UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

ESTUDOS DE ADSORÇÃO E EQUILÍBRIO NOS SISTEMAS
 $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ E $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$.
APERFEIÇOAMENTO DE MÉTODOS E ELETRODO.

LÚCIO ANGNES
Tese de Doutorado

IVANO G. R. GUTZ
Orientador

SÃO PAULO
1987

À ILMA

*Por todo o apoio
compreensão e estímulo.*

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Gutz, pela orientação segura, incentivo constante e amizade, junto a quem muito pude aprender na convivência diária.

Ao Prof. Eduardo Neves, pela orientação no início desta tese, e sua contínua preocupação em transmitir os seus conhecimentos a todos.

A todos os amigos e colegas do IQ-USP, em especial aos da Química Analítica pela amizade e ajuda recebida ao longo deste trabalho.

Aos muitos amigos que fiz entre os alunos da Grauação, pelo constante incentivo recebido.

À Regina, Ana Luiza e à Dora pelo trabalho de datilografia.

À Moema Rodrigues dos Santos, pela revisão bibliográfica.

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	7
1 - ESTUDO DE EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS BINÁRIOS E MISTOS...	9
1.1 - Introdução	10
1.2 - Utilização da hexametilenotetramina e seus complexos..	13
1.3 - Compostos mistos contendo hexametilenotetramina.....	16
1.4 - Compostos mistos contendo hexametilenotetramina e tio- cianato.....	18
1.5 - Desenvolvimento dos métodos de cálculo de constantes de estabilidade.....	20
1.6 - Equações básicas para a obtenção das constantes es- tequiométricas.....	23
1.7 - Determinação potenciométrica de constantes de esta- bilidade.....	30
1.8 - Utilização do eletrodo de amálgama	31
1.9 - Análise gráfica dos dados	33
1.10 - Análise numérica dos dados	37
1.11 - Processos de avaliação de concentrações de equilíbrio.	45
1.12 - Determinação das constantes de protonação dos ligantes	51
1.13 - Estudos dos complexos de cádmio (II)/hexametilenotetra- mina.....	54

1.14	- Estudos dos complexos de cádmio(II)/tiocianato.....	65
1.15	- Estudos dos complexos mistos de cádmio(II)/tiocianato/hexametilenotetramina.....	69
1.16	- Estudos dos complexos de cádmio(II)/iodeto.....	90
1.17	- Estudos dos complexos mistos de cádmio(II)/iodeto/tiocianato.....	97
1.18	- Considerações adicionais sobre os complexos estudados	111
2	- ESTUDOS DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA - DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO PARA CORRIGIR A CORRENTE FARADAICA EM PROCESSOS DE EXTRUSÃO DE GOTAS DE MERCÚRIO	
2.1	- Introdução.....	124
2.2	- Evolução das idéias e modelos de adsorção.....	125
2.3	- Estudos com eletrodo polarizado de mercúrio.....	127
2.4	- Medidas de tensão interfacial.....	129
	2.4.1 - O eletrômetro capilar	131
	2.4.2 - O método da gota sêssil	134
2.5	- Obtenção do potencial de carga zero	138
	2.5.1 - Medidas de potenciais de isotensão	138
	2.5.2 - Medidas com eletrodo de jato de mercúrio	139
	2.5.3 - Retro-integração da capacidade	140
	2.5.4 - Obtenção do p.c.z. diretamente de curvas de capacidade	142
2.6	- Medidas da carga do eletrodo	143
2.7	- Medidas de capacitância	147
	2.7.1 - Método da ponte de impedância	149
	2.7.2 - Outros métodos para medir capacitância	151
2.8	- O desenvolvimento de um novo método para corrigir a corrente faradaica em determinações da carga absoluta do eletrodo de mercúrio, por extrusão	153

3	- ESTUDOS CRONOCOULOMÉTRICOS DE ADSORÇÃO	167
3.1	- Introdução	168
3.2	- Fundamentos da cronocoulometria	169
3.2.1	- Reação de eletrodo controlada por difusão	169
3.2.2	- Cronocoulometria de degrau simples de potencial	171
3.2.3	- Cronocoulometria de degrau duplo de potencial..	175
3.3	- Implantação da cronocoulometria	180
3.3.1	- Desenvolvimento das interfaces	181
3.3.2	- Aperfeiçoamento do eletrodo de gota pendente de mercúrio	186
3.3.3	- Desenvolvimento de programa para cronocoulome- tria	197
3.4	- Testes preliminares do sistema cronocoulométrico	199
3.5	- Medidas cronocoulométricas do sistema Cd(II)/SCN ⁻ /HMTA	203
3.6	- Medidas cronocoulométricas do sistema Cd(II)/I ⁻ /SCN ⁻ ..	236
4	- DETALHES EXPERIMENTAIS	249
5	- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS	257
	Conclusões	258
	Perspectivas de Trabalhos	261
6	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	263
7	- APÊNDICE	284

RESUMO

Na presente tese investigou-se a adsorção induzida de um cátion metálico (cádmio(II)) na presença simultânea de dois ligantes (um pseudo-haleto e uma amina ou haleto) na interface eletrodo de mercúrio/solução aquosa, com vistas a uma melhor compreensão desse processo.

Os estudos de adsorção foram precedidos por estudos de equilíbrio dos compostos de coordenação formados em solução aquosa. Medidas experimentais foram feitas por potenciometria com eletrodo de amálgama, em força iônica 1,00 M, ajustada com NaClO_4 . Análise dos dados por programas computacionais adequados levou à quantificação das constantes de estabilidade de 7 espécies binárias e 9 espécies mistas para o sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ e de 8 espécies binárias e 6 mistas para o sistema $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$, sendo todas estas espécies mononucleares.

Para possibilitar um maior grau de automação das medidas cronocoulométricas de adsorção, o eletrodo de gota pendente de mercúrio, anteriormente desenvolvido no IQ-USP, teve seu sistema mecânico aperfeiçoado e passou a ser controlado por computador. O "software" se incumba de calcular e comandar o tempo de abertura da micro-válvula do eletrodo para gerar gotas com a área solicitada.

Aproveitando a possibilidade de realizar aquisição de dados de carga durante e após a formação das gotas de mercúrio, in

introduziu-se um novo método para corrigir a componente faradaica que interfere nos experimentos de determinação da carga absoluta do eletrodo por extrusão.

Após provar o bom funcionamento do método, conseguiu-se a combinação inédita do método de extrusão de gotas com a cronocoulometria num único experimento automatizado feito com a mesma gota de mercúrio. Com as informações assim geradas, torna-se possível conhecer e optar entre o potencial e a carga absoluta como parâmetro que define o estado elétrico da interface eletrodo/solução.

Com esta combinação de técnicas, foi investigada a adsorção de cádmio induzida por tiocianato e hexametilenotetramina. Este sistema apresentou um interessante comportamento: a hexametilenotetramina, ao contrário do tiocianato, não induz a adsorção de íons cádmio, mas na presença desse pseudo-haleto provoca um intenso reforço na adsorção induzida que pode alcançar um fator de 50 vezes.

Também foi possível realizar estimativas sobre as espécies que adsorvem preferencialmente, e da área média ocupada pelos complexos na condição de máxima adsorção.

A energia livre de adsorção pode ser estimada pela isoterma de Henry, para baixas concentrações de ligantes.

A adsorção de cádmio induzida por iodeto e tiocianato foi investigada de maneira preliminar. Nos estudos deste sistema ficou bem evidenciada a importância da utilização da carga como variável independente, ao invés do potencial.

A B S T R A C T

The induced adsorption of a metallic cation (cadmium (II)) in the presence of two ligands, simultaneously (a pseudo-halide and an amine or halide), has been investigated at the mercury electrode/aqueous solution interface with the purpose of gaining a better understanding about such kind of process.

The adsorption studies have been preceded by studies of the equilibria of the coordination compounds formed in aqueous solutions. Experimental measurements have been made by potentiometry with an amalgam electrode with 1,00 M ionic strength adjusted with NaClO_4 . Analysis of the data with adequated software allowed the quantification of the stability constants of 7 binary and 8 mixed species for the system $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ and 8 binary and 6 mixed species for the system $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$, all species being mononuclear.

To provide a greater degree of automation of the chronocoulometric measurements of adsorption, the hanging drop mercury electrode, formely developed at the Chemistry Institute-USP, has had its mechanical parts perfectioned and was put under computer control. A software was written to calculate and control the opening and closure of the micro-solenoid valve of the electrode to generate drops with the required area.

A new method for the correction of the faradaic component that interferes with the absolute electrode charge during extrusion experiments was introduced and applied to charge measurements obtained making data aquisition during and shortly after the drop formation.

Once proved that the method works, efforts were directed to combine the extrusion with the chronocoulometric measurements in one automated experiment done with the same mercury drop. As a result, it is now a simple matter to make a choice between potential or charge on the electrode to define the electric state of the electrode/solution interface.

With this combination of techniques, the adsorption of cadmium(II) induced by thiocyanate and hexamethylenetetramine has been investigated. An interesting behavior was observed: the hexamethylenetetramine alone, doesn't induce adsorption of cadmium (II) as does the thiocyanate but provides a strong reinforcement (up to a factor of 50) of the induced adsorption when it is present simultaneously with the pseudo-halide.

Some estimatives about the species that can adsorb preferentially has been made, as well as an evaluation of the mean area occupied by the complexes at the maximum adsorption condition.

The free energy of adsorption has been calculated, considering an Henry isotherm for the lowest concentration range.

Preliminary studies of the induced adsorption of the $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$ system revealed a slight reinforcement of the adsorption, when both ligands are present. The iodide always controls the process. The advantage of using the charge in place of potential as the independent variable is evident for this system.

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	= Área do eletrodo
a_{Hg}	= Atividade do mercúrio no amálgama
$a_{\text{M(Hg)}}$	= Atividade do metal no amálgama
C	= Capacidade
CCDDP	= Cronocoulometria de degrau duplo de potencial
CCDSP	= Cronocoulometria de degrau simples de potencial
C_{H}	= Concentração de ácido
C_{M}	= Concentração do íon metálico
C_{X}	= Concentração do ligante X
C_{Y}	= Concentração do ligante Y
D	= Densidade do mercúrio
d	= Densidade da solução
d.c.e.	= Dupla camada elétrica
D_{O}	= Coeficiente de difusão
E	= Potencial aplicado ao eletrodo
E°	= Potencial padrão de reação do eletrodo
EC	= Eletrodo de calomelano
E_{c}	= Potencial do sistema em meio complexante
ECS	= Eletrodo de calomelano saturado
E_{f}	= Potencial final no experimento cronocoulométrico
EGM	= Eletrodo gotejante de mercúrio
EGPM	= Eletrodo de gota pendente de mercúrio
E_{i}	= Potencial inicial no experimento cronocoulométrico
E_{j}	= Potencial de junção
E_{ref}	= Potencial do eletrodo de referência
E_{s}	= Potencial do sistema em meio não complexante
F	= Constante de Faraday

$F_o(X)$	= Grau de complexação de espécies binárias X
$F_o(Y)$	= Grau de complexação de espécies binárias Y
$F_{oo}(X,Y)$	= Grau de complexação de espécies mistas
$F_1(X)$	= Grau de formação da espécie 1
$F_2(X)$	= Grau de formação da espécie 2
HMTA	= Hexametilenotetramina
I	= Força iônica
i	= Corrente
i_c	= Corrente capacitiva
K	= Constante de equilíbrio
K_i	= Constante de estabilidade sucessiva ou parcial
a_{k_i}	= Constante de dissociação ácida
K_{ij}	= Constante de equilíbrio parcial do complexo misto
K_W	= Produto iônico da água
L	= Concentração de equilíbrio do ligante L
M	= Íon metálico, ou concentração molar
N	= N° máximo de coordenação
n	= N° de equivalentes.mol ⁻¹ ou n° de elétrons envolvidos na reação
$\bar{n}$	= N° médio de ligantes
p.c.z.	= Potencial de carga zero
PEH	= Plano externo de Helmholtz
PIH	= Plano interno de Helmholtz
Q	= Carga elétrica
Q_{abs}	= Carga absoluta do eletrodo
Q_{cd}	= Diferença na carga da dupla camada elétrica
Q_{ext}	= Carga de extrusão
Q^M	= Carga sobre o metal
Q^S	= Carga da solução
R	= Coeficiente de correlação ou constante universal dos gases

R_c	= Coeficiente de correlação corrigido
S	= Desvio padrão
t	= Tempo
T	= Temperatura
V	= Covariança ou volume
v	= Variança
V_f	= Variança ponderada de F_{oo}
X	= Ligante 1
Y	= Ligante 2
w	= Fator de ponderação
α_{cd}	= Grau de formação da espécie mista c,d
$\bar{\alpha}_{cd}$	= Média aritmética de α_{cd}
α_i	= Grau de formação da espécie binária i
$\bar{\alpha}_i$	= Média aritmética de α_i
α_r	= Coeficiente angular de Q vs $t^{1/2}$ na etapa de ida na cronocoulometria
α_o	= Coeficiente angular de Q vs θ na etapa de volta na CCDDP
β	= Constante de estabilidade cumulativa ou global
β_i ou β_j	= Constante de estabilidade global de complexo binário i ou j
β_{ij}	= Constante de estabilidade global do complexo misto
P_{β_r} ou P_{β_s}	= Constante global de protonação do ligante r ou s
P_{K_i}	= Constantes parciais
Γ_o	= Excesso superficial da espécie oxidada O
θ	= Função de tempo da etapa de volta da CCDDP
γ	= Tensão superficial
μ	= Potencial químico
π	= Produtoário ou valor correspondente a 3,14159...
τ	= Tempo em que fica aplicado o degrau de potencial na CCDDP
$ $	= Concentração livre de equilíbrio

I N T R O D U Ç Ã O

E

O B J E T I V O S

Um campo de intensa atividade de pesquisa em Quí
mica Analítica é a busca e otimização de procedimentos analíti-
cos para extrair informações sobre a identidade, forma e concen-
tração de (um número crescente de) espécies químicas relevantes
mesmo a nível de traços, requeridos na química ambiental, na
bioquímica ou nas análises clínicas, de produtos alimentares ou
uso farmacêutico, bem como de materiais ultra-puros como, por
exemplo os de uso eletrônico.

Procurando vencer os desafios impostos à Química
Analítica de maneira pragmática, frequentemente, novas técni-
cas e métodos analíticos são introduzidos e aplicados, mesmo
quando se dispõe de um embasamento teórico ainda limitado. O
progresso (às vezes lento) da pesquisa fundamental acaba por
conduzir à compreensão mais completa e exata dos fenômenos en-
volvidos e, conseqüentemente, a uma melhor interpretação dos re-
sultados observados, e ao reconhecimento das limitações bem co-
mo das possibilidades de aperfeiçoamento destas técnicas e méto-
dos, levando-os a proporcionar o máximo de informação analítica
na mais ampla gama de aplicações.

A presente Tese enquadra-se neste contexto. Pro-
curou-se investigar em maior profundidade, do ponto de vista fun-
damental, os processos de adsorção induzida em eletrodos, que
vêm adquirindo importância crescente como procedimento de pré-
concentração alternativa para espécies que não formam amálga-
ma, visando o aumento da sensibilidade das determinações volta-
métricas.

Os fundamentos e as aplicações das diversas moda-
lidades de técnicas polarográficas e voltamétricas encontram-se
em textos especializados⁽¹⁻³⁾. Para muitas espécies essas téc-

nicas competem com aquelas que envolvem interação de radiação eletromagnética com a matéria, em termos de seletividade, rapidez, precisão e exatidão, possibilidade de determinações simultâneas e custo relativamente baixo da instrumentação, tornando-se particularmente sensíveis quando combinadas com pré-concentração no próprio eletrodo em que é feita a determinação.

Em muitos outros casos, oferecem informações complementares ou mesmo inacessíveis por outras técnicas⁽⁴⁾.

A voltametria de redissolução ou "stripping"⁽⁵⁾, com pré-concentração por redução prévia ao amálgama seguida de re-oxidação é largamente empregada por proporcionar alta sensibilidade (10^{-10} a 10^{-11} M), apesar de estar restrita aos metais que formam amálgamas, entre os quais constam entretanto, os metais pesados, tão relevantes do ponto de vista ambiental. Diversas outras espécies inorgânicas e orgânicas que formam sais insolúveis de mercúrio também podem ser pré-concentradas sobre o eletrodo de mercúrio que, para este propósito, é oxidado em potencial apropriado. O filme formado é reduzido em seguida, durante a obtenção do voltamograma⁽⁵⁾.

O aproveitamento dos fenômenos de adsorção, usualmente vistos como causadores de interferências indesejáveis na polarografia e na voltametria, abriu novas possibilidades para a pré-concentração de espécies não abrangidas pelos dois processos já mencionados^(5,6). Quando uma espécie eletroativa, orgânica ou inorgânica, adsorve fortemente sobre o eletrodo, pode ser pré-concentrada por certo intervalo de tempo, em potencial apropriado e determinada diretamente por oxidação ou redução⁽⁵⁻⁸⁾. A maioria dos cátions inorgânicos não adsorve diretamente, mas sua adsorção pode ser induzida com auxílio de ligantes

fortemente adsorvíveis e, ao mesmo tempo, capazes de coordenar fortemente os íons do metal a determinar. Por esse processo tornou-se possível pré-concentrar cátions de metais que não podem ser pré-concentrados como amálgamas; por exemplo, cobalto⁽⁹⁾, níquel^(10,11), urânio⁽¹²⁾ e alumínio⁽¹³⁾ com limites de detecção de 1 ppt no caso mais favorável⁽¹⁴⁾.

Até o momento, o estabelecimento das condições experimentais é, na maioria dos trabalhos de cunho prático, de caráter semi-empírico, uma vez que a adsorção em interfaces eletrodo/solução ainda não é inteiramente compreendida. A adsorção induzida é particularmente complicada, devido à multiplicidade de processos envolvidos e que ocorrem simultaneamente.

A intensa atividade de pesquisa fundamental neste campo é estimulada também pela importância que a compreensão dos fenômenos envolvidos representa não apenas para a eletroanalítica, mas sim para toda a eletroquímica, uma vez que a cinética e o mecanismo das reações de eletrodo são influenciados ou mesmo determinados pelos processos de adsorção envolvidos. A atuação de inibidores de corrosão metálica está ligada, igualmente, aos processos de adsorção na sua superfície.

Diversas pesquisas realizadas sobre a adsorção de cátions induzida por haletos, pseudo-haletos e aminas contaram com participação de pesquisadores da Área de Química Analítica do IQ-USP⁽¹⁵⁻²²⁾.

O método por excelência para a medição exata e seletiva da adsorção de espécies eletroativas é a cronocoulometria⁽²³⁾. Esta técnica, desenvolvida por ANSON e colaboradores⁽²⁴⁻²⁶⁾, requer a aquisição rápida de dados de carga em fun

ção do tempo após a aplicação de um degrau de potencial, como se verá com algum detalhe no Capítulo 3 desta Tese. Devido às limitações da instrumentação existente no IQ-USP, seis dos trabalhos acima mencionados tiveram sua parte experimental realizada nos laboratórios do introdutor da técnica^(15-17, 19-21), enquanto outro foi realizado no IQ-USP em condições desfavoráveis, em que a aquisição e análise dos dados eram muito laboriosas⁽¹⁸⁾. Recentemente ficou concluída a implantação da cronocoulometria em bases modernas⁽²²⁾, sendo que esta Tese contém o primeiro estudo realizado com este sistema de medidas computadorizado.

Apesar das inegáveis vantagens em estudos de adsorção de espécies eletroativas, a cronocoulometria permite medir a variação da carga do eletrodo entre dois potenciais distintos, mas não a carga absoluta do eletrodo. Cabe notar que as técnicas da impedância ou da capacidade diferencial sofrem da mesma limitação. Assim sendo, há que recorrer a técnicas complementares para medir o potencial de carga zero ou a carga absoluta do eletrodo. Detalhes sobre estas técnicas encontram-se no Capítulo 2.

Nessa Tese investigou-se a técnica da integração da corrente capacitiva durante a extrusão de gotas de mercúrio para obter a carga absoluta⁽²⁷⁻³⁰⁾. Para tanto, introduziu-se novo procedimento para efetivar a correção da corrente faradaica residual e aperfeiçoou-se o eletrodo automático de gota pendente de mercúrio, anteriormente desenvolvido⁽¹⁸⁾, até o ponto de poder gerar, sob controle de "software", gotas de área programável e obter a carga corrigida⁽³¹⁾. Este considerável progresso sobre o procedimento manual⁽³⁰⁾, viabilizou a hipótese de combinar esta técnica com a cronocoulometria, ao ponto de obter ambas as informações na mesma gota de mercúrio.

De posse desses recursos instrumentais, tornou-se possível associar as informações de adsorção induzida com o potencial e com a carga absoluta, bem como com a concentração dos constituintes na solução.

A escolha do sistema a ser investigado foi fundamentada em diversos fatores. Planejava-se verificar se os efeitos sinérgicos observados nas primeiras investigações do sistema $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{TEA}$ (TEA =trietanolamina)⁽²¹⁾, quando ambos os ligantes estão presentes, são singulares ou ocorrem de maneira mais geral. Cátions favoráveis para estes estudos são o Cd(II) e o Zn(II) , pois se reduzem com boa reversibilidade, em potencial suficientemente negativo para que as medidas de adsorção induzida alcancem (Cd(II)) ou ultrapassem (Zn(II)) o potencial de carga zero. Os haletos e pseudo-haletos são capazes de induzir a adsorção desses cátions. Escolheu-se, entre eles, o tiocianato.

