e a ordem de estabilidade dos complexos formados em meio homogêneo prevista pela série de IRVING-WILLIAMS⁽⁶⁷⁾.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

2.1.1. Água Deionizada

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

2.1.2. Perclorato de Sódio

As soluções estoque de perclorato de sódio foram preparadas dissolvendo-se 500 g do sal p.a. (Merck) em aproximadamente 500 mL de água deionizada, obtendo-se assim uma solução com concentração aproximada de 5 mol/L. A padronização destas soluções foi feita por gravimetria, através da secagem gradual, em estufa, de volumes conhecidos na temperatura de 110°C.

2.1.3. Azoteto de Sódio

As soluções estoque de azoteto de sódio foram preparadas dissolvendo-se 150 g do sal p.a. (Merck) em aproximadamente 500 mL de água deionizada. Inicialmente a padronização destas soluções foi feita de duas formas para comparação dos resultados obtidos: titulação e gravimetria.

A titulação foi realizada adicionando-se a uma alíquota da solução de NaN_3 a ser analisada, solução padrão de H_2SO_4 em excesso correspondente a aproximadamente o dobro de NaN_3 em número de mols⁽⁷⁵⁾. Em seguida a solução

foi fervida para eliminação do HN_3 formado e, após esfriar, titulou-se o excesso de H_2SO_4 adicionado com solução padrão de hidróxido de sódio.

A gravimetria foi realizada através da secagem gradual, em estufa, de volumes conhecidos da solução até a temperatura de 110°C . A massa de sal após a secagem foi determinada por diferença entre a massa do pesa-filtro previamente tarado e após a adição e secagem da solução estoque.

Os resultados obtidos seguindo-se os dois métodos de padronização foram coincidentes, porém os valores obtidos realizando-se a titulação apresentaram menor precisão, provavelmente devido às várias fontes de erro, como padronização das soluções utilizadas, diluição da solução estoque e visualização do ponto final. Além disto este procedimento é extremamente mais demorado que a padronização por gravimetria. Concluiu-se assim pela comparação dos dois métodos, ser a padronização por gravimetria mais rápida e menos sujeita a erros, sendo então esta a metodologia utilizada no decorrer do trabalho experimental.

2.1.4. Ácido Perclórico

A solução estoque de ácido perclórico foi preparada pela diluição em água deionizada de 172 mL do ácido concentrado (Merck) em um balão volumétrico de 1 L, obtendo-se uma solução de concentração aproximada 2 mol/L. A padronização foi feita por volumetria de neutralização utilizando-se óxido de mercúrio⁽⁷⁶⁾ como padrão primário e solução alcoólica de 1-naftolftaleína ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$) como indicador.

2.1.5. Íons Metálicos

As soluções estoque de todos os íons metálicos estudados foram preparadas visando a obtenção dos respectivos percloratos, devido à baixa

tendência complexante deste ânion^(77,78) e devido à força iônica e à acidez serem ajustadas, respectivamente, com soluções de perclorato de sódio e ácido perclórico.

As soluções estoque de perclorato dos metais foram preparadas tratando-se os respectivos sais de carbonato (exceção feita ao zinco) com solução de HClO_4 4 mol/L em quantidades estequiométricas visando-se obter 1 L de solução contendo o metal em concentração próxima a 0,1 mol/L.

Os reagentes utilizados foram: MnCO_3 (Fluka Chemie A.G.) com teor de manganês entre 43 e 46%; NiCO_3 p.a. (Ecibra) com porcentagem em massa de níquel 49,5%; $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) com porcentagem em massa de cobalto entre 48 e 53%; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) com porcentagem em massa de cobre entre 53 e 56% e ZnO (Aldrich Chemical Company) com teor de pureza 99,9999%. A baixa estabilidade do íon ferro(II) em solução, impedia o preparo da solução estoque seguindo-se o mesmo procedimento utilizado para os demais íons, sendo assim os experimentos foram realizados utilizando-se diretamente o sal $\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

O preparo de todas as soluções seguiu o mesmo procedimento: pesou-se em balança analítica a massa do sal necessária para obter 1 L de uma solução 0,1 mol/L do íon a ser estudado; adicionou-se um excesso de solução de HClO_4 4 mol/L (obtida a partir da diluição do ácido concentrado) suficiente para a reação estequiométrica de solubilização dos reagentes e para haver um excesso de aproximadamente 1% na solução resultante, evitando a hidrólise dos íons metálicos; deixou-se as soluções sob aquecimento e agitação por um período de tempo suficiente para ocorrer a reação e eliminar o carbonato livre. No caso dos metais manganês(II) e cobalto(II), apesar do excesso de ácido perclórico, a reação não foi completa, restando uma pequena quantidade do reagente de partida em solução, para estes metais realizou-se então uma filtração a vácuo e a solução obtida foi recolhida em um balão volumétrico de 1 L, completando-se o volume com água deionizada. Nos casos em que a dissolução foi completa, realizou-se apenas a transferência quantitativa das soluções obtidas para balões volumétricos

de 1 L. O pH de todas as soluções obtidas foi medido com papel indicador universal (Merck) apenas para verificar se o valor era suficiente para evitar a hidrólise dos metais na concentração 0,1 mol/L⁽⁴⁷⁾.

Após o preparo das soluções realizou-se a determinação da acidez, pois nos estudos realizados na presença do ligante azoteto a presença de H^+ livre levará à formação de ácido azotídrico (HN_3). A quantidade de ácido presente nas soluções estoque dos metais foi então determinada por titulação potenciométrica com eletrodo de vidro combinado, utilizando-se o método da adição de padrão⁽⁷⁹⁾.

O método consiste em adicionar volumes conhecidos de uma solução padrão ácida ($HClO_4$ em força iônica 2 mol/L), a uma alíquota da solução cuja acidez se quer determinar também com força iônica previamente ajustada para 2 mol/L. As variações de pH provocadas pela adição da solução padrão de ácido, são acompanhadas potenciometricamente. A construção do gráfico da $[H^+]$ encontrada em função da $[H^+]$ adicionada fornece uma reta cuja extrapolação para o eixo da abcissa, determina a concentração hidrogeniônica da solução que contém o íon metálico.

A padronização de todas as soluções foi feita utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Acoplamento Induzido⁽⁸⁰⁾. Conhecida a concentração do metal em cada uma das soluções estoque preparadas, estas soluções foram devidamente diluídas para dar início à coleta de dados experimentais.

2.1.6. Argônio

Para a eliminação do oxigênio dissolvido em solução nas análises voltamétricas utilizou-se o gás inerte argônio (comercial).

2.1.7. Mercúrio Metálico

O mercúrio utilizado como eletrodo de trabalho foi previamente limpo com água destilada e filtrado, para posterior tratamento químico alternado com soluções de 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 utilizando bomba a vácuo.

2.1.8. Outros

Outros reagentes que houve necessidade de serem utilizados no decorrer dos experimentos foram de grau analítico, seguindo-se sempre procedimento analítico no preparo das suas soluções.

2.2. INSTRUMENTAÇÃO

2.2.1. Titulação Potenciométrica

O potenciômetro utilizado foi o 713 pH Meter Metrohm digital com precisão de 0,001 unidade de pH acoplado ao eletrodo de vidro combinado Metrohm A.G. Herisau 9101. Para a homogeneização da solução durante os experimentos utilizou-se uma barra magnética de 0,7 cm de comprimento e o agitador magnético 649 Metrohm. A temperatura ao longo de todos os experimentos foi mantida constante em $(25,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostatizado digital Ética.

A calibração dos instrumentos antes da obtenção dos dados foi feita utilizando-se uma solução de ácido perclórico 0,010 mol/L em força iônica 2,0 mol/L ajustada com perclorato de sódio. A calibração era repetida até que a leitura do aparelho coincidissem com o valor nominal do pH desta solução, ou seja, 2. Para assegurar a validade da calibração, fazia-se em seguida a leitura do pH de uma solução de biftalato de potássio 0,050 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, cujo pH na força iônica de trabalho é igual a 3,795 ⁽⁸¹⁾. Os valores de pH fornecidos pelo instrumento para esta solução, após a calibração com a solução de pH 2, situaram-se sempre dentro do intervalo de $(3,79 \pm 0,01)$, garantindo assim a boa calibração do sistema.

2.2.2. Técnicas Voltamétricas

Durante o desenvolvimento do trabalho experimental foram utilizadas as seguintes técnicas voltamétricas: polarografia de pulso normal, polarografia de pulso diferencial, voltametria cíclica e cronoamperometria.

A utilização das técnicas de pulso ocorreu em função das vantagens apresentadas por elas em relação às demais técnicas polarográficas⁽⁸²⁻⁸⁸⁾: eliminação praticamente total do componente capacitivo na corrente final registrada; não empobrecimento da solução eletródica na vizinhança da superfície do eletrodo e a detecção de problemas cinéticos associados ao processo de eletrodo (polarografia de pulso diferencial). Já a voltametria cíclica^(89,90) foi utilizada devido às suas qualidades ilustrativas que facilitam a compreensão do processo eletródico. A escolha do critério de caracterização para processo de eletrodo baseado na cronoamperometria⁽⁹¹⁾ foi feita devido à rapidez na realização dos experimentos e à eficiência deste critério.

Para obtenção de dados referentes às várias técnicas citadas utilizou-se o potenciostato modelo 273A e a unidade de eletrodo de mercúrio de gota estática modelo 303A, ambos da EG&G PARC. A instrumentação era interfaciada ao computador, sendo então o equipamento operado através do programa Research Electrochemistry Software Model 270/250 também da EG&G PARC.

A célula utilizada apresenta capacidade máxima de 20 mL e continha os seguintes eletrodos: mercúrio (eletrodo de trabalho), platina (eletrodo auxiliar) e Ag/AgCl em KCl 3 mol/L (eletrodo de referência). Também havia um capilar de plástico para o borbulhamento de gás inerte na solução. Na extremidade do eletrodo de referência fez-se a adaptação de um cilindro de vidro contendo solução de perclorato de sódio na mesma força iônica de trabalho com frita na ponta em contato com a solução de trabalho, isto para diminuir a passagem de íons cloreto para esta solução, o que se verificou acontecer já que o eletrólito estava separado da solução de trabalho apenas por uma membrana de vycor que é semi-permeável. Antes de iniciar a obtenção de dados borbulhava-se argônio na solução contida na célula por 20 minutos para a eliminação do oxigênio dissolvido. Durante o tempo de obtenção de dados tinha-se a passagem de argônio sobre a solução impedindo assim a entrada de oxigênio.

A unidade de célula apresentava três opções de utilização do eletrodo de mercúrio: SMDE (eletrodo de mercúrio de gota estática), HMDE (eletrodo de

mercúrio de gota pendente) e DME (eletrodo gotejante de mercúrio). Nos experimentos polarográficos optou-se pelo SMDE, em que o fluxo de mercúrio é alto quando a gota é gerada permitindo que uma gota de um tamanho determinado se forme rapidamente, ao atingir o tamanho desejado o fluxo de mercúrio pára e a área da gota permanece constante até ser desprendida. Isto garante um melhor desempenho ao eletrodo quando comparado à opção DME (praticamente elimina-se a corrente capacitiva restando apenas a corrente faradaica de interesse) em que o fluxo de mercúrio é pequeno e contínuo, e então a área da gota continua a crescer até ocorrer o seu desprendimento. Nos experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria a opção utilizada foi o HMDE (eletrodo de gota pendente).

Além da escolha da condição de operação do eletrodo de mercúrio, a unidade de célula permitia a escolha do tamanho da gota, havendo três opções: S (pequena), M (média) e L (grande). Em todos os experimentos optou-se pelo tamanho S, obtendo-se resultados satisfatórios. Os tamanhos M e L permitem um aumento de sensibilidade, mas por outro lado, são mais suscetíveis à problemas como queda accidental da gota e aparecimento de ruídos.

Nas técnicas polarográficas a velocidade de varredura (*scan rate*) e o incremento de varredura (*scan increment*) foram fixados, respectivamente, em 10 mV/s e 2 mV, obtendo-se assim curvas com boa resolução. Na voltametria cíclica a velocidade de varredura (*scan rate*) foi fixada em 200 mV/s. Na polarografia do pulso normal o parâmetro largura do pulso (*pulse width*) foi fixado em 50 ms e na polarografia de pulso diferencial a altura do pulso (*pulse height*) foi fixada em 25 mV.

O parâmetro intervalo de corrente (*current range*) permitia a opção do aparelho fazer o ajuste automático do intervalo de corrente para cada medição de acordo com os valores obtidos, sendo então esta alternativa utilizada em todos os experimentos. O intervalo de varredura, ou seja, os potenciais inicial e final foram determinados no caso de cada metal, segundo o seu potencial de redução no sistema em estudo e as informações a serem obtidas em cada experimento.

As curvas obtidas eram arquivadas em disquete, possibilitando assim o posterior tratamento dos dados obtidos e a impressão dos resultados.

O instrumento foi calibrado utilizando-se soluções padrão de comportamento eletroquímico conhecido (cádmio em perclorato⁽⁹²⁾ e cromato em meio alcalino⁽⁹³⁾) confirmando o seu perfeito funcionamento antes da obtenção de dados experimentais referentes aos sistemas estudados. A utilização destas soluções para a calibração do instrumento também foi de fundamental importância para a adequação dos vários parâmetros instrumentais no sentido de se obter melhores resultados. Sempre antes de se iniciar uma nova série de experimentos, obtinha-se um polarograma de uma solução de cádmio 0,001 mol/L em perclorato de sódio 0,2 mol/L para constatar qualquer possível irregularidade existente.

2.3. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Antes de iniciar o trabalho experimental para o estudo dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) na presença do ligante azoteto, alguns parâmetros como concentração do íon metálico, pH e força iônica foram avaliados no sentido de determinar as melhores condições para a realização dos experimentos.

2.3.1. Concentração do Íon Metálico

Em todos os experimentos realizados para os metais cobalto(II), manganês(II) e zinco(II) utilizou-se soluções contendo cada um destes metais na concentração 0,001 mol/L. Esta concentração foi escolhida devido à obtenção de curvas com intensidade de corrente da ordem de alguns μA garantindo assim pouco ruído e boa reprodutibilidade, facilitando consequentemente a análise dos dados obtidos.

No caso do metal níquel(II) optou-se por uma concentração mais baixa que a dos demais metais devido ao fato deste metal formar complexos polinucleares⁽⁶⁵⁾, ou seja, espécies contendo mais de um íon metálico coordenado. A formação destas espécies pode ser quantitativamente descartada se a concentração do ligante azoteto já nas primeiras adições for bem maior que a concentração do metal. Nestas condições haverá pouco metal livre para a formação de uma espécie contendo mais de um íon metálico coordenado, formando-se então preferencialmente espécies mononucleares. Os primeiros experimentos para o níquel(II) foram realizados fixando-se a concentração do metal em 0,0001 mol/L. Em virtude da pequena quantidade de íons níquel(II) em solução, a corrente registrada foi muito pequena - da ordem de $1\mu\text{A}$ - resultando em curvas com muito ruído. Foram realizados então novos experimentos fixando-

se a concentração do metal em 0,0005 e 0,001 mol/L, os resultados obtidos nos dois casos não diferiram significativamente entre si e nem em relação à concentração anterior, excetuando-se, a variação da intensidade de corrente registrada. Optou-se então por fixar a concentração do metal níquel(II) em todos os experimentos em 0,0005 mol/L, valor suficiente para a obtenção de curvas com pouco ruído e garantindo-se também a não formação de complexos polinucleares.

Nos experimentos realizados para o ferro(II) a concentração do metal não foi fixada com precisão devido às dificuldades no preparo da solução de trabalho para evitar a oxidação dos íons ferro(II) a ferro(III). Assim todos os experimentos foram realizados adicionando-se alguns cristais do sal de ferro(II) (quantidade suficiente para que a concentração de íons ferro(II) na solução final fosse aproximadamente 0,001 mol/L) à solução já desaerada do ligante na força iônica de trabalho contida na célula. Consequentemente foram observadas variações na intensidade de corrente registrada, porém sem que houvesse comprometimento dos resultados obtidos.

2.3.2. pH

O pH das soluções contendo os metais a serem estudados na presença do ligante azoteto é de fundamental importância pois deve satisfazer duas condições contraditórias: a) não pode ser muito elevado para evitar a hidrólise dos metais, o que causaria modificações no sistema estudado e, b) não pode ser muito baixo, pois ocorreria a protonação do ânion azoteto formando quantidade considerável de ácido azotídrico, o que é desfavorável pois pode causar o aparecimento de processo catalítico regenerando a forma oxidada do metal ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾.

Por meio da concentração do íon metálico utilizada no preparo das soluções de trabalho e do produto de solubilidade dos respectivos hidróxidos⁽⁴⁷⁾ é possível determinar o pOH e consequentemente o pH em que ocorrerá a hidrólise

de cada um dos metais estudados na concentração de trabalho. Os valores obtidos para cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) foram respectivamente: 7,65; 6,62; 8,42; 7,84 e 7,33.

Nos sistemas em estudo além dos metais, haverá em solução o sal azoteto de sódio. Este sal quando dissolvido em água produz uma solução de caráter alcalino, devido à hidrólise do ânion que se combina com íons hidrogênio da água para formar um ácido fraco, liberando íons hidroxila.

O pH de soluções de azoteto em diferentes concentrações do sal (C) pode ser obtido pela expressão abaixo⁽⁹⁴⁾:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C$$

Substituindo-se o valor do pK_a do ácido azotídrico^(9,44) 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 I - pH de soluções contendo diferentes concentrações do sal azoteto de sódio.

$[\text{NaN}_3] / \text{mol/L}$	pH
10^{-4}	7,3
10^{-2}	8,3
10^{-1}	8,8
0,5	9,2
1,0	9,3
2,0	9,6

Comparando-se os dados da tabela acima com os valores de pH em que os metais de interesse na concentração de trabalho hidrolisam, conclui-se que acima de 0,10 mol/L de azoteto em solução o pH já será suficientemente alto para provocar a hidrólise de todos os metais estudados. Na etapa inicial do trabalho de pesquisa não será possível trabalhar apenas com baixas concentrações do ligante, pois o objetivo é um estudo do comportamento eletroquímico dos metais em um amplo intervalo de concentração de azoteto. Consequentemente, considerando-se apenas a abordagem termodinâmica, parece não ser possível o estudo sem a ocorrência da hidrólise dos metais. A saída para a viabilidade experimental é a adição de uma quantidade apropriada de ácido à solução para evitar a hidrólise e ao mesmo tempo permitir que se trabalhe em concentrações mais altas 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 . A solução obtida apresentará um pH constante quer se adicione ácidos, quer bases fortes, cujo valor é dado pela equação simplificada de HENDERSON - HASSELBACH⁽⁹⁵⁾:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]}$$

Substituindo-se na equação acima o valor de pH em que inicia a precipitação dos hidróxidos dos metais estudados nas concentrações de trabalho⁽⁴⁷⁾, a concentração do sal NaN_3 e o valor numérico do pK_a do ácido azotídrico^(9,44), é possível obter a concentração necessária de ácido azotídrico para evitar a hidrólise dos metais e consequentemente a quantidade de ácido forte a ser adicionada para cada um dos metais estudados.

Os experimentos iniciais para o metal níquel(II) foram realizados adicionando-se à solução que contém o ligante a concentração de ácido suficiente para evitar a hidrólise do metal obtida por cálculo, porém as curvas registradas apresentaram um progressivo aumento no sinal de corrente à medida que aumentava a concentração de ácido em solução (devido à maior concentração do

ligante). Este fato está ligado a ação catalítica do HN_3 presente em solução sobre a forma reduzida do metal, regenerando a sua forma oxidada que era então novamente reduzida na etapa eletroquímica (ciclo catalítico)⁽¹⁵⁻¹⁹⁾. Buscando-se contornar este problema optou-se pela realização do experimento sem a adição de ácido à solução que contém o metal na presença do ligante, tendo-se portanto em solução apenas a concentração de H^+ proveniente da solução sub-estoque do metal. Apesar do pH da solução obtida ser alto o suficiente (ao redor de 9) para permitir a hidrólise do metal (o níquel(II) na concentração de trabalho começa a hidrolisar, em pH 6,62)⁽⁴⁷⁾, este fenômeno não ocorreu, o que foi comprovado pela não turvação da solução de trabalho e pela recuperação do formato das curvas obtidas quando havia sido adicionado ácido forte ao sistema. A não ocorrência de hidrólise apesar do pH elevado deve estar ligado a dois aspectos: a competição pelo cátion metálico entre os íons OH^- e N_3^- em solução, formando-se preferencialmente o complexo estável com o azoteto e, a cinética lenta da reação de hidrólise, agravada pelo fato de se estar em meio competitivo de azoteto.

Nos experimentos com o metal manganês(II), devido ao seu elevado pH de hidrólise (8,42)⁽⁴⁷⁾, não se adicionou ácido forte ao sistema além da quantidade presente na solução sub-estoque do metal e também neste caso não se verificou a hidrólise do metal.

Para os metais cobalto(II) e zinco(II) adicionou-se à solução dos metais na presença de azoteto a concentração de ácido calculada pela equação de HENDERSON-HASSELBACH⁽⁹⁵⁾, sem que se registrasse aumento do sinal de corrente devido à ocorrência de fenômeno catalítico de regeneração da forma oxidada dos metais.

No caso de ferro(II) não é possível realizar a adição de ácido forte ao sistema, devido à formação de HN_3 que é um forte agente oxidante e assim oxidaria os íons ferro(II) a ferro(III). Devido a este fato os experimentos foram realizados sem a adição de ácido. Visualmente não se observou turvação ou mudança de cor da solução durante a obtenção das curvas, porém finalizado o experimento e a solução ficando em contato com o ar atmosférico, ocorria a

mudança de cor (para laranja devido à oxidação a ferro(III)) e a turvação (devido à hidrólise).

2.3.3. Força Iônica

A força iônica em todos os experimentos foi fixada em 2,0 mol/L pela adição de perclorato de sódio. A escolha desta concentração baseou-se fundamentalmente em dois aspectos.

O primeiro fundamenta-se na curva de $\log \gamma$ em função de $I^{1/2}$ obtida a partir da substituição de dados na equação da teoria de DEBYE-HUCKEL⁽⁹⁶⁾ para o perclorato de sódio. A literatura fornece⁽⁹⁷⁾ uma curva em que o intervalo de concentração de 2,0 a 3,0 mol/L de NaClO₄ apresenta pequena variação de $\log \gamma$ para uma variação significativa da força iônica, sendo então a região mais adequada para se trabalhar.

O segundo aspecto refere-se à formação dos complexos entre os metais de interesse e o ligante azoteto. Sob este aspecto a escolha da concentração 2,0 mol/L ocorreu devido ao fato de se ter na literatura as constantes de estabilidade de praticamente todos os metais estudados nesta força iônica^(27, 65, 69, 71).