Entre as inúmeras aminas que podem funcionar como indutoras de adsorção, pouquíssimas das quais já estudadas, escolheu-se a hexametilenotetramina (HMTA). Trata-se de uma base fraca, de estrutura simétrica, que forma complexos mistos fracos, razão pela qual é usada no preparo de tampões de uso analítico⁽³²⁾ mas que assim mesmo, na presença de tiocianato, promove a adsorção de Cd(II) e outros cátions, levando a um aumento na sensibilidade de determinações oscilopolarográficas ou por polarografia de corrente alternada^(33,34). O interesse por esse sistema aumentou quando, em medidas exploratórias, se observou que o sistema binário $\text{Cd(II)}/\text{HMTA}$ não apresenta adsorção.

Os equilíbrios dos complexos formados pelo sistema ternário $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{HMTA}$ foram investigados para prover

informações sobre as espécies presentes em solução, úteis na interpretação dos estudos de adsorção. Para este fim, recorreu-se a medidas potenciométricas com eletrodo de amálgama de gota pendente⁽³⁵⁾; métodos e programas de análise dos dados⁽²²⁾, e de representação gráfica da distribuição de espécies de sistemas ternários^(22,36), anteriormente desenvolvidos no IQ-USP.

Enquanto era concluída a automação da instrumentação de medida eletroquímica de adsorção, houve oportunidade de estudar também os equilíbrios do sistema ternário $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$, para o qual já há disponibilidade de dados de adsorção obtidos por outros autores, a partir de medidas de capacidade diferencial⁽³⁷⁾.

OBJETIVOS

Após esta introdução ao tema da Tese, cabe apresentar os principais objetivos, que são os seguintes:

1. Dentro da linha de pesquisa voltada ao estudo da adsorção induzida de cátions metálicos por aminas, haletos e pseudo-haletos, na interface eletrodo de mercúrio/solução, investigar a adsorção do sistema cádmio/tiocianato/hexametilenotetramina:

1.1. Estudar seletivamente a adsorção das espécies eletroativas em função das concentrações dos constituintes dos sistemas e do potencial, através de medidas cronocoulométricas.

1.2. Obter simultaneamente informações sobre a carga absoluta do eletrodo, mediante experimentos de medição durante a extrusão de gotas de mercúrio.

1.3. Apresentar as informações de adsorção em função dos parâmetros de concentração da solução e alternativamente, da carga ou do potencial; analisá-las e, se possível, interpretá-las, em combinação com as informações a respeito dos equilíbrios em fase aquosa.

2. Os objetivos do item 1 impõem certos pré-requisitos quanto às técnicas experimentais. Um deles, a implantação da cronocoulometria em bases modernas, incluindo sua automação, deu-se paralelamente⁽²²⁾, e não constituiu objetivo dessa Tese, que entretanto, engloba os objetivos abaixo:

2.1. Aperfeiçoar o eletrodo de gota pendente de mercúrio e automatizar seu funcionamento.

- 2.2. Aperfeiçoar e automatizar o método de extrusão para a determinação da carga absoluta do eletrodo e verificar a possibilidade de combinar esse método com a cronocoulometria.
- 2.3. Desenvolver programas para armazenamento de conjuntos de dados experimentais, para posterior representação gráfica, com flexibilidade na escolha e combinação dos parâmetros escolhidos.
3. Investigar os equilíbrios dos compostos de coordenação formados em solução aquosa, para subsidiar a interpretação dos estudos de adsorção:
 - 3.1. Estudar ou reestudar os equilíbrios dos sistemas binários Cd(II)/HMTA , Cd(II)/SCN^- e Cd(II)/I^- .
 - 3.2. Estudar os equilíbrios dos sistemas ternários $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{HMTA}$ e $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$.
 - 3.3. Analisar as informações sobre estes sistemas e apresentá-las graficamente.

C A P Í T U L O I

ESTUDOS DE EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS BINÁRIOS E MISTOS

O reconhecimento da formação de complexos já se deu no século passado⁽³⁸⁾, mas o enfoque dos aspectos quantitativos de sua formação é bem mais recente.

Na segunda década deste século BJERRUN demonstrou que a formação de complexos se dá em etapas sucessivas, ao estudar diversos amin-complexos⁽³⁹⁾.

A possibilidade de determinação de constantes de estabilidade de complexos mistos para a época, era algo excepcionalmente trabalhoso e, poucos químicos se aventuravam a tentar. Aliás, o estudo da formação de complexos mononucleares binários, onde várias espécies coexistem, já era tarefa suficientemente árdua, tanto que nas tabelas da primeira edição do livro de LATIMER⁽⁴⁰⁾, em 1938, são citados aproximadamente 200 produtos de solubilidade, 150 constantes de dissociação e apenas 40 constantes de equilíbrio e, em sua maioria, referentes a complexos de prata e mercúrio, complexados por haletos e amônia.

Em 1946, ao prefaciar o seu livro (sobre análise fotométrica), SANDELL⁽⁴¹⁾ destaca que, do grande número de aplicações espectrofotométricas então utilizadas, só havia uma pequena parcela de casos onde as espécies formadas e os mecanismos já eram bem conhecidos.

A partir da década de 50, a soma de diversos fatores fez com que a química dos complexos, ou compostos de coordenação, como passaram a ser designados, evoluísse cada vez mais rapidamente.

Dos numerosos métodos químicos de análise, uma significativa parcela beneficia-se direta ou indiretamente da formação de complexos, e o conhecimento de seus aspectos quali-

tativos e quantitativos, tornou-se cada vez mais importante, resultando daí, um grande número de estudos visando a determinação de constantes de estabilidade. A vasta produção neste campo pode ser acompanhada por meio de diversas compilações⁽⁴²⁻⁴⁵⁾.

A determinação de constantes de complexos ternários e polinucleares, corresponde a apenas uma pequena percentagem dos estudos de equilíbrios realizados, o que não significa sua pouca utilização. Talvez, a mesma observação feita por SANDELL há cerca de 40 anos em relação aos complexos binários, fosse atualmente válida para os complexos mistos.

O estudo de complexos mistos tem despertado um crescente interesse, especialmente pelas novas e numerosas aplicações analíticas desenvolvidas, que podem ser acompanhadas em diversas revisões⁽⁴⁶⁻⁴⁹⁾.

A formação de complexos entre um íon central e dois ou mais ligantes resulta em aumento de seletividade, pois a probabilidade de haver interações similares destes ligantes com outro íon é muito reduzida.

Em muitos casos, a estabilidade dos complexos é aumentada com a formação de espécies mistas^(50,51), contribuindo assim para baixar o limite de detecção de certos métodos analíticos. As características de complexos mistos podem ser utilizadas vantajosamente para aumentar a sensibilidade em determinações espectrofotométricas, na melhora de processos de extração por solventes, em separações por troca iônica, e na obtenção de precipitações e titulações mais quantitativas. O aproveitamento de espécies mistas na pré-concentração por adsorção merece ser melhor investigado.

A formação de complexos mistos ocorre com grande

frequência, e nas mais variadas condições. Sua presença não pode ser ignorada em processos bioquímicos e de fermentações, no desenvolvimento de fármacos, no controle de efluentes e de águas naturais, em processos de catálise, eletrodeposição e de proteção de superfícies metálicas, entre outros.

No presente trabalho, a formação de complexos mistos de cádmio com tiocianato e hexametilenotetramina, e também de cádmio com iodeto e tiocianato, foi investigada com a finalidade de determinar a identidade e a estabilidade das espécies mistas de cada sistema. Estas informações serão úteis na interpretação dos estudos de adsorção.

Complexos envolvendo tiocianato têm sido largamente estudados, principalmente devido à incomum característica deste íon de poder coordenar o íon metálico via enxofre ou nitrogênio, dependendo das características do metal e dos demais ligantes que se encontram em sua esfera de coordenação. Em numerosos estudos, (em sua maioria de caráter qualitativo) o tiocianato foi utilizado para comparar os efeitos de diferentes ligantes sobre as características do íon metálico⁽⁵²⁻⁵⁵⁾, havendo na literatura cerca de uma dezena de extensas revisões abordando os diversos aspectos deste ânion, algumas das quais, com várias centenas de referências^(56,57).

A formação de complexos binários envolvendo o íon iodeto também já foi bastante explorada, e diversos estudos de complexos mistos com este ligante também já foram descritos^(58,59), se bem que em menor número que no caso do tiocianato.

Sobre a coordenação da hexametilenotetramina, muito pouco é conhecido, e achou-se conveniente fazer um breve apanhado sobre as características desta amina e de seus compos-

tos, apresentado a seguir.

1.2. Utilização da Hexametenotetramina e Seus Complexos

A hexametenotetramina, $C_6H_{12}N_4$, ou 1.3.5.7. tetraazotriciclo-(3.3.1.1^{3.7})-decano (de acordo com a IUPAC) é também denominada de aminoform, formina, hexamina, hexametenamina, 1.3.5.7-tetraazadamantano e urotropina, cujos cristais brancos e inodoros podem ser sintetizados a partir de amônia e formaldeído, de acordo com a reação:

que pode ser processada à temperatura ambiente.

Segundo WALKER⁽⁶⁰⁾, a primeira síntese de hexametenotetramina provavelmente date de 1859, mas sua estrutura só foi confirmada em 1923⁽⁶¹⁾ através de estudos de raios-X.

A determinação dos ângulos e distâncias de suas ligações demonstram que na hexametenotetramina, tanto os átomos de carbono como os de nitrogênio são equivalentes entre si, e que os nitrogênios formam um tetraedro regular, enquanto que os carbonos situam-se nos vértices de um octaédro.

Diversos métodos de síntese da hexametenotetramina, bem como seus processos de fabricação são descritos em artigos e patentes. Vários processos contínuos utilizando diretamente formaldeído e amônia permitem a obtenção do produto com alta pureza, elevado rendimento e baixo custo.

As primeiras aplicações da hexametenotetramina foram com finalidades medicinais, na forma pura como antisséptico do aparelho urinário, na eliminação de ácido úrico, e também em conjunto com outros medicamentos.

Atualmente, o número de utilizações desta amina é muito grande, e possivelmente a fabricação de resinas sintéticas e derivados obtidos por reações de adição respondem pela principal parcela de consumo, pois uma de suas vantagens é que pode ser aplicada como uma forma especial de formaldeído anidro, propriedade de importância na fabricação de resinas fenólicas, onde a presença de H_2O leva à formação de bolhas. Outra vantagem de sua utilização é o fato de não apresentar a reatividade do formaldeído e reagir de maneira controlada na presença de catalisadores ou por aquecimento.

Sua reação com ácidos minerais fortes geralmente provoca a decomposição em amônia e formaldeído, mas em determinadas condições podem ser isolados os respectivos sais. A nitratação da hexametenotetramina produz ciclo-trimetilenotriammina, um potente explosivo também denominado de ciclonite.

Interessantes aplicações desta amina na eletrodeposição e na composição de inibidores de corrosão foram desenvolvidas especialmente pela escola soviética. Os sais mistos de metais de transição contendo hexametenotetramina podem atuar como indicadores de temperatura. Sua característica de base fraca foi

aproveitada no desenvolvimento de diferentes marchas de separação de cátions metálicos, e seu pequeno poder complexante a torna um tamponante ideal em titulações complexométricas.

O poder fungicida e bactericida de $C_6H_{12}N_4$ é aproveitado em aplicações que vão da agricultura à formulação de desodorantes, bem como na conservação de leite, queijos e peixes. É utilizada como acelerador no processo de vulcanização e no tratamento de fibras sintéticas e para numerosas outras finalidades.

Sua cinética de decomposição foi determinada em diversas temperaturas e para a sua padronização foram desenvolvidas mais de uma dezena de diferentes métodos, baseados em reações de oxi-redução, precipitação, por volumetria, por potenciometria direta (com HCl) ou por retorno, e ainda por combinação de dois métodos ou a determinação de um dos componentes por espectrofotometria (CH_2O) ou pelo método de Kjeldahl (N).

A adição de um excesso de H_2SO_4 (de concentração conhecida) à uma solução de $C_6H_{12}N_4$ provoca a sua decomposição quantitativa, segundo a seguinte reação⁽⁶²⁾:

E o ácido sulfúrico restante pode ser titulado com NaOH, de concentração conhecida.

Os equilíbrios de formação de compostos de coordenação envolvendo a hexametenotetramina foram muito explorados, constando na compilação mais recente que se teve acesso⁽⁴⁵⁾ apenas a determinação da primeira espécie complexa com cobre⁽⁶³⁾, por potenciometria, com eletrodo de vidro.

Na literatura são encontradas algumas outras constantes, possivelmente não tabuladas pela pouca confiabilidade dos valores determinados. No próprio trabalho mencionado anteriormente, são citados estudos da formação de complexos de Ag^+ com hexametenotetramina realizados em 1924⁽⁶⁴⁾ e 1928⁽⁶⁵⁾. Mais recentemente, as constantes de formação da primeira espécie para Mn^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+} também foram determinadas⁽⁶⁶⁾ por meio de medidas de pH em KCl 0,50M.

A formação de complexos de Cd^{2+} /hexametenotetramina foi estudada por potenciometria com eletrodo de amálgama⁽⁶⁷⁾, tendo sido determinada a formação de apenas duas espécies.

Estudos polarográficos em meio de KCl, KNO_3 e KAc = 1,00M levaram à obtenção de 4 constantes para os complexos de Cd^{2+} /hexametenotetramina⁽⁶⁸⁾. Os mesmos autores estudaram a formação dos complexos de UO_2^{2+} /hexametenotetramina por polarografia⁽⁶⁹⁾, determinando a formação de quatro espécies, sendo no entanto, obtido um valor de β_3 negativo.

O pequeno número de estudos dos complexos de hexametenotetramina existente talvez possa ser atribuído ao fato de se tratar de um ligante fraco e que geralmente não desenvolve cor no espectro visível, desencorajando seu estudo por potenciometria e por espectrofotometria, que se constituem nas técnicas mais utilizadas para estudos de formação de complexos.

1.3. Compostos Mistos Contendo Hexametenotetramina

Se o número de estudos de complexos binários envolvendo hexametenotetramina já é pequeno, determinações de constantes de formação de complexos mistos não foram encontradas.

Alguns artigos fornecem informações sobre a estrutura cristalina de compostos mistos de íons metálicos contendo hexametilenotetramina, para os quais a difração de raios-X e espectroscopia U.V. se constituem em importantes ferramentas de trabalho.

Compostos contendo hexametilenotetramina e haleto foram sintetizados e caracterizados por ALLAN et al.⁽⁷⁰⁾, que observaram a formação de estruturas do tipo $M(C_6H_{12}N_4)_i \cdot X_2$, onde $M = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , e Fe^{2+} , $X = Cl^-$, Br^- e I^- e $i = 2$, com exceção do caso de Mn^{2+} , onde forma-se $Mn(C_6H_{12}N_4)I_2$. Outros autores confirmaram estes resultados para os casos de Co^{2+} e Zn^{2+} (71).

Estudos por difração de raios-X de iodeto de cádmio com hexametilenotetramina⁽⁷²⁾ mostraram a formação de $3CdI_2 \cdot 2(C_6H_{12}N_4) \cdot 4H_2O$, onde dois íons cádmio são coordenados de maneira tetraédrica e o outro octaédrica, sendo os três íons metálicos coordenados pela mesma molécula de $C_6H_{12}N_4$. Resultados idênticos foram verificados por outro pesquisador⁽⁷³⁾, que também comprovou a ocorrência de coordenação octaédrica para os respectivos cloretos.

Através de análise elementar, susceptibilidade magnética e espectroscopia infravermelha, a estrutura de compostos de $C_6H_{12}N_4$ e sulfato foi investigada⁽⁷⁴⁾. Foi verificada a formação de $M(C_6H_{12}N_4)SO_4$ para $M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , onde hexametilenotetramina atua como ligante bidentado. Em outro trabalho foi detectada a entrada de duas moléculas da amina para o composto contendo urânio⁽⁷⁵⁾ $UO_2(C_6H_{12}N_4)_2SO_4$, enquanto que no composto contendo nitrato foi verificada a entrada de apenas uma molécula de $C_6H_{12}N_4$.

Também foi citada⁽⁷⁶⁾ a formação de $M(C_6H_{12}N_4)(NO_3)_2$ para Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , enquanto que para Cd^{2+} ou Cu^{2+} foi observada a formação de $M(C_6H_{12}N_4)_2(NO_3)_2$, mas mais tarde foi evidenciada por raios-X a formação de $Cd(C_6H_{12}N_4)(NO_3)_2$ ⁽⁷⁷⁾. Para o composto de prata obteve $Ag(C_6H_{12}N_4)NO_3$, e em um outro estudo⁽⁷⁸⁾ foi determinada a mesma estrutura.

Vários compostos contendo diferentes íons metálicos, $C_6H_{12}N_4$ e CNS^- foram sintetizados, visando estudar suas estruturas cristalinas ou a forma de coordenação do íon CNS^- , os quais serão descritos a seguir.

1.4. Compostos Mistos Contendo Hexametilenotetramina e Tiocianato

Inicialmente os compostos de íons metálicos coordenados por hexametilenotetramina e tiocianato despertaram a curiosidade de alguns pesquisadores por apresentarem a característica de mudar de coloração com a variação da temperatura.

Já no início do século, especulações sobre a estrutura dos respectivos complexos de Co , Ni e Zn ⁽⁷⁹⁾ eram feitas baseadas na estequiometria da reação, tendo sido sugerido que o íon metálico é coordenado por moléculas de água e de amina, encontrando-se o tiocianato na esfera externa de coordenação.

Mais recentemente, em dois artigos^(80,81) foi citada a formação de complexos de Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} do tipo $M(OH_2)_4(NCS)_2 \cdot (C_6H_{12}N_4)_1$ ou 2 , onde a amina se encontraria na esfera de coordenação externa. Ambos eram baseados em espectros infravermelho, onde as mesmas bandas observadas para $C_6H_{12}N_4$ livre foram também verificadas na presença do complexo, o que levou a concluir pela sua participação apenas na esfera externa.

Em trabalho posterior, autores de um destes artigos publicaram um novo estudo⁽⁸²⁾ de complexos de ferro, manganês, cobalto e níquel, onde constatarem a formação de $M(NCS)_4(C_6H_{12}N_4)_2$.

Para o sal misto de $UO_2(NCS)_2(C_6H_{12}N_4)_2$, foi verificada por meio de espectros infravermelho⁽⁷⁵⁾, a coordenação via tiocianato e, em um trabalho posterior e bem mais completo⁽⁸³⁾, foram determinadas as estruturas dos complexos de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} . Neste trabalho, para todos os complexos foi verificada a formação de $M(NCS)_2(C_6H_{12}N_4)_2$, com exceção do cádmio, que apresentou apenas uma molécula de amina: $Cd(NCS)_2(C_6H_{12}N_4)$.

Estes complexos foram estudados por meio de análise elementar, susceptibilidade magnética, espectroscopia eletrônica, espectros infravermelho e difração de raios-X. De acordo com os autores, os espectros I.V. indicam que Cd^{2+} é coordenado por dois N do tiocianato e por nitrogênios da hexametileno tetramina, que atua como ponte, coordenando dois cádmios diferentes, conferindo configuração tetraédrica ao complexo.

Diferente estrutura foi obtida para o cobre por difração de raios-X⁽⁸⁴⁾, sendo verificada a formação de $KCu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3 \cdot 2H_2O$ de geometria trigonal bipiramidal, onde os três isotiocianatos ocupam posição equatorial e as $C_6H_{12}N_4$ se encontram em posição axial.

Apesar da hexametileno tetramina ser potencialmente um ligante tetradentado, geralmente coordena como um ligante monodentado ou como bidentado quando atua como ligante-ponte. O único caso onde a coordenação se dá através dos qua-

tro nitrogênios da hexametilenotetramina, ocorre para o complexo de mercúrio⁽⁸⁵⁾.

Por meio de análise elementar, foi determinada a formação de $\text{Hg}_4(\text{NCS})_8(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$. Determinações da massa molecular em soluções aquosas indicaram presença de $(\text{Hg}_4\text{HMTA})^{8+}$ e apenas uma pequena parcela associada, o que vem a concordar com medidas de condutância. A análise do espectro infravermelho de mostra a formação da ligação M - NCS, encontrando-se cada íon de mercúrio coordenado através de três nitrogênios, dois do isotiocianato e um da hexametilenotetramina.

Como pode ser visto, o número de estudos de compostos contendo tiocianato e hexametilenotetramina é muito pequeno, e nada foi encontrado em relação a estudos de estabilidade destes complexos mistos em solução aquosa.

Mesmo assim, considerou-se importante descrever os diferentes compostos mistos de íons metálicos com hexametilenotetramina e outros ligantes e, em especial os compostos contendo hexametilenotetramina e tiocianato.

1.5. Desenvolvimento dos Métodos de Cálculo de Constantes de Estabilidade

Para estudar a formação de complexos binários e mistos, na maioria dos casos é possível medir (direta ou indiretamente) apenas um ou dois dos componentes do sistema, e foi necessário que se desenvolvesse toda uma metodologia onde a combinação de medidas experimentais com métodos gráficos e numéricos viesse a possibilitar a determinação de constantes de estabilidade que descrevam os equilíbrios do sistema.

No caso de sistemas mais complicados, é possível a obtenção de mais de um conjunto de constantes, e para a escolha do mais provável, deve-se considerar além das incertezas envolvidas em cada caso, os aspectos químicos conceituais.

Diversos métodos para a determinação de constantes de estabilidade foram desenvolvidos e com a popularização dos microcomputadores, a tendência é uma produção cada vez maior nesta área. Aliás, a primeira utilização de computadores para o cálculo de constantes de estabilidade data de 1958 ⁽⁸⁶⁾. Um dos programas mais utilizados é o LETAGROP ⁽⁸⁷⁾ em sua versão aperfeiçoada, o LETAGROP VRID ⁽⁸⁸⁾, desenvolvido pelo grupo de SILLEN.

Trata-se de um dos programas mais completos e genéricos para o cálculo de constantes de estabilidade, permitindo o tratamento de conjuntos de dados obtidos por métodos experimentais diferentes ou combinados, estudos de complexos mistos e polinucleares, podendo ainda considerar a formação de hidroxo-complexos e equilíbrios de protonação dos ligantes.

O inconveniente é que se trata de programas longos e iterativos, que requerem computadores de grande capacidade de memória e alta velocidade de processamento.

Além disto, sua implantação em diferentes computadores e a familiarização com seu uso correspondem a etapas trabalhosas sendo recomendável só para sistemas muito complicados ou difíceis.

Para a maioria dos casos, é vantajoso dispor de programas mais restritos e simples, dedicados à resolução de problemas específicos pois, apesar da perda da generalidade, a implantação e utilização destes programas é mais fácil e pode

ser feita em microcomputadores de baixo custo, existentes em qualquer laboratório.

Numerosos estudos da formação de complexos foram realizados na área de Química Analítica deste Instituto e os processos de cálculo das constantes de estabilidade foram sendo aperfeiçoados.

Inicialmente, o tratamento dos dados era feito pelo método das extrapolações gráficas^(89,90), utilizando as funções subsidiárias de LEDEN. As incertezas nas extrapolações gráficas puderam ser diminuídas com o método de refinamento por linearização, mediante subtração das contribuições das espécies mais altas, com base nas constantes preliminares. Este método foi aplicado em estudos de complexos binários e mistos^(18,91) com o auxílio de uma calculadora programável de mesa.

Seguiu-se a sistemática de cálculos baseada no nivelamento de equações simultâneas desenvolvido por MILCKEN⁽⁹²⁾ e este método foi aperfeiçoado mediante a aplicação do princípio dos mínimos quadrados, utilizando inicialmente um computador de grande porte⁽⁹³⁾. Mais tarde, TAVARES⁽⁹⁴⁾ fez um estudo detalhado do método e elaborou um programa simplificado para realizar a análise em etapas, numa calculadora portátil.

Na atual etapa, utiliza-se um computador de mesa HP-9825A, que supera as limitações das calculadoras programáveis para esta finalidade, e a inconveniência da utilização de computador de grande porte.

Os programas utilizados para o cálculo de constantes de estabilidade de complexos binários e mistos foram elaborados pelo orientador desta Tese, e estão descritos mais detalhadamente em sua Livre-Docência⁽²²⁾. São programas dotados de

diversos recursos, como a exclusão de dados, correção de ligante livre (para até dois ligantes tripróticos, no caso dos complexos mistos), cálculo das varianças das constantes de estabilidade, cálculo dos desvios entre cada ponto experimental e calculado e a média dos desvios de todos os pontos considerados.

1.6. Equações Básicas para a Obtenção das Constantes Estequiométricas

O objetivo principal dos estudos de equilíbrios é possibilitar a posterior quantificação de cada espécie formada, conhecendo-se apenas a concentração analítica total de cada um dos constituintes presentes em solução e as constantes de estabilidade.

A possibilidade desta quantificação é importante na elaboração de novos processos analíticos de identificação e de separação por métodos convencionais ou instrumentais, constituindo-se em uma ferramenta indispensável para a Química Analítica.

Ao se estudar a formação de complexos fortes, é possível a execução deste estudo em diversas forças iônicas (baixas) e a seguir realizar extrapolações até força iônica zero, onde os coeficientes de atividade se tornam unitários, obtendo-se assim as constantes de estabilidade termodinâmicas.

Em muitos casos, os complexos são fracos ou moderadamente fortes, havendo a necessidade de atingir altas concentrações de ligantes, sendo por isto necessário trabalhar em forças iônicas elevadas e constantes, para minimizar a variação dos coeficientes de atividade.

A rigor, os coeficientes de atividade só são

constantes em um mesmo meio iônico, e a substituição de um eletrólito por outro de mesma força iônica, já pode ser suficiente para alterá-los.

Minimiza-se este efeito trabalhando em forças iônicas elevadas, tipicamente de 1 a 4M, substituindo apenas parcialmente o eletrólito pelo ligante, utilizando-se para os cálculos de equilíbrio, apenas a concentração molar, já que as atividades são praticamente inacessíveis em elevadas forças iônicas.

Desta maneira são obtidas as chamadas constantes condicionais ou estequiométricas, válidas exclusivamente para as condições de força iônica em que foram determinadas.

A formação de complexos binários mononucleares se dá em etapas sucessivas, podendo ser associada a cada uma delas uma constante de equilíbrio^(*).

Ou de maneira mais usual, por suas constantes globais de formação:

(*) Para maior simplicidade, as moléculas de hidratação e as cargas serão omitidas, e todas as concentrações serão expressas em mols/litro.

A concentração do íon metálico em solução pode ser calculada por:

$$C_M = |M| + |MX| + |MX_2| + \dots + |MX_N| = \sum_{i=0}^N |MX_i| \quad \text{eq. 7}$$

A concentração do ligante X neste sistema é obtida por meio de:

$$C_X = |X| + |MX| + 2|MX_2| + \dots + N|MX_N| = |X| + \sum_{i=1}^N i|MX_i| \quad \text{eq. 8}$$

Trabalhando em meio ácido a fim de evitar a hidrólise do íon metálico, pode-se considerar a protonação do ligante:

$$C_H = |H| - |OH| + |HX| + 2|H_2X| + \dots + R|H_RX| \quad \text{eq. 9}$$

ou

$$C_H = |H| - |OH| + \sum_{r=1}^R r|H_rX| \quad \text{eq. 10}$$

Quando não ocorrer a protonação do ligante, as concentrações de equilíbrio para qualquer concentração dos reagentes pode ser avaliada por meio das constantes globais de estabilidade (β_i), obtidas a partir de:

$$\beta_i = \frac{|MX_i|}{|M| |X|^i} \quad \text{eq. 11}$$

Se o ligante em estudo sofrer protonação, as concentrações de equilíbrio deste na presença de H^+ em qualquer

concentração podem ser avaliadas a partir das constantes de protonação (P_{β_r}):

$$P_{\beta_r} = \frac{|H_r X|}{|H|^r |X|} \quad \text{eq. 12}$$

A adição de metal a um ligante protonável leva à formação sucessiva de duas diferentes séries, HX_i e $H_r X$. As concentrações de ambas podem ser calculadas pelas equações 11 e 12, sendo o termo $|X|$ o mesmo em ambas as equações.

Normalmente as constantes de protonação são determinadas separadamente em uma etapa preliminar, para a seguir ser estudada a formação dos complexos com o metal.

Este procedimento é indicado não só por diminuir o número de incógnitas que se teria ao tentar realizar ambas as determinações, como também por possibilitar a escolha do pH de trabalho mais favorável.

As constantes globais resultam do produto das constantes parciais, e de acordo com as equações 5 e 6, de modo genérico pode-se escrever:

$$\beta_c = K_1 \cdot K_2 \dots K_c = \prod_{i=1}^c K_i \quad \text{eq. 13}$$

Esta equação é válida para as constantes de protonação, onde a constante global é a produtória ($\prod$) das constantes parciais, e que podem ser relacionadas ainda por:

$$P_{K_i} = \frac{1}{a_{K_i}} = \frac{b_{K_i}}{K_W} \quad \text{eq. 14}$$

onde: a_{K_1} = constante de dissociação ácida

b_{K_i} = constante de dissociação básica

K_W = produto iônico da água

As mesmas considerações são válidas para reação deste íon metálico com o ligante Y.

Na presença de ambos os ligantes, a concentração total do metal será:

$$C_M = \sum_{i=0}^{N-j} \cdot \sum_{j=0}^{N-i} |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 15}$$

A concentração de cada ligante é obtida por:

$$C_X = |X| + \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 16}$$

$$C_Y = |Y| + \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j |MX_i Y_j| \quad \text{eq. 17}$$

E a concentração hidrogeniônica total será:

$$C_H = |H| - |OH| + \sum_{r=1}^R r |H_r X| + \sum_{s=1}^S s |H_s Y| \quad \text{eq. 18}$$

Quando ocorre a protonação dos ligantes, a concentração das espécies protonadas deve ser considerada, pois contribui para a concentração total dos ligantes, que passa a ser:

$$C_X = |X| + \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i |MX_i Y_j| + \sum_{r=1}^R |H_r X| \quad \text{eq. 19}$$

$$C_Y = |Y| + \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j |MX_i Y_j| + \sum_{s=1}^S |H_s Y| \quad \text{eq. 20}$$

Conhecidas as concentrações de íon metálico e de ambos os ligantes, pode-se definir constantes globais de estabilidade β_{ij} válidas para o equilíbrio $M + iX + jY \rightleftharpoons MX_i Y_j$.

$$\beta_{ij} = \frac{|MX_i Y_j|}{|M| |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 21}$$

e para a protonação de cada ligante:

$$P_{\beta_r} = \frac{|H_r X|}{|H|^r |X|} \quad e \quad P_{\beta_s} = \frac{|H_s X|}{|H|^s |X|} \quad \text{eq. 22}$$

Nas equações 11, 21 e 22, β_o , β_{oo} e P_{β_o} , têm valor unitário.

As constantes globais dos complexos mistos também podem ser relacionadas com as constantes parciais através de:

$$\beta_{cd} = \prod_{i=1}^c K_{i,o} \cdot \prod_{j=1}^d K_{c,j} \quad \text{eq. 23}$$

Considerando-se também a protonação dos ligantes as equações 15 a 18 podem ser rearranjadas para:

$$C_M = |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad \text{eq. 24}$$

$$C_X = |X| + |M| \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j + |X| \sum_{r=1}^R P_{\beta_r} |H|^r \quad \text{eq. 25}$$

$$C_Y = |Y| + |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j + |Y| \sum_{s=1}^S P_{\beta_s} |H|^s \quad \text{eq. 26}$$

Nas equações 25 e 26, os termos $\beta_{ij} |X|^i |Y|^j$ devem ser multiplicados pelo índice i ou j , pois cada íon metálico é complexado por " i " ligantes X e por " j " ligantes Y. Além disto, uma parcela da concentração de ligantes encontra-se protonada e deve ser considerada, de acordo com o último termo de cada equação.

A concentração hidrogeniônica é calculada por meio de:

$$C_H = |H| - \frac{K_W}{|H|} + |X| \sum_{r=1}^R r P_{\beta_r} |H|^{r+Y} + |Y| \sum_{s=1}^S s P_{\beta_s} |H|^s \quad \text{eq. 27}$$

Por meio das equações 24 a 27, é possível chegar-se aos valores das constantes de estabilidade (ou vice-versa, conhecendo as constantes de estabilidade, calcular as concentrações de equilíbrio) se forem conhecidas as concentrações analíticas dos constituintes (C_M , C_X , C_Y e C_H) e as concentrações de equilíbrio ($|M|$, $|X|$, $|Y|$ e $|H|$). No entanto, como já foi dito anteriormente, são raros os casos onde isto é possível, e via de regra as determinações são feitas em etapas, como será descrito mais adiante, e juntamente com as equações de balanço de massas, são úteis outras relações (consideradas secundárias) como o número médio de coordenação ($\bar{n}$) e o grau de formação (α) que são definidos para espécies binárias por:

$$\bar{n} = \frac{C_X' - |X|}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i |X|^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad \text{eq. 28}$$

$$\text{onde: } C_X' \text{ corresponde } C_X - \sum_{r=0}^R |H_r X|, \text{ e } \alpha_c = \frac{|MX_c|}{C_M} = \frac{\beta_c |X|^c}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad \text{eq. 29}$$

O limite superior de $\bar{n}$ é N , sendo que no caso de espécies mistas ternárias, $\bar{n}$ corresponde a soma de ambos os $\bar{n}$ parciais:

$$\bar{n} = \bar{n}_x + \bar{n}_y \quad \text{eq. 30}$$

$$\bar{n}_x = \frac{C_X' - |X|}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^{N-j} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 31}$$

$$\bar{n}_y = \frac{C_Y' - |Y|}{C_M} = \frac{\sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 32}$$

O grau de formação de espécies mistas é calculado a partir de:

$$\alpha_{cd} = \frac{\beta_{cd} |X|^c |Y|^d}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad \text{eq. 33}$$

sendo que $0 \leq c, d$ ou $c+d \leq N$.

É importante ressaltar que tanto $\bar{n}$ como α_{cd} independem tanto da concentração analítica de metal como da concentração analítica de ambos os ligantes.

1.7. Determinação Potenciométrica de Constantes de Estabilidade

A potenciometria é sem dúvida a técnica mais utilizada para a determinação de constantes de estabilidade. Já no início da década de 60, a potenciometria foi indicada por ROSSOTTI e ROSSOTTI⁽⁹⁵⁾ como a técnica mais precisa e de aplicação mais ampla em estudos de equilíbrios iônicos.

Dos diversos indicadores potenciométricos, o eletrodo de vidro é sem dúvida o mais utilizado, pois além de apresentar uma larga faixa dinâmica de comportamento nernstiano, uma grande parcela dos ligantes estudados são constituídos por bases fracas. Soma-se ainda o fato desse eletrodo ser conhecido desde o começo do século e ter sido utilizado já nas primeiras determinações de constantes de estabilidade, quando BJERRUM estudou a formação de amin-complexos⁽⁹⁶⁾.

Uma alternativa consiste no emprego de eletrodos capazes de medir a concentração ou atividade do íon metálico em solução. Para tanto pode servir, em alguns casos, o próprio me-

tal (ex.: Ag e Hg), em outros casos, o seu amálgama (ex.: Cd, Pb, Zn, Tl, Cu) ou ainda um eletrodo íon-seletivo (CuS, PbS, CdS).

Dentre estes eletrodos, os de amálgama se destacam pela elevada exatidão e reprodutibilidade das medidas, e quando usados de maneira adequada possibilitam medidas com incerteza de 0,01 mV⁽⁹⁷⁾.

Apesar de seu desempenho ser conhecido de longa data, sua utilização só não é mais frequente por causa das dificuldades de conservação e manuseio do amálgama, que oxida facilmente e requer a preparação e conservação em recipientes especiais^(98,99) exigindo ainda a exclusão de oxigênio dissolvido nas soluções em estudo.

As dificuldades para o preparo e manuseio de amálgamas^(97,100) foram superadas mediante a utilização de um eletrodo desenvolvido no IQ-USP⁽³⁵⁾.

1.8. Utilização do Eletrodo de Amálgama

Em estudos de estabilidade de complexos binários e especialmente ternários, a realização de medidas de concentração (ou mais comumente de atividade) de íons metálicos em solução é muito conveniente, por se obter diretamente o valor de $F_o(X)$.

O potencial do eletrodo de amálgama de cádmio varia segundo a equação de NERNST, e na ausência de complexante pode ser expresso por:

$$E_S = E_S^O + E_j - E_{ref} + \frac{RT}{nF} \ln C_M \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg}}{a_{M(Hg)}} \quad \text{eq.34}$$

onde a_{Hg} é a atividade do mercúrio no amálgama e $a_{\text{M(Hg)}}$ a atividade do metal (cádmio) no amálgama.

Em uma série de medidas onde a concentração de metal no amálgama é mantida constante, a relação entre estas duas atividades é mantida inalterada durante as medidas. Além disto, mantendo-se a força iônica e a temperatura constantes, todos os termos, com exceção de C_M , praticamente se mantêm inalterados, e podem ser englobados no potencial formal do sistema,

$$E_S^{O'} = E_S^O + E_j - E_{\text{ref}} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}}{a_{\text{M(Hg)}}} \quad \text{eq. 35}$$

Podendo-se então reescrever a equação 1 simplificada, válida para 25°C (e força iônica constante):

$$E_S = E_S^{O'} + \frac{0,05916}{n} \log C_M \quad \text{eq. 36}$$

Na presença de complexante, o potencial E_S desloca-se para outro valor, devido à diminuição de concentração de C_M . Este novo potencial, E_C , corresponde à nova concentração de equilíbrio $|M|$, que pode ser calculada por meio de:

$$E_C = E_S^{O'} + \frac{0,05916}{n} \log |M| \quad \text{eq. 37}$$

A diferença entre estes dois potenciais corresponde a:

$$\Delta E = E_C - E_S = - \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_M}{|M|} \quad \text{eq. 38}$$

que pode ser relacionada com o grau de complexação ($F_o(X)$) definido por FRONAEUS⁽¹⁰¹⁾.

$$\frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i = F_O(X) \quad \text{eq. 39}$$

e estendendo para os complexos mistos:

$$\frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j = F_{OO}(X,Y) \quad \text{eq. 40}$$

Finalmente, substituindo as equações 39 ou 40 em 38 e rearranjando, chega-se a:

$$F_O(X) = \frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i = \text{antilog} \left(- \frac{n\Delta E}{0,05916} \right) \quad \text{eq. 41}$$

ou para os complexos mistos, onde $F_{OO}(X,Y)$ pode ser relacionado com a equação 24, tem-se:

$$F_{OO}(X,Y) = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j = 10^{-\frac{n\Delta E}{0,05916}} \quad \text{eq. 42}$$

Para simplificar consideraremos $F_{OO}(X,Y)$ abreviadamente F_{OO} .

1.9. Análise Gráfica dos Dados

Uma análise preliminar dos dados experimentais é muito conveniente ao pesquisador, pois permite que o mesmo "sinta" o comportamento do sistema.

A aplicação da análise gráfica é facilitada na determinação de constantes sucessivas de complexos de estabilidade fraca ou moderada, quando é tolerável que se use em primeira aproximação a concentração analítica C_X , em lugar da concentração de ligante livre $|X|$.

Determinadas as constantes de formação em primeira aproximação, a concentração de ligante consumido para a for

mação dos complexos é descontada e as constantes recalculadas em função de $|X|$ e não mais C_X . O processo é repetido até que os valores de β e de $|X|$ não mais variem, e o número de iterações será maior quanto mais fortes os complexos. Se a estabilidade for muito elevada, os valores poderão não convergir, e a suposição inicial de que $C_X = |X|$ não será aplicável.

O método apresenta a vantagem de não requerer o conhecimento prévio do número de espécies formadas, podendo em muitos casos servir para a adoção do modelo mais indicado para o sistema.

Para a análise gráfica são utilizadas as funções subsidiárias de LEDEN⁽¹⁰²⁾, aplicáveis diretamente às espécies binárias, pois a partir da equação 39 pode-se escrever:

$$F_0(X) = 1 + \beta_1 |X| + \beta_2 |X|^2 + \dots + \beta_N |X|^N \quad \text{eq. 43}$$

A eq. 43 da origem à função subsidiária $F_1(X)$:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{|X|} = \beta_1 + \beta_2 |X| + \dots + \beta_N |X|^{N-1} \quad \text{eq. 44}$$

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_1 \quad \text{eq. 45}$$

A função subsidiária que corresponde à segunda espécie é calculada por:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{|X|} = \beta_2 + \beta_3 |X| + \dots + \beta_N |X|^{N-2} \quad \text{eq. 46}$$

O valor de β_2 será obtido extrapolando para $|X| \rightarrow 0$ e assim por diante.

Da mesma maneira pode-se obter graficamente as constantes de estabilidade dos complexos mistos, sendo necessário para isto utilizar a equação 42 rearranjada. A metodolo-

gia mais adequada consiste na determinação inicial das constantes de formação das espécies binárias, para a seguir realizar medidas de ΔE para diversas séries com C_Y fixo em cada série, e C_X variável. A seguir devem ser subtraídas de $F_{OO}(X,Y)$ os valores de F_O para as espécies binárias, fatorando os termos remanescentes da função, e agrupando-os de forma adequada.

Para exemplificar, consideremos o caso de um sistema misto cujo número máximo de ligantes é igual a 4 (caso do sistema $Cd^{2+}/I^-/SCN^-$, discutido mais adiante).

$$\begin{aligned} F_{OO} - (F_O(X) + F_O(Y) - 1) = & |X| \left\{ \beta_{11}|Y| + \beta_{12}|Y|^2 + \beta_{13}|Y|^3 \right\} + \\ & + |X|^2 \left\{ \beta_{21}|Y| + \beta_{22}|Y|^2 \right\} + \\ & + |X|^3 \left\{ \beta_{31}|Y| \right\} \end{aligned} \quad \text{eq. 47}$$

Para facilitar a visualização da possibilidade de análise gráfica, os termos entre chaves da equação 47 podem ser agrupados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \beta_{11}|Y| + \beta_{12}|Y|^2 + \beta_{13}|Y|^3 &= f_{10} \\ \beta_{21}|Y| + \beta_{22}|Y|^2 &= f_{20} \\ \beta_{31}|Y| &= f_{30} \end{aligned} \quad \text{eq. 48}$$

E a equação 47 pode ser reescrita como:

$$F_{OO} - (F_O(X) + F_O(Y) - 1) = f_{10}|X| + f_{20}|X|^2 + f_{30}|X|^3 \quad \text{eq. 49}$$

A partir daí, a análise gráfica é processada da maneira convencional para cada série com C_Y constante, tendo-se como incógnitas não mais os valores de β_{ij} , e sim de f_{10} , f_{20} e f_{30} da equação acima, chegando-se a uma condição equivalente à descrita pelas equações 44 e 45.

$$F_{10} = \frac{F_{00} - (F_0(X) + F_0(Y) - 1)}{|X|} = f_{10} + f_{20}|X| + f_{30}|X|^2 \quad \text{eq. 50}$$

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_{10} = f_{10} \quad \text{eq. 51}$$

Sendo o valor de f_{10} válido para determinada concentração C_Y fixa ao longo da série.

Repete-se o procedimento para as demais séries com diferentes concentrações (fixas) de ligante Y, e a seguir são plotados os diversos valores de f_{10} em função de $|Y|$ o que levará ao correspondente valor de β_{11} .