2.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.4.1. Titulação Potenciométrica

O procedimento seguido na determinação da acidez das soluções estoque de todos os metais estudados utilizando-se titulação potenciométrica foi o mesmo: 5 mL (medidos com bureta de pistão) da solução do metal cuja acidez se queria determinar eram transferidos para uma célula com capacidade máxima de 12 mL, mergulhava-se o eletrodo de vidro combinado nesta solução e então adicionava-se com bureta de pistão volumes crescentes de solução de ácido perclórico 0,020 mol/L com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com solução de perclorato de sódio. Durante todo o experimento a solução foi mantida sob agitação e a leitura de pH só era feita após não se verificar alterações maiores que 2 unidades no último dígito, o que em geral ocorria menos de 1 minuto após a adição correspondente.

Para cada um dos metais foram realizadas três titulações. Como os valores de pH obtidos não diferiram além de $\pm 0,005$ unidades, assumiu-se para o cálculo da concentração de ácido presente na solução do metal, o conjunto de dados de valor intermediário. Com os dados obtidos construiu-se o gráfico da concentração de H^+ obtida em função da concentração de H^+ adicionada, e a partir do coeficiente linear da reta obtida chegou-se ao valor da concentração de H^+ sem a adição de ácido, ou seja, a concentração de H^+ na solução estoque do metal.

2.4.2. Experimentos Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

Para estes experimentos foram preparados dois tipos de soluções contendo os íons metálicos na concentração de trabalho fixada como ideal: (a) solução com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com perclorato de sódio, e (b) solução com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com azoteto de sódio. Nesta última adicionava-se também, no caso dos metais cobalto(II) e zinco(II) uma quantidade de ácido suficiente para evitar a hidrólise do metal, levando-se em conta a alteração de pH causada pela presença do ligante azoteto.

Os experimentos para o estudo do comportamento eletroquímico dos metais em diferentes concentrações do ligante azoteto em solução foram realizados da seguinte forma: uma alíquota de 10 mL (medida com bureta de pistão) da solução (a) era transferida para a célula e assim verificavam-se as características do processo de redução do metal na ausência do ligante azoteto. Em seguida, com uma bureta de pistão de 10 mL adicionavam-se volumes crescentes da solução (b), de forma que a concentração do metal e a força iônica mantinham-se inalteradas, variando apenas a concentração do ligante azoteto. Para cada uma das adições obtinha-se o conjunto de curvas necessário ao estudo dos sistemas. O volume máximo da solução (b) adicionado era 10 mL, atingindo-se assim a capacidade máxima da célula e obtendo-se uma solução com concentração de azoteto 1,0 mol/L. Para a verificação do comportamento eletroquímico dos metais na presença de azoteto 2,0 mol/L, utilizava-se uma alíquota de 10 mL da solução (b).

As soluções contendo os íons metálicos na presença de azoteto 2,0 mol/L (soluções (b)) foram sempre preparadas momentos antes do início dos experimentos, evitando-se assim possíveis problemas relacionados à formação de espécies indesejadas em solução, como por exemplo, os hidroxí complexos dos metais, considerando que a formação destes últimos seja mais lenta que a dos azido complexos.

Os estudos foram realizados no intervalo de concentração de azoteto de 0,002 a 2 mol/L, obtendo-se um conjunto de aproximadamente 25 curvas para cada uma das técnicas utilizadas: polarografia de pulso normal, diferencial e voltametria cíclica. Apenas no caso do ferro(II) obteve-se menos curvas, devido às dificuldades no preparo das soluções de trabalho. Para cada um dos metais estudados o experimento foi repetido cinco vezes, para garantir a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

2.4.3. Experimentos Realizando-se a Pré-Adsorção de Azoteto na Gota de Mercúrio

Os experimentos realizados com o objetivo de estudar o comportamento eletroquímico dos metais tendo-se o ligante azoteto apenas pré-adsorvido sobre a superfície da gota de mercúrio, foram realizados seguindo-se o procedimento abaixo:

- obtenção do voltamograma cíclico da solução do metal a ser estudado na concentração ideal de trabalho com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com perclorato de sódio;
- obtenção do voltamograma cíclico da solução contendo o ligante azoteto com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com perclorato de sódio;
- início do experimento para realizar a pré-adsorção do ligante azoteto na gota de mercúrio, utilizando-se para isto o recurso existente no potenciostato PARC 273A chamado tempo de equilíbrio (*equilibration time*), assim gera-se a gota de mercúrio com a qual se obterá o voltamograma cíclico e durante este período aplica-se o potencial inicial sem contudo dar início à obtenção da curva. A solução contendo azoteto era então deixada em contato com a gota de mercúrio por um tempo determinado;
- passado o tempo de contato previamente estipulado e ainda dentro do tempo de equilíbrio retirava-se a solução contendo o ligante azoteto, realizava-se

a lavagem dos eletrodos de referência, auxiliar e do borbulhador de argônio com água destilada e posteriormente a secagem com papel absorvente;

- retirada das moléculas de azoteto não adsorvidas remanescentes no eletrodo de mercúrio mergulhando-o em um béquer contendo solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por um tempo determinado;

- secagem do eletrodo de mercúrio com papel absorvente apenas para a retirada do excesso de solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L presente na parede do capilar;

- adaptação da célula contendo a solução do metal na concentração de trabalho com força iônica ajustada em 2,0 mol/L com perclorato de sódio (esta solução foi mantida previamente sob constante borbulhamento de argônio para garantir a ausência de oxigênio), restando cerca de 40 segundos para o registro do voltamograma cíclico;

- obtenção do voltamograma cíclico da solução do metal na concentração de trabalho em perclorato de sódio 2,0 mol/L tendo o ligante azoteto pré-adsorvido na gota de mercúrio.

Este tipo de experimento implica na utilização de uma técnica que trabalhe com gota pendente, pois a pré-adsorção é realizada sobre a gota de mercúrio com a qual se realizará o experimento. Por isto optou-se pela utilização da voltametria cíclica, técnica já empregada na etapa inicial do trabalho em que estudou-se o comportamento eletroquímico dos metais variando-se a concentração do ligante azoteto em solução, facilitando consequentemente a compreensão dos resultados obtidos nesta nova etapa experimental.

Inicialmente houve muitos problemas com o destacamento da gota de mercúrio da extremidade do capilar durante a realização do experimento, pois o sistema é extremamente sensível e pequenos movimentos são suficientes para provocar a queda da gota. Estes problemas foram contornados com a otimização das condições experimentais, simplesmente realizando-se todas as etapas do procedimento com extremo cuidado.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS METAIS VARIANDO-SE A CONCENTRAÇÃO DO LIGANTE AZOTETO EM SOLUÇÃO

A primeira etapa do trabalho experimental objetivou o estudo do comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) variando-se a concentração do ligante azoteto em solução de 0,0 a 2,0 mol/L. Os resultados obtidos para cada um dos metais estudados são apresentados e discutidos a seguir.

3.1.1. COBALTO(II)

3.1.1.1. Polarografia de Pulso Normal

A Figura 2 mostra polarogramas de pulso normal representativos do conjunto de curvas obtido, permitindo a visualização das alterações na onda de redução do metal ao se variar a concentração do ligante em solução. O intervalo de varredura foi de -0,800 a -1,800 V vs. Ag/AgCl.

A adição do ligante azoteto a uma solução contendo o íon cobalto(II) em meio de perclorato de sódio causa a antecipação progressiva da onda de redução do metal. Os polarogramas registrados no intervalo de concentração do ligante de 0,05 a aproximadamente 0,60 mol/L apresentam duas ondas com potenciais de meia-onda em -1,070 e -1,370 V vs. Ag/AgCl.

FIGURA 2 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,800$ V vs. Ag/AgCl) de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0 ; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Os polarogramas da Figura 2 mostram que a intensidade de corrente associada à primeira onda ($E_{1/2} = -1,070$ V vs. Ag/AgCl) aumenta gradativamente com o aumento da concentração do ligante azoteto em solução, ocorrendo o inverso com a segunda onda ($E_{1/2} = -1,370$ V vs. Ag/AgCl). O gráfico de corrente limite (I_L) em função da concentração de azoteto em solução para as duas ondas registradas (Figura 3) ilustra bem este comportamento, sendo possível verificar que a corrente associada à onda surgida com a adição do ligante aumenta gradativamente com a concentração de azoteto, atingindo um patamar de corrente na região de concentração 0,60 mol/L. Fica evidente na Figura 2 a diminuição de aproximadamente 30% na intensidade de corrente das ondas

obtidas em altas concentrações de azoteto em relação à onda de redução do metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L. Isto provavelmente deve-se a diferenças no coeficiente de difusão das espécies eletroativas responsáveis pelas duas ondas registradas. Também é possível observar que em altas concentrações do ligante, além da antecipação da onda de redução do metal, tem-se a antecipação da descarga do próton registrando-se já na região de -1,600 V vs. Ag/AgCl uma intensidade de corrente bastante elevada.

FIGURA 3 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto, fazendo-se a leitura de corrente em: -1,240 (▲) e -1,600 (●) V vs. Ag/AgCl.

Estudos anteriores⁽¹³⁾ do comportamento eletroquímico do íon cobalto(II) no sistema Co(II)/N₃⁻ comprovaram ser a onda com E_{1/2} em -1,370 V vs. Ag/AgCl correspondente à redução do íon cobalto(II) que permanece na forma de aquo-íon, ou seja, do metal não complexado e a onda com E_{1/2} em -1,070 V vs. Ag/AgCl correspondente à redução do azido complexo de

cobalto(II). O fato da onda de redução das espécies complexas se situar em um potencial menos negativo em relação à onda de redução do aquo-íon do metal é explicada pela ação do ligante azoteto como mediador⁽⁴³⁾, devido à sua capacidade de se adsorver sobre a superfície do mercúrio⁽⁴²⁾, atuando como ponte e diminuindo, conseqüentemente, a energia de ativação necessária para que ocorra a transferência de elétrons⁽⁴¹⁾.

Estes estudos⁽¹³⁾ também mostraram que realizando-se coulometrias a potencial controlado⁽⁹⁸⁾ fixando-se o potencial no limite da onda de redução das espécies complexas todo o cobalto(II) é eletrolisado. Portanto à medida que o cobalto(II) presente na forma complexada é eletrolisado, o cobalto(II) remanescente na forma de aquo-íon passa para a forma complexada, tornando-se então eletroativo no potencial em que foi feita a medição coulométrica. Na polarografia, devido à escala de tempo ser muito pequena comparativamente à coulometria, 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, como consequência disto o polarograma obtido apresenta duas ondas, uma correspondente à redução das espécies complexadas e outra ao aquo-íon.

A análise do diagrama de distribuição para o sistema Co(II)N_3^- ⁽²⁷⁾ evidencia que no intervalo de concentração de azoteto em que se registra duas ondas de redução tem-se em solução o cobalto(II) complexado e uma parcela significativa do metal remanescente na forma de aquo-íon. Estas duas espécies presentes no seio da solução ao atingirem a superfície do eletrodo são reduzidas em potenciais diferentes devido à ação catalítica do ligante N_3^- presente nas espécies complexas que facilita a etapa de transferência de elétrons, fazendo com que o íon cobalto(II) coordenado a ele necessite de menor sobretensão para ser reduzido. O fato da segunda onda ser referente à redução do aquo-íon do metal é comprovado pelo comportamento observado na Figura 2, onde o potencial da segunda onda coincide com o potencial de redução do cobalto(II) em perclorato

de sódio 2,0 mol/L, portanto na ausência de azoteto, condição esta em que tem-se apenas o aquo-íon do metal em solução.

A partir da concentração de azoteto 0,60 mol/L registra-se apenas uma onda de redução com $E_{1/2} = -1,070$ V vs. Ag/AgCl, portanto a adição do ligante causa uma antecipação na onda de redução do cobalto(II) de 300 mV em relação à onda registrada em perclorato de sódio 2,0 mol/L. O diagrama de distribuição para o sistema Co(II)/N_3^- ⁽²⁷⁾ indica que em azoteto 0,60 mol/L resta apenas 5% do cobalto(II) inicial na forma de aquo-íon, o que está de acordo com o fato de praticamente não se registrar a onda de redução referente a esta espécie.

A máxima antecipação persiste até a adição de azoteto 1,0 mol/L de azoteto e a partir desta concentração as curvas obtidas apresentam um ligeiro deslocamento no sentido de potencial mais negativo em relação às curvas anteriores. O máximo deslocamento neste sentido foi registrado com a adição de azoteto 2,0 mol/L, sendo da ordem de 20 mV em relação à onda obtida em azoteto 1,0 mol/L. Em altas concentrações do ligante, o grau de complexação é maior e assim ocorre a formação de espécies contendo até cinco moléculas de azoteto coordenadas, que é o número de coordenação máximo observado até a concentração de azoteto 2,0 mol/L. A formação destas espécies mais estáveis termodinamicamente e que portanto exigem maior sobretensão para serem reduzidas explica o deslocamento da onda de redução do cobalto(II) para potenciais ligeiramente mais negativos que aqueles registrados tendo-se concentrações de ligante em solução inferiores a 1,0 mol/L. Comprova-se assim a co-existência de dois fenômenos antagônicos: um no sentido de antecipar a onda de redução do metal (ação catalítica do ligante azoteto) e outro de deslocar a onda para potenciais mais negativos (formação de espécies complexas com maior número de ligantes coordenados). O compromisso destes dois fatores, um eletrocinético (transferência de elétrons) e outro termodinâmico (estabilidade das espécies formadas em solução), determina o comportamento eletroquímico do metal na presença do ligante azoteto. O fato da antecipação não atingir o potencial de equilíbrio ou reversível, apesar da ação do ligante como mediador

facilitar a etapa de transferência de elétrons, também é consequência da competição dos dois fenômenos antagônicos, verificando-se um limite máximo de antecipação de 300 mV para a onda de redução do metal. O gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do cobalto(II) em função da concentração do ligante azoteto (Figura 4) ilustra claramente as alterações no comportamento eletroquímico do metal ao se variar a concentração de azoteto em solução.

FIGURA 4- Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto.

Resumindo, no intervalo de concentração de azoteto de 0,05 a 0,60 mol/L o polarograma de redução do íon cobalto(II) apresenta duas ondas, sendo a primeira ($E_{1/2} = -1,070$ V vs. Ag/AgCl) referente à redução do metal complexado ao ligante azoteto e a segunda ($E_{1/2} = -1,370$ V vs. Ag/AgCl) ao aquo-íon. Em concentrações mais elevadas do ligante tem-se apenas a onda de redução do metal complexado, registrando-se a máxima antecipação para potenciais menos

negativos de 300 mV com a adição de azoteto 1,0 mol/L. Acima desta concentração a onda de redução do metal apresenta um pequeno deslocamento de volta a potenciais mais negativos, sendo o valor máximo registrado de 20 mV (em relação à onda obtida em azoteto 1,0 mol/L) para a adição de azoteto 2,0 mol/L. Sendo assim o comportamento observado parece resultar de dois fatores antagônicos: o efeito eletrocinético do ligante azoteto no sentido de facilitar a etapa de transferência de elétrons, devido à sua atuação como ponte, diminuindo consequentemente a sobretensão de redução do metal, e o efeito termodinâmico químico de formação em solução de espécies complexas mais estáveis e que portanto, necessitam de maior sobretensão para serem reduzidas.

3.1.1.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria

A Figura 5 apresenta polarogramas de pulso diferencial representativos do conjunto de curvas obtido. O intervalo de varredura utilizado foi o mesmo da polarografia de pulso normal.

Também neste caso é possível verificar a antecipação progressiva da onda de redução do metal cobalto(II), registrando-se dois picos: um na região de -1,070 V e outro próximo a -1,370 V vs. Ag/AgCl. Em elevadas concentrações do ligante registra-se apenas o pico na região de potencial menos negativa. Acima de azoteto 1,0 mol/L, também neste caso é possível observar que as curvas obtidas apresentam um ligeiro deslocamento no sentido de potencial mais negativo, em relação à condição em que se tem concentrações mais baixas de azoteto em solução.

Na região de concentração de azoteto de 0,08 a 0,16 mol/L os picos em -1,070 V vs. Ag/AgCl, correspondentes à redução do cobalto(II) complexado, apresentam uma tendência a desdobramento em dois picos. Este comportamento pode ser explicado por duas hipóteses: o processo de redução das espécies complexas nesta pequena faixa de concentração do ligante estar ocorrendo por

etapas ocasionando a formação do intermediário cobalto(I) por um curto lapso de tempo ou, a existência nestas condições de duas espécies complexas em solução ou formadas na superfície da gota de mercúrio que se reduzem em potenciais muito próximos.

FIGURA 5- Polarogramas de pulso diferencial de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Todas as curvas mostradas na Figura 5 apresentam após os picos uma queda significativa na intensidade de corrente, ultrapassando a linha base e gerando um componente anódico. Os polarogramas de pulso diferencial obtidos para os sistemas $Cd(II)/NaClO_4$ e $CrO_4^{2-}/NaOH$ na etapa de calibração da instrumentação também apresentaram corrente anódica após o registro dos picos. Este fato, portanto, parece estar associado a problemas na amostragem de

corrente feita pelo equipamento na técnica de pulso diferencial, não apresentando nenhuma relação com o sistema estudado.

A forma como é feita a aplicação de potencial e a amostragem da corrente na polarografia de pulso diferencial tornam esta técnica sensível à cinética do processo de eletrodo⁽⁸⁷⁾, sendo assim a grandeza da intensidade de corrente associada a cada pico pode dar indícios sobre o mecanismo do processo de eletrodo. Analisando-se a Figura 5 pode-se observar que as intensidades de corrente dos picos registrados são aproximadamente dez vezes menores que as dos polarogramas de pulso normal (Figura 2). Este comportamento é típico de sistemas irreversíveis, ou seja, sistemas em que a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo é a transferência de elétrons⁽⁹⁹⁾. Durante a calibração do equipamento este comportamento foi observado no estudo do sistema cromato em meio alcalino, citado na literatura⁽⁹³⁾ como exemplo típico de sistema controlado por transferência de elétrons.

As intensidades de corrente dos picos referentes à redução do cobalto(II) complexado em concentrações de azoteto superiores a 0,80 mol/L e do aquo-íon do metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L, são praticamente iguais indicando que a velocidade de transferência de elétrons nos dois casos não difere significativamente. Portanto apesar de ocorrer a antecipação da onda de redução do metal, a presença do ligante azoteto não diminui o grau de irreversibilidade do processo de eletrodo, sendo também nestas condições a transferência de elétrons a etapa determinante da velocidade global do processo de eletrodo.

Com o objetivo de comprovar as observações acima, aplicou-se ao sistema um critério de caracterização para processo de eletrodo baseado na cronoamperometria^(100,101). Foram realizados cronoamperogramas aplicando-se pulsos de potencial de -0,800 V vs. Ag/AgCl até os potenciais de $E_{1/4} = -1,304$ V, $E_{1/2} = -1,362$ V, $E_{3/4} = -1,412$ V e $E_L = -1,600$ V para o cobalto(II) na ausência de azoteto e $E_{1/4} = -1,016$ V, $E_{1/2} = -1,050$ V, $E_{3/4} = -1,090$ V e $E_L = -1,250$ V para o cobalto(II) na presença de azoteto 1,0 mol/L, com os dados obtidos foram plotados gráficos da corrente registrada em função de $t^{-1/2}$. A Figura 6 apresenta

os conjuntos de curvas obtidos para o cobalto (II) em duas condições: em perclorato de sódio 2,0 mol/L e em azoteto 1,0 mol/L. O critério de caracterização utilizado baseia-se na Equação de COTTRELL⁽¹⁰²⁾ em que para um sistema reversível (controlado por transporte de massa) I em função de $t^{-1/2}$ deve ser linear ao longo de toda a onda. A Figura 6 mostra que nas duas condições estudadas obtém-se reta apenas na região do potencial limite, comportamento este típico de sistemas em que a etapa lenta é a transferência de elétrons⁽¹⁰¹⁾. Comprovou-se assim que apesar do ligante azoteto atuar no sentido de diminuir a sobretensão necessária para que ocorra a reação de transferência de elétrons, esta continua sendo a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo.

FIGURA 6 - Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0 e II) 1,0 mol/L.

Resumindo, os polarogramas de pulso diferencial comprovaram o comportamento observado na técnica de pulso normal, registrando-se também neste caso a diminuição progressiva do potencial de redução do metal com a adição do ligante azoteto e a volta do pico de redução do cobalto(II) em altas concentrações do ligante para região ligeiramente mais negativa comparativamente à registrada na condição de máxima antecipação. O pico de redução referente ao cobalto(II) complexado apresentou no intervalo de concentração de azoteto 0,08 a 0,16 mol/L uma tendência a desdobramento em dois picos. As curvas obtidas deram indícios do processo de eletrodo tanto na ausência quanto na presença do ligante azoteto ser irreversível, o que foi comprovado aplicando-se um critério de caracterização ao sistema. Assim, concluiu-se que apesar do ligante atuar como mediador diminuindo a sobretensão de redução do metal, a etapa lenta do processo de eletrodo permanece sendo a transferência de elétrons.

3.1.1.3. Voltametria Cíclica

A Figura 7 apresenta voltamogramas cíclicos representativos do conjunto de curvas obtido. Os potenciais inicial, de inversão e final foram fixados, respectivamente, em: -0,800; -1,800 e -0,300 V vs. Ag/AgCl.

FIGURA 7 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Esta técnica ratificou o comportamento observado nas técnicas de pulso normal e diferencial, verificando-se a antecipação progressiva do pico de redução do cobalto(II) com a adição do ligante azoteto. Já com a adição de azoteto 0,20 mol/L parece ter atingido a máxima antecipação de 300 mV do pico de redução para potenciais menos negativos. A partir de azoteto 1,0 mol/L também nesta técnica verifica-se a volta do pico de redução do metal para potenciais ligeiramente mais negativos em relação à condição de máxima antecipação, devido provavelmente à redução de espécies complexas mais estáveis presentes em solução nestas condições.

Pode-se observar também que em concentrações de azoteto superiores a 1,0 mol/L praticamente recupera-se a altura do pico registrado quando se tem apenas o metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

Na voltametria cíclica como ocorreu na polarografia de pulso normal não foi possível visualizar o desdobramento do pico de redução do cobalto(II) complexado, o que ficou bastante claro na polarografia de pulso diferencial.

Resumindo, os resultados obtidos utilizando-se a técnica de voltametria cíclica ratificaram o comportamento observado nas demais técnicas, comprovando-se assim a ação do ligante azoteto como mediador diminuindo a sobretensão necessária para a redução do metal cobalto(II).

3.1.1.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Cobalto(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

(NaClO₄ 2,0 mol/L)

$$E_{1/2} = -1,370 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

[N₃⁻] = 0,05 a 0,70 mol/L

DESDOBRAMENTO

EM 2 ONDAS

$$E_{1/2} = -1,070 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(I↑ Com adição de N₃⁻)

$$E_{1/2} = -1,370 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(I↓ Com adição de N₃⁻)

$$\Delta E_{1/2}^* = 300 \text{ mV}$$

[N₃⁻] = 0,70 a 1,0 mol/L

UMA ONDA

$$\rightarrow E_{1/2} = -1,070 \text{ V vs. Ag/AgCl} \rightarrow$$

[N₃⁻] = 1,0 a 2,0 mol/L

DESLOCAMENTO

DA ONDA PARA

POTENCIAIS

MAIS NEGATIVOS

$$E_{1/2} = -1,090 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

([N₃⁻] = 2,0 mol/L)

$$\Delta E_{1/2}^{**} = 20 \text{ mV}$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

* Em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

** Em relação à onda em [N₃⁻] = 0,70 mol/L.

3.1.2. NÍQUEL(II)

3.1.2.1. Polarografia de Pulso Normal

Os polarogramas de pulso normal representativos do conjunto de curvas obtido no estudo do comportamento eletroquímico do metal níquel(II) variando-se a concentração do ligante azoteto em solução são mostrados na Figura 8. O intervalo de varredura utilizado foi de -0,300 a -1,300 V vs. Ag/AgCl.

FIGURA 8 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,300$ V vs. Ag/AgCl) de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte ao sistema) em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

A onda de redução do níquel(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L, conforme mostra a Figura 8, apresenta potencial de meia-onda de -1,020 V vs. Ag/AgCl. Com a adição de concentrações crescentes do ligante azoteto ocorre a antecipação progressiva da onda de redução do metal, registrando-se duas ondas com potenciais de meia-onda de -0,650 e -1,020 V vs. Ag/AgCl no intervalo de concentração do ligante de 0,05 a 0,10 mol/L. A onda surgida com a adição de azoteto ($E_{1/2} = -0,650$ V vs. Ag/AgCl) aumenta gradativamente de altura à medida que tem-se maior concentração do ligante em solução, já a segunda onda ($E_{1/2} = -1,020$ V vs. Ag/AgCl) diminui gradativamente, deixando praticamente de existir a partir da adição de azoteto 0,15 mol/L. Estas observações ficam claras ao se analisar o gráfico mostrado na Figura 9 da variação da corrente limite para as duas ondas registradas em função da concentração do ligante azoteto em solução.

FIGURA 9 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto, fixando-se a leitura de corrente em: -0,800 (●) e -1,100 (▲) V vs. Ag/AgCl.

O deslocamento máximo da onda de redução do níquel(II) para potenciais mais positivos em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L ocorre com a adição de azoteto 0,10 mol/L e é da ordem de 370 mV. A alteração do potencial de meia-onda de redução do níquel(II) ao se variar a concentração de azoteto em solução é mostrada graficamente na Figura 10.

FIGURA 10 - Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto em solução.

Os polarogramas obtidos em concentrações de azoteto superiores a 0,50 mol/L apresentam um pequeno deslocamento da onda de redução do metal para potenciais mais negativos que os obtidos em concentrações do ligante inferiores a esta. A volta do potencial de redução para valores mais negativos atinge o seu máximo na concentração de azoteto 2,0 mol/L, sendo correspondente a 38 mV. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de em maiores concentrações de azoteto ocorrer a formação de espécies complexas contendo um maior número de ligantes coordenados, portanto mais estáveis e que necessitam de maior sobretensão para serem reduzidas. Este efeito se opõe a ação mediadora

do ligante azoteto no sentido de facilitar a transferência de elétrons, deslocando então a onda de redução do metal para potenciais menos negativos. Assim o comportamento observado é resultante destes dois fenômenos antagônicos, um atuante no sentido de diminuir a energia de ativação da reação de eletrodo e outro no sentido de aumentá-la.

Outro fato interessante observado nos polarogramas da Figura 8 é o aumento de corrente de aproximadamente 4 vezes, considerando-se as ondas obtidas para o níquel(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L e com a adição de azoteto 2,0 mol/L. Isto já havia sido observado em experimentos anteriores realizados com a adição de ácido forte ao sistema. A explicação mais favorável para este comportamento seria a ação catalítica do HN_3 formado em solução sobre a forma reduzida do metal gerada na reação eletródica⁽¹⁵⁻¹⁹⁾, regenerando a forma oxidada que seria então novamente reduzida, provocando um aumento no sinal de corrente associado à redução do metal. As curvas apresentadas na Figura 8 foram obtidas sem a adição de ácido forte ao sistema, porém nesta condição tem-se em solução uma pequena concentração de ácido proveniente da solução estoque do metal, o que provoca a formação de HN_3 , que mesmo em pequena quantidade já deve ser suficiente para o estabelecimento de um ciclo catalítico de regeneração da forma oxidada do metal, provocando o aumento de corrente.

Em concentrações de azoteto superiores a 0,10 mol/L os polarogramas de pulso normal obtidos no estudo do comportamento eletroquímico do metal níquel(II) apresentam um vale de corrente na região de -1,050 V vs. Ag/AgCl. Este fenômeno já foi observado em estudos realizados com o níquel(II) na presença dos ligantes tiosulfato⁽¹⁰³⁾ e tiocianato⁽¹⁰⁴⁾, porém sem que se chegasse a uma explicação para o seu aparecimento.

O surgimento de máximos na polarografia de pulso normal já foi estudado para alguns sistemas⁽¹⁰⁵⁾, verificando-se ser um fenômeno ocorrido quando a largura do pulso (*pulse width*) é pequena, o que pode ser explicado pelo fato de nestes casos a corrente capacitativa não ter ainda atingido o seu valor mínimo,

tendo-se assim na corrente registrada um componente capacitivo junto à corrente faradaica de interesse. Portanto, uma opção experimental para se tentar eliminar este problema consiste em se trabalhar com larguras de pulso maiores. No caso do sistema em estudo optou-se por uma largura de pulso de 20 ms, devido a se obter desta forma curvas com maior intensidade de corrente e portanto melhor resolução. Porém, experimentos realizados variando-se a largura de pulso, mostraram que em valores superiores a 60 ms o vale de corrente é bastante atenuado, apesar de não ser completamente eliminado. Isto indica que no caso do sistema Ni(II)/N_3^- a explicação para este fato não é tão simples e está possivelmente associada a fenômenos de adsorção.

Outro artifício citado⁽¹⁰⁵⁾ para a eliminação do vale de corrente observado na polarografia de pulso normal é a utilização da polarografia de pulso diferencial, pois nesta técnica devido a aplicação de potencial ocorrer de forma diferente permite-se uma distribuição mais homogênea das cargas elétricas sobre a superfície da gota de mercúrio, evitando assim o surgimento de diferenças na tensão superficial e consequentemente o aparecimento de máximos. Os resultados obtidos utilizando-se esta técnica serão apresentados a seguir.

Resumindo, a adição do ligante azoteto a soluções que contêm níquel(II) provoca a antecipação progressiva da onda de redução do metal, registrando-se no intervalo de concentração do ligante de 0,05 a 0,10 mol/L duas ondas com potenciais de meia-onda em -0,650 e -1,020 V vs. Ag/AgCl. A antecipação máxima registrada para a onda de redução do metal é de 370 mV e ocorre com a adição de azoteto 0,10 mol/L. Em concentrações do ligante superiores a 0,50 mol/L verifica-se um ligeiro deslocamento da onda de redução do metal no sentido de maior sobretensão, sendo o valor máximo registrado de 38 mV para a adição de azoteto 2,0 mol/L. A adição do ligante neste caso também provocou um aumento significativo na intensidade de corrente registrada e o aparecimento de um vale de corrente na região de -1,050 V vs. Ag/AgCl.

3.1.2.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria

Polarogramas representativos do conjunto de curvas obtido para o metal níquel(II) utilizando-se a técnica de pulso diferencial são mostrados na Figura 11. O intervalo de varredura foi o mesmo da polarografia de pulso normal.

FIGURA 11 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte ao sistema) em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

O polarograma obtido na ausência de azoteto apresenta apenas um pico na região de -1,000 V vs. Ag/AgCl referente à redução do aquo-íon de níquel(II). Com a adição do ligante 0,05 mol/L além deste pico registra-se outro na região

de potencial de -0,600 V vs. Ag/AgCl referente à redução das espécies complexas Ni(II)/N_3^- formadas em solução. Já com a adição de azoteto 0,10 mol/L o pico na região de -1,000 V vs. Ag/AgCl praticamente desaparece, tendo-se a partir desta concentração do ligante apenas o pico de redução do níquel(II) na forma complexada. Em concentrações elevadas do ligante observa-se um pequeno deslocamento do pico registrado para potenciais mais negativos, em relação às concentrações mais baixas de azoteto. Todas estas observações confirmam o comportamento observado na polarografia de pulso normal, deixando-se de se registrar como já era esperado, o vale de corrente em -1,050 V vs. Ag/AgCl.

Como já havia sido observado para o metal cobalto(II), em concentrações elevadas do ligante a corrente registrada após o pico de redução apresenta valores negativos, o que deve estar ligado a problemas na amostragem de corrente realizada pelo equipamento, pois como já foi citado anteriormente isto também ocorreu nos polarogramas de pulso diferencial obtidos no estudo dos sistemas Cd(II)/NaClO_4 e $\text{CrO}_4^{2-}/\text{NaOH}$ na etapa de calibração do instrumento.

O aumento na intensidade de corrente registrada com a adição do ligante azoteto, mostrado na Figura 11, foi de cerca de dez vezes, portanto ainda maior que aquele registrado na polarografia de pulso normal. Pode-se observar que o pico inicial de redução do aquo-íon do metal apresenta um formato bastante achatado, enquanto o pico surgido com a adição de azoteto aumenta gradativamente de intensidade, apresentando um formato bastante agudo na concentração de ligante 2,0 mol/L. Este fenômeno pode ser devido ao ciclo catalítico de regeneração do níquel(II) causado pelo HN_3 presente em pequena quantidade e/ou pela mudança no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo ao se ter o íon azoteto em solução, devido à técnica de pulso diferencial ser sensível a cinética do processo de eletrodo⁽⁸⁷⁾. Com o objetivo de esclarecer este fenômeno foram aplicados critérios de caracterização para o processo de eletrodo na redução do níquel(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L e na presença do ligante azoteto nas concentrações 0,10 e 1,0 mol/L.

Foram obtidos cronoamperogramas aplicando-se pulsos de potencial de -0,300 V vs. Ag/AgCl até $E_{1/4} = -0,982$ V; $E_{1/2} = -1,022$ V; $E_{3/4} = -1,064$ V e $E_L = -1,150$ V para o níquel(II) na ausência de azoteto: $E_{1/4} = -0,640$ V; $E_{1/2} = -0,662$ V; $E_{3/4} = -0,686$ V e $E_L = -0,800$ V para o níquel(II) na presença de azoteto 0,1 mol/L e $E_{1/4} = -0,690$ V; $E_{1/2} = -0,708$ V; $E_{3/4} = -0,724$ V e $E_L = -0,800$ V para o níquel(II) na presença de azoteto 1,0 mol/L. Com os dados obtidos foram construídos os gráficos de corrente em função de $t^{-1/2}$, mostrados na Figura 12. Para sistemas reversíveis esta dependência deve obedecer a Equação de COTTRELL⁽¹⁰²⁾ ao longo de toda a onda, ou seja, a relação I em função de $t^{-1/2}$ deve ser linear. No caso do níquel(II) em meio apenas de perclorato e na presença de azoteto 0,10 mol/L, obtém-se um conjunto de curvas, inclusive na região de potencial limite. Na condição em que se tem azoteto 1,0 mol/L em solução, obtém-se reta no potencial limite e curvas nos demais, comportamento este típico de sistemas em que a etapa lenta é a transferência de elétrons⁽¹⁰¹⁾.

Para comprovar os resultados obtidos na cronoamperometria, também foram analisados os dados dos polarogramas de pulso normal registrados variando-se a largura do pulso (*pulse width*), outro critério de caracterização para processos de eletrodo baseado na Equação de COTRELL⁽¹⁰²⁾. Os gráficos obtidos de I em função de $t_m^{-1/2}$ ao longo da onda ($E_{1/4}$, $E_{1/2}$, $E_{3/4}$ e E_L) apresentaram o mesmo comportamento mostrado na Figura 11, ou seja, para as soluções sem a adição de azoteto e com a adição do ligante 0,10 mol/L tem-se um conjunto de curvas ao longo de toda a onda, inclusive na região limite e apenas no caso da adição de azoteto 1,0 mol/L obtém-se uma reta no potencial limite e curvas nos demais, comportamento típico de sistemas irreversíveis⁽¹⁰⁶⁾.

Estes dados evidenciam a existência de reações químicas acopladas ao processo de eletrodo^(100,101) no caso da redução do níquel(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L e em baixas concentrações de azoteto. Também comprovou-se que apesar do ligante azoteto diminuir a sobretensão necessária para que ocorra a redução do metal níquel(II), a etapa lenta do processo de eletrodo mesmo em altas concentrações de azoteto, permanece sendo a transferência de elétrons.

FIGURA 12- Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 0,10 e III) 1,0.

Resumindo, os resultados obtidos utilizando-se a polarografia de pulso diferencial comprovaram o comportamento observado no pulso normal, verificando-se a antecipação progressiva da onda de redução do metal, o

aparecimento de dois picos no intervalo de concentração do ligante de 0,05 a 0,10 mol/L, e acima deste valor apenas um pico na região de potencial em torno de 370 mV menos negativa que a registrada para o pico de redução do níquel(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L. Em elevadas concentrações do ligante, também nesta técnica, verifica-se um pequeno deslocamento do pico de redução para potenciais mais negativos em relação àqueles obtidos em concentrações de azoteto mais baixas. Comprovou-se mediante a aplicação de critérios de caracterização para processos de eletrodo que apesar do aumento significativo da intensidade de corrente registrada com a adição do ligante, a etapa lenta continua sendo a transferência de elétrons.

3.1.2.3. Voltametria Cíclica

Voltamogramas cíclicos representativos do conjunto de curvas obtido no estudo do metal níquel(II) são mostrados na Figura 13. Os potenciais inicial, de inversão e final foram fixados, respectivamente, em: -0,300; -1,300 e 0,100 V vs. Ag/AgCl.

Os resultados obtidos nesta técnica confirmam a antecipação progressiva do pico de redução do metal com a adição de azoteto e o registro em concentrações do ligante superiores a 0,10 mol/L de apenas um pico na região de potencial de -0,650 V vs. Ag/AgCl. Em elevadas concentrações de azoteto este pico sofre um pequeno deslocamento no sentido de maior sobretensão em relação às curvas obtidas em concentrações menores, confirmando o comportamento observado nas demais técnicas utilizadas.

FIGURA 13 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L (sem a adição de ácido forte) em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 1,0 e (f) 2,0.

As curvas mostradas na Figura 13 também evidenciam o deslocamento do pico anódico de oxidação do níquel metálico para potenciais mais negativos à medida que aumenta a concentração de íons azoteto em solução comprovando-se assim a influência do ligante também no processo de oxidação, facilitando a reação de transferência de elétrons. As diferenças entre os potenciais de pico catódico e anódico tornam-se significativamente menores na presença do ligante evidenciando uma diminuição do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo. Portanto, apesar da etapa lenta da reação na presença de azoteto continuar sendo a transferência de elétrons, como foi confirmado pelos critérios de caracterização utilizados, há uma diminuição significativa no grau de

irreversibilidade do processo de eletrodo devido a atuação do ligante azoteto como mediador.

As curvas mostram também um aumento significativo (da ordem de 2,5 vezes) na intensidade de corrente associada ao pico de redução do níquel(II), variação esta também observada no pico de oxidação.

Resumindo, os resultados obtidos na voltametria cíclica confirmaram as alterações no processo de redução do níquel(II), ao se ter diferentes concentrações do ligante azoteto em solução, observadas nas demais técnicas utilizadas. Além disto, comprovou-se através desta técnica a ação do ligante como mediador também no processo de oxidação do níquel metálico gerado na reação de redução.

3.1.2.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Níquel(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

(NaClO_4 2,0 mol/L)

$$E_{1/2} = -1,020 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

$$[\text{N}_3^-] = 0,05 \text{ a } 0,10 \text{ mol/L}$$

DESDOBRAMENTO

EM 2 ONDAS

$$E_{1/2} = -0,650 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

($I \uparrow$ Com adição de N_3^-)

$$E_{1/2} = -1,020 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

($I \downarrow$ Com adição de N_3^-)

$$\Delta E_{1/2}^* = 370 \text{ mV}$$

$$[\text{N}_3^-] = 0,15 \text{ a } 0,50 \text{ mol/L}$$

UMA ONDA

$$\rightarrow E_{1/2} = -0,650 \text{ V vs. Ag/AgCl} \rightarrow$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

$$[\text{N}_3^-] = 0,50 \text{ a } 2,0 \text{ mol/L}$$

DESLOCAMENTO

DA ONDA PARA

POTENCIAIS

MAIS NEGATIVOS

$$E_{1/2} = -0,688 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

$$I([\text{N}_3^-] = 2,0 \text{ mol/L}) = 4 I([\text{NaClO}_4] = 2,0 \text{ mol/L})$$

$$\Delta E_{1/2}^{**} = 38 \text{ mV}$$

* Em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

** Em relação à onda em $[\text{N}_3^-] = 0,15 \text{ mol/L}$.

3.1.3. MANGANÊS(II)

3.1.3.1. Polarografia de Pulso Normal

Os polarogramas para o estudo do comportamento eletroquímico do metal manganês(II) em diferentes concentrações do ligante azoteto foram obtidos no intervalo de potencial de -1,200 a -1,800 V vs. Ag/AgCl. As curvas representativas do conjunto obtido na técnica de pulso normal são mostradas na Figura 14.

FIGURA 14 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -1,200$ V vs. Ag/AgCl) de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

A Figura 14 mostra que com o aumento da concentração do ligante azoteto em solução a onda de redução do manganês(II) desloca-se progressivamente para potenciais mais negativos. O potencial de meia-onda de redução do metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L é -1,450 V vs. Ag/AgCl, com a adição de azoteto 2,0 mol/L este valor passa para -1,590 V vs. Ag/AgCl, portanto tem-se um deslocamento de 140 mV no potencial de meia-onda sempre no sentido de maior sobretensão. Apenas no caso da adição de azoteto 0,005 mol/L verifica-se a inversão deste comportamento, pois o potencial de meia-onda neste caso é menos negativo que o valor obtido na concentração 0,002 mol/L, igualando-se ao potencial de meia-onda de redução do metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L. A variação nos valores do potencial de meia-onda em todo o intervalo de concentração do ligante estudado é mostrada na Figura 15.

FIGURA 15 - Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, em função da concentração do ligante azoteto em solução.

A intensidade da corrente diminui aproximadamente 10% comparando-se os polarogramas obtidos em perclorato 2,0 mol/L e em azoteto 2,0 mol/L. Esta variação deve estar ligada à mudança das espécies presentes em solução ao alterar a concentração do ligante, espécies estas que devem apresentar diferentes coeficientes de difusão, influenciando diretamente a intensidade de corrente registrada. A variação da corrente limite registrada em função da concentração de azoteto em solução é mostrada na Figura 16.

FIGURA 16 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do manganês(II) na concentração 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, em função da concentração do ligante azoteto em solução.

O perfil da curva mostrada na Figura acima difere bastante do obtido no estudo dos metais cobalto(II) e níquel(II) (Figuras 3 e 9, respectivamente), pois para estes últimos verifica-se uma antecipação progressiva da onda, devido à redução das espécies complexas e do aquo-íon ocorrer em potenciais diferentes,

obtendo-se assim curvas na forma de isotermas. Para o manganês(II) tem-se praticamente uma linha reta, devido à onda de redução do metal em perclorato de sódio 2,0 mol/L se deslocar integralmente para potenciais mais negativos à medida que aumenta a concentração de azoteto em solução.

Os resultados obtidos para o metal manganês(II) na polarografia de pulso normal indicam que neste caso o ligante azoteto não atua no sentido de antecipar a onda de redução do metal, como havia sido observado para os metais cobalto(II) e níquel(II). Ao invés disto, a presença do ligante parece dificultar ainda mais o processo de eletrodo, aumentando a sobretensão para que ocorra a reação de transferência de elétrons.

Resumindo, a adição de concentrações crescentes do ligante azoteto a uma solução de manganês(II) em perclorato de sódio causa o deslocamento progressivo da onda de redução do metal para potenciais mais negativos. O deslocamento máximo registrado é de 140 mV, verificado com a adição de azoteto 2,0 mol/L.

3.1.3.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria

Os polarogramas de pulso diferencial representativos do conjunto de curvas obtido para o metal manganês(II) são mostrados na Figura 17. O intervalo de varredura utilizado foi o mesmo da polarografia de pulso normal.

As curvas da Figura 17 comprovam o comportamento observado na técnica de pulso normal, apresentando com o aumento da concentração do ligante azoteto em solução, um progressivo deslocamento do pico de redução do metal para potenciais mais negativos.

Os polarogramas também evidenciam um aumento no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo a partir da concentração de azoteto 0,50 mol/L, devido à diminuição na altura do pico⁽⁹⁹⁾ registrado nestas concentrações.

FIGURA 17 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

A determinação da etapa lenta do processo de eletrodo foi feita mediante a aplicação do critério de caracterização baseado na técnica cronoamperométrica^(100,101). Foram obtidos cronoamperogramas para soluções de manganês(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L e em azoteto de sódio 1,0 e 2,0 mol/L, aplicando-se pulsos de potencial de -1,200 V vs. Ag/AgCl até $E_{1/4} = -1,456$ V, $E_{1/2} = -1,482$ V, $E_{3/4} = -1,506$ V e $E_L = -1,600$ V para manganês(II) na ausência de azoteto; $E_{1/4} = -1,536$ V, $E_{1/2} = -1,576$ V, $E_{3/4} = -1,614$ V e $E_L = -1,750$ V para manganês(II) na presença de azoteto 1,0 mol/L e $E_{1/4} = -1,592$ V, $E_{1/2} = -1,632$ V, $E_{3/4} = -1,676$ V e $E_L = -1,750$ V para manganês(II) na presença de azoteto 2,0 mol/L. Os dados de corrente obtidos foram plotados em função de

$t^{-1/2}$ (Figura 18) e as curvas obtidas apresentaram comportamento típico de sistemas irreversíveis, ou seja, em que a etapa lenta é a transferência de elétrons⁽¹⁰¹⁾. Em todos os casos obteve-se uma reta, obedecendo a Equação de COTTRELL⁽¹⁰²⁾, apenas na região de potencial limite, onde a etapa lenta passa a ser o transporte de massa. Constatou-se assim ser a transferência de elétrons a etapa lenta do processo de eletrodo, tanto na ausência, quanto na presença do ligante azoteto.