Não é possível determinar $|X|$ nem $|Y|$ pelo fato de não se conhecerem ainda as constantes de formação das espécies mistas. Para se chegar a valores mais próximos aos reais, em primeira aproximação desconta-se a concentração de ligante consumido na protonação e na formação das espécies binárias.

Na etapa seguinte, a exemplo do procedimento descrito para a análise de complexos binários, calcula-se os valores de f_{20} .

$$F_{20} = \frac{F_{10} - f_{10}}{|X|} = f_{20} + f_{30}|X| \quad \text{eq. 52}$$

que levarão a uma reta, cuja intersecção com o eixo das abscissas corresponderá a β_{21} e a tangente a β_{31} .

A seguir, substituem-se as incógnitas correspondentes a estes valores na equação 47, e prossegue-se o processo gráfico.

Uma vez calculadas todas as constantes correspondentes aos complexos mistos, as concentrações livres de X e Y

devem ser recalculadas, para iniciar um novo ciclo e refinar as constantes. Este procedimento deve ser repetido até que $|X|$, $|Y|$ e β_{ij} não mais variem.

No caso de complexos fortes, o número de ciclos requerido para que haja convergência é elevado, e a resolução gráfica dificultada pelo elevado número de pontos experimentais necessários (100 a 300), e que deverão ser plotados a cada novo ciclo.

Para contornar este problema, foi criado um programa de computador para auxiliar na execução dos cálculos e na cansativa tarefa de plotar os pontos no papel, restando ao pesquisador o trabalho de escolher as faixas de concentração a serem consideradas em cada etapa e a realização das respectivas extrapolações. O valor extrapolado é indicado ao ploter (pelo posicionamento da pena no local adequado), que o utiliza para os cálculos da etapa seguinte. Desta maneira, em um intervalo de tempo aceitável (horas no máximo) é possível obter-se constantes do sistema, verificar a necessidade de novas medidas em regiões deficientes em dados, e identificar pontos afetados de erros, que devem ser rejeitados.

1.10. Análise Numérica dos Dados

Apesar de facilitada pelo auxílio do computador, a análise gráfica nem sempre possibilita a obtenção do melhor conjunto de constantes de estabilidade, pois além da subjetividade na extrapolação dos pontos, não é possível fazer uma estimativa da incerteza destas constantes.

Uma forma de contornar estes problemas consiste na aplicação do princípio dos mínimos quadrados (PMQ) para en-

contrar o melhor ajuste entre as curvas calculada e experimental, ou em outras palavras, chegar ao conjunto de constantes que permita recalcular os dados experimentais com o menor desvio.

Por maiores que sejam os cuidados tomados e precisas as medidas, sempre tem-se incertezas nas constantes obtidas, cujas causas podem ser as mais diversas.

Uma das causas mais frequentes destas incertezas, é a impossibilidade de se cobrir toda a faixa de concentração onde as diversas espécies se formam. Em outros casos, espécies intermediárias são tão fracas que ficam encobertas pelas demais, não predominando em nenhuma faixa de concentração. Além disto, sempre que o eletrólito é substituído pelo ligante, ocorrerão alterações de coeficientes de atividade e de potencial de junção que, em muitos casos, não poderão ser satisfatoriamente estimados.

Por estes e outros fatores é que não é obtido o conjunto de constantes verdadeiras, mas sim, no máximo, o melhor modelo e conjunto de constantes capazes de representar o sistema estudado, nas condições e faixa de trabalho utilizados.

O melhor conjunto de constantes que pode ser obtido para um grupo de dados é aquele que minimiza a soma dos quadrados dos desvios (S) como já foi demonstrado por diversos autores, e foi utilizado por TAVARES⁽⁹⁴⁾.

$$S_E = \sum_{k=1}^K (\Delta E_k \text{ calc} - \Delta E_k \text{ exp})^2 \quad \text{eq. 53}$$

sendo $\Delta E_k \text{ exp}$ = k-ésima medida experimental

$\Delta E_k \text{ calc}$ = valor de E calculado para o k-ésimo ponto, a partir de β_{ij} , por meio da equação 42.

No presente estudo de equilíbrios, foi sempre utilizado o eletrodo de amálgama de cádmio, cuja magnitude do desvio padrão das medidas de potencial em gotas consecutivas pode ser considerada independente da magnitude de ΔE medido para diferentes concentrações de ligantes.

No entanto, ao se extrair o antilogarítmo, na equação que converte ΔE em F_{oo} , há necessidade de conferir aos novos valores a mesma característica de distribuição dos erros inicialmente observados nos dados de ΔE . Isto pode ser obtido pela multiplicação de cada ponto experimental k , por um fator peso apropriado W_k (na equação 42).

$$W_k F_{oo,k} = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} W_k \beta_{ij} |X|_k^i |Y|_k^j \quad \text{eq. 54}$$

E para minimizar a soma dos quadrados dos desvios de F_{oo}^{calc} e F_{oo}^{obs} para cada medida, tem-se que:

$$S_F = \sum_{k=1}^K (W_k \cdot F_{oo,k}^{calc} - W_k \cdot F_{oo,k}^{exp})^2 \quad \text{eq. 55}$$

A necessidade da utilização de um fator de ponderação adequado às medidas potenciométricas, pode ser facilmente entendida com o auxílio da Tabela 1.

A cada um dos potenciais verdadeiros considerados (coluna E) foi atribuído um erro constante de 0,10mV, resultando a coluna E'. Com o auxílio da equação 42, foram obtidos os respectivos valores de $F_{oo}(X,Y)$. Para os cálculos, foi considerado igual a 2 o número de elétrons envolvidos na reação.

TABELA 1 - Efeito de um erro de 0,10mV sobre os dados experimentais ao longo de uma série de medidas.

E	E'	F _{oo}	F' _{oo}	F' _{oo} - F _{oo}	W _k
0,00	0,10	1,0000	1,007815	0,007815	1000
29,58	29,68	10,000	10,07815	0,07815	100
59,16	59,26	100,00	100,7815	0,7815	10
88,74	88,84	1000,0	1007,815	7,815	1

Por meio desta Tabela, fica evidente que a diferença $F'_{oo} - F_{oo}$, aumenta proporcionalmente com o valor absoluto de F_{oo} , ao invés de se manter constante. Para restituir a distribuição dos erros em F'_{oo} de maneira proporcional aos verificados experimentalmente, inicialmente era utilizado o maior valor de $F_{oo}(X,Y)$ medido:

$$W_k = \frac{F_{oo \text{ máximo}}}{F_{oo,k}} \quad \text{eq. 56}$$

Na verdade, não há a necessidade de utilizar $F_{oo}(X,Y)_{\text{max}}$ e sim qualquer valor como, por exemplo, a unidade:

$$W_k = \frac{1}{F_{oo,k}} \quad \text{eq. 57}$$

Este tipo de ponderação só é válida para sistemas que apresentem as mesmas características de distribuição de erros descritas aqui, e na literatura podem ser encontradas tabelas propondo diferentes fatores de ponderação⁽¹⁰³⁾.

No estudo de complexos mistos, os valores de β_{ij} que minimizam os valores de S_F são obtidos por derivação parcial de F_{oo} em relação a cada β_{ij} . Para diminuir o número de incógnitas, convém determinar separadamente as constantes de formação das espécies

binárias, restando então, só as espécies mistas.

Para realizar a derivação, deve ser subtraído de F_{OO} a contribuição das espécies binárias, resultando a equação a seguir, válida para cada ponto experimental.

$$F_{OO} - (F_O(X) + F_O(Y) - 1) = \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad \text{eq. 58}$$

Visando não tornar a demonstração excessivamente extensa, será considerado o caso onde o número máximo de ligantes coordenados chega a três. O termo à esquerda da equação 58, será denominado simplesmente de F.

Para aplicar o princípio dos mínimos quadrados na determinação das constantes de estabilidade das espécies mistas, será necessário minimizar a função, relacionando para tal as equações 55 e 58.

$$S_F = \sum_{k=1}^K \left[(W_k \beta_{11} |X|_k |Y|_k + W_k \beta_{12} |X|_k |Y|_k^2 + W_k \beta_{21} |X|_k^2 |Y|_k) - (W_k F_k) \right]^2 \quad \text{eq.59}$$

Derivando agora S em relação a cada um (dos três) β_{ij} teremos:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta_{11}} = 0 = 2 \sum_{k=1}^K \left[W \beta_{11} |X| |Y| + W \beta_{12} |X| |Y|^2 + W \beta_{21} |X|^2 |Y| - W F \right] W |X| |Y| \quad \text{eq.60}$$

Multiplicando, rearranjando e simplificando resulta:

$$\sum W^2 F |X| |Y| = \beta_{11} \sum W^2 |X|^2 |Y|^2 + \beta_{12} \sum W^2 |X|^2 |Y|^3 + \beta_{21} \sum W^2 |X|^3 |Y|^2 \quad \text{eq. 61}$$

Derivando S, igualmente em função de β_{12} , obtem-se:

$$\Sigma w^2 F |X| |Y|^2 = \beta_{11} \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^3 + \beta_{12} \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^4 + \beta_{21} \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^3 \quad \text{eq. 62}$$

Da mesma forma, o cálculo de $\frac{\partial S}{\partial \beta_{21}}$, conduz a:

$$\Sigma w^2 F |X|^2 |Y| = \beta_{11} \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^2 + \beta_{12} \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^3 + \beta_{21} \Sigma w^2 |X|^4 |Y|^2 \quad \text{eq. 63}$$

A resolução do sistema de equações resultante, pode ser efetuada com o auxílio de matrizes. Os termos das equações 61 a 63 podem ser representados pelas matrizes:

$$H = \begin{bmatrix} \Sigma w^2 F |X| |Y| \\ \Sigma w^2 F |X| |Y|^2 \\ \Sigma w^2 F |X|^2 |Y| \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{12} \\ \beta_{21} \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^2 & \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^3 & \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^2 \\ \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^3 & \Sigma w^2 |X|^2 |Y|^4 & \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^3 \\ \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^2 & \Sigma w^2 |X|^3 |Y|^3 & \Sigma w^2 |X|^4 |Y|^2 \end{bmatrix}$$

$$\text{de forma que } H = AX \quad \text{eq. 64}$$

Os termos desconhecidos, e que se pretende determinar, estão contidos na matriz X, e para isolá-los é necessário multiplicar ambos os termos da equação 64 pela matriz inversa de A, A^{-1} .

$$A^{-1}H = A^{-1}AX \quad \text{eq. 65}$$

Como $A^{-1}A$ corresponde à matriz identidade e está multiplicada por X, correspondente ao próprio X, pode-se então escrever:

$$X = A^{-1}H \quad \text{eq. 66}$$

A matriz inversa pode ser obtida pelo cálculo da matriz adjunta⁽¹⁰⁴⁾, dividida pelo determinante da matriz A, ou seja:

$$A^{-1} = \frac{\text{adj } A}{|A|} \quad \text{eq. 67}$$

Outra maneira de calcular a matriz inversa, consiste na utilização do método de GAUSS-JORDAN, muito mais rápido em termos de computação. No computador HP-9825-A a inversão de matrizes de até 53 x 53 é conseguida por meio de apenas uma instrução no programa.

Por meio da equação 59 o valor de S_F pode ser avaliado, e este valor dividido pelo número de graus de liberdade (=número de equações, K-nº de incógnitas) dará a variância ponderada de F_{00} , v_F .

Multiplicando a matriz inversa por esta constante, obtém-se a matriz de variância - covariância, V.

$$V = v_F \cdot A^{-1} \quad \text{eq. 68}$$

A diagonal principal da matriz de variância-covariância contém as variâncias dos β_{ij} determinados⁽¹⁰⁵⁾.

Os programas utilizados para o cálculo das constantes de estabilidade de complexos binários ("BICO") e mistos ("MICO") foram escritos por GUTZ⁽²²⁾ e possibilitam ainda o cálculo do coeficiente de correlação R, e do coeficiente de correlação corrigido R_c . Em R_c , a melhora causada no valor de R pela adição de mais uma incógnita na regressão é compensada, possibilitando verificar se realmente ocorreu uma melhora no coeficiente de correlação do novo modelo proposto.

Além disto, para cada constante de estabilidade, é calculado o desvio padrão absoluto e relativo, e também o valor de $\bar{\alpha}_{cd}$ que corresponde a média aritmética dos α_{cd} calculados para cada medida experimental a partir da equação 33.

$$\bar{\alpha}_{cd} = \frac{\sum_{k=1}^K \frac{\beta_{cd} |X|_k^c |Y|_k^d}{F_{oo,k}}}{K} \quad \text{eq. 69}$$

Por meio de $\bar{\alpha}_{cd}$ se obtém o percentual médio de participação de cada espécie no conteúdo total dos dados. Pode ocorrer que alguma espécie apresente $\bar{\alpha}_{cd}$ muito menor que as demais, e a causa pode ser o fato desta espécie ser bastante fraca em relação às demais, ou devido às medidas experimentais realizadas não abrangerem de maneira conveniente a região onde ocorra sua predominância.

Quando determinada espécie é muito mais fraca que as demais, a obtenção da respectiva constante com pequena incerteza é dificultada. Caso a região de predominância da espécie em questão não tiver sido bem explorada e for experimentalmente acessível, novas medidas poderão ser realizadas. Para escolher a concentração de ligante mais indicada, podem ser utilizados diagramas de distribuição preliminares.

Outro recurso que apresentam os programas já citados é a sub-rotina "DESVIO", que recalcula os valores de ΔE a partir das constantes de estabilidade obtidas, e efetua a diferença entre os valores experimentais e os calculados. Os valores de ΔE , ou as diferenças podem ser plotadas, ou impressas juntamente com a média dessas diferenças, e o seu respectivo desvio padrão.

Com o auxílio desta sub-rotina torna-se muito mais fácil tomar decisões quanto ao modelo mais adequado a ser adotado (isto é, quais as espécies que devem ser consideradas), quais os pontos que devem ser eliminados, se é necessário repetir medidas ou se o processo está concluído.

1.11. Processos de Avaliação de Concentrações de Equilíbrio

A avaliação das concentrações de equilíbrio dos ligantes (e, conseqüentemente, de H^+ quando ocorre protólise do ligante) é em muitos casos, um passo necessário para a correta determinação de constantes de estabilidade de complexos.

Para superar os obstáculos encontrados na resolução de diferentes equilíbrios, há numerosos métodos de cálculo disponíveis, alguns dos quais foram descritos por GUTZ⁽²²⁾, (e também utilizados na elaboração dos programas aqui utilizados) os quais serão repassados rapidamente.

Em estudos de complexos onde se mede somente $|M|$ em função de C_X (e/ou C_Y), é necessário avaliar $|X|$ (e/ou $|Y|$) mediante um processo de cálculos. Isto pode ser feito após a obtenção de constantes de estabilidade preliminares por meio do método gráfico ou mesmo por regressão linear, que via de regra levará a valores de concentração do ligante mais realistas.

O caso mais simples consiste na condição onde se tem somente um ligante, sua protólise pode ser ignorada, e $|X|$ é determinada iterativamente. Inicialmente considera-se $|X|=C_X$ e obtém-se as constantes de estabilidade em primeira aproximação, e que serão demasiadamente baixas em relação às constantes finais. A seguir desconta-se a quantidade de ligante consumido na formação dos complexos (será descontada uma quantidade exces-

siva) e repete-se o processo até que $|X|$ não mais varie, dentro da tolerância especificada (foi adotado para todos os cálculos, 0,001% = 10 ppm). Os valores de $|X|$ sofrem uma oscilação amortecida, nas iterações pares seu valor será baixo demais e nas ímpares será muito elevado. O número de iterações necessárias torna-se muito elevado para o caso de complexos fortes, e uma melhora de desempenho foi conseguida pela utilização da média de duas iterações consecutivas. Em casos extremos, pode-se obter na primeira estimativa $|X|$ negativa, quando o método falha.

Para superar este problema, mais adiante foi utilizado o método da bissecção. Consiste em inicialmente considerar $|X|_v = C_X/2$, e com esta concentração de ligante livre são calculadas as constantes de estabilidade (em primeira aproximação), em seguida a nova concentração de equilíbrio de ligante e também o valor de $\bar{n}$, para então substituí-los na equação:

$$C_X = |X|_v + \bar{n}_v C_M \quad \text{eq. 70}$$

onde v corresponde à v -ésima iteração.

Se houver a formação de complexos, na primeira aproximação via de regra, a igualdade acima não será satisfeita dentro do limite de tolerância previamente estabelecido. No caso dos termos à direita da equação serem maiores que o próprio C_X , o novo valor a ser testado em lugar de $|X|_v$ será:

$$|X|_{v+1} = |X|_v - \frac{C_X}{2^{(v+1)}} \quad \text{eq. 71}$$

Se os termos à direita da equação 70 forem menores que C_X , o novo valor de $|X|_{v+1}$ será:

$$|X|_{v+1} = |X|_v + \frac{C_X}{2^{(v+1)}} \quad \text{eq. 72}$$

O processo será repetido até que a igualdade da equação 70 apresente diferença menor que o limite pré-estabelecido. Sua execução é lenta, já que os incrementos são reduzidos à metade a cada iteração, mas trata-se de um método seguro que não encontra dificuldades (além da lentidão) para a resolução de sistemas de elevada estabilidade.

Mais tarde foi usado um método de aproximações sucessivas modificado, que se baseia na secante da curva, que veio a tornar a convergência muito mais rápida.

Para a execução deste método é necessário que pelo menos dois pares de valores sejam fornecidos, podendo estes serem, por exemplo, $|X|_0 = 0$ (onde $C_0 = 0$) e $|X|_1 = C_X$.

O valor da próxima concentração de X será:

$$|X|_{v+1} = |X|_v + \frac{(C_X - C_v)(|X|_v - |X|_{v-1})}{(C_v - C_{v-1})} \quad \text{eq. 73}$$

Na primeira iteração $|X|_{v-1}$ e C_{v-1} são considerados iguais a zero, o valor de C_v é calculado a partir da equação 70, e o novo valor de $|X|$ se encontrará entre os dois extremos. Este método poderá falhar em casos onde os complexos são extremamente fortes, onde o valor de $|X|_{v+1}$ poderá novamente ser negativo. Neste caso, força-se a recuperação tornando o valor negativo igual a zero e prosseguindo nas iterações.

Mais adiante foram introduzidas novas modificações. Em casos onde os complexos são muito estáveis, a exponenciação de $|X|^1$ pode atingir valores inferiores a 10^{-99} e para que isto não ocorra foi utilizado o método de HORNER⁽¹⁰⁶⁾. Para $F_0(X)$ com $N=4$ teremos:

$$F_o(X) = 1 + \left\{ \left[(\beta_4 |X| + \beta_3) |X| + \beta_2 \right] |X| + \beta_1 \right\} |X| \quad \text{eq. 74}$$

Outro aperfeiçoamento introduzido foi não mais considerar $|X|_1 = C_X$ por ser uma estimativa exagerada, especialmente para complexos fortes. Passou-se a estimar a formação da primeira espécie por:

$$\beta_1 = \frac{x}{(C_M - x)(C_X - x)}, \text{ onde } x = |MX| \quad \text{eq. 75}$$

obtendo-se:

$$\beta_1 x^2 - \beta_1 (C_M + C_X) + 1 + x + \beta_1 C_M C_X = 0 \quad \text{eq. 76}$$

A resolução da equação 76 leva a dois resultados, interessando unicamente o valor positivo.

Outra modificação que acelerou o processo iterativo para sistemas muito estáveis em situações onde a previsão de $|X|_{v+1}$ resultava negativa consistiu em forçar a recuperação substituindo esse valor por $0,01 |X|_v$ ao invés de usar $|X|_{v+1} = 0$.

Para diversos sistemas hipotéticos testados, a convergência tornou-se rápida a ponto de a impressão dos resultados tornar-se o passo determinante na maioria dos casos. A ênfase dada à busca de métodos rápidos deveu-se à necessidade de análise de situações onde se tem a protólise de dois ligantes simultaneamente, com formação de complexos mistos; tais situações levam a uma drástica queda na velocidade do processo de cálculos, devido ao aumento do número de iterações necessárias e ao grande número de termos a considerar nas equações.

Em equilíbrios de complexos binários onde ocorre protólise do ligante, inicialmente as concentrações analíticas de X e H são comparadas. Quando C_H é maior que C_X , a diferença

entre ambas as concentrações é adotada como $|H|_0$ em primeira aproximação. No caso de C_X ser igual ou maior que C_H , o valor de $|H|_0$ é calculado de maneira aproximada, considerando apenas a primeira constante de protonação do ligante por meio de equação 22, enquanto que $|X|_0$ é avaliada por meio da equação 76. Como estimativa de $|H|_1$ utilizou-se $0,999|H|_0$, e para $|X|_1$, $0,999|X|_0$. A partir desse ponto, prossegue-se com o método das secantes até a convergência de C_X , C_H , $|H|$ e $|X|$, dentro da tolerância especificada.

O programa foi testado com diversos sistemas hipotéticos, resolvendo inclusive os mais desfavoráveis. O número de iterações necessárias para complexos bastante fortes é pequeno mesmo quando se têm ligantes tripróticos, mas aumenta muito quando os equilíbrios de complexação e protonação são de mesma magnitude, pois um equilíbrio é muito sensível à posição do outro.

Quando se tem equilíbrios envolvendo complexos mistos com ligantes protonáveis, é válido o mesmo raciocínio empregado para a resolução dos complexos binários.

Neste caso, via de regra, já se possui as constantes de estabilidade das espécies binárias, além das constantes de protonação de ambos os ligantes, obtendo-se valores de $|X|$, $|Y|$ e $|H|$ bastante realistas para o primeiro ciclo de cálculo das constantes. A necessidade de calcular $|X|$ levando em conta os equilíbrios de protólise de ambos os ligantes (eq. 27), a seguir calcular $|X|$, depois $|Y|$, torna a convergência mais lenta, não só devido ao aumento do número de termos, como pela necessidade de um maior número de iterações.