FIGURA 18- Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0, II) 1,0 e III) 2,0.

Resumindo, os dados obtidos na polarografia de pulso diferencial confirmaram o deslocamento da onda de redução do manganês(II) para potenciais mais negativos à medida que aumenta a concentração do ligante azoteto em solução. Também verificou-se nesta técnica um aumento no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo em concentrações de azoteto superiores a 0,50 mol/L. A aplicação do critério de caracterização para processo de eletrodo na ausência do ligante e tendo-o em solução nas concentrações 1,0 e 2,0 mol/L, evidenciaram ser a etapa lenta do processo em todos os casos a transferência de elétrons.

3.1.3.3. Voltametria Cíclica

Voltamogramas cíclicos representativos do conjunto de curvas obtido no estudo do metal manganês(II) são mostrados na Figura 19. Os potenciais inicial, de inversão e final foram fixados, respectivamente, em: -1,200; -1,800 e -0,500 V vs. Ag/AgCl.

As curvas mostradas na Figura 19 apresentam em perclorato de sódio 2,0 mol/L e em baixas concentrações de azoteto um pico na região de -1,500 V vs. Ag/AgCl, referente à redução do íon manganês(II). Este pico desloca-se para potenciais mais negativos à medida que a concentração de azoteto em solução torna-se mais elevada, confirmando assim o comportamento observado nas demais técnicas utilizadas. Também na voltametria cíclica, como já havia sido observado na polarografia de pulso diferencial, observa-se uma diminuição na altura do pico de redução evidenciando possíveis alterações na cinética do processo de eletrodo com o aumento da concentração do ligante em solução.

Os picos de oxidação, por outro lado, apresentam formato bastante diferente e se situam na região de -1,000 V vs. Ag/AgCl, indicando que a adição

do ligante não provoca alterações significativas no potencial de pico anódico. Isto dá indícios do mecanismo do processo de oxidação do manganês metálico gerado na superfície da gota de mercúrio na varredura catódica ser diferente do mecanismo de redução. Também no caso dos picos anódicos verifica-se a diminuição na intensidade de corrente em elevadas concentrações de azoteto, porém em intensidade menor que a observada para os picos catódicos.

FIGURA 19 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,20; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Resumindo, além de confirmar os resultados obtidos para o manganês(II) nas demais técnicas utilizadas, verificou-se que a atuação do ligante azoteto no sentido de dificultar o processo de eletrodo só ocorre na redução do

manganês(II), para o processo de oxidação o potencial de pico independe da concentração do ligante em solução.

3.1.3.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Manganês(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

(NaClO_4 2,0 mol/L)

$$E_{1/2} = -1,450 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

- DESLOCAMENTO DA ONDA PARA POTENCIAIS MAIS NEGATIVOS
- AUMENTO DO GRAU DE IRREVERSIBILIDADE DO SISTEMA EM $[\text{N}_3^-] > 0,50 \text{ mol/L}$

$[\text{N}_3^-] / \text{mol/L}$	$E_{1/2} / \text{V vs. Ag/AgCl}$	$\Delta E_{1/2}^* / \text{mV}$
0,10	- 1,465	15
1,0	- 1,528	78
2,0	- 1,590	140

* Em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

3.1.4. FERRO(II)

3.1.4.1. Polarografia de Pulso Normal

O comportamento eletroquímico do metal ferro(II) foi estudado no intervalo de -1,000 a -1,900 V vs. Ag/AgCl. A Figura 20 apresenta alguns dos polarogramas de pulso normal obtidos em diferentes concentrações do ligante azoteto.

FIGURA 20 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -1,000$ V vs. Ag/AgCl) de solução de ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Pode-se observar na Figura acima que até a concentração de azoteto 0,80 mol/L as curvas registradas apresentam pequena variação no potencial de

meia-onda, ficando evidente apenas após a adição de azoteto 1,0 mol/L a tendência da onda de redução do metal de se deslocar para potenciais mais negativos com o aumento da concentração do ligante em solução. As variações no potencial de meia-onda de redução de ferro(II) com a adição do ligante são mostradas na Figura 21.

FIGURA 21 - Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto em solução.

Com a adição de azoteto 0,10 mol/L verifica-se o deslocamento de 24 mV da onda de redução do ferro(II) para potenciais mais negativos. Em concentrações de azoteto superiores a esta, o potencial de meia-onda retorna então para potenciais menos negativos, sem contudo atingir o valor do potencial de meia-onda na ausência do ligante azoteto, portanto não se verifica o fenômeno de antecipação da onda de redução do metal. A partir da concentração de azoteto 0,80 mol/L, o deslocamento para potenciais mais negativos torna-se maior para

um mesmo incremento de concentração do ligante em solução. Com a adição de azoteto 2,0 mol/L registra-se o deslocamento máximo do potencial de meia-onda para valores mais negativos, sendo da ordem de 110 mV em relação à onda de redução do ferro(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

As variações na intensidade da corrente limite das curvas mostradas na Figura 20 não podem ser consideradas como sendo devidas a mudanças no processo de eletrodo em decorrência da presença do ligante azoteto, pois a concentração de íons ferro(II) não é a mesma em todas as soluções, devido às dificuldades práticas para se estabilizar este íon em solução, garantindo-se a ausência de íons ferro(III).

O comportamento observado para o íon ferro(II), portanto é relativamente similar ao do manganês(II), ou seja, não se verifica a atuação do ligante azoteto no sentido de diminuir a sobretensão de redução do aquo-íon do metal. Ao invés disto, a presença do ligante em solução parece dificultar ainda mais a reação de eletrodo, ocorrendo o deslocamento da onda de redução do metal para potenciais ainda mais negativos que o registrado em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

Resumindo, a adição do ligante azoteto a soluções que contêm o íon ferro(II) causa o deslocamento da onda de redução do metal diretamente para potenciais mais negativos. Até a concentração de azoteto 0,80 mol/L verifica-se uma flutuação nos valores do potencial de meia-onda, porém em nenhum caso registra-se antecipação para potencial menos negativo em relação à onda de redução do ferro(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L. Com a adição de azoteto 2,0 mol/L registra-se o máximo deslocamento no sentido de maior sobretensão, sendo de 110 mV em relação à onda em perclorato 2,0 mol/L.

3.1.4.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria

Polarogramas de pulso diferencial representativos do conjunto de curvas obtido no estudo do metal ferro(II) são mostrados na Figura 22. O intervalo de varredura foi o mesmo utilizado na polarografia de pulso normal.

FIGURA 22 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de ferro(II) em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Como mostra a Figura acima também na polarografia de pulso diferencial observa-se o deslocamento da onda de redução do ferro(II) para potenciais mais negativos com a adição do ligante azoteto, sendo este deslocamento mais acentuado a partir da concentração 0,80 mol/L. O formato das curvas obtidas dá indícios do processo de eletrodo ser irreversível, pois tem-se curvas achatadas e

com intensidades de corrente bem inferiores às dos polarogramas de pulso normal. A variação na altura dos picos registrados neste caso não fornece resultados conclusivos devido à concentração de íons ferro(II) em solução não ter sido mantida constante em todos os experimentos. Porém, pode-se observar que o pico registrado na presença de azoteto 2,0 mol/L é significativamente menor que os demais, como na polarografia de pulso normal a altura da onda registrada nesta concentração do ligante não diferiu muito das demais, pode-se concluir que nestas condições ocorre um aumento no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo. Portanto, a presença de altas concentrações de azoteto deve dificultar ainda mais a transferência de elétrons do eletrodo para o aquo-íon de ferro(II) presente em solução.

O critério de caracterização para processo de eletrodo baseado na cronoamperometria^(100,101) foi aplicado ao sistema na ausência do ligante azoteto e tendo-o em solução nas concentrações 1,0 e 2,0 mol/L. As curvas de corrente em função de $t^{-1/2}$ mostradas na Figura 23 foram obtidas a partir dos cronoamperogramas aplicando-se pulsos de potencial de -1,000 V vs. Ag/AgCl até $E_{1/4} = -1,344$ V, $E_{1/2} = -1,385$ V, $E_{3/4} = -1,429$ V e $E_L = -1,600$ V para ferro(II) na ausência de azoteto; $E_{1/4} = -1,354$ V, $E_{1/2} = -1,442$ V, $E_{3/4} = -1,526$ V e $E_L = -1,720$ V para ferro(II) em azoteto 1,0 mol/L e $E_{1/4} = -1,402$ V, $E_{1/2} = -1,457$ V, $E_{3/4} = -1,590$ V e $E_L = -1,720$ V para ferro(II) em azoteto 2,0 mol/L. Os conjuntos de curvas obtidos em todas as condições estudadas são típicos de sistemas em que a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo é a transferência de elétrons, ou seja, sistemas irreversíveis. Portanto, tanto no caso da redução do aquo-íon de ferro (II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L como nas condições em que se tem o ligante azoteto em solução, a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo é a transferência de elétrons⁽¹⁰¹⁾.

FIGURA 23 - Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de ferro (II) em força iônica 2,0 mol/L após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 1,0 e III) 2,0.

Resumindo, a polarografia de pulso diferencial confirmou o aumento de sobretensão para a onda de redução do ferro(II) ao se ter o ligante azoteto em solução. Os resultados obtidos também evidenciaram um aumento no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo em altas concentrações do ligante. O critério de caracterização para processos de eletrodo aplicado ao sistema mostrou ser a transferência de elétrons a etapa determinante da velocidade do processo de eletrodo tanto na ausência quanto na presença de azoteto.

3.1.4.3. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos para o estudo do sistema $\text{Fe(II)}/\text{N}_3^-$ foram obtidos fixando-se o potencial de inversão em $-1,600 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ e o potencial final em $-0,200 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, o potencial inicial foi o mesmo das demais técnicas utilizadas. Voltamogramas cíclicos representativos do conjunto de curvas obtido são mostrados na Figura 24.

FIGURA 24 -Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de ferro(II) em força iônica $2,0 \text{ mol/L}$ em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,10; (c) 0,50; (d) 0,80; (e) 1,0 c (f) 2,0.

As curvas mostradas na Figura 24 comprovam as observações feitas nas demais técnicas utilizadas de aumento da sobretensão de redução do ferro(II) na presença de azoteto. Também neste caso verificou-se uma flutuação do potencial de pico até a concentração do ligante 0,80 mol/L, sendo mais acentuado o deslocamento para potenciais mais negativos a partir deste valor.

A Figura 24 também mostra que até -0,200 V vs. Ag/AgCl não se registra o pico de oxidação do ferro metálico gerado na varredura catódica. Esta grande diferença de potencial entre os picos catódico e anódico é mais uma evidência da irreversibilidade do processo de eletrodo já confirmada através do critério de caracterização aplicado.

Os voltamogramas obtidos em perclorato de sódio 2,0 mol/L e em azoteto 2,0 mol/L apresentam uma diferença de aproximadamente 1 μ A na intensidade de corrente, o que pode ser um indício de possíveis alterações na cinética do processo de eletrodo ao se ter elevada concentração de azoteto em solução.

Resumindo, os resultados obtidos utilizando-se a voltametria cíclica confirmaram o aumento da sobretensão de redução do ferro(II) ao se adicionar o ligante azoteto. Também evidenciou-se nesta técnica o aumento significativo do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo em azoteto 2,0 mol/L.

3.1.4.4. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Ferro(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

(NaClO₄ 2,0 mol/L)

$E_{1/2} = -1,380 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

-DESLOCAMENTO DA ONDA PARA
POTENCIAIS MAIS NEGATIVOS

- AUMENTO DO GRAU DE IRREVERSIBILIDADE
DO SISTEMA EM $[\text{N}_3^-] = 2,0 \text{ mol/L}$

$[\text{N}_3^-] / \text{mol/L}$	$E_{1/2} / \text{V vs. Ag/AgCl}$	$\Delta E_{1/2}^* / \text{mV}$
0,50	- 1,398	18
1,0	- 1,428	48
2,0	- 1,490	110

* Em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

3.1.5 - ZINCO(II)

3.1.5.1. Polarografia de Pulso Normal

Os polarogramas de pulso normal para o estudo do sistema Zn(II)/N_3^- foram registrados no intervalo de -0,700 a -1,300 V vs. Ag/AgCl. As Figuras 25 e 26 apresentam curvas representativas do comportamento observado.

FIGURA 25 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,700$ V vs. Ag/AgCl) de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,002; (c) 0,005; (d) 0,01; (e) 0,02 e (f) 0,03.

FIGURA 26 - Polarogramas de pulso normal ($E_i = -0,700$ V vs. Ag/AgCl) de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,03; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

O zinco(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L apresenta onda de redução com potencial de meia-onda de -0,987 V vs. Ag/AgCl, como mostram as Figuras 25 e 26. A adição de baixas concentrações do ligante azoteto, no intervalo de 0,002 a 0,03 mol/L, causa o deslocamento gradual desta onda de redução para potenciais menos negativos (Figura 25). A máxima antecipação observada ocorre com a adição do ligante na concentração 0,03 mol/L, sendo da ordem de 26 mV. A partir desta concentração do ligante, a onda de redução do metal passa a se deslocar no sentido contrário, portanto para potenciais mais negativos (Figura 26). Na concentração de azoteto 0,30 mol/L o potencial de meia-onda é praticamente o mesmo da onda de redução do metal em perclorato de sódio

2.0 mol/L, tornando-se então mais negativo em concentrações do ligante superiores a esta. O deslocamento máximo da onda de redução do zinco(II) para potenciais mais negativos foi registrado com a adição de azoteto 2.0 mol/L, sendo da ordem de 96 mV.

Na Figura 25 é possível observar que a onda de redução do zinco(II) em perclorato de sódio 2.0 mol/L tem um formato bastante inclinado, típico de sistemas irreversíveis, o que foi confirmado posteriormente através da aplicação de critério de caracterização para processo de eletrodo (item 3.1.5.2). Com a adição de baixas concentrações do ligante azoteto verifica-se a diminuição gradual da inclinação até atingir a concentração de azoteto 0,03 mol/L, condição em que a onda registrada praticamente não apresenta nenhuma inclinação. A partir desta concentração de azoteto a onda começa a se deslocar no sentido de potenciais mais negativos, porém mantendo o mesmo formato sem inclinação até se atingir a máxima concentração do ligante estudada, ou seja, 2,0 mol/L.

As Figuras 25 e 26 mostram que a variação da corrente limite ao se aumentar a concentração do ligante em solução é pequena. O aumento máximo em torno de 10% é registrado em elevadas concentrações de azoteto, indicando a possível mudança da espécie eletroativa nestas condições. A Figura 27 apresenta a variação da corrente limite em todo o intervalo de concentração de azoteto estudado.

FIGURA 27 - Gráfico da variação da corrente limite da onda de redução do zinco(II) na concentração 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto.

A diminuição da sobretensão de redução do metal zinco(II) em baixas concentrações de azoteto mostra a atuação do ligante como mediador facilitando o processo de transferência de elétrons entre o eletrodo e o cátion metálico presente em solução (efeito eletrocínético). Em outras palavras, a diminuição da sobretensão pode ser interpretada como abaixamento da energia de ativação devido a adsorção do ligante azoteto, atuando como ponte entre o eletrodo e o orbital vazio do cátion para que se dê a transferência de elétrons. No entanto, em concentrações de azoteto superiores a 0,03 mol/L, a formação em solução de espécies complexas com maior número de ligantes coordenados, portanto termodinamicamente mais estáveis, parece começar a se contrapor a atuação do ligante como mediador, tornando-se então preponderante, e como consequência verifica-se o deslocamento da onda de redução do zinco(II) no sentido de

potenciais mais negativos. A competição entre estes dois fatores antagônicos, um no sentido de diminuir e outro de aumentar a sobretensão de redução do metal, não permite experimentalmente que se atinja o potencial de equilíbrio ou reversível. Contudo, o ponto de encontro das duas retas obtidas no gráfico do potencial de meia-onda em função da concentração de azoteto mostrado na Figura 28, parece levar a um ponto de convergência mais próximo do $E_{1/2}$ reversível ou termodinâmico. Estas considerações serão discutidas em maiores detalhes no item 3.1.5.4.

FIGURA 28- Gráfico da variação do potencial de meia-onda de redução do zinco(II) na concentração 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em função da concentração do ligante azoteto.

Resumindo, a adição de azoteto a soluções contendo o metal zinco(II) causa, em baixas concentrações do ligante (de 0,002 a 0,03 mol/L), a antecipação da onda de redução do metal, sendo o valor máximo registrado de 26 mV. Acima de 0,03 mol/L o potencial de meia-onda de redução do metal passa a se deslocar no sentido de maior sobretensão, tornando-se mais negativo que o registrado em perclorato de sódio 2,0 mol/L. O deslocamento máximo para potenciais mais negativos é atingido com a adição de azoteto 2,0 mol/L sendo da ordem de

96 mV. Além da alteração dos potenciais de meia-onda com a adição do ligante azoteto, verificou-se também uma mudança significativa na inclinação da curva registrada, dando indícios da diminuição do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo ao se ter o ligante em solução. Portanto, no estudo do metal zinco(II), como já havia sido observado para o cobalto(II) e níquel(II), verificam-se dois fenômenos antagônicos: a antecipação da onda de redução do metal devido a atuação do ligante azoteto como mediador e o deslocamento para potenciais mais negativos devido à formação de espécies complexas com maior número de ligantes coordenados. Porém, o intervalo de concentração de azoteto em que estes fenômenos ocorrem para o zinco(II) difere significativamente daquele observado no estudo dos outros metais.

3.1.5.2. Polarografia de Pulso Diferencial e Cronoamperometria

Os polarogramas de pulso diferencial foram registrados no mesmo intervalo de varredura fixado no pulso normal, ou seja, de -0,700 a -1,300 V vs. Ag/AgCl. A Figura 29 mostra polarogramas de pulso diferencial representativos do conjunto de curvas obtido.

Os polarogramas de pulso diferencial obtidos comprovam a antecipação do pico de redução do zinco(II) para potenciais menos negativos em concentrações de azoteto inferiores a 0,03 mol/L e o deslocamento no sentido de maior sobretensão em concentrações do ligante superiores a esta. Além das alterações do potencial de pico ao variar a concentração de azoteto em solução, fica evidente nas curvas mostradas na Figura 29 a mudança no formato dos picos registrados. A curva obtida no caso da redução do zinco(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L apresenta um pico bastante achatado, formato típico de sistemas cuja etapa lenta é a transferência de elétrons⁽⁹⁹⁾. A partir da adição de azoteto 0,50 mol/L, as curvas obtidas passam a apresentar picos agudos, permanecendo neste formato até a máxima concentração do ligante estudada (2,0 mol/L). Este aumento significativo

na intensidade de corrente associada à redução do zinco(II) na polarografia de pulso diferencial pode ser atribuído a alterações na cinética do processo de eletrodo, pois na polarografia de pulso normal não houve mudanças significativas na corrente limite registrada. As alterações observadas, dão indícios de que a presença do ligante provoca a diminuição do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo.

FIGURA 29 - Polarogramas de pulso diferencial de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,01; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Também neste caso a intensidade de corrente dos picos registrados apresenta um componente anódico, provavelmente devido a problemas de amostragem de corrente associados à polarografia de pulso diferencial.

Com o objetivo de caracterizar a etapa lenta do processo de eletrodo aplicou-se um critério de caracterização baseado na cronoamperometria^(100,101). Assim, foram obtidos cronoamperogramas aplicando-se pulsos de potencial de -0,700 V vs. Ag/AgCl até $E_{1/4} = -0,952$ V, $E_{1/2} = -0,996$ V, $E_{3/4} = -1,042$ V e $E_L = -1,200$ V para zinco(II) na ausência de azoteto; $E_{1/4} = -1,040$ V, $E_{1/2} = -1,055$ V, $E_{3/4} = -1,070$ V e $E_L = -1,200$ V para zinco(II) em azoteto 1,0 mol/L e $E_{1/4} = -1,072$ V, $E_{1/2} = -1,086$ V, $E_{3/4} = -1,100$ V e $E_L = -1,250$ V para zinco(II) em azoteto 2,0 mol/L. As curvas de I em função de $t^{-1/2}$ obtidas são mostradas na Figura 30.

FIGURA 30- Gráficos da variação da corrente em função de $t^{-1/2}$ resultantes dos cronoamperogramas de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L, após pulso de potencial da região que não flui corrente faradaica até (a) $E_{1/4}$, (b) $E_{1/2}$, (c) $E_{3/4}$ e (d) E_L , em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): I) 0; II) 1,0 e III) 2,0.

O gráfico obtido no caso do zinco(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L mostrado na Figura 30 I, apresenta uma reta apenas no potencial limite, comportamento típico de sistemas em que a etapa lenta é a transferência de elétrons⁽¹⁰¹⁾. Por outro lado, nos casos em que se tem o ligante azoteto em solução nas concentrações 1,0 e 2,0 mol/L obtém-se praticamente um conjunto de retas, comprovando assim a diminuição no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo, devido a ação do ligante azoteto como mediador facilitando a etapa de transferência de elétrons do eletrodo para o metal, passando a ser a etapa de transporte de massa determinante da velocidade do processo de eletrodo.

Resumindo, a polarografia de pulso diferencial confirmou o comportamento observado no pulso normal, registrando a antecipação do pico de redução do metal zinco(II) em baixas concentrações do ligante azoteto em relação ao pico obtido em perclorato de sódio 2,0 mol/L, e o posterior deslocamento para potenciais mais negativos ao se ter em solução concentrações de azoteto superiores a 0,30 mol/L. As intensidades de corrente associadas aos picos obtidos indicaram possíveis alterações na cinética do processo de eletrodo na presença de elevadas concentrações do ligante. O critério de caracterização para o processo de eletrodo aplicado ao sistema na ausência e na presença de azoteto, confirmou a diminuição do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo devido ao efeito catalítico do ligante azoteto.

3.1.5.3. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos para o estudo do sistema Zn(II)/N_3^- foram obtidos fixando-se os potenciais inicial e final em -0,700 V vs. Ag/AgCl e o potencial de inversão de varredura em -1,300 V vs. Ag/AgCl. Algumas das curvas representativas do conjunto obtido são mostradas na Figura 31.

FIGURA 31 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de zinco(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L em diferentes concentrações de azoteto (mol/L): (a) 0; (b) 0,01; (c) 0,10; (d) 0,50; (e) 1,0 e (f) 2,0.

Os voltamogramas acima mostram que em baixas concentrações do ligante, verifica-se uma pequena diminuição na sobretensão de redução do metal, ocorrendo um deslocamento no sentido de potencial mais negativo em elevadas concentrações de azoteto. As alterações nos potenciais de pico ocorrem tanto no pico catódico quanto no anódico, evidenciando a ação catalítica do ligante azoteto também no processo de oxidação do zinco metálico gerado na superfície do eletrodo. A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico na ausência de azoteto é de 92 mV e tendo-se o ligante em solução nas concentrações 1,0 e 2,0 mol/L este valor passa para 42 mV, indicando assim a mudança no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo.