Para a avaliação dos termos $\beta_{ij}|X|^i|Y|^j$ nas somatórias, a aplicação do método de HORNER é possível mas menos

eficiente, devendo recorrer-se a ele, porém quando $|X|^i$ ou $|Y|^j$ atingir valor menor que 10^{-99} .

Os programas completos para a determinação das constantes de estabilidade de complexos binários (BICO) e mistos (MICO) encontram-se listados no apêndice e apresentam pequenas alterações com relação às versões originais⁽²²⁾. O usuário sem conhecimentos de programação também consegue utilizá-los eficientemente. Os dados experimentais podem ser introduzidos e gravados em fita magnética para futuras re-análises, sendo ainda possível fazer rejeições, sem no entanto remover os dados da memória. Outra facilidade que o programa apresenta é a introdução dos dados de concentração na forma de uma titulação. São fornecidas as concentrações de C_M , C_X , C_Y e C_H no titulante e no titulado, o volume inicial de titulado e a seguir os volumes adicionados e o respectivo ΔE medido, para cada série.

O programa possui recursos para calcular os desvios entre os dados experimentais de ΔE e os valores de ΔE calculados para cada um dos conjuntos de dados e de constantes de estabilidade obtidas considerando diferentes modelos para o sistema. A minimização do quadrado desses desvios constitui importante critério para a escolha do melhor modelo. A apresentação gráfica desses desvios também pode ser selecionada, facilitando a identificação de dados que devem ser rejeitados por estarem acometidos de erro excessivo.

Outra versão do programa auxilia na análise dos dados pelo tradicional método gráfico. Todos os cálculos e gráficos são efetuados pelo computador, cabendo ao usuário decidir sobre o valor de cada $F_{i,j}(X,Y)$ para $|X|=0$ ou $|Y|=0$.

Esse programa, denominado de MICOGRAF (listado

no apêndice) tem se mostrado útil na seleção do modelo das espécies formadas e deve ser preferido para a análise prévia de sistemas mistos complicados.

1.12. Determinação das Constantes de Protonação dos Ligantes

A determinação das constantes de estabilidade dos complexos de cádmio com tiocianato e hexametilenoctetramina foi realizada em meio suficientemente ácido para evitar a indesejável formação de hidróxido-complexos. Os cálculos das constantes binárias e mistas requerem o conhecimento exato das concentrações de ligante livre, sendo necessário consequentemente, conhecer o valor correto das constantes de protonação de ambos os ligantes.

Para determinar o valor de $\log K_{\beta}(=pK_a)$ da hexametilenoctetramina por potenciometria, primeiro foi confirmado o desempenho nemstiano do eletrodo de vidro, para a seguir realizar diversas séries de medidas (titulações), onde um grande número de pontos foi coletado.

Inicialmente este estudo foi realizado em força iônica 0,50M⁽¹⁰⁷⁾. Ao estudar a formação de complexos binários desta amina com o cádmio, verificou-se que seria necessário trabalhar em $I = 1,00M$, no mínimo, para ser possível cobrir uma maior faixa de formação de complexos, sem alterar demasiadamente o meio iônico, tornando necessária uma nova determinação da constante de protonação.

A concordância entre diversas séries de medidas em mesma força iônica foi muito boa, sendo a estabilidade para cada medida rapidamente atingida, em especial na região próxima a semi-neutralização, onde o sistema apresenta o seu máximo poder

tamponante, que corresponde à região que provê dados mais confiáveis para a determinação de P_β .

Para calcular o valor da constante de protonação para cada um destes pontos, foram feitas as seguintes considerações:

$$C_X = |X| + |HX| \quad \text{eq. 77}$$

$$C_H = |H| - |OH| + |HX| \quad \text{eq. 78}$$

O termo $|OH|$ é considerado por corresponder à mesma quantidade de prótons provindos da dissociação da água, e que também devem ser levados em consideração no balanço de massas.

Considerando a resposta do eletrodo nernstiana, e que a variação de potencial de junção pode ser ignorada. (pelo menos na região intermediária da titulação, onde a variação de $|H|$ é pequena), a equação 78 pode ser escrita como:

$$|H| = C_H + \frac{K_w}{|H|} - |HX| \quad \text{eq. 79}$$

Relacionando esta equação com a equação 12, têm-se:

$$|H| = C_H + \frac{K_w}{|H|} - P_\beta |H| |X| \quad \text{eq. 80}$$

Na equação 80, têm-se duas incógnitas, P_β e $|X|$. Utilizando a equação 12 e relacionando com as equações 77 e 80, obtém-se:

$$|H| = C_H + \frac{K_w}{|H|} - P_\beta \frac{C_X}{1 + P_\beta |H|} \cdot |H| \quad \text{eq. 81}$$

Desenvolvendo-se esta equação, chega-se a:

$$P_{\beta} = \frac{C_X}{(C_X - C_{H^+} + |H|) |H| - K_w} - \frac{1}{|H|} \quad \text{eq.82}$$

A equação 82 permite calcular o valor de P_{β} para todos os pontos medidos, já que as concentrações analíticas de ligante e de ácido são conhecidas e a concentração hidrogeniônica livre em cada equilíbrio é indicada potenciometricamente.

Utilizando 20 pontos situados na região mais favorável, obteve-se o valor de $\log P_{\beta} = 5,381 \pm 0,003$ para força iônica 1,00M.

Para a constante de protonação do tiocianato foi estimado o valor de $0,11M^{-1}$, a partir de valores determinados anteriormente⁽¹⁰⁸⁾ em outras forças iônicas, quais sejam $P_{\beta} = 0,135M^{-1}$ (I=2,00M) e $P_{\beta} = 0,168$ (I=4,00M).

Durante todos os estudos de formação de complexos, o pH foi mantido no intervalo de 2,6 a 6. Por ser baixa a constante de protonação do tiocianato (ou, por ser forte o ácido isotiocianico), a fração não protonada corresponderá a menos que 0,1% neste intervalo de pH. Portanto, uma incerteza apreciável no valor de P_{β} tem efeito desprezível nestas condições.

O mesmo raciocínio aplica-se no caso do ácido iodídrico que também se encontra quase totalmente dissociado na faixa de pH em que se estudou a formação de complexos, razão pela qual se utilizou o valor de $P_{\beta} = 0,17M^{-1}$, extraído da literatura⁽¹⁰⁹⁾.

1.13. Estudos dos Complexos de Cádmio(II)/Hexametilenotetramina

Uma vez determinada a constante de protonação da hexametilenotetramina, tornou-se possível calcular a quantidade de ácido necessário para tornar a hidrólise do cádmio desprezível na determinação das constantes de estabilidade dos complexos deste sistema.

Cálculos efetuados por ocasião do estudo dos complexos de cádmio com azoteto⁽²²⁾, indicaram que trabalhando com 1,00mM de Cd(II) em concentrações hidrogeniônicas de $1 \times 10^{-6} M$, a quantidade de metal hidrolisado não atinge 100 ppm, com tendência a diminuir na presença de complexante, já que a concentração do íon metálico livre também diminui.

A concentração ótima de ácido deve ser tão baixa quanto possível para manter a fração não protonada do ligante, mas suficiente para evitar que ocorra hidrólise significativa de íon metálico.

No caso da hexametilenotetramina, um compromisso satisfatório consiste em protonar 20% do total do ligante. Assim, por exemplo, para uma solução com 1,00M de HMTA e 0,20M de $HClO_4$ (25,0°C, $I=1,00M$), o pH medido corresponde a 5,98.

A avaliação das constantes de estabilidade de complexos binários e mistos requer um grande número de pontos experimentais. Para conseguir maior precisão, economia de reagentes e rapidez, optou-se pelo procedimento de "titulação". Este procedimento consiste em variar a concentração de ligante na própria célula de medidas, mantendo fixa a concentração analítica do íon metálico, sendo suficiente para isto apenas duas soluções. A primeira é constituída somente pelo íon metálico (uti-

lizou-se sempre $C_M=1,00mM$), algum ácido e eletrólito para ajustar $I=1,00M$, enquanto que a segunda solução contém também o ligante parcialmente protonado, sendo C_M e a força iônica idênticos à primeira.

Sobre um volume conhecido da primeira solução, são feitas adições sequenciais da solução que contém o ligante, medindo-se o potencial após cada adição.

As adições de titulante foram feitas de forma a proporcionar um crescimento exponencial da concentração de ligante, cobrindo o intervalo de $C_X = 0$ até aproximadamente $2/3$ da concentração do ligante na solução adicionada. Já nesta condição, dependendo do tipo de ligante utilizado, podem ocorrer desvios provocados pela alteração do meio iônico. Em casos onde esta variação é desprezível, pode-se inverter as soluções, medindo o potencial da solução com $C_X = 1,00M$, para a seguir realizar diluições com a solução anteriormente titulada.

Observou-se, já na obtenção dos dados experimentais, que a adição de HMTA ocasiona pequena variação no potencial medido, prenunciando a formação de complexos fracos, o que estaria de acordo com estudos encontrados na literatura^(67,68).

A análise numérica dos dados experimentais foi realizada através do programa "BICO", em uma versão que possibilita a introdução direta dos volumes adicionados (V) e das respectivas variações de potencial medidas (ΔE), desde que fornecidos previamente C_H presente no "titulante" e no "titulado", C_M , que deve ser igual em ambas as soluções e C_X , presente no "titulante" (a versão utilizada não prevê a presença de ligante na solução inicial), além da variação potenciométrica provocada quando a concentração do íon metálico é variada de uma década.

No caso dos complexos de cádmio com hexametileno tetramina, foram realizadas análises para modelos com 1, 2, 3 e 4 espécies e os valores obtidos nestas análises são apresentados na Tabela 2.

Dessas análises, inicialmente foram eliminados os conjuntos com uma e quatro constantes de estabilidade. O primeiro por apresentar coeficiente de correlação muito menor que os demais conjuntos, e principalmente pelos ΔE calculados a partir da constante obtida, levarem a desvios sistemáticos (como pode ser visto na Figura 1), enquanto que o outro conjunto foi eliminado por possuir a quarta constante negativa, o que é termodinamicamente impossível.

Para decidir qual dos modelos restantes deveria ser adotado, foram necessárias outras considerações. A análise do conjunto de dados considerando a formação de três espécies, leva ao melhor coeficiente de correlação (R) e melhor coeficiente de correlação corrigido (R_c), indicando um melhor ajuste das constantes aos dados experimentais. Por outro lado, o modelo considerando a formação de apenas duas espécies, apresentou menores valores de desvio padrão associado a cada constante.

A colocação em gráfico dos desvios entre os potenciais medidos e os calculados (com base nas constantes de estabilidade determinadas em cada análise) em função de ΔE , mostra uma acentuada melhora quando se passa de $N=2$ para $N=3$, como pode ser constatado na Figura 1.

Na literatura, apenas dois estudos da formação destes complexos foram encontrados^(67,68), tendo sido determinada a formação de duas e de quatro espécies, respectivamente.

O primeiro estudo foi realizado por potenciome-

Tabela 2. Constantes do sistema $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ em primeira aproximação, considerando a formação de 1, 2, 3 e 4 espécies, e as constantes finais em terceira aproximação.

1 espécie		4 espécies	
θ_1	4.4157E 00	θ_1	2.6342E 00
S	5% 2.115E-01	S	3% 8.970E-02
α_m	52.15%	α_m	31.04%
Sy	0.12765426	θ_2	2.7255E 00
R	0.97461715	S	30% 8.046E-01
Rc	0.97344766	α_m	12.30%
		θ_3	3.5930E 00
		S	59% 2.130E 00
		α_m	7.84%
		θ_4	-3.0114E-01
		S-565%	1.700E 00
		α_m	-0.36%
		Sy	0.00632248
		R	0.99994654
		Rc	0.99993529
2 espécies			
θ_1	2.1703E 00		
S	3% 6.050E-02		
α_m	25.63%		
θ_2	5.5049E 00		
S	2% 1.353E-01		
α_m	24.95%		
Sy	0.01494957		
R	0.99967119		
Rc	0.99963987		
3 espécies			
θ_1	2.6211E 00		
S	2% 4.966E-02		
α_m	30.89%		
θ_2	2.8597E 00		
S	9% 2.640E-01		
α_m	12.90%		
θ_3	3.2200E 00		
S	10% 3.121E-01		
α_m	7.03%		
Sy	0.00617465		
R	0.99994646		
Rc	0.99993843		
		Constantes	
		Finais	
		Excluido i=	8
		Excluido i=	21
		θ_1	2.6024E 00
		S	2% 4.371E-02
		α_m	30.48%
		θ_2	2.9225E 00
		S	8% 2.283E-01
		α_m	12.99%
		θ_3	3.1446E 00
		S	9% 2.682E-01
		α_m	6.70%
		Sy	0.00526356
		R	0.99996069
		Rc	0.99995437
		# pontos	22.0000
		Media/mV	0.0018
		S	0.0644

Figura 1. Desvios entre os ΔE medidos experimentalmente para o sistema $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ e os calculados com as constantes obtidas nas regressões considerando 1, 2 e 3 espécies.

tria utilizando eletrodo de amálgama, em meio de LiNO_3 0,20M. Os autores determinaram via análise gráfica pelo método de LEDEN, $\beta_1=1,91$ e $\beta_2=1,28$. Reanalizando os dados com o auxílio dos programas aqui desenvolvidos, verificou-se que o sistema pode ser resolvido para 1, 2 ou 3 espécies sucessivas.

A análise daqueles dados para apenas uma espécie leva a um coeficiente de correlação muito ruim, e a desvios maiores que as análises para duas ou três espécies. A análise para duas espécies levou praticamente aos mesmos valores obtidos pelos autores. Considerando a formação de três complexos, obtém-se (a exemplo do presente estudo) melhores coeficientes de correlação R e R_c , com certo aumento nos desvios padrão associados às primeiras duas constantes de estabilidade. Constantes negativas foram obtidas ao analisar o mesmo sistema para quatro espécies. Cabe ainda assinalar que os autores obtiveram apenas seis pontos experimentais, e que na análise gráfica, os valores de $F_2(X)$ em função de $|L|$ dão origem a uma reta com pequeno coeficiente angular, que foi considerado paralelo à abcissa.

No outro estudo⁽⁶⁸⁾ foi utilizada a polarografia, e a força iônica foi mantida em 1,00M com KAc, KCl e KNO_3 , tendo sido determinada (pelos autores) a formação de quatro espécies em todos os meios. Ao refazer-se os cálculos foi verificado que somente as análises, para uma ou duas espécies levam a valores de β positivos, no caso dos estudos feitos em meio de KAc e KCl. No caso onde KNO_3 foi utilizado para manter a força iônica, a análise para três espécies é a que leva a melhores coeficientes de correlação.

É importante também destacar que nos estudos realizados em meio dos complexantes mais fortes (cloreto e aceta-

to), foram verificadas as maiores variações de $E_{1/2}$, o que pode ser justificado pela formação de espécies mistas bem mais estáveis.

No presente estudo, os valores de $\bar{n}$ obtidos atingiram, no máximo, um valor pouco superior a 1,5, o que a primeira vista, poderia levar à escolha do modelo com duas espécies. Sabe-se no entanto, que em sistemas cujas constantes de estabilidade são pequenas, o valor de $\bar{n}$ atingido nas concentrações mais elevadas de ligantes pode ser menor que o número máximo de coordenação, o que pode ser facilmente demonstrado por simulação. O sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^{-(110)}$ é um exemplo desta situação, pois apesar de ter sido determinada a formação de cinco espécies sucessivas, o valor máximo de $\bar{n}$ não chega a 3,5 para $\sim 1,90\text{M}$ de ligante livre, e a região de predominância das últimas espécies (em especial da quinta) não é experimentalmente acessível, obtendo-se consequentemente constantes com incertezas maiores.

Isto também é observado para o sistema aqui estudado, pois os valores de α_m (Tabela 2) e mais adiante o diagrama de distribuição (Figura 2) evidenciam que somente nas mais altas concentrações de ligante alcançadas experimentalmente há coexistência das espécies com 1, 2 e 3 ligantes em proporções similares, razão pela qual o conteúdo de informação a respeito das espécies, contido nos dados experimentais, decresce para as espécies mais altas, como revela a inspeção de α_m , na Tabela 2. Consequentemente, a incerteza associada ao valor das constantes também aumenta para β_2 e β_3 .

Uma vez escolhido o modelo com 3 complexos, procedeu-se ao refinamento das constantes, obtendo-se as seguintes constantes finais:

$$\beta_1 = 2,60 \pm 0,04 \text{ M}^{-1} \quad (K_1 = 2,60 \text{ M}^{-1})$$

$$\beta_2 = 2,92 \pm 0,23 \text{ M}^{-2} \quad (K_2 = 1,12 \text{ M}^{-1})$$

$$\beta_3 = 3,14 \pm 0,27 \text{ M}^{-3} \quad (K_3 = 1,08 \text{ M}^{-1})$$

Para minimizar as variações do potencial de difusão que ocorre na junção entre o eletrólito do eletrodo de referência e a solução em estudo (que é alterada continuamente) preparou-se um eletrodo de calomelano com eletrólito constituído de 0,10M de NaCl + 0,90M de NaClO₄.

No presente caso, a concentração de íons ClO₄⁻ foi mantida constante ao longo de toda a série de medidas, ocorrendo a substituição de cerca de 20% dos íons Na⁺ por hexametilenotetramina protonada, e a quantidade de moléculas neutras inexistentes no início, foi aumentada gradativamente.

A inexistência de valores de condutâncias molares na literatura e as dificuldades de obtê-las em altas concentrações impossibilitaram a avaliação dos valores de E_j diretamente a partir da equação de HENDERSON, que para o caso seria:

$$E_{j,k} / \text{mV} = 59,16 \log \frac{(1-C_x) \Lambda \text{NaClO}_4 + C_{x,k} \Lambda \text{HC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4^+ \text{ClO}_4^- + C_{6\text{H}_{12}\text{N}_4}}{\Lambda \text{NaClO}_4} \quad \text{eq. 83}$$

Optou-se por simular diversos valores de E_j na sub-rotina "JUNÇÃO" do programa "BICO" para observar o efeito no ajuste das constantes obtidas. Em todos os casos não se verificou melhora nos coeficientes de correlação e em situações mais extremas foram observadas tendências positivas e negativas nos gráficos dos desvios, de modo que não foi possível considerar E_j nas medidas realizadas, como já foi mencionado. O programa "BICO" também apresenta na sub-rotina "DESVIO", opções para a impressão dos desvios (obtidos por diferença entre os va

lores experimentais e os calculados com base nas constantes obtidas) na impressora térmica da HP 9825, colocá-los em gráfico em função de E experimental (Figura 1) ou ainda imprimir uma Tabela completa na impressora matricial interfaceada ao microcomputador. Através desta última opção foi elaborada a Tabela 3, que apresenta os valores finais deste sistema. Com as constantes obtidas, foi elaborado o diagrama de distribuição da Figura 2.

Pelo fato da hexametilenotetramina se decompor em meio fortemente ácido, nas medidas iniciais teve-se o cuidado de verificar se o ácido adicionado para reprimir a hidrólise do íon metálico não causaria também a mencionada decomposição em formaldeído e amônia.

Considerou-se que, se a reação de decomposição se desse em extensão, a amônia formada poderia ser detectada através da colocação do reativo de NESSLER no borbulhador situado na saída da célula de medidas. Após quase três horas de borbulhamento não foi verificada nenhuma alteração.

Durante as medidas potenciométricas realizadas para a determinação do pK_a desta amina, já havia sido verificada uma elevada estabilidade dos valores de pH medidos. Mesmo assim, restava a possibilidade de haver uma decomposição pequena o suficiente para não ser detectada nas medidas potenciométricas, com o eletrodo de vidro, mas capaz de alterar as constantes de estabilidade dos complexos. Esta possibilidade foi eliminada com a realização de medidas de potencial em uma mesma solução em função do tempo com eletrodo de amálgama, onde os potenciais medidos ao longo de uma hora, mantiveram-se constantes dentro de poucos centésimos de milivolt.

Tabela 3 - Dados numéricos das variáveis de concentração, potenciais medidos e desvios do sistema binário $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

k	C_X	X	$\bar{n}$	C_H	pH	$-\Delta E$	Desvio
1	0.0326	0.0238	0.061	0.00880	5.813	0.75	0.04
2	0.0637	0.0488	0.125	0.01483	5.898	1.66	-0.04
3	0.0934	0.0726	0.185	0.02057	5.929	2.35	0.05
4	0.1239	0.0972	0.247	0.02647	5.946	3.11	0.09
5	0.1487	0.1171	0.296	0.03128	5.954	3.81	0.04
6	0.1746	0.1379	0.348	0.03629	5.961	4.56	-0.03
7	0.2041	0.1617	0.406	0.04202	5.966	5.39	-0.09
8	0.2323	0.1843	0.461	0.04747	5.970	6.18	-0.15 *
9	0.2634	0.2093	0.522	0.05349	5.974	6.91	-0.08
10	0.2928	0.2330	0.578	0.05919	5.976	7.61	-0.03
11	0.3244	0.2585	0.638	0.06532	5.978	8.41	-0.02
12	0.3579	0.2854	0.700	0.07180	5.980	9.25	-0.01
13	0.3991	0.3186	0.775	0.07979	5.982	10.21	0.08
14	0.4461	0.3564	0.859	0.08889	5.984	11.49	-0.03
15	0.4913	0.3927	0.937	0.09764	5.985	12.54	0.04
16	0.5369	0.4294	1.013	0.10648	5.987	13.70	0.00
17	0.5822	0.4659	1.085	0.11525	5.988	14.74	0.06
18	0.6264	0.5015	1.154	0.12382	5.988	15.76	0.10
19	0.6692	0.5358	1.217	0.13209	5.989	16.88	-0.01
20	0.7158	0.5734	1.283	0.14113	5.990	18.10	-0.14
21	0.7614	0.6101	1.345	0.14997	5.990	19.17	-0.17 *
22	0.8030	0.6436	1.399	0.15801	5.991	20.03	-0.09
23	0.8569	0.6870	1.466	0.16846	5.991	21.10	0.05
24	0.9263	0.7428	1.547	0.18189	5.992	22.62	0.04

* Pontos excluídos - Para esta e as demais séries de medidas apresentadas mais adiante, foi adotado como critério de rejeição a exclusão dos pontos experimentais cujo desvio fosse superior a duas vezes o desvio médio calculado para todos os pontos experimentais. Na presente tabela, os valores das colunas 2, 3 e 5 correspondem a mol/L e os das colunas 7 e 8 a milivolt.

Figura 2 - Diagrama de distribuição das espécies binárias $|\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_i|^{2+}$, a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 1,0\text{M}$ (NaClO_4).

A baixa estabilidade verificada para os complexos de $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ também confirmam a não decomposição (em extensão significativa) da hexametilenotetramina, uma vez que os complexos de Cd(II) e NH_3 são muito estáveis⁽⁴⁴⁾.

1.14. Estudos dos Complexos de Cádmio(II)/Tiocianato

Estudos sobre a formação complexos de tiocianato são bem mais numerosos que os envolvendo hexametilenotetramina. Aliás, basta somar os estudos visando a determinação das constantes de estabilidade dos complexos de tiocianato de cádmio para se ter um número superior a todos os estudos já realizados sobre a formação de complexos daquela amina.

Entre mais de uma dezena de trabalhos relatando a determinação de constantes de estabilidade dos complexos de $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-$ que são encontrados na literatura, alguns foram realizados na mesma temperatura e força iônica adotadas no presente trabalho, mas mesmo assim optou-se pela re-determinação destas constantes nas mesmas condições em que seria posteriormente estudada a formação de complexos mistos.

A experiência adquirida anteriormente no decorrer do estudo dos complexos mistos de $\text{Cd(II)}/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$ ⁽²²⁾, mostrara a necessidade de refazer o estudo da formação dos complexos de $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-$ em força iônica 3,00M, apesar de existirem estudos realizados na mesma condição.

Do mesmo modo, estudos potenciométricos em força iônica 1,00M⁽¹¹¹⁾ divergem dos polarográficos^(112,113), não apenas quanto às constantes, como também ao número de complexos formados⁽¹¹²⁾. Em um dos estudos polarográficos⁽¹¹³⁾ a força iônica não foi mantida com ClO_4^- e sim com NO_3^- , e em traba-

lhos mais recentes^(114,115) ficou comprovada a formação de complexos mistos de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_i(\text{CNS}^-)_j$.

O íon tiocianato apresenta uma constante de protonação bastante pequena, e o ácido contido junto à solução de perclorato de cádmio foi mais que suficiente para reprimir a hidrólise do íon metálico na presença do ligante. Sua concentração foi determinada por potenciometria, e uma solução com 1,00mM de Cd(II) ($I=1,00\text{M}$ em NaClO_4) contém 2,48mM de H^+ , quantidade suficiente para manter a $|\text{H}^+|$ acima de 1mM ao longo de toda a série de medidas.

A sistemática utilizada para realizar esta série de medidas foi a mesma já descrita no item anterior, e os dados também foram analisados por meio do programa "BICO", considerando-se modelos com 1, 2, 3, 4 e 5 espécies, obtendo-se os conjuntos de constantes apresentadas na Tabela 4.

Destes conjuntos, a análise considerando a formação de cinco espécies foi a primeira a ser eliminada, já que leva a um valor de β_5 negativo, ao contrário do observado no estudo feito anteriormente em $I=3,00\text{M}$ ⁽²²⁾ onde a faixa de formação da quinta espécie pode ser alcançada.

Nos demais conjuntos considerados, todas as constantes obtidas são positivas, e verifica-se uma acentuada melhora dos coeficientes de correlação corrigidos com o aumento de N. Alguma dúvida poderia haver entre a escolha dos modelos para três ou quatro espécies. O modelo considerando a formação de apenas três complexos leva a constantes com pequenas incertezas, enquanto que a análise para quatro espécies conduz a melhores coeficientes de correlação corrigidos (R_c) e a simples comparação dos desvios médios obtidos para cada conjunto de

Tabela 4. Constantes do sistema Cd(II)/SCN⁻ em primeira aproximação, considerando a formação de 2, 3, 4 e 5 espécies, e as constantes finais em terceira aproximação.

2 espécies			5 espécies		
β1		1.3801E 01	β1		2.0573E 01
S	11%	1.528E 00	S	1%	1.610E-01
αm		20.78%	αm		30.98%
β2		1.8290E 02	β2		1.0609E 02
S	4%	7.293E 00	S	3%	3.698E 00
αm		54.94%	αm		31.87%
Sy		0.07847781	β3		6.9303E 01
R		0.99574881	S	36%	2.493E 01
Rc		0.99534299	αm		7.26%
3 espécies			β4		1.8316E 02
β1		2.1678E 01	S	33%	6.067E 01
S	1%	2.348E-01	αm		8.64%
αm		32.64%	β5		-6.8500E 01
β2		8.2058E 01	S	-70%	4.761E 01
S	3%	2.352E 00	αm		-1.65%
αm		24.65%	Sy		0.00303076
β3		1.8978E 02	R		0.99999454
S	2%	4.194E 00	Rc		0.99999302
αm		19.88%	<u>Constantes</u>		
Sy		0.00809242	<u>Finais</u>		
R		0.99995694	β1		2.0731E 01
Rc		0.99995048	S	1%	1.251E-01
4 espécies			αm		31.21%
β1		2.0725E 01	β2		1.0155E 02
S	1%	1.245E-01	S	2%	1.993E 00
αm		31.21%	αm		30.50%
β2		1.0155E 02	β3		1.0295E 02
S	2%	1.984E 00	S	8%	8.066E 00
αm		30.50%	αm		10.79%
β3		1.0335E 02	β4		9.7611E 01
S	8%	8.028E 00	S	9%	8.883E 00
αm		10.83%	αm		4.60%
β4		9.6759E 01	Sy		0.00312586
S	9%	8.840E 00	R		0.99999388
αm		4.56%	Rc		0.99999259
Sy		0.00311253	# pontos		24.0000
R		0.99999393	Media/mV		0.0017
Rc		0.99999266	S		0.0374

constantes (0,10mV para N=3 e apenas 0,04mV para N=4) permite afirmar que o conjunto com quatro constantes é o que melhor representa a formação dos complexos de tiocianato de cádmio, na faixa de concentração de ligantes e força iônica exploradas.

Outro fato a reforçar esta escolha foi os resultados obtidos por GERDING⁽¹¹¹⁾ através da potenciometria, utilizando poço de amálgama como eletrodo indicador, com a vantagem de no presente trabalho terem sido obtidas constantes com incertezas menores que as daquele autor.

CONSTANTES FINAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO	CONSTANTES OBTIDAS POR GERDING ⁽¹¹¹⁾
$\beta_1 = 20,7 \pm 0,13 \text{ M}^{-1} (K_1 = 20,7 \text{ M}^{-1})$	$\beta_1 = 20,7 \pm 0,5 \text{ M}^{-1} (K_1 = 20,7 \text{ M}^{-1})$
$\beta_2 = 102 \pm 2 \text{ M}^{-2} (K_2 = 4,9 \text{ M}^{-1})$	$\beta_2 = 97 \pm 5 \text{ M}^{-2} (K_2 = 4,7 \text{ M}^{-1})$
$\beta_3 = 103 \pm 8 \text{ M}^{-3} (K_3 = 1,0 \text{ M}^{-1})$	$\beta_3 = 107 \pm 20 \text{ M}^{-3} (K_3 = 1,1 \text{ M}^{-1})$
$\beta_4 = 98 \pm 9 \text{ M}^{-4} (K_4 = 0,9 \text{ M}^{-1})$	$\beta_4 = 75 \pm 30 \text{ M}^{-4} (K_4 = 0,7 \text{ M}^{-1})$

A causa das incertezas das constantes obtidas para as últimas espécies é a mesma já discutida no estudo anterior, ou seja, a escassez de dados nas regiões de $\bar{n}$ mais elevado.

Quanto aos erros oriundos da variação de E_j , devem ser desprezíveis pois as condutividades iônicas molares são muito próximas, $67,3 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ para o ClO_4^- e $66 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ para o SCN^- ⁽¹¹⁶⁾. Mesmo assim, tentou-se impor diferentes valores de E_j através da sub-rotina "JUNÇÃO" e nenhum valor conduziu a uma expressiva melhora nos resultados. Optou-se também aqui por não corrigir E_j , pois não existindo valores de condutância destas soluções nas mesmas condições em que se trabalhou, restaria a dúvida se a correção estaria sendo de variação do potencial

de junção, ou de algum outro erro sistemático.

Na Tabela 5 são apresentados os dados numéricos finais das variáveis de concentração, potenciais medidos e respectivos desvios calculados com o modelo contendo quatro espécies.

Na Figura 3 é apresentado o diagrama de distribuição das espécies binárias de cádmio com tiocianato, enquanto que as curvas de formação deste sistema e de cádmio/hexametilenotetramina são apresentadas mais adiante, conjuntamente com a respectiva curva de sistema cádmio/iodeto, para fins de comparação.

1.15. Estudo dos Complexos Mistos de Cádmio/Tiocianato/Hexametileno- **tetramina**

A determinação das constantes de estabilidade de complexos mistos requer um grande número de pontos experimentais, e para se chegar à resolução do presente sistema, foi necessário realizar mais de duas centenas de medidas potenciométricas.

A sistemática de trabalho foi a mesma já descrita na determinação dos complexos mistos de $\text{Cd(II)}^+/\text{N}_3^-/\text{SCN}^-$ (22) e o procedimento adotado consiste em realizar séries de medidas onde as concentrações de íon metálico e de um dos ligantes (nesse caso Cd(II)^+ e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) são mantidas constantes e a concentração do outro ligante (SCN^-) variada de zero até aproximadamente 2/3 de sua concentração na solução adicionada. Para a resolução final deste sistema foram utilizadas seis séries, com concentrações fixas da amina de aproximadamente 0,20M; 0,40M;

Tabela 5. Dados numéricos das variáveis de concentração, medidas experimentais e desvios do sistema binário Cd(II)/SCN^- .

k	C_X	X	$\bar{n}$	C_H	pH	$-\Delta E$	Desvio
1	0.0050	0.0049	0.096	0.00248	2.605	1.22	0.05
2	0.0123	0.0121	0.222	0.00248	2.606	3.02	0.01
3	0.0196	0.0193	0.332	0.00248	2.606	4.67	-0.00
4	0.0315	0.0310	0.486	0.00248	2.607	7.14	-0.00
5	0.0431	0.0424	0.613	0.00248	2.607	9.34	0.01
6	0.0566	0.0558	0.741	0.00248	2.608	11.76	-0.02
7	0.0741	0.0732	0.882	0.00248	2.609	14.53	0.02
8	0.0909	0.0899	0.997	0.00248	2.609	17.05	-0.02
9	0.1111	0.1100	1.117	0.00248	2.610	19.78	-0.01
10	0.1304	0.1292	1.217	0.00248	2.611	22.17	0.01
11	0.1525	0.1512	1.318	0.00248	2.612	24.73	0.01
12	0.1803	0.1788	1.431	0.00248	2.614	27.72	-0.01
13	0.2126	0.2110	1.546	0.00248	2.615	30.90	-0.03
14	0.2481	0.2464	1.658	0.00248	2.617	34.09	-0.03
15	0.2908	0.2889	1.777	0.00248	2.619	37.54	0.03
16	0.3333	0.3314	1.884	0.00248	2.621	40.74	0.06
17	0.3750	0.3729	1.980	0.00248	2.623	43.68	0.05
18	0.4186	0.4164	2.071	0.00248	2.625	46.57	0.03
19	0.4609	0.4586	2.153	0.00248	2.627	49.27	-0.05
20	0.5000	0.4976	2.224	0.00248	2.628	51.58	-0.07
21	0.5392	0.5367	2.290	0.00248	2.630	53.79	-0.08
22	0.5781	0.5756	2.353	0.00248	2.632	55.73	0.06
23	0.6183	0.6157	2.413	0.00248	2.634	57.82	0.03
24	0.6914	0.6887	2.515	0.00248	2.637	61.39	0.01

Os valores das colunas 2, 3 e 5 correspondem a mol/L e os das colunas 7 e 8 a milivolt.

Figura 3 - Diagrama de distribuição das espécies binárias $|\text{Cd}(\text{SCN})_i|^{2-i}$ a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 1,0\text{M}$ (NaClO_4)

0,60M; 0,80M; 1,20M e 1,60M.

Em cada série de medidas, a força iônica de 1,00M foi ajustada com $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ na solução inicial, e com $\text{NaSCN} + \text{HClO}_4$ na solução titulante.

Durante a realização da primeira série de medidas na presença de dois ligantes, observou-se um interessante fenômeno: adições de tiocianato sobre soluções contendo cádmio complexado por hexametenotetramina provocaram variações potenciométricas maiores que adições idênticas sobre soluções contendo cádmio sem complexante, apenas em meio de NaClO_4 .

A realização de novas séries de medidas demonstrou que quanto maior a concentração de hexametenotetramina presente, maior a variação potenciométrica provocada pela mesma adição de tiocianato indicando haver um intenso reforço no sentido da formação de espécies mistas.

Normalmente, quando se tem um íon metálico já complexado, a coordenação do segundo ligante se dá com mais dificuldade que quando o metal encontra-se apenas hidratado, já que do ponto de vista estatístico, o número de sítios de coordenação é menor. Além disto, na presença de ligantes volumosos, o impedimento estérico tende a aumentar as dificuldades.

No presente caso, ambos os fatores são sobrepujados por outros efeitos, e serão discutidos mais adiante.

Para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos mistos foram utilizados os programas de cálculos elaborados por GUTZ, denominados "MICO" e "MICOGRAF", os quais já haviam sido testados e utilizados em um estudo anterior de formação de complexos mistos⁽²²⁾.

O programa "MICO" permite a determinação das constantes de estabilidade das espécies mistas por meio do método dos mínimos quadrados descrito no item 1.10. Quando não se tem idéia prévia do modelo a ser adotado, a análise gráfica através do programa "MICOGRAF" é de grande valia, e é recomendável que anteceda a análise numérica.

Para a análise dos dados, inicialmente são introduzidas as constantes de formação das espécies binárias e as constantes de protonação dos ligantes. Os valores de C_X , C_Y , C_H e do volume inicial devem ser informados no início de cada série, e em seguida introduzidos diretamente os volumes adicionais e respectivos potenciais medidos ao longo desta série.

Os dois programas, "MICO" e "MICOGRAF" não puderam ser fundidos em um só, porque cada um praticamente esgota a capacidade de 23K do microcomputador HP-9825A, e para evitar a re-introdução de todos os dados, foi necessário que a denominação e a localização dos dados numéricos e variáveis essenciais a ambos os programas fossem idênticas para torná-los inteiramente compatíveis e intercambiáveis.

Assim, até duas centenas de dados podem ser analisados por qualquer um dos programas e transferidos de um para o outro, ou gravados em fita magnética.

Em ambos os programas inicia-se calculando $|X|$, $|Y|$ e $|H|$ em primeira aproximação, considerando inicialmente as constantes de protonação dos ligantes e as constantes de formação dos complexos binários.

No programa "MICOGRAF" os dados são utilizados para calcular as funções subsidiárias e plotar os dados para permitir as extrapolações gráficas (item 1.9).

Após o cálculo de cada função subsidiária, o usuário escolhe a faixa de concentração e as escalas onde os pontos deverão ser plotados. Feito isto, é realizada a extrapolação da curva e, colocando a pena do traçador de gráficos na intersecção da curva com o eixo das abscissas, as coordenadas são impressas e armazenadas para serem utilizadas no cálculo da seguinte função subsidiária.

Na elaboração deste programa, não houve preocupação em realizar extrapolações precisas (as extrapolações gráficas quando realizadas pelo usuário, são afetadas por sua subjetividade), e sim obter um programa que realizasse as tarefas mais demoradas rapidamente (calcular as funções subsidiárias e plotar os pontos correspondentes) facilitando assim a escolha do modelo mais adequado.

Por meio do programa "MICO" prossegue-se a análise do sistema. Como não é possível gravar $|X|$, $|Y|$ e $|H|$, é necessário recalcular os seus valores, para a seguir obter as constantes ternárias em primeira aproximação. Considerando agora também a formação de complexos mistos, todas as concentrações presentes no equilíbrio são recalculadas, sendo então obtidas as constantes em segunda aproximação. O processo é repetido até que ocorra a convergência das constantes.

Muitas vezes a análise gráfica não é suficientemente conclusiva em relação às espécies a serem consideradas, e é recomendável a realização de análises com outros modelos, por meio do programa "MICO". Deve ser escolhido o melhor modelo, considerando não apenas os critérios estatísticos, mas também os aspectos conceituais, experimentais e químicos envolvidos.

Na análise dos complexos mistos de $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, tentou-se utilizar diretamente o programa "MICO". Como o estudo dos complexos binários do pseudo-haleta apresentou a formação de apenas quatro espécies e a amina apenas três, foram experimentados todos os modelos onde no máximo quatro ligantes estivessem presentes. Todas as tentativas levaram a conjuntos onde alguma das espécies era negativa ou os desvios entre os potenciais medidos e os calculados com base nas constantes obtidas apresentavam tendências.

Foram experimentados modelos com $i + j = 5$, a exemplo dos complexos de $\text{Cd(II)/P}_Y/\text{Cl}^-$ (18), que também não levaram a resultados satisfatórios.

A análise do sistema por meio do programa "MICO-GRAF" indicou a formação de uma espécie com $i+j=6$, contendo três tiocianatos e três hexametilenotetraminas, tendo o novo modelo um total de nove espécies ternárias. Uma nova análise dos dados por meio do programa "MICO" levou a um conjunto de constantes cujo desvio padrão é relativamente pequeno, se for considerado o elevado número de incógnitas presentes no sistema.

Foram testadas ainda outras possibilidades como a inclusão das espécies $|\text{Cd}(\text{SCN})_4(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)|^{2-}$ e $|\text{Cd}(\text{SCN})_4(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2|^{2-}$ e da primeira isoladamente, ou ainda a inclusão da espécie $|\text{Cd}(\text{SCN})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_4|^+$, obtendo-se em todos os casos ajustes dos dados recalculados (com auxílio das constantes) muito inferiores, observando-se graficamente desvios sistemáticos ou constantes negativas, quando incluídas estas espécies.

Considerando o elevado número de pontos experimentais necessários para a determinação das constantes de estabilidade dos

complexos mistos, a representação gráfica dos desvios existentes entre as medidas experimentais e as calculadas, é um importante recurso para visualizar a precisão das medidas, verificar a adequação do modelo escolhido e identificar pontos a serem rejeitados, por estarem acometidos de erro (acidental) excessivo.

Para representar os desvios graficamente e da maneira conjunta para todas as séries, a opção foi pela representação da concentração de um ligante em função do outro. O eixo das abscissas corresponde a $\log|X|$, enquanto que sobre o eixo das ordenadas tem-se $\log|Y|$, que é praticamente constante ao longo de cada série.

Nessas condições resulta possível combinar as informações a respeito do desvio (que requereria um terceiro eixo para ser representado) com o valor constante de $\log|Y|$, mediante adição, após multiplicação por fator constante conveniente. Como resultado, obteve-se o gráfico da Figura 4, para o presente sistema.

Nesta Figura plotou-se $\log|Y| + 0,1 \times \text{Desvio(mV)}$ vs. $\log|X|$. As medidas rejeitadas, em número de 16, apresentaram desvios maiores que o dobro do desvio médio de todas as medidas experimentais.

O ajuste após a rejeição foi excelente e demonstra o acerto do modelo proposto, pois considerando um total de 177 medidas experimentais em seis séries diferentes, o desvio padrão médio foi de apenas 0,07mV.

Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações analíticas dos constituintes (C_X , C_Y e C_H) e os ΔE medidos experimentalmente, juntamente com as concentrações de equilíbrio

Figura 4 - Desvios entre os ΔE medidos e calculados com as constantes finais do sistema $Cd^{++}/SCN^-/C_6H_{12}N_4$. As retas indicam a posição correspondente ao desvio nulo.