A altura dos picos de redução das curvas em concentrações de azoteto até 0,05 mol/L é significativamente menor que a dos picos de oxidação. Em concentrações mais altas do ligante, a razão entre as correntes de pico anódico e catódico se aproxima da unidade, o que pode ser um indício da diminuição no grau de irreversibilidade do processo de eletrodo ao se ter o ligante azoteto em solução.

Resumindo, a voltametria cíclica confirmou o deslocamento do potencial de redução do zinco(II) com a variação da concentração do ligante azoteto em solução, observado nas demais técnicas utilizadas. Além disto, foi possível confirmar a atuação do ligante como mediador, quando presente em baixas concentrações, também no processo de oxidação do zinco metálico gerado na superfície do eletrodo. As variações entre os potenciais e as correntes de pico anódico e catódico na ausência e na presença do ligante, confirmaram a diminuição do grau de irreversibilidade do processo de eletrodo devido a atuação do ligante azoteto como mediador no processo de transferência de elétrons.

3.1.5.4. Avaliação do $E^{\circ}_{Zn^{2+}/ZnHg}$ em Força Iônica 2,0 mol/L de $NaClO_4$ por Polarografia, Considerando o Efeito Eletrocinético da Adsorção do Ligante Azoteto na Superfície do Mercúrio

A adição de um ligante complexante a uma solução que contém aquo-íons de cátions metálicos eletroativos, em que ocorre a formação de complexos, normalmente provoca o deslocamento da onda polarográfica de redução dos metais para potenciais mais negativos⁽¹⁰⁷⁾. Nestes casos o valor do $E^{\circ}_{M^{2+}/MHg}$ termodinâmico é obtido pela extrapolação para a concentração zero da reta obtida plotando-se o potencial de meia-onda em função da concentração do ligante adicionada, considerando o processo controlado por transporte de massa.

A Figura 28 mostra que no caso do sistema $\text{Zn(II)}/\text{N}_3^-$ o gráfico do $E_{1/2}$ em função da concentração de azoteto apresenta dois ramos distintos, um decrescente até aproximadamente 0,03 mol/L do ligante, e outro crescente em concentrações de azoteto superiores a esta. Neste sistema, a simples extrapolação do potencial de meia-onda do ramo ascendente para concentração zero do ligante leva ao valor de 0,953 V vs. Ag/AgCl que não tem significado do $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$ termodinâmico, pois não leva em consideração o efeito eletrocinético de diminuição da sobretensão de redução do zinco(II) devido à presença do ligante azoteto em solução.

O valor do potencial de meia-onda do aquo-íon de zinco(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L, 0,987 V vs. Ag/AgCl, obtido a partir da Figura 28 também não pode ser considerado como o valor do $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$, devido aos seguintes fatores: a) a redução do aquo-íon é um processo irreversível, como já foi comprovado anteriormente através da aplicação de critério de caracterização para processos de eletrodo, sendo assim o $E_{1/2}$ não tem significado termodinâmico de E° ; b) o trabalho de ANDREU et al ⁽⁷⁴⁾ mostra claramente que o processo de redução do aquo-íon de zinco(II) apresenta cinco etapas, em que a etapa lenta é a transferência de carga.

O valor mínimo de potencial de meia-onda atingido no estudo do sistema $\text{Zn(II)}/\text{N}_3^-$, conforme mostra a Figura 28, é de 0,960 V vs. Ag/AgCl. Este valor também não representa o $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$, pois nesta condição o valor obtido é na verdade a resultante de dois compromissos antagônicos: um de natureza cinética eletroquímica, deslocando o potencial de meia-onda para a região de potencial menos negativo (diminuição da sobretensão ou da energia de ativação) e outro de natureza termodinâmica química, deslocando o potencial de meia-onda para a região de potencial mais negativa, devido à formação de espécies complexas mais estáveis, exigindo maior sobretensão para ocorrer a redução do metal.

Considerando-se os diversos aspectos discutidos acima, o melhor caminho parece ser tomar uma reta média para cada um dos ramos da curva e utilizar o ponto de encontro da extrapolação das duas retas no cálculo do $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$.

diminuindo-se assim a influência de um fator sobre o outro. O valor de $E_{1/2}$ obtido desta forma é de 0,956 V vs. Ag/AgCl, correspondente a um valor de concentração de azoteto ao redor de 0,02 mol/L.

O critério de caracterização para processos de eletrodo aplicado ao sistema Zn(II)/N_3^- mostrou ser este predominantemente controlado por transporte de massa e neste caso o potencial de meia-onda passa a ter o significado termodinâmico do $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$.

A comprovação da validade do procedimento seguido para a obtenção do $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$ através da extrapolação das duas retas pode ser feita comparando-se o valor assim obtido com o da literatura. O valor experimental de -0,956 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol/L) foi corrigido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), conforme cálculo descrito no Apêndice, chegando-se ao valor -0,783 V vs. EPH. A literatura fornece o valor de -0,801 V vs EPH a 25°C ⁽¹⁰⁸⁾, o qual corrigido para força iônica 2,0 mol/L (ver Apêndice) torna-se -0,781 V vs. EPH. A pequena diferença entre o valor obtido experimentalmente e o da literatura confirma a validade do procedimento seguido.

3.1.5.5. Resumo do Comportamento Eletroquímico do Metal Zinco(II) Variando-se a Concentração do Ligante Azoteto em Solução

(NaClO₄ 2,0 mol/L)

$$E_{1/2} = -0,987 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

(SISTEMA IRREVERSÍVEL)

ADIÇÃO DE N₃⁻

[N₃⁻] = 0,002 a 0,03 mol/L

ANTECIPAÇÃO DA ONDA

$E_{1/2} = -0,960 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ([N₃⁻] = 0,03 mol/L)

[N₃⁻] = 0,05 a 2,0 mol/L

→ DESLOCAMENTO PARA

POTENCIAIS MAIS NEGATIVOS

$$\Delta E_{1/2}^* = 27 \text{ mV}$$

[N ₃ ⁻] / mol/L	$E_{1/2}$ / V vs. Ag/AgCl	$\Delta E_{1/2}^*$ / mV
0,05	- 0,961	-26
0,50	-1,009	22
1,0	-1,048	61
2,0	-1,083	96

(DIMINUIÇÃO DO GRAU DE IRREVERSIBILIDADE DO SISTEMA)

* Em relação à onda em perclorato de sódio 2,0 mol/L.

3.1.6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) variando-se a concentração do ligante azoteto em solução são resumidos na tabela abaixo.

TABELA II - Resumo dos resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) variando-se a concentração do ligante azoteto em solução.

Metal (Configuração eletrônica)	$E_{1/2}/V(\text{Ag/AgCl})$ em NaClO_4 2,0 mol/L	Antecipação em relação à onda em NaClO_4 2,0 mol/L	Postergação em relação à onda em NaClO_4 2,0 mol/L	Observações
Mn^{2+} ([Ar] $3d^5$)	-1,450	—	140 mV ([N_3^-] = 2,0 mol/L)	- aumento do grau de irreversibilidade a partir de [N_3^-] = 0,50 mol/L
Fe^{2+} ([Ar] $3d^6$)	-1,380	—	110 mV ([N_3^-] = 2,0 mol/L)	- aumento do grau de irreversibilidade em [N_3^-] = 2,0 mol/L
Co^{2+} ([Ar] $3d^7$)	-1,370	300 mV ([N_3^-] = 0,70 mol/L) 280 mV ([N_3^-] = 2,0 mol/L)	—	- desdobramento em 2 ondas com a adição de N_3^- . - sistema irreversível nas condições estudadas.
Ni^{2+} ([Ar] $3d^8$)	-1,020	370 mV ([N_3^-] = 0,10 mol/L) 332 mV ([N_3^-] = 2,0 mol/L)	—	- desdobramento em 2 ondas com a adição de N_3^- . - sistema irreversível nas condições estudadas.
Zn^{2+} ([Ar] $3d^{10}$)	-0,987	26 mV ([N_3^-] = 0,03 mol/L)	96 mV ([N_3^-] = 2,0 mol/L) *	- diminuição do grau de irreversibilidade do sistema na presença de N_3^- .

* 96 mV corresponde à resultante de 122 mV (deslocamento total para potenciais mais negativos) menos a antecipação de 26 mV devido a ação catalítica do ligante azoteto.

Os resultados mostrados na Tabela II obtidos no estudo variando-se a concentração do ligante azoteto em solução, comprovaram a alteração na

sobretensão de redução dos metais, porém a intensidade da ação do ligante como mediador no sentido de diminuir a sobretensão mostrou ser maior para o níquel(II), seguido do cobalto(II) e do zinco(II), não sendo detectável para os íons manganês(II) e ferro(II), sendo assim a seguinte ordem pode ser estabelecida: $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Fe(II)} \cong \text{Mn(II)}$.

O critério de caracterização para processos de eletrodo aplicado no estudo dos metais em perclorato de sódio 2,0 mol/L, evidenciou que todos os aquo-íons estudados se reduzem irreversivelmente na superfície do eletrodo de mercúrio, ou seja, a etapa lenta do processo em todos os casos é a transferência de elétrons. Isto indica que as moléculas de água coordenadas aos cátions nos aquo-íons estabilizam o seu estado de oxidação, formando uma camada envoltória que dificulta a transferência de elétrons do eletrodo para o orbital vazio do cátion. Este aspecto foi comprovado pelo trabalho de ANDREU et al⁽⁷⁴⁾, em que se constatou a importância da perda das moléculas de água das camadas de solvatação interna e externa no mecanismo de redução do aquo-íon de zinco(II) em meio de perclorato de sódio.

Ao se adicionar o ligante azoteto à solução contendo os aquo-íons dos metais, ocorrem dois fenômenos: a adsorção do ligante na superfície do eletrodo de mercúrio, causando a formação de complexo em meio heterogêneo e a formação de espécies complexas em meio homogêneo contendo o ligante coordenado aos metais estudados. A adsorção do ligante, faz com que ele atue como ponte entre o eletrodo de mercúrio e o cátion metálico, o que pode ser interpretado como formação de complexo em meio heterogêneo (superfície do eletrodo) facilitando a transferência de elétrons. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato do ânion azoteto ser uma molécula linear e apresentar um comprimento de aproximadamente 2,30 Å^(109,110), sendo a adsorção da molécula perpendicular à superfície do eletrodo⁽⁴²⁾ é possível que parte dela esteja fora do plano externo de HELMHOLTZ⁽⁹⁶⁾ e assim espécies catiônicas podem se coordenar a ela, facilitando a etapa de transferência de elétrons entre o eletrodo e o orbital vazio do íon metálico, o que se traduz na diminuição da sobretensão de

redução do metal. É importante ressaltar que a diminuição da sobretensão de redução do metal, não significa necessariamente que a etapa lenta do processo de eletrodo passou a ser o transporte de massa, ou seja, que o sistema se tornou reversível. Por outro lado, a formação de espécies complexas em solução entre os metais estudados e o ligante azoteto na força iônica de trabalho é comprovada na literatura (exceção feita ao íon Fe(II)), podendo se estabelecer a seguinte ordem para os valores de β_1 : Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II).

O aumento progressivo da concentração do ligante em solução causa consequentemente a adsorção de um maior número de moléculas do ligante (maior recobrimento da superfície do eletrodo de mercúrio), favorecendo a formação de uma maior quantidade de espécies complexas em meio heterogêneo. Isto deve causar a antecipação progressiva da onda de redução do metal, porém este efeito não ocorre indefinidamente, atingindo-se um limite de antecipação devido a vários fatores: recobrimento máximo da superfície do eletrodo com moléculas do ligante, formação de maior número de espécies complexas em meio heterogêneo, diminuição da concentração de aquo-íon do metal e formação em meio homogêneo de espécies complexas contendo um maior número de ligantes coordenados. É importante salientar que a literatura⁽⁷³⁾ cita que as espécies complexas formadas no âmago da solução não adsorvem sobre a superfície do eletrodo, portanto é o aquo-íon presente em solução que se coordena ao ligante adsorvido, facilitando o processo de transferência de elétrons. No entanto, deve-se considerar a possibilidade de que ao ocorrer a redução do complexo formado em meio heterogêneo, o equilíbrio de formação das espécies complexas presentes em solução se desloque no sentido de suprir a falta da espécie química necessária para que ocorra a reação de complexação em meio heterogêneo.

Em elevadas concentrações do ligante em solução, ocorre a formação em meio homogêneo de espécies complexas contendo um maior número de ligantes coordenados, portanto espécies termodinamicamente mais estáveis, necessitando de maior sobretensão para serem reduzidas. Isto faz com que o potencial de redução dos metais se desloque para a região de potencial mais negativo, portanto

um efeito contrário ao causado pela adsorção do ligante na superfície do eletrodo. Sendo assim, a extensão da ação do ligante azoteto como mediador, quando presente em solução, no comportamento eletroquímico dos metais será resultante do compromisso de dois fatores antagônicos: a adsorção do ligante azoteto favorecendo a etapa de transferência de elétrons devido à formação de complexo em meio heterogêneo (diminuição de sobretensão) e a formação de espécies complexas em meio homogêneo (aumento de sobretensão).

Este tipo de comportamento ficou evidente no estudo dos metais cobalto(II), níquel(II) e zinco(II), em que verificou-se inicialmente a diminuição da sobretensão de redução do metal e, a partir de determinada concentração do ligante, o deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos. No entanto, o intervalo de concentração do ligante em que estes fenômenos ocorreram diferiram significativamente para os três metais. A Tabela II mostra que dentre estes metais, aquele cujo aquo-íon apresenta potencial de redução menos negativo é o Zn(II), sendo assim baixa concentração do ligante em solução já foi suficiente para causar a diminuição da sobretensão de redução do metal. Comparando-se os resultados obtidos para os metais níquel(II) e cobalto(II), pode-se observar que 0,10 mol/L de azoteto já é suficiente para causar a máxima antecipação da onda de redução do níquel(II) para potencial menos negativos, ao passo que para o cobalto(II) isto só ocorre com a adição do ligante na concentração 0,70 mol/L. Uma possível explicação para a diferença observada pode estar no potencial de redução do aquo-íon, que para o cobalto(II) é 350 mV mais negativo, ou seja, é mais difícil a retirada das moléculas de água de solvatação do cobalto(II) e conseqüentemente a formação de complexo em meio heterogêneo pode ser dificultada, necessitando então de uma maior concentração do ligante para que se observe a antecipação da onda de redução do metal. Outros dois fatores devem ser considerados na explicação das diferenças de comportamento observada para estes metais: a labilidade dos aquo-íons dos metais e a constante de formação dos complexos em meio homogêneo entre estes metais e o ligante azoteto. Em relação à labilidade, o níquel(II) é o que apresenta

maior velocidade de troca de moléculas de água, seguido do cobalto(II), ferro(II), manganês(II) e por último o zinco(II)⁽⁴⁸⁾. Isto indica que a elevada diminuição da sobretensão observada para o níquel(II) em concentrações do ligante relativamente baixas pode ser devida à maior labilidade do aquo-íon do metal, facilitando a perda das moléculas de água de solvatação e consequentemente a formação do complexo em meio heterogêneo. Os valores de β_1 em meio homogêneo para a formação de complexo dos três metais com o ligante azoteto são muito próximos^(27,65,71), indicando assim que as espécies presentes em solução na mesma concentração do ligante não devem diferir significativamente, não podendo assim ser este fator o responsável pelas diferenças de comportamento observadas. No entanto, as estabilidades dos complexos formados em meio heterogêneo (na superfície do eletrodo) devem diferir e neste sentido o complexo de zinco(II) com o ligante adsorvido provavelmente deve ser o mais estável termodinamicamente, verificando-se já em baixas concentrações do ligante o deslocamento da onda de redução do metal para potencial mais negativo.

É importante ressaltar que apesar da diminuição da sobretensão de redução dos metais cobalto(II), níquel(II) e zinco(II) devido a atuação do ligante azoteto como mediador, apenas no caso do zinco(II) o processo de eletrodo passa a ser controlado por difusão, ou seja, torna-se reversível na presença do ligante. No caso dos metais cobalto(II) e níquel(II), apesar da significativa diminuição na sobretensão de redução destes metais ao se ter o ligante azoteto em solução, a etapa lenta do processo de eletrodo continua a ser a transferência de elétrons.

O comportamento observado para ferro(II) e manganês(II), verificando-se apenas o aumento da sobretensão de redução dos metais ao se ter o ligante azoteto em solução, de acordo com as considerações feitas para os demais metais estudados, poderia ser explicado por dois fatores: a dificuldade em se retirar as moléculas de água de solvatação destes íons (elevada sobretensão de redução), dificultando consequentemente a interação dos aquo-íons destes metais com o ligante azoteto adsorvido à superfície do eletrodo ou a formação de uma espécie

complexa na superfície do eletrodo mais estável termodinamicamente e que portanto necessita de maior sobretensão para ser reduzida.

Portanto, o estudo variando-se a concentração de azoteto mostrou que a extensão da ação do ligante como mediador depende do metal presente em solução. O fenômeno observado parece ser a resultante do compromisso dos seguintes fatores: a adsorção do ligante azoteto na superfície do eletrodo formando uma ponte que facilita a transferência de elétrons entre o eletrodo de mercúrio e o cátion metálico (fator eletrocinético), a formação de complexos em meio homogêneo entre o aquo-íon do metal e o ligante azoteto (fatores cinético e termodinâmico químicos) e a formação de complexo na superfície do eletrodo de mercúrio entre o aquo-íon metálico e/ou espécies complexas formadas em solução e o ligante adsorvido (fatores cinético e termodinâmico eletroquímicos). Devido à ocorrência simultânea destes três fatores, torna-se difícil determinar se é a complexação em meio homogêneo (no seio da solução) ou heterogêneo (na superfície do eletrodo), o fenômeno determinante no efeito observado.

3.2. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS METAIS REALIZANDO-SE A PRÉ-ADSORÇÃO DE AZOTETO NA GOTA DE MERCÚRIO

A segunda etapa do trabalho experimental objetivou o estudo do comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II) e zinco(II) tendo-se o ligante azoteto apenas pré-adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio, buscando-se assim esclarecer qual é o fator preponderante no fenômeno observado: a formação de espécies complexas no seio da solução ou a complexação do aquo-íon metálico com o ligante adsorvido. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos a seguir.

3.2.1. COBALTO(II)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos fixando-se o potencial inicial em -0,700 V vs. Ag/AgCl. O potencial de inversão foi fixado em -1,700 V vs. Ag/AgCl e o potencial final em 0,300 V vs. Ag/AgCl. A velocidade de varredura em todos os experimentos foi fixada em 200 mV/s.

Nos experimentos iniciais realizados com o metal cobalto(II) fixou-se em 0,80 mol/L a concentração de azoteto na solução utilizada para a pré-adsorção do ligante na gota de mercúrio. Este valor foi escolhido baseando-se nos resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico do metal cobalto(II) variando-se a concentração do ligante em solução, pois em 0,80 mol/L do ligante registrou-se a antecipação máxima da onda de redução do metal para potenciais mais positivos.

Foi realizada uma série de experimentos preliminares para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos. Nestes experimentos o tempo de contato da solução de azoteto com a gota de mercúrio para ocorrer a adsorção foi fixado em 300 segundos. Após o tempo de adsorção, o excesso de solução do ligante

presente no eletrodo de mercúrio foi retirado mergulhando-se o eletrodo em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos.

Após a perfeita adequação do procedimento experimental, os resultados obtidos apresentaram ótima reprodutibilidade, sendo o conjunto de curvas mostrado na Figura 32 representativo do comportamento observado.

FIGURA 32 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s das seguintes soluções em força iônica 2,0 mol/L de perclorato de sódio: (a) azoteto de sódio 0,80 mol/L, cobalto(II) 0,001 mol/L (b) sem a pré-adsorção de azoteto e (c) com a pré-adsorção de azoteto.

A Figura 32 mostra claramente a diminuição da sobretensão de redução do cobalto(II) ao se ter o ligante azoteto previamente adsorvido na gota de mercúrio,

confirmando assim a atuação do ligante como medidor facilitando a transferência de elétrons do eletrodo para o aquo-ion do metal.

Também pode-se observar na Figura 32 que o voltamograma cíclico da solução de azoteto 0,80 mol/L apresenta apenas um pico anódico bastante agudo e simétrico típico de adsorção, na região de 0,150 V vs. Ag/AgCl correspondente à oxidação do azoteto a N₂. Ao se ter apenas o ligante pré-adsorvido na superfície do eletrodo e cobalto(II) em solução, este pico deixa de existir, registrando-se em seu lugar um pico em potencial próximo a 0,100 V vs. Ag/AgCl de maior intensidade e potencial um pouco mais positivo que o pico de oxidação do cobalto metálico a cobalto(II) obtido sem se realizar a pré-adsorção do ligante.

A leitura da área das curvas mostradas na Figura 32 fornece os seguintes valores: $(3,0 \pm 0,3) \text{ cm}^2$ para o voltamograma do aquo-ion de cobalto(II) sem a pré-adsorção do ligante, $(7,6 \pm 0,5) \text{ cm}^2$ para o voltamograma do cobalto (II) tendo o ligante azoteto pré-adsorvido na superfície do eletrodo e $(4,5 \pm 0,5) \text{ cm}^2$ para o voltamograma da solução de azoteto 0,8 mol/L. A análise destes valores que integrados representam a carga sobre a superfície do eletrodo em cada um dos casos, indica que a carga obtida ao se ter a redução do cobalto(II) via o ligante azoteto adsorvido é praticamente a soma das cargas obtidas a partir das curvas referentes ao cobalto(II) sem a pré-adsorção do ligante e em azoteto 0,80 mol/L. Isto indica que o cobalto(II) ao ser reduzido na superfície do eletrodo, ali permanece sendo então oxidado na varredura inversa, porém neste caso a atuação do ligante azoteto como mediador no processo de transferência de elétrons não é sentida já que o potencial de pico anódico obtido ao se ter o ligante azoteto pré-adsorvido é ligeiramente mais positivo que o do pico anódico referente à redução do cobalto(II) sem o ligante pré-adsorvido.

Após o registro do voltamograma cíclico da solução de cobalto(II) tendo-se o ligante azoteto adsorvido na gota de mercúrio, obtinha-se sempre um novo voltamograma após o borbulhamento de argônio em solução por 60 segundos e portanto, tendo-se gerado uma nova gota de mercúrio. A curva assim obtida se sobrepõe à curva de redução do cobalto(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L sem

a realização da pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio. Este comportamento comprova ser a adsorção do ligante, o fenômeno responsável pela diminuição da sobretensão de redução do aquo-íon de cobalto(II). Também comprova-se assim que a passagem para a solução da pequena quantidade de azoteto adsorvido na gota de mercúrio não provoca nenhuma alteração no comportamento eletroquímico do metal estudado.

Com base nos resultados iniciais obtidos foram realizados novos estudos variando-se determinadas condições experimentais, buscando-se elucidar suas influências sobre o fenômeno catalítico observado.

Os parâmetros considerados importantes e conseqüentemente estudados foram:

- variação do potencial fixado para a realização da pré-adsorção do ligante azoteto;
- variação do tempo de contato da gota de mercúrio com a solução de azoteto para que ocorra a adsorção;
- variação do tempo de lavagem do eletrodo de mercúrio com solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L, após a realização da pré-adsorção do ligante azoteto;
- variação do tempo de lavagem do eletrodo de mercúrio, após a adsorção de azoteto, com solução contendo também o metal na concentração 0,001 mol/L;
- variação da concentração de azoteto na solução com que se realiza a pré-adsorção do ligante.

As séries de experimentos variando-se os parâmetros acima foram realizadas pelo menos três vezes cada para comprovar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

3.2.1.1. Variação do Potencial de Pré-Adsorção do Ligante Azoteto

Durante a realização da pré-adsorção do ligante azoteto e a remoção das moléculas de azoteto não adsorvidas, o potenciostato mantém aplicado o potencial pré-fixado como potencial inicial de varredura. Isto se deve ao fato da pré-adsorção ter que ser realizada sobre a gota de mercúrio com a qual será obtido o voltamograma cíclico do aquo-íon do metal tendo-se o ligante adsorvido, daí a necessidade de se dar início ao experimento e consequentemente à aplicação de potencial já na etapa de pré-adsorção do ligante. Sendo assim, alterou-se o valor escolhido como potencial inicial buscando-se observar possíveis alterações no processo de adsorção e consequentemente nas curvas registradas.

Os experimentos foram realizados fixando-se o tempo de contato da solução de azoteto 0,80 mol/L com a gota de mercúrio em 350 segundos e a retirada do excesso de moléculas do ligante não adsorvidas foi feita deixando-se o eletrodo de trabalho em contato com uma solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos. Alterou-se apenas de um experimento para outro o valor do potencial inicial. As curvas obtidas realizando-se a pré-adsorção de azoteto em 0,000; -0,400 e -0,700 V vs. Ag/AgCl são mostradas na Figura 33.

FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção de azoteto nos seguintes potenciais (V vs. Ag/AgCl): (b) 0,000; (c) -0,400 e (d) -0,700.

As curvas apresentadas a partir de agora apresentarão apenas os picos catódicos apesar da varredura de potencial ter se estendido até 0,300 V vs. Ag/AgCl em todos os experimentos. Isto devido ao objetivo do trabalho ser a influência do ligante azoteto no processo de redução dos metais. Além disto, a visualização apenas dos picos catódicos facilita a análise dos resultados obtidos, pois as alterações nesta parte das curvas tornam-se mais evidentes. Também serão omitidos os brancos das soluções de azoteto 0,80 mol/L utilizadas na adsorção, cujo perfil é mostrado na Figura 32.

A Figura 33 apresenta além das curvas registradas realizando-se a pré-adsorção de azoteto em diferentes potenciais, o voltamograma cíclico de redução

do aquo-íon de cobalto(II) em força iônica 2,0 mol/L sem a a pré-adsorção do ligante, para comprovação do efeito catalítico devido à presença do ligante na superfície do eletrodo de mercúrio.

A Figura 33 mostra que a variação do potencial em que se realiza a pré-adsorção não altera o grau de antecipação do pico de redução do cobalto(II), porém verifica-se uma alteração significativa no formato da curva registrada ao se fixar o potencial inicial em 0,000 V vs. Ag/AgCl. Nesta condição tem-se picos distorcidos, possivelmente devido a alterações na camada de adsorção em consequência do potencial aplicado.

A diminuição de sobretensão em todos os casos foi de aproximadamente 190 mV. O fato do potencial em que é realizada a pré-adsorção não alterar significativamente o grau de antecipação do pico de redução do metal comprova o fato do ligante azoteto pertencer a uma classe de ligantes que adsorve independentemente do potencial aplicado⁽⁴¹⁾, ou seja, as forças que sustentam estes ânions sobre a superfície do eletrodo estão além de simples atrações eletrostáticas, sendo a formação de ligações covalentes com o eletrodo o fator preponderante no comportamento observado.

Comparando-se as curvas mostradas na Figura 33 às dos experimentos iniciais variando-se a concentração do ligante azoteto em solução de 0,0 a 2,0 mol/L, observa-se que o formato da curva obtida realizando-se a pré-adsorção de azoteto é muito semelhante ao daquela obtida quando a concentração de azoteto em solução era 0,10 mol/L, conforme mostra a Figura 34.

O fato do voltamograma obtido nos experimentos tendo-se azoteto 0,10 mol/L em solução ser muito parecido àquele obtido ao se realizar a pré-adsorção do ligante na superfície da gota de mercúrio, dá indícios da saturação da gota com a adsorção do ligante nos dois casos ser muito semelhante, apesar das condições de realização dos experimentos terem sido totalmente diferentes.

FIGURA 34 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, (b) com a pré-adsorção e (c) com o ligante azoteto em solução na concentração 0,10 mol/L.

Resumindo, os experimentos realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto em diferentes potenciais comprovaram a ocorrência da adsorção independentemente do potencial aplicado, verificando-se conseqüentemente a diminuição de 190 mV na sobretensão de redução do cobalto(II).

3.2.1.2. Variação do Tempo de Pré-Adsorção do Ligante Azoteto

Os experimentos variando-se o tempo de contato da gota de mercúrio com a solução de azoteto com que se faz a pré-adsorção do ligante foram realizados utilizando-se uma solução de azoteto 0,80 mol/L e fixando-se em 60 s o tempo de lavagem do eletrodo de mercúrio com a solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L para a retirada do excesso de azoteto presente no capilar. O tempo de contato da solução de azoteto com a gota de mercúrio foi fixado nos seguintes valores (s): 20, 100, 350 e 750. As curvas obtidas e o voltamograma cíclico do cobalto(II) em perclorato de sódio 2,0 mol/L sem a pré-adsorção do ligante são mostrados na Figura 35.

FIGURA 35 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção por diferentes tempos (s): (b) 20, (c) 100, (d) 350 e (e) 750.

As curvas apresentadas na Figura 35 mostram que mesmo mantendo-se a solução de azoteto em contato com a gota de mercúrio por um intervalo de tempo pequeno como 20 segundos, verifica-se suficiente adsorção do ligante na superfície do eletrodo para que o pico de redução do metal se desloque para potenciais menos negativos.

As curvas obtidas fixando-se o tempo de adsorção em 20 e 100 segundos apresentam uma ligeira tendência a desdobramento em dois picos como mostra a Figura 35, estando um dos picos, situado na região de potencial de redução do aquo-íon de cobalto(II). Tal comportamento já havia sido observado no estudo variando-se a concentração de azoteto em solução, na condição em que a concentração analítica do ligante era inferior a 0,40 mol/L. Nestas condições, em ambos os experimentos, parece não estar ocorrendo a saturação da superfície da gota de mercúrio com moléculas de azoteto, havendo assim a possibilidade de que íons cobalto(II) se reduzam diretamente na superfície do eletrodo, registrando-se então um pico na região de redução do aquo-íon. Já em tempos de adsorção maiores, parece ocorrer a saturação da superfície da gota de mercúrio com moléculas de azoteto, deixando de se verificar a tendência a desdobramento em dois picos.

Ao se variar o tempo de adsorção em 350 e 750 segundos verificou-se a máxima antecipação para potenciais menos negativos, correspondendo a uma diminuição de sobretensão de 200 mV, portanto muito próxima àquela obtida nos experimentos em que se variou o potencial inicial.

As curvas obtidas fixando-se o tempo de adsorção em 350 e 750 segundos são muito semelhantes indicando que 350 s parece ser tempo suficiente para ocorrer a saturação da superfície do eletrodo com moléculas de azoteto, atingindo-se assim o limite de diminuição de sobretensão.

Resumindo, os experimentos variando-se o tempo de contato da solução de azoteto com a gota de mercúrio para que ocorra a adsorção mostraram existir uma tendência a desdobramento em dois picos em tempos de contato até 100 segundos e, a partir de 350 s se atingir a máxima antecipação (200 mV) do pico

de redução do cobalto(II) para potenciais menos negativos. Assim se comprovou a importância do fator tempo de contato no processo de adsorção e conseqüentemente na extensão da diminuição de sobretensão.

3.2.1.3. Variação do Tempo de Lavagem do Eletrodo de Mercúrio, após a Pré-Adsorção, com Solução de NaClO_4 2,0 mol/L

Os experimentos variando-se o tempo de contato do eletrodo de mercúrio com a solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L para a retirada do excesso de solução de azoteto presente no eletrodo (paredes do capilar e gota de mercúrio) após a realização da pré-adsorção foram feitos utilizando-se uma solução de azoteto 0,80 mol/L e fixando-se o tempo de contato do eletrodo com esta solução em 350 segundos, condição esta em que comprovou-se na série de experimentos anterior ocorrer a máxima antecipação da onda de redução do metal. As curvas obtidas variando-se o tempo de contato com a solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L em 50, 100 e 150 segundos após a pré-adsorção do ligante e sem a realização da pré-adsorção são mostradas na Figura 36.

As curvas apresentadas na Figura 36 utilizando-se diferentes tempos de lavagem evidenciam que a alteração do tempo de contato da gota de mercúrio tendo o ligante azoteto adsorvido com a solução do eletrólito não provoca nenhuma alteração no fenômeno de antecipação do pico de redução do metal, removendo apenas o excesso de solução do ligante aderida ao eletrodo. Comprova-se assim não ocorrer a dessorção do ligante da superfície do mercúrio, registrando-se em todos os casos o mesmo grau de antecipação. Isto comprova mais uma vez a forte interação do azoteto com o mercúrio, prevalecendo o fenômeno de adsorção. A antecipação máxima registrada nestes experimentos foi da ordem de 200 mV, portanto similar à obtida nas séries de experimentos anteriores.

FIGURA 36 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção e mergulhando-se o eletrodo de mercúrio em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50, (c) 100 e (d) 150.

Resumindo, os resultados obtidos mostraram não ocorrer a dessorção do ligante azoteto da gota de mercúrio ao se realizar o procedimento de lavagem do eletrodo com solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L.

3.2.1.4. Variação do Tempo de Lavagem do Eletrodo de Mercúrio, após a Pré-Adsorção, com Solução de Cobalto(II) 0,001 mol/L em NaClO₄ 2,0 mol/L

Esta série de experimentos foi realizada utilizando-se uma solução de azoteto 0,80 mol/L para a realização da pré-adsorção e o tempo de contato da gota de mercúrio com a solução do ligante foi fixado em 350 s. Realizou-se a limpeza do eletrodo de mercúrio com uma solução contendo além do eletrólito suporte o metal cobalto(II) na concentração 0,001 mol/L, com o objetivo de esclarecer se a força da complexação com o metal seria suficiente para provocar a dessorção do ligante azoteto da gota de mercúrio, o que já foi comprovado na série de experimentos anterior não ocorrer ao se utilizar apenas a solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L. O tempo de limpeza do eletrodo de mercúrio com a solução do eletrólito suporte contendo o metal foi fixado nos seguintes valores (s): 50, 150 e 300. As curvas assim obtidas, juntamente com a do cobalto(II) sem realizar a pré-adsorção do ligante e aquela obtida seguindo-se o procedimento normal de limpeza do eletrodo com solução contendo apenas o eletrólito suporte são mostradas na Figura 37.

As curvas apresentadas na Figura 37 evidenciam que a lavagem da gota de mercúrio tendo o ligante pré-adsorvido com a solução do eletrólito suporte contendo o metal provoca um nítido desdobramento em dois picos. Comparando-se estas curvas com aquelas obtidas realizando-se a lavagem com a solução contendo apenas o eletrólito suporte, observa-se que a antecipação obtida nesta série de experimentos é ainda maior, sendo da ordem de 240 mV. Além do maior grau de antecipação do pico de redução do metal, verifica-se também a antecipação da descarga do solvente, registrando-se um significativo aumento de corrente na região de -1,600 V vs. Ag/AgCl.

FIGURA 37 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção e mergulhando-se o eletrodo de mercúrio em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L contendo cobalto(II) 0,001 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50, (c) 150 e (d) 300, e (e) realizando-se a pré-adsorção e mergulhando-se o eletrodo em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos.

O fato de ocorrer a antecipação do pico de redução do cobalto(II) mesmo deixando-se a gota de mercúrio tendo o ligante adsorvido por 300 segundos em contato com uma solução que contém o metal evidencia que a força da complexação não é suficiente para provocar a completa dessorção do ligante

azoteto, verificando-se mesmo nestas condições a atuação do ligante como mediador facilitando o processo de transferência de elétrons.

O desdobramento em dois picos dá indícios de que nestas condições tem-se na superfície da gota de mercúrio duas espécies com diferentes potenciais de redução, sendo o segundo pico provavelmente referente à redução do aquo-íon de cobalto(II). A diminuição na intensidade de corrente associada ao segundo pico (-1,350 V vs. Ag/AgCl) ao aumentar o tempo de lavagem pode ser explicada pelo maior grau de complexação com o ligante adsorvido, diminuindo a parcela de aquo-íons do metal que se reduzem diretamente na superfície do mercúrio. Por outro lado, o maior grau de antecipação registrado nestes experimentos em relação aos anteriores e a mudança no formato das curvas obtidas podem ser evidência da formação de espécies complexas diferentes na superfície da gota de mercúrio ao se alterar o procedimento experimental.

Resumindo, a realização da limpeza do eletrodo de mercúrio mergulhando-o em uma solução de eletrólito suporte contendo também o metal cobalto(II) comprovou a forte interação entre o ligante azoteto e o mercúrio, provando que a força da complexação não é suficiente para provocar a completa dessorção do ligante da superfície do eletrodo, verificando-se também nestas condições o fenômeno de diminuição da sobretensão de redução do cobalto(II).

3.2.1.5. Variação da Concentração de Azoteto na Solução Utilizada para a Pré-Adsorção

Os experimentos variando-se a concentração do ligante azoteto na solução utilizada para a pré-adsorção foram realizados fixando-se o tempo de contato da solução do ligante com a gota de mercúrio em 350 segundos. A retirada do excesso de moléculas do ligante não adsorvidas foi feita deixando o eletrodo de trabalho em contato com uma solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60

segundos. As curvas utilizando-se soluções de diferentes concentrações de azoteto são mostradas na Figura 38.

FIGURA 38- Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto, realizando-se a pré-adsorção por 350 s com soluções contendo diferentes concentrações do ligante (mol/L): (b) 0,02; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 0,50 e (f) 0,80.

Analisando-se as curvas mostradas na Figura 38, observa-se que apesar do grande intervalo de concentração de azoteto estudado (0,02 a 0,80 mol/L), não há diferenças significativas nos voltamogramas obtidos em cada caso. Verifica-se uma tendência acentuada a desdobramento em dois picos em concentrações de azoteto inferiores a 0,50 mol/L, o que evidencia não estar ocorrendo nestas

condições a completa saturação da superfície do mercúrio com moléculas de azoteto, permitindo assim que íons cobalto(II) se reduzam diretamente na superfície do mercúrio. No caso das concentrações de azoteto 0,50 e 0,80 mol/L as curvas registradas apresentam apenas um pico, deixando praticamente de existir o pico correspondente à redução do metal não complexado.

Apesar da tendência a desdobramento observada ao se utilizar as soluções com concentrações de azoteto mais baixas, o formato das curvas obtidas não se altera muito, indicando que concentrações de azoteto da ordem de 0,02 mol/L já são suficientes para provocar a antecipação da onda de redução do metal. Isto deve estar ligado ao fato da solução de azoteto ter permanecido em contato com a gota de mercúrio por um período de tempo suficientemente longo (350 segundos) para que mesmo sendo baixa a concentração do ligante em solução, ocorresse a saturação da superfície do eletrodo com moléculas de azoteto adsorvidas.

A intensidade de corrente registrada em -1,700 V vs. Ag/AgCl tendo-se realizado a pré-adsorção do ligante na gota de mercúrio é significativamente maior que a registrada sem a pré-adsorção do ligante indicando também a antecipação da descarga do solvente ao se ter o ligante adsorvido na superfície do mercúrio.

Estes experimentos evidenciaram o fato da extensão do fenômeno de antecipação da onda de redução do cobalto(II) estar diretamente ligado ao grau de recobrimento da superfície do mercúrio com moléculas do ligante. Os resultados obtidos indicam ser o fator tempo de contato mais importante para se atingir a saturação que a concentração analítica do ligante na solução com que se realiza a adsorção.

Buscando-se ratificar as observações acima, foi realizada uma nova série de experimentos variando-se a concentração de azoteto na solução utilizada na pré-adsorção do ligante, porém diminuindo o tempo de contato do eletrodo de mercúrio com esta solução de 350 para 50 segundos. O novo conjunto de curvas obtido é mostrado na Figura 39.

FIGURA 39 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção por 50 segundos com soluções contendo diferentes concentrações do ligante (mol/L): (b) 0,02; (c) 0,05; (d) 0,10; (e) 0,80 e (f) 2,0.

As curvas mostradas na Figura 39 indicam que fixando-se o tempo de contato da solução do ligante com o eletrodo de mercúrio em 50 s, o maior grau de antecipação do pico de redução do cobalto(II) é obtido ao se realizar a pré-adsorção com a solução que contém a menor concentração de ligante, portanto 0,02 mol/L. A antecipação atingida neste caso é da ordem de 290 mV, portanto significativamente maior que os 200 mV registrados nos experimentos anteriores. Além do maior grau de antecipação do pico de redução do metal, também a

descarga do solvente é deslocada para potenciais menos negativos nesta condição, registrando-se em -1,700 V vs. Ag/AgCl uma intensidade de corrente quase duas vezes maior que a das outras curvas.

Os experimentos realizados utilizando-se na pré-adsorção soluções contendo o ligante em concentrações superiores a 0,05 mol/L voltaram a apresentar curvas (Figura 35) com antecipação da ordem de 200 mV e com formatos muito semelhantes, dando indícios da condição atingida de saturação da gota de mercúrio em todas elas ser muito semelhante.

As curvas de redução do cobalto(II) tendo o ligante pré-adsorvido, mostradas na Figura 39, apresentam um nítido desdobramento em dois picos, comprovando assim estar ocorrendo na superfície da gota de mercúrio a redução de duas espécies diferentes de cobalto(II): o complexo formado com o ligante azoteto adsorvido e o aquo-íon. Isto confirma os resultados obtidos nos experimentos anteriores em que se variou o tempo de contato da solução do ligante com o eletrodo de mercúrio, ou seja, tempos de contato inferiores a 300 segundos não são suficientes para provocar a saturação da gota de mercúrio com moléculas do ligante, independentemente da concentração de azoteto na solução com que se realiza a pré-adsorção.

Devido ao resultado obtido fixando-se a concentração do ligante em 0,02 mol/L ter diferido significativamente dos demais resultados obtidos, realizou-se uma nova série de experimentos utilizando-se na pré-adsorção uma solução de azoteto nesta concentração e variando-se o tempo de contato desta solução com o eletrodo de mercúrio. As curvas obtidas nesta série de experimentos são mostradas na Figura 40.

FIGURA 40 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com solução de azoteto 0,02 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50; (c) 100 e (d) 350.

As curvas mostradas na Figura 40 ratificaram o fato de em tempos de contato menores (50 e 100 segundos) se obter maior diminuição de sobretensão realizando-se a pré-adsorção com uma solução contendo baixa concentração de azoteto (0,02 mol/L). Ao se fixar o tempo de contato da solução com o eletrodo em 350 segundos, obtem-se o mesmo grau de antecipação dos experimentos anteriores, portanto da ordem de 200 mV.

O maior grau de antecipação atingido ao se realizar a pré-adsorção com uma solução contendo baixa concentração do ligante (0,02 mol/L) e pequenos tempos de contato (inferiores a 100 s) sugere atingir-se neste caso uma condição de saturação da gota de mercúrio em que as moléculas do ligante estejam

arranjadas de forma diferente gerando uma superfície mais ativa do que a obtida utilizando-se soluções mais concentradas do ligante e tempos de contato maiores. Em outras palavras, utilizando-se baixas concentrações do ligante e pequenos tempos de contato não deve ocorrer a saturação da superfície do mercúrio com moléculas do ligante, conseqüentemente as moléculas adsorvidas dispõem de maior espaço distribuindo-se de maneira mais aleatória, podendo estar dispostas perpendicular ou paralelamente à superfície do eletrodo. Este arranjo deve facilitar a interação do ligante adsorvido com o aquo-íon do metal, formando-se complexos em meio heterogêneo que se reduzem em potenciais menos negativos, traduzindo-se assim em maior diminuição da sobretensão de redução do metal nesta condição. Já no caso de se realizar a pré-adsorção utilizando-se maior tempo de contato e/ou soluções mais concentradas do ligante, a camada de adsorção estaria mais próxima do estado de saturação apresentando as moléculas adsorvidas dispostas lado a lado perpendicularmente à superfície do mercúrio, dificultando de alguma forma a interação do ligante adsorvido com o aquo-íon do metal presente em solução.

As curvas obtidas fixando-se o tempo de contato da solução do ligante com o eletrodo em 50 e 100 segundos apresentam apenas um pico. Nestas condições tem-se a redução de apenas uma espécie contendo o metal coordenado ao ligante adsorvido, ou então de espécies complexas diferentes cujos potenciais de redução sejam próximos. Na região do potencial de redução do aquo-íon praticamente não se registra pico de corrente, indicando não estar ocorrendo redução do metal diretamente na superfície da gota de mercúrio, mas apenas de espécies coordenadas ao ligante adsorvido.

A formação de espécies complexas na superfície do eletrodo de mercúrio, ou seja, entre o ligante azoteto adsorvido e o aquo-íon de cobalto(II) foi confirmada realizando-se uma série de experimentos seguindo-se um novo procedimento:

- obtenção de voltamograma cíclico de uma solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L;

- pré-adsorção do ligante azoteto na gota de mercúrio deixando-se a solução de azoteto 0,80 mol/L em contato com a gota de mercúrio por 350 segundos;
- retirada das moléculas de azoteto não adsorvidas remanescentes no eletrodo de trabalho mergulhando-o em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos;
- contato do eletrodo de trabalho com uma solução de cobalto(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L por 60 e 180 segundos;
- retirada do excesso de íons cobalto(II) remanescente no eletrodo de trabalho mergulhando-o em uma solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 segundos; e
- obtenção do voltamograma cíclico em solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L.

As curvas obtidas seguindo-se este procedimento são mostradas na Figura 41.