Tabela 6. Valores numéricos das variáveis de concentração, dados experimentais de ΔE parcial, correção de ΔE total e desvios do sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, na presença de ambos os ligantes. Os valores das colunas 2 a 6 correspondem a mol/L e os das colunas 8 a 10 a milivolt.

k	C_X	X	C_Y	Y	C_H	pH	ΔE_p	ΔE_t	Desvio
1	0.0000	0.0000	1.6061	1.2818	0.32220	5.981	0.00	35.41	0.00
2	0.0353	0.0343	1.6061	1.2815	0.32220	5.981	16.24	51.65	-0.11
3	0.0428	0.0418	1.6061	1.2815	0.32220	5.981	18.56	53.97	0.08
4	0.0501	0.0490	1.6061	1.2815	0.32220	5.981	20.84	56.25	0.06
5	0.0587	0.0575	1.6061	1.2815	0.32220	5.981	23.33	58.74	0.01
6	0.0671	0.0658	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	25.55	60.96	-0.00
7	0.0766	0.0752	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	27.87	63.28	0.00
8	0.0857	0.0843	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	29.99	65.40	-0.02
9	0.0959	0.0944	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	32.14	67.55	0.01
10	0.1057	0.1041	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	34.13	69.54	-0.01
11	0.1175	0.1158	1.6061	1.2814	0.32220	5.981	36.36	71.77	-0.02
12	0.1310	0.1293	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	38.70	74.11	0.02
13	0.1439	0.1422	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	40.81	76.22	0.03
14	0.1582	0.1564	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	43.03	78.44	0.02
15	0.1737	0.1718	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	45.28	80.69	-0.00
16	0.1901	0.1882	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	47.51	82.92	0.00
17	0.2077	0.2057	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	49.75	85.16	-0.01
18	0.2257	0.2236	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	51.91	87.32	-0.02
19	0.2430	0.2410	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	53.83	89.24	0.02
20	0.2604	0.2583	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	55.68	91.09	0.02
21	0.2788	0.2766	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	57.54	92.95	0.03
22	0.2967	0.2945	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	59.25	94.66	0.04
23	0.3178	0.3157	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	60.97	96.38	0.26 *
24	0.3385	0.3363	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	62.88	98.29	0.15
25	0.3628	0.3606	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	64.98	100.39	0.06
26	0.3852	0.3829	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	66.68	102.09	0.12
27	0.4062	0.4039	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	68.22	103.63	0.16
28	0.4308	0.4285	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	69.97	105.38	0.17
29	0.4677	0.4654	1.6061	1.2813	0.32220	5.981	72.48	107.89	0.16
30	0.0000	0.0000	1.2046	0.9627	0.24010	5.984	0.00	28.24	0.00
31	0.0038	0.0036	1.2046	0.9626	0.24010	5.984	2.09	30.33	-0.01

* excluído

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
32	0.0075	0.0072	1.2046	0.9626	0.24010	5.984	4.01	32.25	-0.02
33	0.0131	0.0126	1.2046	0.9625	0.24010	5.984	6.50	34.74	0.09
34	0.0185	0.0179	1.2046	0.9625	0.24010	5.984	8.86	37.10	0.06
35	0.0257	0.0249	1.2046	0.9624	0.24010	5.984	11.65	39.89	0.06
36	0.0327	0.0318	1.2046	0.9624	0.24010	5.984	14.13	42.37	0.07
37	0.0413	0.0403	1.2046	0.9624	0.24010	5.984	16.95	45.19	0.04
38	0.0497	0.0486	1.2046	0.9623	0.24010	5.984	19.47	47.71	0.01
39	0.0595	0.0583	1.2046	0.9623	0.24010	5.984	22.17	50.41	-0.02
40	0.0690	0.0677	1.2046	0.9623	0.24010	5.984	24.57	52.81	-0.03
41	0.0783	0.0769	1.2046	0.9622	0.24010	5.984	26.78	55.02	-0.07
42	0.0873	0.0859	1.2046	0.9622	0.24010	5.984	28.70	56.94	-0.01
43	0.0990	0.0975	1.2046	0.9622	0.24010	5.984	31.06	59.30	0.02
44	0.1103	0.1087	1.2046	0.9622	0.24010	5.984	33.22	61.46	0.01
45	0.1239	0.1222	1.2046	0.9622	0.24010	5.984	35.67	63.91	-0.02
46	0.1369	0.1352	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	37.86	66.10	-0.04
47	0.1518	0.1500	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	40.20	68.44	-0.05
48	0.1660	0.1642	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	42.26	70.50	-0.03
49	0.1823	0.1804	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	44.51	72.75	-0.05
50	0.1989	0.1969	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	46.62	74.86	-0.02
51	0.2178	0.2158	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	48.88	77.12	0.02
52	0.2356	0.2335	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	50.91	79.15	0.01
53	0.2530	0.2509	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	52.77	81.01	0.04
54	0.2725	0.2704	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	54.77	83.01	0.03
55	0.2919	0.2898	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	56.69	84.93	0.00
56	0.3125	0.3104	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	58.57	86.81	0.02
57	0.3338	0.3316	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	60.53	88.77	-0.08
58	0.3574	0.3552	1.2046	0.9621	0.24010	5.984	62.56	90.80	-0.15
59	0.3795	0.3772	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	64.30	92.54	-0.14
60	0.4027	0.4004	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	66.03	94.27	-0.12
61	0.4246	0.4223	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	67.57	95.81	-0.08
62	0.4454	0.4430	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	69.03	97.27	-0.10
63	0.4671	0.4647	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	70.46	98.70	-0.09
64	0.4927	0.4903	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	72.12	100.36	-0.11
65	0.5251	0.5226	1.2046	0.9620	0.24010	5.984	74.15	102.39	-0.17
66	0.0000	0.0000	0.6023	0.4801	0.12110	5.979	0.00	15.22	0.00
67	0.0044	0.0042	0.6023	0.4800	0.12110	5.979	1.93	17.15	-0.02
68	0.0087	0.0084	0.6023	0.4800	0.12110	5.979	3.67	18.89	0.00
69	0.0151	0.0147	0.6023	0.4799	0.12110	5.979	6.05	21.27	0.02
70	0.0214	0.0208	0.6023	0.4799	0.12110	5.979	8.18	23.40	0.06
71	0.0296	0.0290	0.6023	0.4799	0.12110	5.979	10.78	26.00	0.06
72	0.0397	0.0389	0.6023	0.4798	0.12110	5.979	13.69	28.91	0.03
73	0.0496	0.0487	0.6023	0.4798	0.12110	5.979	16.25	31.47	0.03

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
74	0.0612	0.0601	0.6023	0.4797	0.12110	5.979	18.99	34.21	0.03
75	0.0724	0.0712	0.6023	0.4797	0.12110	5.979	21.48	36.70	-0.01
76	0.0851	0.0838	0.6023	0.4797	0.12110	5.979	24.05	39.27	-0.01
77	0.0939	0.0926	0.6023	0.4796	0.12110	5.979	25.74	40.96	-0.03
78	0.1076	0.1062	0.6023	0.4796	0.12110	5.979	28.19	43.41	-0.04
79	0.1209	0.1194	0.6023	0.4796	0.12110	5.979	30.39	45.61	-0.04
80	0.1368	0.1353	0.6023	0.4796	0.12110	5.979	32.82	48.04	0.01
81	0.1521	0.1505	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	35.04	50.26	0.00
82	0.1696	0.1679	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	37.39	52.61	0.03
83	0.1890	0.1873	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	39.84	55.06	0.05
84	0.2074	0.2056	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	42.04	57.26	0.03
85	0.2272	0.2253	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	44.28	59.50	0.02
86	0.2471	0.2451	0.6023	0.4795	0.12110	5.979	46.38	61.60	0.01
87	0.2699	0.2679	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	48.66	63.88	0.01
88	0.2922	0.2901	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	50.77	65.99	-0.01
89	0.3146	0.3125	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	52.78	68.00	-0.02
90	0.3371	0.3350	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	54.68	69.90	-0.02
91	0.3609	0.3587	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	56.60	71.82	-0.03
92	0.3841	0.3819	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	58.43	73.65	-0.08
93	0.4115	0.4092	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	60.45	75.67	-0.10
94	0.4383	0.4360	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	62.31	77.53	-0.11
95	0.4688	0.4665	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	64.37	79.59	-0.15
96	0.4987	0.4963	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	66.29	81.51	-0.20
97	0.5259	0.5235	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	67.97	83.19	-0.25 *
98	0.5578	0.5554	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	69.86	85.08	-0.32 *
99	0.6043	0.6018	0.6023	0.4794	0.12110	5.979	72.46	87.68	-0.40 *
100	0.0000	0.0000	0.4015	0.3204	0.08030	5.982	0.00	10.34	0.00
101	0.0046	0.0044	0.4015	0.3204	0.08030	5.982	1.78	12.12	-0.00
102	0.0113	0.0111	0.4015	0.3203	0.08030	5.982	4.16	14.50	0.04
103	0.0180	0.0176	0.4015	0.3203	0.08030	5.982	6.29	16.63	0.08
104	0.0268	0.0262	0.4015	0.3203	0.08030	5.982	8.87	19.21	0.10
105	0.0354	0.0346	0.4015	0.3202	0.08030	5.982	11.20	21.54	0.10
106	0.0438	0.0430	0.4015	0.3202	0.08030	5.982	13.31	23.65	0.10
107	0.0541	0.0531	0.4015	0.3202	0.08030	5.982	15.78	26.12	0.02
108	0.0641	0.0631	0.4015	0.3201	0.08030	5.982	17.86	28.20	0.10
109	0.0759	0.0748	0.4015	0.3201	0.08030	5.982	20.28	30.62	0.03
110	0.0874	0.0861	0.4015	0.3201	0.08030	5.982	22.51	32.85	-0.07
111	0.0985	0.0972	0.4015	0.3201	0.08030	5.982	24.42	34.76	-0.03
112	0.1129	0.1115	0.4015	0.3200	0.08030	5.981	26.78	37.12	-0.03
113	0.1268	0.1253	0.4015	0.3200	0.08030	5.981	28.88	39.22	0.01
114	0.1435	0.1420	0.4015	0.3200	0.08030	5.981	31.25	41.59	0.04
115	0.1595	0.1579	0.4015	0.3200	0.08030	5.981	33.42	43.76	0.03

* excluidos

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
116	0.1779	0.1762	0.4015	0.3200	0.08030	5.981	35.78	46.12	-0.00
117	0.1983	0.1965	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	38.17	48.51	0.02
118	0.2175	0.2157	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	40.30	50.64	0.03
119	0.2383	0.2365	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	42.47	52.81	0.05
120	0.2603	0.2584	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	44.62	54.96	0.08
121	0.2831	0.2811	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	46.75	57.09	0.08
122	0.3064	0.3044	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	48.78	59.12	0.12
123	0.3300	0.3279	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	50.75	61.09	0.13
124	0.3536	0.3514	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	52.59	62.93	0.18
125	0.3785	0.3764	0.4015	0.3199	0.08030	5.981	54.49	64.83	0.18
126	0.4043	0.4021	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	56.41	66.75	0.12
127	0.4329	0.4306	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	58.42	68.76	0.09
128	0.4597	0.4574	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	60.20	70.54	0.07
129	0.4867	0.4844	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	61.88	72.22	0.09
130	0.5152	0.5129	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	63.57	73.91	0.12
131	0.5394	0.5370	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	64.96	75.30	0.14
132	0.5698	0.5673	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	66.70	77.04	0.09
133	0.6023	0.5999	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	68.47	78.81	0.06
134	0.6364	0.6340	0.4015	0.3198	0.08030	5.981	70.25	80.59	0.02
135	0.0000	0.0000	0.2141	0.1723	0.04137	6.001	0.00	5.64	0.00
136	0.0048	0.0046	0.2141	0.1723	0.04137	6.001	1.58	7.22	0.02
137	0.0095	0.0093	0.2141	0.1723	0.04137	6.000	3.06	8.70	0.03
138	0.0142	0.0138	0.2141	0.1722	0.04137	6.000	4.45	10.09	0.03
139	0.0188	0.0184	0.2141	0.1722	0.04137	6.000	5.77	11.41	0.01
140	0.0257	0.0251	0.2141	0.1722	0.04137	6.000	7.57	13.21	0.03
141	0.0324	0.0318	0.2141	0.1722	0.04137	6.000	9.27	14.91	0.01
142	0.0391	0.0384	0.2141	0.1722	0.04137	6.000	10.87	16.51	-0.02
143	0.0456	0.0449	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	12.33	17.97	-0.02
144	0.0543	0.0534	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	14.14	19.78	-0.02
145	0.0627	0.0618	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	15.85	21.49	-0.06
146	0.0730	0.0720	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	17.78	23.42	-0.06
147	0.0832	0.0821	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	19.59	25.23	-0.09
148	0.0950	0.0938	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	21.54	27.18	-0.08
149	0.1065	0.1052	0.2141	0.1721	0.04137	6.000	23.33	28.97	-0.07
150	0.1177	0.1164	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	24.98	30.62	-0.05
151	0.1322	0.1308	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	26.98	32.62	-0.01
152	0.1462	0.1447	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	28.82	34.46	0.01
153	0.1598	0.1582	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	30.53	36.17	0.02
154	0.1761	0.1745	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	32.49	38.13	0.01
155	0.1917	0.1900	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	34.30	39.94	-0.01
156	0.2067	0.2050	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	35.94	41.58	-0.02
157	0.2240	0.2223	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	37.77	43.41	-0.05

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	E _p	E _t	Desvio
158	0.2401	0.2383	0.2141	0.1720	0.04137	6.000	39.40	45.04	-0.08
159	0.2589	0.2570	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	41.19	46.83	-0.09
160	0.2787	0.2768	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	42.97	48.61	-0.07
161	0.2997	0.2978	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	44.78	50.42	-0.06
162	0.3195	0.3175	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	46.42	52.06	-0.07
163	0.3401	0.3381	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	47.99	53.63	-0.00
164	0.3632	0.3611	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	49.74	55.38	-0.00
165	0.3863	0.3841	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	51.38	57.02	0.04
166	0.4108	0.4086	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	53.09	58.73	0.04
167	0.4347	0.4325	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	54.71	60.35	0.03
168	0.4567	0.4544	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	56.11	61.75	0.04
169	0.4793	0.4770	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	57.58	63.22	-0.02
170	0.5085	0.5062	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	59.36	65.00	-0.05
171	0.5418	0.5394	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	61.27	66.91	-0.05
172	0.5751	0.5727	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	63.15	68.79	-0.11
173	0.6137	0.6113	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	65.21	70.85	-0.15
174	0.6608	0.6584	0.2141	0.1719	0.04137	6.000	67.57	73.21	-0.17
175	0.0000	0.0000	0.8030	0.6414	0.16020	5.983	0.00	19.87	0.00
176	0.0042	0.0040	0.8030	0.6414	0.16020	5.983	2.09	21.96	-0.08
177	0.0083	0.0080	0.8030	0.6413	0.16020	5.983	3.82	23.69	0.04
178	0.0144	0.0140	0.8030	0.6413	0.16020	5.983	6.37	26.24	0.01
179	0.0205	0.0199	0.8030	0.6412	0.16020	5.983	8.72	28.59	-0.08
180	0.0284	0.0277	0.8030	0.6411	0.16020	5.983	11.43	31.30	-0.08
181	0.0361	0.0353	0.8030	0.6411	0.16020	5.983	13.89	33.76	-0.12
182	0.0456	0.0447	0.8030	0.6411	0.16020	5.983	16.58	36.45	-0.09
183	0.0512	0.0502	0.8030	0.6410	0.16020	5.983	18.06	37.93	-0.08
184	0.0622	0.0610	0.8030	0.6410	0.16020	5.983	20.72	40.59	-0.02
185	0.0728	0.0716	0.8030	0.6410	0.16020	5.983	23.15	43.02	-0.02
186	0.0832	0.0818	0.8030	0.6409	0.16020	5.983	25.36	45.23	-0.02
187	0.0965	0.0951	0.8030	0.6409	0.16020	5.983	28.10	47.97	-0.12
188	0.1094	0.1080	0.8030	0.6409	0.16020	5.983	30.61	50.48	-0.26 *
189	0.1250	0.1234	0.8030	0.6409	0.16020	5.983	33.28	53.15	-0.29 *
190	0.1399	0.1382	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	35.78	55.65	-0.44 *
191	0.1569	0.1552	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	38.36	58.23	-0.51 *
192	0.1758	0.1740	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	40.81	60.68	-0.37 *
193	0.1936	0.1918	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	43.21	63.08	-0.49 *
194	0.2129	0.2110	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	45.51	65.38	-0.47 *
195	0.2354	0.2335	0.8030	0.6408	0.16020	5.983	48.13	68.00	-0.56 *
196	0.2584	0.2564	0.8030	0.6407	0.16020	5.983	50.60	70.47	-0.62 *
197	0.2797	0.2776	0.8030	0.6407	0.16020	5.983	52.69	72.56	-0.61 *
198	0.3046	0.3025	0.8030	0.6407	0.16020	5.983	55.07	74.94	-0.67 *
199	0.3306	0.3284	0.8030	0.6407	0.16020	5.983	57.39	77.26	-0.73 *

*excluidos

($|X|$, $|Y|$, $|H|$) ΔE_{tot} e os desvios calculados com base nas constantes finais. Os valores de ΔE_{tot} são calculados pela adição de $F_o(Y)$ respectivo à concentração fixa de $C_6H_{12}N_4$ em cada série.

Na Tabela 7 foram reunidas as constantes de estabilidade finais das espécies binárias e ternárias deste sistema.

Devido ao elevado número de espécies existentes em solução (um total de 16 espécies, mais o íon metálico livre) a quantidade formada de cada espécie é reduzida, e em especial para $|Cd(SCN)_2(C_6H_{12}N_4)_2|$ e o $|Cd(SCN)_3(C_6H_{12}N_4)_2|^-$, a percentagem é bastante pequena, o que contribui para aumentar a incerteza das constantes.

Isto pode ser constatado facilmente por meio dos valores de α_m na Tabela 7, pois apesar de o desvio médio no presente estudo ser de apenas 0,07mV, a espécie β_{22} apresenta uma incerteza próxima a 40%, o que demonstra as dificuldades envolvidas nestes estudos.

Uma maneira encontrada para indicar a tendência de formação das espécies é por meio das constantes parciais de substituição e adição apresentadas na Figura 5, cujas setas são direcionadas no sentido em que as constantes são positivas.

Diagramas como o apresentado nesta Figura são muito úteis para a visualização de todo o conjunto de constantes.

Como a probabilidade estatística de formação de espécies mistas é maior, para comparar as estabilidades dos complexos ternários com a dos binários devem ser consideradas cons-

TABELA 7 - Constantes de estabilidade Finais das espécies binárias e mistas dos sistemas $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-$ e $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

CONSTANTES FINAIS MISTAS

β_{11}	1.0435E	02
S	3%	2.742E 00
α_m	10.53%	
β_{12}	1.0794E	02
S	10%	1.109E 01
α_m	5.30%	
β_{13}	2.2508E	02
S	4%	9.167E 00
α_m	7.77%	
β_{21}	7.2378E	02
S	5%	3.529E 01
α_m	10.61%	
β_{22}	4.0266E	02
S	38%	1.539E 02
α_m	2.64%	
β_{23}	3.6403E	03
S	4%	1.294E 02
α_m	16.17%	
β_{31}	1.6081E	03
S	5%	7.973E 01
α_m	6.38%	
β_{32}	1.9655E	03
S	19%	3.679E 02
α_m	3.20%	
β_{33}	7.2336E	03
S	4%	3.187E 02
α_m	7.49%	
Sy	0.00563936	
R	0.99997244	
Rc	0.99997096	
# pontos	177.0000	
Media/mV	-0.0004	
S	0.0708	

SISTEMA $\text{Cd(II)}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 2,60 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 2,92 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 3,14 \text{ M}^{-3}\end{aligned}$$

SISTEMA $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-$

$$\begin{aligned}\beta_1 &= 2,07 \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \\ \beta_2 &= 1,02 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \\ \beta_3 &= 1,03 \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\ \beta_4 &= 9,8 \cdot 10^1 \text{ M}^{-4}\end{aligned}$$

SISTEMA $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

$$\begin{aligned}\beta_{11} &= (1,04 \pm 0,03) \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \\ \beta_{12} &= (1,08 \pm 0,11) \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\ \beta_{12} &= (2,25 \pm 0,09) \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\ \beta_{21} &= (7,24 \pm 0,35) \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\ \beta_{22} &= (4,0 \pm 1,5) \cdot 10^2 \text{ M}^{-4} \\ \beta_{23} &= (3,64 \pm 0,13) \cdot 10^3 \text{ M}^{-5} \\ \beta_{31} &= (1,61 \pm 0,08) \cdot 10^3 \text{ M}^{-4} \\ \beta_{32} &= (1,97 \pm 0,37) \cdot 10^3 \text{ M}^{-5} \\ \beta_{33} &= (7,23 \pm 0,32) \cdot 10^3 \text{ M}^{-6}\end{aligned}$$

Figura 5 - Logarítmos das constantes de estabilidade globais e parciais dos equilíbrios do sistema $Cd^{++}/SCN^-/C_6H_{12}N_4$. As setas indicam o sentido em que o log K correspondente é positivo.

tantes de mesma magnitude, denominadas de K_M , correspondentes à formação de um mol de complexo misto a partir de complexos binários com o mesmo número de coordenação⁽⁵⁸⁾.

A constante K_M deste equilíbrio é calculada a partir das constantes globais binárias e mistas envolvidas.

$$K_{M(ij)} = \frac{\beta_{ij}}{(\beta_{n0})^{i/n} (\beta_{0n})^{j/n}} \quad \text{eq. 85}$$

Dos diversos fatores envolvidos e que determinam o valor final de $K_{M(ij)}$, a contribuição estatística é o fator que pode ser mais facilmente calculado⁽¹¹⁷⁾ por meio da expressão:

$$CB_{(ij)} = \frac{n!}{i! j!} \quad \text{eq. 86}$$

Pode-se assim calcular a constante de estabilização de $K_{E(ij)}$:

$$\log K_{E(ij)} = \log K_{M(ij)} - \log CB_{(ij)} \quad \text{eq. 87}$$

O valor de $K_{E(ij)}$ mede a estabilidade (ou instabilidade) extra dos complexos ternários em relação aos binários e se constitui na soma dos demais fatores, tais como: efeitos estéricos, forças eletrostáticas, efeitos eletrônicos, efeitos do solvente etc.

Quando ocorre mudança de geometria dos complexos ou quando os ligantes possuem cargas diferentes, a validade de $K_{M(ij)}$ é discutível. Mesmo assim, os três valores de $K_{M(ij)}$ possíveis de calcular neste sistema, são apresentados na Tabela a seguir.