FIGURA 41 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção do ligante e posterior lavagem da gota de mercúrio com solução de cobalto(II) 0,001 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 60 e (c) 180.

Como pode se observar na Figura 41, o voltamograma cíclico da solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L apresenta intensidade de corrente bem próxima a zero na região de potencial de redução do cobalto(II) ($\cong -1,350$ V vs. Ag/AgCl). Ao se deixar o eletrodo tendo azoteto pré-adsorvido na superfície da gota de mercúrio em contato com a solução contendo o metal cobalto(II), o voltamograma da solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L passa a apresentar uma intensidade de corrente da ordem de $0,50 \mu\text{A}$ na região de potencial em que ocorre a redução do metal. Este fato comprova a formação de complexo entre o ligante adsorvido e aquo-íon do metal presente em solução,

provando ser esta interação suficientemente forte, pois mesmo deixando-se o eletrodo tendo o metal cobalto(II) coordenado ao ligante adsorvido mergulhado na solução do eletrólito suporte por um certo tempo, registra-se o aumento da intensidade de corrente na região de potencial referente à redução do metal.

A variação do tempo de contato da solução do metal com o eletrodo após a pré-adsorção do ligante mostrou não causar variação significativa na intensidade de corrente registrada. Isto dá indícios de que 60 segundos de contato já seriam suficientes para que os aquo-íons de cobalto(II) em solução se coordenassem às moléculas de ligante adsorvidas.

Resumindo, estes experimentos comprovaram ser a concentração de azoteto na solução com que se realiza a pré-adsorção e o tempo de contato desta solução com o eletrodo de mercúrio, fatores fundamentais na saturação da superfície da gota de mercúrio com moléculas do ligante, o que influencia diretamente a extensão da ação do azoteto como mediador no sentido de diminuir a sobretensão de redução do cobalto(II) devido à formação de espécies complexas na superfície do eletrodo, entre o ligante adsorvido e o aquo-íon do metal presente em solução.

3.2.2. NÍQUEL(II)

Os voltamogramas cíclicos no estudo do comportamento do metal níquel(II) tendo o ligante azoteto pré-adsorvido na superfície da gota de mercúrio foram obtidos fixando-se os potenciais inicial, de inversão e final, respectivamente, nos seguintes valores: -0,300; -1,300 e 0,200 V vs. Ag/AgCl. No entanto, as curvas mostradas a seguir exibirão apenas a região de potencial referente à redução do níquel(II), devido ao objetivo do trabalho ser a influência do ligante azoteto no processo de redução dos metais estudados.

Os experimentos iniciais foram realizados fixando-se a concentração do ligante na solução com que se realiza a pré-adsorção em 0,10 mol/L. Este valor

foi escolhido baseando-se nos resultados obtidos na etapa inicial do trabalho em que foi estudado o comportamento eletroquímico dos metais variando-se a concentração do ligante azoteto em solução. Os resultados assim obtidos mostraram que a presença de azoteto 0,10 mol/L em solução já era suficiente para causar a máxima antecipação de 320 mV do pico de redução do níquel(II) para potenciais menos negativos.

O tempo de contato da solução do ligante com o eletrodo de mercúrio na realização da pré-adsorção foi fixado inicialmente em 350 s. Isto devido aos experimentos realizados com o metal cobalto(II) terem mostrado ser este tempo de contato suficiente para causar a saturação da superfície de mercúrio com moléculas de azoteto adsorvidas.

O tempo de contato do eletrodo de trabalho com a solução do eletrólito suporte para retirada das moléculas de azoteto não adsorvidas foi fixado em 60 s em todos os experimentos em virtude de ter sido comprovado, nos experimentos realizados com o cobalto(II), não ocorrer a dessorção do ligante da superfície do mercúrio nestas condições.

Os resultados obtidos inicialmente nas condições descritas acima, apresentaram uma antecipação muito pequena do pico de redução do níquel em relação àquele obtido sem a realização da pré-adsorção. Como no caso do cobalto(II) a máxima antecipação havia sido atingida com baixa concentração do ligante e pequeno tempo de contato, realizou-se um novo experimento fixando-se o tempo de contato em 50 s ao invés dos 350 s iniciais. As curvas obtidas nos dois tempos de contato juntamente com a curva sem a realização da pré-adsorção são mostradas na Figura 42.

FIGURA 42 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com uma solução de azoteto 0,10 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50 e (c) 350.

As curvas obtidas ao se ter o ligante azoteto adsorvido na superfície da gota de mercúrio (Figura 42) apresentam apenas uma pequena antecipação no início do pico em relação ao obtido sem a pré-adsorção do ligante. O resultado difere totalmente daquele observado ao se ter o ligante em solução, pois neste caso com a adição de 0,10 mol/L o pico de redução do níquel(II) apresentou uma diminuição de sobretensão da ordem de 300 mV. Apesar do aumento considerável no tempo de contato de 50 para 350 s, o grau de antecipação obtido não apresenta alteração significativa.

Além da antecipação no início do pico apresentada pelas curvas obtidas ao se realizar a pré-adsorção do ligante, verifica-se também nestas curvas um aumento na intensidade de corrente associada à redução do aquo-íon de níquel(II) (-1,100 V vs. Ag/AgCl) de aproximadamente 200 nA, o que parece ser devido à alteração no formato da curva ao surgir a pré-onda, causando consequentemente o aumento na intensidade de corrente do pico registrado.

Em todos os experimentos após a obtenção do voltamograma cíclico da solução de níquel(II) ao se ter o ligante azoteto adsorvido na gota de mercúrio, borbulhava-se argônio na solução por 60 segundos e obtinha-se um novo voltamograma, gerando-se uma nova gota de mercúrio. Como foi observado nos experimentos com o metal cobalto(II), o novo voltamograma se sobrepunha à curva obtida sem ter sido realizada a pré-adsorção do ligante, comprovando assim que as alterações observadas eram devidas à presença de moléculas do ligante adsorvidas na superfície da gota de mercúrio.

Devido à pequena antecipação observada ao se realizar a pré-adsorção utilizando-se uma solução de azoteto 0,10 mol/L, foi feita uma nova série de experimentos mantendo-se as mesmas condições, só que com uma solução de azoteto 0,80 mol/L. As curvas obtidas são mostradas na Figura 43.

As curvas da Figura 43 indicam que mesmo aumentando-se a concentração de azoteto na solução com que se realiza a pré-adsorção de 0,10 para 0,80 mol/L o grau de antecipação registrado é praticamente o mesmo. Ao se fixar a concentração da solução do ligante e variar o tempo de contato, a maior antecipação é registrada em 350 s, portanto deixando-se a solução do ligante em contato com a gota de mercúrio por mais tempo.

FIGURA 43 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de níquel(II) 0,0005 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e realizando-se a pré-adsorção com uma solução de azoteto 0,80 mol/L por diferentes tempos (s): (b) 50 e (c) 350.

Analisando-se as curvas obtidas fixando-se o tempo de contato em 50 s, observa-se que quanto maior a concentração de azoteto, menor o grau de antecipação observado, apesar da diferença não ser muito significativa. Conforme havia sido observado nos estudos realizados com o cobalto(II), a condição de adsorção utilizando-se baixa concentração do ligante e pequeno tempo de contato parece tornar a superfície do eletrodo mais ativa, provavelmente devido ao arranjo das moléculas do ligante atingido nesta condição. Já no caso do tempo de contato ser fixado em 350 s, praticamente não há diferença no grau de antecipação observado nas duas concentrações do ligante estudadas, indicando que neste caso o recobrimento da superfície do eletrodo deve atingir o seu

máximo, tornando-se então o fator determinante na extensão do fenômeno observado.

Apesar das pequenas alterações no grau de antecipação registradas ao se variar a concentração do ligante na solução com que se realiza a pré-adsorção e o tempo de contato desta solução com o eletrodo de mercúrio, a máxima antecipação foi registrada com a solução do ligante 0,80 mol/L e o tempo de contato de 350 s, sendo da ordem de 40 mV.

Resumindo, os experimentos realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio, no caso do metal níquel(II), mostraram ocorrer apenas uma diminuição da ordem de 40 mV na sobretensão de redução do metal comparativamente ao potencial de redução do aquo-íon.

3.2.3. MANGANÊS(II)

No estudo do comportamento eletroquímico do metal manganês(II) ao se ter o ligante azoteto pré-adsorvido na superfície da gota de mercúrio, os voltamogramas cíclicos foram registrados fixando-se os potenciais inicial, de inversão e final, respectivamente, nos seguintes valores: -0,700; -1,700 e 0,200 V vs. Ag/AgCl.

Os experimentos para o manganês(II) foram realizados utilizando-se uma solução de azoteto 0,80 mol/L, deixando-a em contato com o eletrodo de trabalho por 350 s e realizando-se a retirada das moléculas de azoteto não adsorvidas deixando-se a solução do eletrólito suporte em contato com o eletrodo de trabalho por 60 s. As curvas obtidas seguindo-se este procedimento são mostradas na Figura 44.

FIGURA 44 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de manganês(II) 0,001 mol/L em força iônica 2,0 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e (b) com a pré-adsorção de azoteto.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 44 evidenciam que a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio faz com que o manganês(II) não seja mais eletroativo no intervalo de potencial estudado, ou seja, a presença do ligante azoteto adsorvido impede a redução do aquo-íon de manganês(II) presente em solução. Gerando-se uma nova gota de mercúrio, o voltamograma cíclico obtido comprova ser a presença do ligante adsorvido a causa da eliminação da reação de eletrodo, pois tem-se uma curva que se sobrepõe exatamente àquela obtida inicialmente sem a realização da pré-adsorção.

Alterações na concentração do ligante na solução com que se realiza a pré-adsorção e no tempo de contato desta solução com o eletrodo de trabalho não provocaram nenhuma alteração no comportamento observado, portanto também nestas condições não se registrou o pico de redução do manganês(II).

Resumindo, os experimentos realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio para o metal manganês(II) mostraram que a presença do ligante adsorvido elimina a reação de eletrodo, fazendo com que o metal deixe de ser eletroativo no intervalo de potencial estudado.

3.2.4. ZINCO(II)

Os voltamogramas cíclicos para o estudo do comportamento eletroquímico do metal zinco(II) tendo o ligante azoteto pré-adsorvido na superfície da gota de mercúrio foram obtidos fixando-se os potenciais inicial e final, e de inversão, respectivamente, em: -0,700 e -1,300 V vs. Ag/AgCl.

Os experimentos foram realizados utilizando-se, como nos demais metais estudados, uma solução de azoteto 0,80 mol/L, que foi deixada em contato com o eletrodo de mercúrio por 350 s. O excesso da solução do ligante após a realização da pré-adsorção foi retirado mergulhando-o em uma solução de perclorato de sódio 2,0 mol/L por 60 s. As curvas obtidas antes e após a realização da pré-adsorção são mostradas na Figura 45.

Os voltamogramas apresentados na Figura 45 evidenciam que a presença do ligante azoteto adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio ao invés de diminuir a sobretensão de redução do metal, causa um deslocamento do pico de redução de aproximadamente 25 mV no sentido de potencial mais negativo, ou seja, não se observa antecipação. Portanto, a presença do ligante azoteto adsorvido na superfície do eletrodo dificulta o processo de redução do aquo-íon de zinco(II). O fato da alteração no comportamento eletroquímico do metal ser causada pela presença do ligante adsorvido, foi confirmado obtendo-se um

voltamograma gerando-se uma nova gota de mercúrio, o qual se sobrepôs à curva obtida antes da realização da pré-adsorção do ligante.

FIGURA 45 - Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura de 200 mV/s de solução de zinco(II) 0,001 mol/L: (a) sem a pré-adsorção de azoteto e (b) com a pré-adsorção de azoteto.

O mesmo comportamento observado na Figura 45 foi registrado ao se variar a concentração do ligante azoteto na solução com que se realiza a pré-adsorção e o tempo de contato desta solução com o eletrodo de mercúrio.

Resumindo, os experimentos realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio para o metal zinco(II) mostraram ocorrer um deslocamento da ordem de 25 mV no pico de redução do aquo-íon do

metal para potenciais mais negativos, provando que a presença do ligante ao invés de facilitar, dificulta ainda mais o processo de eletrodo.

3.2.5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II) e zinco(II) realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio são resumidos na tabela abaixo.

TABELA III - Resumo dos resultados obtidos no estudo do comportamento eletroquímico dos metais Co(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II) realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio.

Metal (Configuração eletrônica)	Antecipação em relação à onda em NaClO ₄ 2,0 mol/L	Postergação em relação à onda em NaClO ₄ 2,0 mol/L	Observações
Mn ²⁺ ([Ar] 3d ⁵)	—	—	- não se registra pico de redução.
Co ²⁺ ([Ar] 3d ⁷)	200 mV	—	- antecipação um pouco menor que a obtida variando-se a [N ₃ ⁻] em solução.
Ni ²⁺ ([Ar] 3d ⁸)	40 mV	—	- antecipação muito menor que a obtida variando-se a [N ₃ ⁻] em solução.
Zn ²⁺ ([Ar] 3d ¹⁰)	—	25 mV	- verifica-se apenas o deslocamento para potencial mais negativo.

Os resultados mostrados na Tabela III mostram, como já havia sido observado no estudo variando-se a concentração do ligante azoteto em solução,

que a extensão da ação do ligante como mediador varia de acordo com o metal estudado. Ao se realizar a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio, a maior antecipação foi observada para o pico de redução do aquo-íon de cobalto(II), seguido do níquel(II). No caso do metal zinco(II) a presença do ligante ao invés de diminuir, causa o aumento da energia de ativação da reação de redução do metal, constatando-se um aumento de sobretensão. Já para o metal manganês(II), a presença do ligante adsorvido impede a reação de redução do metal, fazendo com que ele deixe de ser eletroativo no intervalo de potencial estudado. Portanto, a seguinte ordem pode ser estabelecida: $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$.

Ao se realizar o estudo do comportamento eletroquímico dos metais tendo apenas o ligante azoteto pré-adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio, eliminou-se a etapa de formação de complexos em meio homogêneo entre o aquo-íon do metal e o ligante azoteto, etapa esta importante no estudo variando-se a concentração de azoteto em solução. Fixando as mesmas condições experimentais de realização da pré-adsorção do ligante para todos os metais estudados, a adsorção na superfície do eletrodo deve ter ocorrido em igual extensão em todos os casos e, portanto, as diferenças observadas devem ser devidas ao fenômeno de complexação em meio heterogêneo, ou seja, entre o aquo-íon do metal presente em solução e o ligante adsorvido na superfície da gota de mercúrio. Dois aspectos terão fundamental importância na ocorrência ou não deste fenômeno: a afinidade do aquo-íon do metal em solução pelo azoteto adsorvido na gota de mercúrio (constante de formação de complexo em meio heterogêneo) e a velocidade da troca de moléculas de água da esfera de solvatação do aquo-íon pelo azoteto adsorvido (cinética de formação de complexo em meio heterogêneo). A influência destes dois aspectos na extensão do fenômeno catalítico observado não pode ser prevista baseando-se nos dados das constantes de equilíbrio dos sistemas $\text{M}^{2+}/\text{N}_3^-$ e da labilidade em meio homogêneo, pois as forças atuantes para que ocorra a interação metal-ligante ao se ter o ligante adsorvido na superfície do

eletrodo devem ser diferentes daquelas determinantes da formação do complexo tendo-se o metal e o ligante solvatados em solução.

Através do modelo proposto por ANSON⁽⁴¹⁾ em que a extensão da adsorção dos metais de transição na presença dos ligantes tiocianato e azoteto é determinada pela configuração eletrônica d do metal de transição nos respectivos complexos octaédricos, torna-se possível correlacionar a adsorção dos complexos com o aumento na energia de estabilização do campo ligante em decorrência da interação metal-ligante.

É importante ressaltar que este modelo deve ser utilizado com cautela, já que foi proposto baseando-se em estudos realizados tendo-se os ligantes tiocianato e azoteto em solução, portanto além da presença do ligante adsorvido na superfície do mercúrio, tinha-se também espécies complexas em solução, o que seguramente provoca alterações no comportamento observado, conforme pode ser comprovado no presente trabalho comparando-se os resultados obtidos variando-se a concentração do ligante azoteto em solução e tendo-o apenas pré-adsorvido na superfície do eletrodo.

Baseando-se no modelo de ANSON⁽⁴¹⁾, o fato de ter sido obtida a maior antecipação para o metal cobalto(II) poderia ser explicada considerando-se a atuação catalítica do ligante azoteto como ponte, o que facilitaria a transferência do primeiro elétron levando à formação do cobalto monovalente de configuração eletrônica d^8 , portanto mais estável termodinamicamente, configuração esta que segundo o modelo favorece a adsorção. Na superfície do eletrodo teria-se então o par Co(II)/Co(I) cujo potencial é mais reversível que o do par Co(I)/Co ou Co(II)/Co , verificando-se assim a antecipação da onda de redução do metal para a região de potencial menos negativa. É importante ressaltar o fato de que em meio homogêneo o ligante azoteto não tem capacidade de estabilizar o Co(I) , isto é, um elétron do orbital s se transferir para o orbital d com sete elétrons, porém ao estar adsorvido na superfície do mercúrio o azoteto atuaria como o cianeto, ligante de campo forte, permitindo assim estabilizar o Co(I) de configuração d^8 .

No caso do níquel(II) de configuração d^8 , o modelo de ANSON⁽⁴¹⁾ prevê um pequeno ganho de energia do campo ligante devido à complexação, e consequentemente a ocorrência da adsorção em pequena extensão, o que está de acordo com a pequena antecipação observada para o metal níquel(II) ao se realizar a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio.

No caso do zinco(II), devido à sua configuração d^{10} , não pode ocorrer ganho de energia de estabilização do campo ligante com a complexação e sendo assim a adsorção, segundo o modelo⁽⁴¹⁾, não é favorecida. Os resultados obtidos mostraram que realmente a presença do ligante adsorvido aumenta a sobretensão de redução do metal, indicando que a redução é dificultada ao se ter a superfície do eletrodo modificada pela presença de moléculas do ligante adsorvidas.

O comportamento do manganês(II) ao ter o ligante adsorvido, segundo o modelo de ANSON⁽⁴¹⁾, poderia ser explicado pelo fato deste metal formar complexos com o ligante azoteto em que apresenta configuração eletrônica d^5 spin alto, não sendo possível em decorrência disto ocorrer ganho de energia através da complexação. Isto faz com que este fenômeno não ocorra e consequentemente a presença do ligante adsorvido impede a redução do aquo-íon do metal presente em solução, não se registrando pico de redução.

Outra possível explicação para o comportamento observado para os metais níquel(II), manganês(II) e zinco(II), seria que a condição em que os experimentos foram realizados favoreceria a formação de espécies complexas na superfície do eletrodo mais estáveis que os respectivos aquo-íons, as quais exigiriam maior sobretensão para serem reduzidas. No caso do níquel(II) o fato de se ter apenas uma pequena antecipação, pode ser a resultante do fenômeno de antecipação devido à atuação do ligante azoteto como mediador, facilitando a transferência de elétrons e da postergação para potenciais mais negativos devido à formação de espécies complexas em meio heterogêneo mais estáveis e que portanto se reduzem em potenciais mais negativos. No caso do zinco(II) o deslocamento de 25 mV do pico de redução do metal para potencial mais negativo, também poderia ser causado pela formação de espécies complexas na superfície do

eletrodo mais estáveis que o aquo-íon do metal. A ausência do pico de redução do manganês(II) no intervalo de potencial estudado, também poderia ser explicado pela formação na superfície do eletrodo de uma espécie complexa que não se reduz no intervalo de potencial estudado.

As diferenças no grau de antecipação registrado ao se alterar as condições de realização da pré-adsorção para o metal cobalto(II), também poderiam ser explicadas pela formação na superfície do eletrodo, devido aos diferentes graus de saturação atingidos, de espécies complexas diferentes, as quais consequentemente apresentariam diferentes potenciais de redução. Neste sentido, vale ressaltar o mecanismo proposto por ANSON⁽⁴¹⁾ para explicar o comportamento do sistema Cd(II)/I⁻ em que a reação ocorrida na superfície do eletrodo de mercúrio envolve a complexação do metal a dois íons iodeto adsorvidos que atuam como ponte, no entanto em condições de maior grau de saturação da superfície do eletrodo, uma ponte com apenas um íon iodeto parece ser suficiente para ligar o complexo ao eletrodo.

É importante ressaltar que o comportamento observado nas condições em que foram realizados os experimentos em todos os casos pode ser a resultante do fenômeno de antecipação devido a atuação do ligante como mediador e posterior formação de espécies complexas em meio heterogêneo mais estáveis e que se reduzem em potenciais mais negativos, portanto experimentalmente registra-se apenas a resultante destes dois fatores, explicando-se a pequena antecipação observada para o níquel e a postergação do pico de redução do zinco(II) para potencial mais negativo.

Portanto, os experimentos realizando-se a pré-adsorção do ligante azoteto na superfície da gota de mercúrio, comprovaram ser o fenômeno de complexação na superfície do eletrodo entre o aquo-íon do metal e o ligante adsorvido, o fator determinante na extensão da alteração de potencial observada. Além disto, de acordo com a estabilidade do complexo formado em meio heterogêneo, o fenômeno de complexação ao invés de causar a diminuição da sobretensão de redução do metal, poderá causar o deslocamento do pico para potenciais mais

negativos, em virtude da formação de espécies complexas heterogêneas termodinamicamente mais estáveis.

IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO

O comportamento eletroquímico dos metais cobalto(II), níquel(II), manganês(II), ferro(II) e zinco(II) na presença de azoteto nas duas condições estudadas, variando-se a concentração do ligante em solução e tendo-o apenas adsorvido na superfície da gota de mercúrio, evidenciou ser a extensão da atuação do ligante como mediador facilitando a transferência de elétrons do eletrodo para o metal, dependente do metal estudado.

Os resultados obtidos nos dois tipos de experimentos não podem de forma nenhuma ser comparados, já que as condições de realização dos experimentos são totalmente diferentes, conseqüentemente fatores como grau de saturação da superfície do eletrodo com moléculas do ligante e espécies em equilíbrio em solução, diferem completamente de um experimento para outro. No entanto, os resultados obtidos nas duas séries de experimentos comprovaram a importância do fenômeno de complexação na superfície do eletrodo para que se verifique a ação do ligante como mediador, mas ao mesmo tempo que a interação do metal com o ligante necessita ocorrer facilitando a reação de transferência de elétrons, o complexo formado na superfície do eletrodo não pode ser termodinamicamente mais estável que o aquo-íon do metal, pois neste caso ao invés da diminuição da sobretensão de redução do metal irá se registrar o deslocamento do potencial de redução diretamente para potenciais mais negativos.

O comportamento observado no estudo variando-se a concentração do ligante azoteto em solução evidenciou a importância do fenômeno de adsorção do ligante no processo de redução dos metais, confirmando o fato de que o uso da polarografia para a determinação de constantes de estabilidade de complexos ao se ter ligantes que adsorvem na superfície do eletrodo de mercúrio deve ser feito com extremo cuidado, sendo fundamental para a validade dos resultados obtidos que se corrija a antecipação da onda causada pelo efeito eletrocinético de facilitação da etapa de transferência de elétrons.

Finalmente, comprovou-se não poder ser a extensão da atuação do ligante azoteto como mediador no processo de redução dos metais estudados prevista pela ordem de estabilidade dos complexos formados em meio homogêneo segundo a série de IRVING-WILLIAMS⁽⁶⁷⁾. Mesmo no estudo variando-se a concentração do ligante azoteto em solução, apesar da formação de complexo em meio homogêneo, este não é o único fator determinante do comportamento observado e portanto nem mesmo neste caso, pode se realizar a correlação entre a série e os resultados obtidos.

Ao se realizar a pré-adsorção do ligante na superfície do eletrodo, a extensão da atuação do azoteto como mediador poderia ser prevista baseando-se em uma nova série que considerasse a ordem de estabilidade dos complexos formados em meio heterogêneo entre os metais presentes em solução e o ligante adsorvido na superfície do eletrodo.

4.2. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento do presente trabalho propiciou o aparecimento de várias idéias visando tanto o aprofundamento dos estudos até aqui realizados, quanto a abertura de novas linhas de pesquisa. A seguir serão enumeradas algumas destas idéias:

- A realização dos experimentos tendo-se o ligante azoteto pré-adsorvido na gota de mercúrio seria extremamente facilitada e menos sujeita a erros, utilizando-se um sistema FIA (Flow Injection Analysis). A otimização do procedimento de pré-adsorção nesta condição, tornaria os experimentos muito mais rápidos, permitindo consequentemente a análise mais detalhada das condições experimentais ideais para cada um dos metais estudados, o que levaria a uma melhor compreensão do fenômeno observado.
- Aplicando-se a cronocoulometria aos sistemas estudados seria possível determinar a carga sobre a superfície do eletrodo e consequentemente quantificar o fenômeno de adsorção, inicialmente tendo-se apenas o ligante adsorvido e depois ao se ter coordenados a ele os metais estudados. Este também poderia ser um caminho viável para se tentar quantificar a constante de estabilidade dos complexos formados em meio heterogêneo, ou seja, entre o ligante adsorvido e o aquo-íon dos metais.
- Desenvolvimento de metodologias analíticas utilizando-se técnicas de gota pendente com eletrodo de mercúrio modificado pela adsorção do ligante azoteto. O diferente grau de interação entre os metais e o ligante, pode tornar o eletrodo seletivo a um certo metal, possibilitado a sua determinação analítica quando presente em uma solução contendo mistura de cátions metálicos.

- Experimentos preliminares realizando-se a pré-adsorção com uma solução contendo a substância tensoativa Triton X 100, mostraram ocorrer a antecipação da onda de redução do metal cobalto(II), dando indícios destas substâncias, conforme cita a literatura⁽⁴³⁾, também atuarem em determinadas condições como mediadores. Neste sentido poderia ser testada a atuação de outros tensoativos sobre a onda de redução dos metais, o que poderia ser utilizado no desenvolvimento de metodologias analíticas buscando-se a determinação seletiva destes metais.
- Os estudos até aqui realizados com os metais da primeira série de transição poderiam ser extendidos a outros metais, como por exemplo índio, ródio e molibdênio, cuja interação com o ligante azoteto já foi comprovada na literatura^(18,29-31).
- Além de estender os estudos até aqui realizados para outros metais, poderia também se realizar novos estudos utilizando-se outros ligantes que a literatura cita^(41,72) adsorverem sobre a superfície do eletrodo de mercúrio, como por exemplo, pseudos-haletos como cianeto e isocianeto, haletos como brometo e iodeto e outros ânions como tiosulfato, hidroxila e sulfeto.
- A influência da pré-adsorção dos ânions citados acima e do azoteto poderia também ser avaliada na descarga catalítica de oxidação do mercúrio.
- O tipo de adsorção observado no presente trabalho depende em grande parte das propriedades químicas do mercúrio e consequentemente outro comportamento seria esperado ao se estudar estes sistemas utilizando-se eletrodos diferente como, por exemplo, eletrodos sólidos de carbono ou platina, abrindo-se assim novas linhas de pesquisa.

APÊNDICE

- **Avaliação do $E^{\circ'}_{\text{Ag/AgCl}}$ em Força Iônica 3,0 mol/L de KCl vs. EPH a 25°C**

$$E^{\circ'}_{\text{Ag/AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} = 0,2222 - 0,05916 \log [\text{Cl}^-] (f_{\text{Cl}^-}) \quad (\text{I})^{(111)}$$

$$-\log f_{\text{Cl}^-} = Z_i^2 \left[\frac{0,511 (I^{1/2})}{1 + 1,5 (I^{1/2})} - 0,2 (I) \right] \dots^{(97)} (\text{II})$$

$$Z_i = Z_{\text{Cl}^-} = 1 \therefore Z_{\text{Cl}^-}^2 = 1$$

$$I = 3 \Rightarrow \sqrt{I} = 1,732$$

Substituindo os valores de $Z_{\text{Cl}^-}^2$ e $\sqrt{I}$ em (II) tem-se:

$$-\log f_{\text{Cl}^-} = \left[\frac{0,511 (1,732)}{1 + 1,5 (1,732)} - 0,6 \right] = -0,35402$$

Considerando-se $f_{\text{Cl}^-} = 2,25952$ e $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/L}$, a expressão (I) torna-se:

$$E^{\circ'}_{\text{Ag/AgCl}} = 0,2222 - 0,05916 (\log 3) (2,25952)$$

$$E^{\circ'}_{\text{Ag/AgCl}} = 0,2222 - 0,04917 = 0,1730 \text{ V vs. EPH}$$

- **Avaliação do $E^{\circ'}_{\text{Zn/ZnHg}}$ Experimental**

$$E_{1/2 \text{ Zn}^{2+}/\text{ZnHg}} = E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}} = -0,9563 \text{ vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol/L)}$$

$$E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}} = -0,9563 + 0,173 = -0,7833 \text{ vs. EPH}$$

- Avaliação do $E^{\circ'}_{\text{Zn/ZnHg}}$ Utilizando o Valor de MUSSINI et al⁽¹⁰⁸⁾:
 $(-801,4 \pm 0,7) \text{ mV vs EPH A } 25^{\circ}\text{C, I} = 0$

$$E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}(\text{I} = 2,0 \text{ mol/L})} = E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}(\text{I} = 0)} + \frac{0,05916}{2} \log a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (\text{III})$$

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = [\text{Zn}^{2+}] \text{ molal } (f_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ molal (estado padrão)}$$

$$Z_{\text{Zn}^{2+}} = 2 \quad \therefore \quad Z^2_{\text{Zn}^{2+}} = 4$$

$$\text{I} = 2 \quad \therefore \quad \sqrt{\text{I}} = 1,4142$$

Substituindo-se estes valores em (II), tem-se:

$$-\log f_{\text{Zn}^{2+}} = 4 \left[\frac{0,511 (1,4142) - 0,4}{1 + 1,5 (1,4142)} \right]$$

$$\therefore f_{\text{Zn}^{2+}} = 4,7195$$

Substituindo-se o valor obtido em (III), tem-se:

$$E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}(\text{I} = 2,0 \text{ mol/L})} = 0,8014 + \frac{0,05916}{2} \log 1 (4,7195)$$

$$E^{\circ'}_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}(\text{I} = 2,0 \text{ mol/L})} = -0,781 \text{ V vs. EPH}$$

*REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **

* Baseadas nas normas da IUPAC.

- (1) I. Curtius, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **23**, 3023 (1890).
- (2) L.F. Audrieth, Chem. Rev., **15**, 169 (1934).
- (3) P. Gray, Q. Rev. Chem. Soc., **17**, 441 (1963).
- (4) Z. Dori e R.F. Ziolo, Chem Rev., **73**, 247 (1973).
- (5) G.L'Abbé, Bull. Soc. Chim. Fr., 1127 (1975).
- (6) H. Dürr e H. Kober, Top Curr. Chem., **66**, 89 (1976).
- (7) 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].
- (8) E.F.V. Scriven, Azides and Nitrines, Academic Press, New York (1984).
- (9) A.M. Golub, H. Kolher e V.V. Skopenko, Chemistry of Pseudohalides, Elsevier, New York (1986).
- (10) E.F.V. Scriven e K. Turnbull, Chem. Rev., **88**, 297 (1988)
- (11) E.F.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].
- (12) P. Senise e E.F.A. Neves, An. Acad. Brasil. Ciênc., **41**, 333 (1969)
- (13) C. Giovedi, Estudo da Redução do Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio por Polarografia de Pulso, 115 p., São Paulo (1994) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (14) C. Giovedi e R. Tokoro, Anais da ABQ, **46**, 39 (1997).
- (15) 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].
- (16) R. Tokoro e E.A. Neves, J. Electroanal. Chem., **125**, 115, (1981).

- (17) R.O. Macedo, Estudo Polarográfico Sobre a Redução Catalítica do Ácido Azotídrico na Presença de Rutênio(IV), 176 p., São Paulo (1988) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (18) 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 Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (19) M. Bertotti e R. Tokoro, J. Electroanal. Chem., **377**, 287 (1994).
- (20) 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].
- (21) 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 Doutorado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo].
- (22) E. Oliveira, Aproveitamento Analítico da Reação Cobre(II)-Azoteto, Equilíbrios e Dados Termodinâmicos, 205 p., São Paulo (1974) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (23) G.O. Chierice, Potencialidades Analíticas dos Sistemas $\text{UO}_2^{++}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{++}/\text{SCN}^-$. Estudos de Equilíbrio e Novas Idéias para Tratamento de Dados Experimentais, 231 p., São Paulo (1979) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (24) M.P. Peters, Estudos de Equilíbrios em Sistemas Mistos Cobre(II)/Aminas Heterocíclicas/Azoteto e Aproveitamento Analítico, 269 p., São Paulo (1980) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (25) 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 Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].

- (26) M.A. Augelli. Titulações Argentométricas do Íon Azoteto. 133 p., São Paulo (1981) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (27) 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 Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (28) T.V. Silva, Uso Analítico do Íon Azoteto. Estudos de Equilíbrios Químicos e Correlatados nos Sistemas U(VI)/N₃⁻ e Co(III)/N₃⁻, 271 p., São Paulo (1984) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (29) 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].
- (30) 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].
- (31) 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].
- (32) 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].

- (33) P.C. Pinheiro, Alguns Estudos Sobre as Oxidações Química e Eletroquímica de Soluções Aquosas de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ em Meio de NaN_3 e HN_3 , 170 p., São Paulo (1994) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (34) S.L.P. Dias, Estudo Potenciométrico Sobre a Determinação das Constantes de Formação entre o Índio(III) e Azoteto de Sódio em Meio Aquoso e em Diferentes Temperaturas, 104 p., São Paulo (1994) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (35) A. Bona, Desenvolvimento de Métodos Catalíticos para Determinação de dióxido de Enxofre no Meio Ambiente, 316 p., São Paulo (1994) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- (36) L. Birckenback e K. Kellermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **58**, 786 (1925).
- (37) F. Basolo e R. Johnson, Química de Los Compuestos de Coordinación, p. 49, Reverté, Barcelona (1967).
- (38) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
- (39) F. Feigl, Spot Tests, p. 97, Elsevier, Amsterdam (1954).
- (40) W. Beck e W.P. Fehlammer, Main Group Elements: Groups V and VI, p. 286, Butterworths, London (1972) [Inorganic Chemistry, Series 1, V.2].
- (40) A.A. Vlcek, Nature, **180**, 573 (1957).
- (41) F. Anson, Acc. Chem. Res., **8**, 400 (1975).
- (42) A.J. Moteo, E.R. Gonzales e L.A. Avaca, Can. J. Chem., **64**, 413 (1986).
- (43) O.E. Ruvinskii e Ya.I. Tur'yan, J. Anal. Chem. USSR, **3**, 460 (1976).
- (44) E.F.A. Neves, R. Tokoro e M.E.V. Suárez, J. Chem. Res. (M), 4401 (1979).
- (45) W.M. Latimer, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, New York (1952).
- (46) J.J. Lingane, Analytical Chemistry of Selected Metallic Elements, Reinhold Publishing Corporation, New York (1966).
- (47) C.F. Baes Jr. e R.E. Mesmer, The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York (1976).

- (48) F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text, Interscience, New York (1972).
- (50) B. Martin e G.M. Waind, Proc. Chem. Soc., 169 (1958).
- (51) G.M. Waind e B. Martin, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 551 (1958).
- (52) A.A. Vlcek, Z. Phys. Chem. (Sonderheft), 143 (1958).
- (53) L. Pospíšil e J. Kuta, J. Electroanal. Chem., 101, 391 (1979).
- (54) D. Fungaro e R. Tokoro, J. Braz. Chem. Soc., 6, 23 (1995).
- (55) D. Kyriacou, Anal. Chem., 37, 1036 (1965).
- (56) S.P. Perone e W.F. Gutknecht, Anal. Chem., 39, 892 (1967).
- (57) J.A. Bolzan e R. Tokoro, Coll. Czech. Chem. Commun., 48 544 (1983).
- (58) E. Itabashi e M. Tan, J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem., 60, 299 (1975).
- (59) E. Itabashi, J. Electroanal. Chem., 88, 205 (1978).
- (60) E. Itabashi, J. Electroanal. Chem., 97, 33 (1978).
- (61) L. Janiszeuska e Z. Galus, J. Electroanal. Chem., 106, 11 (1980).
- (62) R. Tokoro e E.F.A. Neves, J. Electroanal. Chem., 125, 115 (1981).
- (63) P. Senise e O.E.S. Godinho, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3641 (1970).
- (64) H.C. Egghart, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1538 (1969).
- (65) M.E.V. Suárez e E.A.F. Neves, Polyhedron, 11, 759 (1992).
- (66) W. Kutner e Z. Galus, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 51, 363 (1974).
- (67) H. Irving e R.J.P. Williams, Analyst (London), 77, 813 (1952).
- (68) E. Avsar, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 881 (1980).
- (69) H.D. Moya, E.F.A. Neves, M.E.V.S. Iha e N. Coichev, Anais do 8º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 33, Campinas (1992).
- (70) E.F.A. Neves e J.F. de Andrade, Polyhedron, 5, 717 (1986).
- (71) E.F.A. Neves e L. Sant'Agostino, Anal. Chim. Acta, 49, 597 (1970).
- (72) I.G.R. Gutz e E.F.A. Neves, Anais da ABQ, 30, 1 (1979).

- (73) Ya. I. Tur'yan, O.E. Ruvinskii e N.K. Itrizhov, Elektrokhimiya, 24, 1645 (1988).
- (74) R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A.J. Remijnse e J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 134, 101 (1982).
- (75) C.A. West, J. Chem. Soc., 77, 706 (1900).
- (76) O.A. Ohweiler, Teoria e Métodos da Análise Quantitativa, p. 637, Instituto Nacional do Livro, Rio de Janeiro (1957).
- (77) M.M. Jones, E.A. Jones, D.F. Harmon e R.T. Sennes, J. Am. Chem. Soc., 83, 2038 (1961).
- (78) F. Klanberg, J.P. Hunt e W. Dodgen, Inorg. Chem., 2, 139 (1963).
- (79) E.F.A. Neves e T.V. Silva, Anais do 4º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 63, São Carlos (1984).
- (80) J.M. Mermet, Spectroscopic Diagnostics: Basics Concepts. In Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Wiley Interscience, New York (1987).
- (81) F.A. Cavicchioli, V.A. Sedano, J.F. Andrade e E.F.A. Neves, Resumo da 32ª Reunião Anual da SBPC, p. 354, Rio de Janeiro (1980).
- (82) G.C. Barker, Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 199 (1957).
- (83) G.C. Barker, Z. Anal. Chem., 173, 79 (1960).
- (84) E.P. Parry e R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 37, 1634 (1965).
- (85) J.H. Christie, J. Osteryoung e R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 45, 210 (1973).
- (86) J.H. Christie e R.A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 49, 301 (1974).
- (87) J. Osteryoung e K. Hasebe, Rev. of Polarogr. (Kyoto), 22, 1 (1976).
- (88) I. Ruzic, J. Electroanal. Chem., 75, 25 (1977).
- (89) D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen e M.O. Kelly, J. Chem. Educ., 60, 290 (1983).
- (90) G.A. Mabbot, J. Chem. Educ., 60, 697 (1983).

- (91) M. Gross e V. Jordan, J. Electroanal. Chem., 377, 287 (1994).
- (92) J.J. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 61, 976 (1939).
- (93) L. Meites e Y. Israel, J. Eletroanal. Chem., 8, 99 (1964).
- (94) A.I. Vogel, Química Analítica Qualitativa, p. 53 e 321, Mestre Jou, São Paulo (1981).
- (95) J.B. Russel, Química Geral, p. 522, McGraw-Hill, São Paulo (1982).
- (96) J. O'M Bockris e A.K.N. Reddy, Eletroquímica Moderna, vol. 2, p. 661, Reverté, Barcelona (1978).
- (97) L. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, p. 1-11, McGraw Hill, New York (1963).
- (98) A.J. Bard e K.S.V. Santhanam, Electroanal. Chem., 4, 215 (1970).
- (99) B.W. Rossiter e J.F. Hamilton, Physical Methods of Chemistry, vol. 2, Interscience, New York (1986).
- (100) W.M. Schuarz & I. Shain, J. Phys. Chem., 69, 30 (1965).
- (101) M.K. Hanafey, R.L. Scott, T.H. Ridgway e C.N. Reilley, Anal. Chem., 50, 116 (1978).
- (102) F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem., 42, 385 (1962).
- (103) V. Davis, Anal. Chem., 30, 1729 (1958).
- (104) N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 23, 253 (1950).
- (105) J.A. Bolzan, Coll. Czech. Chem. Commun., 53, 721 (1988).
- (106) K.B. Oldham e E.P. Parry, Anal. Chem., 42, 229 (1970).
- (107) I.M. Kolthoff e J.J. Lingane, Polarography, Interscience, New York (1952).
- (108) P. Longhi, I. Mussini, S. Rondini e B. Sala, J. Chem. Thermodynamics, 11, 359 (1979). Apud : Pure Appl. Chem., 57 (1985), 173 (1985).
- (109) L.K. Frevel, J. Am. Chem. Soc., 58, 779 (1936).
- (110) W.L. Jolly, The Inorganic Chemistry of Nitrogen, p. 63, W.A. Benjamin, New York (1964).
- (111) D.T. Sawyer e J.L. Roberts Jr., Experimental Electrochemistry for Chemist, p.41, Willey P.D. Giyrál, New York (1974).

C U R R I C U L U M V I T A E

1. **Nome:** Claudia Giovedi

2. **Data e Local de Nascimento :** 05/10/69 - São Paulo - SP

3. **Formação Acadêmica :**

- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 1994-1998.
Doutorado em Ciências na área de Química Analítica sob orientação do Prof. Dr. Roberto Tokoro.
Título da Tese: “Comportamento Eletroquímico dos Metais Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II) e Zn(II) na Presença do Ligante Azoteto”
- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 1991-1994.
Mestrado em Ciências na área de 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”.
- Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, 1987-1990.
Bacharelado em Química.

4. **Ocupação:**

- Química do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo. Desde 1996.
- Professora do Centro Universitário Lusíada, Santos. Desde 1997.

5. Trabalhos Apresentados em Congressos :

- C. Giovedi, M. A. A. G. Frogeri e P. Radino, "Impurities Control in Nuclear Grade Uranium Oxide by ICP-OES and FAAS", 5th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Cancun, México (1998)
- C. Giovedi e P. Radino, "Otimização das Condições Analíticas para a Determinação de Elementos de Liga em Ligas de Zircônio (Zircaloy)", 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Poços de Caldas, MG (1998)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Voltamétrico dos Metais Cobalto(II), Níquel(II), Zinco(II) e Manganês(II) com a Pré-Adsorção de Azoteto na Gota de Mercúrio", XIII Congresso Iberoamericano de Electroquímica, Viña del Mar, Chile (1998)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Efeito Eletrocínético Devido à Adsorção do Azoteto, N_3^- , na Superfície do EgHg na Avaliação do $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{ZnHg}}$ por Polarografia", XIII Congresso Iberoamericano de Electroquímica, Viña del Mar, Chile (1998)
- L. Carolei, C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Polarográfico do Tiosulfato Frente aos Cátions Cobalto(II) e Níquel(II)", 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Poços de Caldas, MG (1996)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Voltamétrico da Redução do Cobalto(II) com Adsorção Prévia de Azoteto na Gota de Mercúrio", 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Poços de Caldas, MG (1996) (Trabalho eleito como um dos três melhores apresentados na Seção de Eletroquímica e Eletroanalítica)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Sobre a Ação Catalítica do Ligante Azoteto no Processo de Redução dos Metais Co(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II)", XII Congresso Iberoamericano de Electroquímica e IX Encuentro Venezolano de Electroquímica, Mérida, Venezuela (1996)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Sobre a Formação do Intermediário Cobalto(I) no Processo de Redução das Espécies Complexas Cobalto(II)/Azoteto", 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Caxambú, MG (1994)
- C. Giovedi, M. Bertotti e R. Tokoro, "Caracterização de Processos de Eletrodo por Técnica Cronoamperométrica", XI Congresso Iberoamericano de Electroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, SP (1994)

- C. Giovedi e R. Tokoro, "Estudo Coulométrico Sobre a Redução do Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio", XI Congresso Iberoamericano de Electroquímica e IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, SP (1994)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "Antecipação e Desdobramento da Onda Polarográfica de Cobalto(I) em meio Aquoso de Azoteto de Sódio", 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Caxambú, MG (1993)
- 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, "Aplicação da Técnica de Spot-Test na Eletrografia", V Semana da Química, Instituto de Química da USP, São Paulo, SP (1988)

6. Publicações:

- C. Giovedi e R. Tokoro, "Coulometric Studies of the Reduction of Cobalt(II) in Aqueous Azide Medium", An. Assoc. Bras. Quím., 46, 39-42 (1997)
- C. Giovedi e R. Tokoro, "A Comparative Study of the Electrochemical Behaviour of Cobalt(II), Nickel(II), Manganese(II) and Zinc(II) in Azide Medium", J. Braz. Chem. Soc., 8, 187-191 (1997)
- C. Giovedi, M. Bertotti e R. Tokoro, "The Characterization of Electrode Processes by the Chronoamperometric Technique in the Mo(VI) + Sulfuric Acid System", J. Braz. Chem. Soc., 6, 23-28 (1995)
- C. Giovedi, "Química Analítica: Sim!", Revista da X Semana da Química, Instituto de Química da USP, São Paulo, SP (1993)