TABELA 8 - CONSTANTES DE ESTABILIZAÇÃO DE COMPLEXOS MISTOS DE Cd(II)/SCN⁻/C₆H₁₂N₄ a 25,0°C, I = 1,00M (NaClO₄).

EQUILÍBRIO	logK _{M(ij)}	logC _{B(ij)}	logK _{E(ij)}
$\text{Cd(SCN)}_2 + \text{Cd(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2 \rightleftharpoons 2\text{Cd(SCN)(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$	0,782	0,301	0,481
$2\text{Cd(SCN)}_3 + \text{Cd(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_3 \rightleftharpoons 3\text{Cd(SCN)}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)$	1,352	0,477	0,875
$\text{Cd(SCN)}_3 + 2\text{Cd(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_3 \rightleftharpoons 3\text{Cd(SCN)(C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$	1,031	0,477	0,554

Nos três casos ocorre uma significativa estabilização das espécies mistas, pois descontado o efeito estatístico, o valor de K_{E(ij)} demonstra uma estabilização de 3 a 7,5 vezes maior para as espécies ternárias, causada pelos demais fatores.

Dois tipos de representação gráfica para os complexos mistos foram desenvolvidos pelo orientador desta Tese.

Um deles apresenta o sistema na forma de diagrama tridimensional, como o apresentado na Figura 6, o qual fornece uma visão qualitativa de todo o sistema.

A obtenção de dados quantitativos a partir destes diagramas é muito mais difícil que na segunda modalidade de representação gráfica, por meio de curvas equiporcentuais, apresentadas na Figura 7. Nesta Figura não aparece a espécie $[\text{Cd(NCS)}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]$, pois as porcentagens escolhidas para a elaboração destas figuras foram 5, 10, 20, 30 ... 90%, e a espécie $\beta_{2,2}$ não atinge 5% em nenhuma faixa de concentração de ligantes.

Figura 6 - Representação tridimensional das espécies em equilíbrio no sistema $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Figura 7 - Curvas equiporcentuais do sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Para cada espécie representada, a curva mais externa corresponde a 5%, a seguinte a 10%, as próximas a 20%, 30%, 40%, 50%....90%, conforme indicado para as espécies α_{00} e α_{01} .

É importante reafirmar que todos os dados obtidos (ΔE s da Tabela 6) originam-se unicamente da medida da variação da concentração de íon metálico livre, β_{00} (ver Figuras 6 e 7), o que ressalta a importância da realização de medidas com elevada precisão e exatidão.

1.16. Estudos dos Complexos de Cádmio(II)/Iodeto

A forte tendência do íon iodeto a induzir a adsorção de cátions metálicos, associada ao fato de que um detalhado estudo de adsorção simultânea de íons iodeto e tiocianato sobre eletrodos de mercúrio já havia sido realizado⁽³⁷⁾, levou-nos a estudar o sistema $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$.

Na época em que este estudo foi realizado, ainda não havia sido desenvolvido o método para determinar a carga absoluta do eletrodo de mercúrio apresentado mais adiante. A possibilidade de utilizar os dados de capacidade diferencial do trabalho já citado⁽³⁷⁾, conjuntamente com as constantes de estabilidade dos complexos formados, certamente complementaria os estudos de adsorção a serem realizados na presença de ambos os ligantes.

Ao longo do desenvolvimento dos trabalhos, devido aos resultados obtidos, deu-se maior ênfase aos estudos de adsorção de cádmio induzida por tiocianato e hexametilenotetramina, tendo sido feitas apenas medidas cronocoulométricas preliminares na presença de tiocianato e iodeto.

A exemplo do sistema $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-$, na literatura existem numerosos trabalhos onde são determinadas as constantes de estabilidade de iodeto de cádmio, alguns dos quais também realizados na força iônica e temperatura adotados^(111,118,119).

Aqui também optou-se por sua determinação nas mesmas condições que seriam posteriormente estudados os complexos mistos de $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$, e diversas dificuldades tiveram que ser superadas.

Visando cobrir o maior intervalo de concentração de ligante possível, nas tentativas iniciais, a solução a ser adicionada sobre 1,00mM de Cd(II) e ClO_4^- (para ajuste da força iônica em 1,00M) continha $\text{Cd(II)} = 1,00\text{mM}$ e iodeto suficiente para também atingir força iônica 1,00M, verificando-se, no decorrer da série de medidas, que a solução tornou-se amarelada, indicando a formação de iodo, possivelmente catalisada pelo cádmio⁽¹²⁰⁾.

Repetições destas medidas mostraram o mesmo comportamento e as análises dos dados levaram a constantes com elevadas incertezas, ou a constantes negativas.

Por meio de constantes de estabilidade encontradas na literatura⁽⁴⁴⁾, calculou-se que uma concentração final ao redor de 0,13M de iodeto já seria suficiente para atingir $\bar{n}$ próximo a 3,5, bastando então que a solução a ser adicionada tivesse aproximadamente 0,20M de iodeto, já que sistematicamente trabalhou-se com um volume inicial de 10,00ml sobre os quais foram feitas adições de ligante até volumes superiores a 20ml.

Ainda outros cuidados foram tomados no sentido de evitar a formação de iodo. A solução contendo iodeto passou a ser preparada somente momentos antes de ser adicionada à célula de medidas, e em todas as soluções estoque foi borbulhado nitrogênio, além de se tomar o cuidado de "lavar" previamente (com N_2) os balões volumétricos e as buretas de pistão utilizadas tanto na preparação como na adição da solução titulante à

célula de medidas.

As mesmas precauções também foram tomadas nas de terminações das espécies mistas, e no final de todas as séries, foram feitas adições de HClO_4 e amido para comprovar a não oxi dação do iodeto.

A análise dos dados experimentais por meio do programa "BICO" para $N=1$ a 5 não deixa dúvidas quanto à formação de quatro espécies como pode ser visto na Tabela 9. Unicamente a análise para $N=4$ não leva a um conjunto com alguma constante ne gativa. Para chegar às constantes finais, foram necessários cinco ciclos de cálculos, obtendo-se um excelente ajuste dos valores experimentais com os calculados por meio das constantes de-terminadas, como pode ser observado na Tabela 10. O desvio médio obtido foi menor que 0,03mV, e nos 37 pontos medidos, ne-nhum desvio foi superior a 0,06mV. Os valores de $\bar{n}$ da Tabela 10 comprovam que se atingiu um número de ligantes superior a 3,5, e foi coberta adequadamente toda a faixa de concentração.

Apesar do excelente ajuste obtido entre os potenciais medidos e os recalculados com base nas constantes de estabilidade, verificou-se incerteza superior a 7% para a segunda espécie, ao contrário do que ocorreu nos outros dois sistemas binários, onde as maiores incertezas situam-se na penúltima e em especial na última espécie.

A explicação do que é observado no presente sistema pode ser facilmente visualizada no diagrama de distribuição apresentado na Figura 8, onde β_2 não atinge 10% em nenhuma das concentrações de ligantes estudadas.

A exemplo dos complexos de cádmio(II)/tiocianato

Tabela 9. Constantes do sistema Cd(II)/I⁻ em primeira aproximação, considerando a formação de 2, 3, 4 e 5 espécies, e as constantes finais em quinta aproximação.

2 espécies				5 espécies			
B1	-3.0719E	01		B1	7.4319E	01	
S	-72%	2.205E	01	S	1%	4.933E-01	
am	-10.38%			am	25.10%		
B2	6.1143E	03		B2	8.0047E	02	
S	10%	6.118E	02	S	7%	5.731E	01
am	78.46%			am	10.27%		
Sy	0.28703592			B3	9.2985E	03	
R	0.94166184			S	22%	2.059E	03
Rc	0.93811721			am	7.06%		
3 espécies				B4	6.4174E	05	
B1	1.1240E	02		S	4%	2.746E	04
S	6%	6.380E	00	am	37.40%		
am	37.96%			B5	-2.6685E	05	
B2	-3.1253E	03		S	-44%	1.181E	05
S	-11%	3.288E	02	am	-1.41%		
am	-40.11%			Sy	0.00223014		
B3	1.0649E	05		R	0.99999687		
S	3%	3.537E	03	Rc	0.99999637		
am	80.80%			Constantes			
Sy	0.05537952			Finais			
R	0.99794988			B1	8.1272E	01	
Rc	0.99776330			S	0%	3.842E-01	
4 espécies				am	26.18%		
B1	7.5071E	01		B2	4.4427E	02	
S	1%	3.864E-01		S	7%	3.213E	01
am	25.36%			am	5.24%		
B2	6.8945E	02		B3	2.7533E	04	
S	5%	3.131E	01	S	3%	7.373E	02
am	8.85%			am	18.59%		
B3	1.3709E	04		B4	5.6331E	05	
S	5%	6.971E	02	S	1%	4.623E	03
am	10.40%			am	28.42%		
B4	5.8036E	05		Sy	0.00226175		
S	1%	4.256E	03	R	0.99999668		
am	33.82%			Rc	0.99999627		
Sy	0.00236623			# pontos	37.0000		
R	0.99999637			Media/mV	0.0004		
Rc	0.99999552			S	0.0278		

Tabela 10. Dados numéricos das variáveis de concentração, medidas experimentais e desvios do sistema $\text{Cd(II)}/\text{I}^-$.

k	C_X	$ X $	$\bar{n}$	C_H	pH	$-\Delta E$	Desvio
1	0.0010	0.0009	0.071	0.00248	2.605	0.94	-0.01
2	0.0020	0.0018	0.133	0.00248	2.605	1.81	0.00
3	0.0034	0.0032	0.216	0.00248	2.605	3.02	0.02
4	0.0049	0.0046	0.289	0.00248	2.606	4.15	0.03
5	0.0072	0.0068	0.396	0.00248	2.606	5.92	-0.00
6	0.0095	0.0090	0.491	0.00248	2.606	7.52	-0.02
7	0.0122	0.0116	0.599	0.00248	2.606	9.28	-0.03
8	0.0148	0.0141	0.704	0.00248	2.606	10.89	-0.01
9	0.0182	0.0173	0.843	0.00248	2.606	12.88	0.04
10	0.0214	0.0204	0.983	0.00248	2.607	14.83	0.02
11	0.0245	0.0234	1.124	0.00248	2.607	16.68	0.01
12	0.0276	0.0263	1.264	0.00248	2.607	18.50	-0.03
13	0.0305	0.0291	1.401	0.00248	2.607	20.20	-0.01
14	0.0333	0.0318	1.534	0.00248	2.608	21.89	-0.03
15	0.0371	0.0354	1.710	0.00248	2.608	24.12	-0.01
16	0.0406	0.0387	1.867	0.00248	2.608	26.20	-0.02
17	0.0437	0.0417	2.001	0.00248	2.608	28.02	-0.00
18	0.0473	0.0451	2.147	0.00248	2.609	30.13	-0.01
19	0.0507	0.0484	2.277	0.00248	2.609	32.12	0.00
20	0.0545	0.0521	2.410	0.00248	2.609	34.28	0.04
21	0.0586	0.0560	2.542	0.00248	2.609	36.60	0.06
22	0.0625	0.0598	2.654	0.00248	2.610	38.78	0.05
23	0.0666	0.0638	2.761	0.00248	2.610	41.05	0.04
24	0.0709	0.0680	2.861	0.00248	2.610	43.37	0.02
25	0.0749	0.0720	2.945	0.00248	2.610	45.55	-0.06
26	0.0794	0.0764	3.028	0.00248	2.611	47.80	-0.02
27	0.0836	0.0805	3.097	0.00248	2.611	49.87	-0.02
28	0.0888	0.0856	3.171	0.00248	2.611	52.32	-0.00
29	0.0946	0.0914	3.244	0.00248	2.612	55.02	-0.01
30	0.0999	0.0966	3.301	0.00248	2.612	57.36	-0.03
31	0.1056	0.1022	3.355	0.00248	2.613	59.79	-0.05
32	0.1106	0.1072	3.397	0.00248	2.613	61.86	-0.04
33	0.1155	0.1120	3.433	0.00248	2.613	63.77	-0.01
34	0.1199	0.1164	3.462	0.00248	2.614	65.43	0.02
35	0.1244	0.1209	3.489	0.00248	2.614	67.11	0.03
36	0.1284	0.1249	3.512	0.00248	2.614	68.58	0.03
37	0.1361	0.1325	3.549	0.00248	2.615	71.28	0.03

Os valores das colunas 2, 3 e 5 correspondem a mol/L e os das colunas 7 e 8 a milivolt.

Figura 8 - Diagrama de distribuição das espécies binárias $|\text{Cd}(\text{I})_i|^{2-i}$, a $25,0^\circ\text{C}$, $\text{I} = 1,0\text{M}$ (NaClO_4).

Figura 9 - Curvas de formação dos complexos binários $|\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)|^{2+}$, $|\text{Cd}(\text{SCN})_i|^{2-i}$ e $|\text{Cd}(\text{I})_i|^{2-i}$

a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 1,0\text{M} (\text{NaClO}_4)$.

as constantes aqui calculadas também tem valores muito próximos dos determinados por GERDING, e apresentam igualmente incertezas menores que as obtidas por aquele autor⁽¹¹³⁾.

CONSTANTES FINAIS OBTIDAS NESTE TRABALHO	CONSTANTES OBTIDAS POR GERDING ⁽¹¹¹⁾
$\beta_1 = (8,13 \pm 0,04) \cdot 10^1 M^{-1} (K_1 = 81,3 M^{-1})$	$\beta_1 = (7,5 \pm 0,1) \cdot 10^1 M^{-1} (K_1 = 75 M^{-1})$
$\beta_2 = (4,44 \pm 0,32) \cdot 10^2 M^{-2} (K_2 = 55 M^{-1})$	$\beta_2 = (4,5 \pm 1) \cdot 10^2 M^{-2} (K_2 = 6 M^{-1})$
$\beta_3 = (2,75 \pm 0,07) \cdot 10^4 M^{-3} (K_3 = 62 M^{-1})$	$\beta_3 = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^4 M^{-3} (K_3 = 49 M^{-1})$
$\beta_4 = (5,63 \pm 0,05) \cdot 10^5 M^{-4} (K_4 = 20,5 M^{-1})$	$\beta_4 = (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^5 M^{-4} (K_4 = 19 M^{-1})$

Na figura 9 são apresentadas as curvas de formação dos complexos binários de cádmio com hexametilenotetramina, tiocianato e iodeto, para $|L| = 10^{-3}$ até 1,0M.

1.17. Estudos dos Complexos Mistos de Cádmio(II)/Iodeto/Tiocianato

Para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos mistos de Cd(II)/I⁻/SCN⁻, adotou-se o mesmo procedimento já descrito nos estudos dos complexos de Cd(II)/SCN⁻/C₆H₁₂N₄ (item 1.15) tomando os mesmos cuidados que foram necessários no estudo dos complexos binários de iodeto de cádmio.

Ao longo de cada série de medidas, as concentrações de cádmio e tiocianato foram mantidas constantes, enquanto que a concentração de iodeto foi variada de zero a aproximadamente 0,135 M.

Na resolução deste sistema, seis séries de medi-

das foram utilizadas, cujas concentrações fixas de tiocianato eram aproximadamente 0,16; 0,30; 0,40; 0,60; 0,70 e 0,80M. Em todas as soluções a força iônica foi mantida constante a 1,00 M com NaClO_4 , e a exemplo dos estudos dos respectivos complexos binários, o ácido presente na solução de perclorato de cádmio foi suficiente para evitar a formação de hidroxocomplexos.

No decorrer deste estudo, constatou-se que as medidas de potencial para este sistema não eram tão estáveis como no sistema anterior, e durante a sua realização, séries de medidas tiveram que ser repetidas ou simplesmente acabaram sendo rejeitadas. Na resolução deste sistema, a série cuja concentração de tiocianato é aproximadamente 0,60M, apresentou um significativo desvio nas medidas com concentrações mais elevadas de iodeto, e estes valores bem como alguns pontos dispersos em outras séries de medidas, acabaram sendo eliminadas durante a realização dos cálculos das constantes de estabilidade, como poderá ser constatado pela representação dos desvios de ΔE da Figura 10.

Neste sistema, as variações potenciométricas observadas ao longo das séries ocorrem da maneira prevista, pois adições de iodeto sobre soluções de cádmio já complexado por tiocianato, provocam ΔE s menores que a mesma adição sobre o metal livre, e esta variação de potencial diminui à medida que houver mais tiocianato em solução.

Para a análise deste sistema, novamente foram utilizados os programas "MICO" e "MICOGRAF", seguindo-se o mesmo procedimento descrito para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos mistos de cádmio com tiocianato e hexametilenotetramina.

A análise gráfica dos dados por meio de "MICOGRAF" indicou a formação de espécies mistas com no máximo quatro ligantes. Por meio do programa "MICO" numerosas possibilidades foram testadas, tendo sido verificado que o conjunto com um total de 14 espécies (8 binárias e 6 mistas) é o que melhor representa a formação destes complexos mistos na faixa e força iônica estudada, e após diversos ciclos de aproximações sucessivas, foi obtida a Tabela 11, onde são apresentadas as concentrações analíticas e de equilíbrio dos constituintes, os ΔE medidos, respectivo ΔE total e o desvio calculados com base nas constantes finais.

Na Figura 10 estão plotados os desvios entre ΔE medidos e calculados com as constantes finais do sistema $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$. Foi adotado como norma de rejeição, a eliminação dos valores cujo desvio fosse superior a duas vezes o desvio médio de todas as medidas, a exemplo do critério já adotado no estudo de $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Na Tabela 12, para facilitar a comparação, foram agrupadas as constantes binárias e mistas finais deste sistema.

Com os logaritmos correspondentes a cada constante, foi elaborada a Figura 11, e a seguir calculadas as constantes parciais de substituição e adição.

Nesta Figura, as setas também estão direcionadas no sentido da espécie com maior estabilização, que permitem interessantes observações. As constantes parciais de substituição (setas horizontais) mostram que a entrada de um iodeto em lugar de um tiocianato sempre é favorecida, ocorrendo apenas uma inversão entre β_{11} e β_{20} , sendo a incerteza de cada constante envolvida

Figura 10 - Desvios entre ΔE medidos e calculados com as constantes finais do sistema $Cd^{++}/I^-/SCN^-$. As retas indicam a posição correspondente ao desvio nulo.

Figura 11 - Logarítmos das constantes globais e parciais dos equilíbrios do sistema $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$.

As setas indicam o sentido em que o $\log K$ correspondente é positivo.

Tabela 11. Valores numéricos das variáveis de concentração, dados experimentais de ΔE parcial, conversão em ΔE total e desvios do sistema $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$, na presença de ambos os ligantes. Os valores das colunas 2 a 6 correspondem a mol/L e os das colunas 8 a 10 a milivolt.

k	C_X	$ X $	C_Y	Y	C_H	pH	ΔE_p	ΔE_t	Desvio
1	0.0000	0.0000	0.8017	0.7988	0.00248	2.642	0.00	66.32	0.00
2	0.0010	0.0010	0.8017	0.7989	0.00248	2.642	0.08	66.40	0.00
3	0.0025	0.0024	0.8017	0.7989	0.00248	2.642	0.21	66.53	0.00
4	0.0039	0.0039	0.8017	0.7989	0.00248	2.642	0.35	66.67	-0.01
5	0.0067	0.0067	0.8017	0.7989	0.00248	2.642	0.62	66.94	-0.02
6	0.0095	0.0094	0.8017	0.7989	0.00248	2.642	0.91	67.23	-0.04
7	0.0121	0.0120	0.8017	0.7989	0.00248	2.643	1.21	67.53	-0.07
8	0.0147	0.0146	0.8017	0.7989	0.00248	2.643	1.49	67.81	-0.07
9	0.0181	0.0179	0.8017	0.7990	0.00248	2.643	1.88	68.20	-0.08
10	0.0213	0.0211	0.8017	0.7990	0.00248	2.643	2.27	68.59	-0.09
11	0.0244	0.0242	0.8017	0.7990	0.00248	2.643	2.66	68.98	-0.10
12	0.0281	0.0278	0.8017	0.7990	0.00248	2.644	3.13	69.45	-0.08
13	0.0317	0.0314	0.8017	0.7991	0.00248	2.644	3.60	69.92	-0.06
14	0.0352	0.0348	0.8017	0.7991	0.00248	2.644	4.07	70.39	-0.05
15	0.0385	0.0380	0.8017	0.7991	0.00248	2.644	4.55	70.87	-0.04
16	0.0422	0.0417	0.8017	0.7992	0.00248	2.645	5.12	71.44	-0.03
17	0.0459	0.0453	0.8017	0.7992	0.00248	2.645	5.70	72.02	-0.04
18	0.0493	0.0486	0.8017	0.7992	0.00248	2.645	6.27	72.59	-0.05
19	0.0526	0.0519	0.8017	0.7993	0.00248	2.645	6.82	73.14	-0.04
20	0.0558	0.0550	0.8017	0.7993	0.00248	2.646	7.37	73.69	-0.05
21	0.0593	0.0584	0.8017	0.7994	0.00248	2.646	7.98	74.30	-0.04
22	0.0626	0.0617	0.8017	0.7994	0.00248	2.646	8.58	74.90	-0.04
23	0.0662	0.0652	0.8017	0.7994	0.00248	2.646	9.26	75.58	-0.05
24	0.0705	0.0694	0.8017	0.7995	0.00248	2.646	10.09	76.41	-0.08
25	0.0753	0.0741	0.8017	0.7995	0.00248	2.647	11.03	77.35	-0.11
26	0.0801	0.0788	0.8017	0.7996	0.00248	2.647	11.96	78.28	-0.10
27	0.0852	0.0838	0.8017	0.7996	0.00248	2.647	12.97	79.29	-0.11
28	0.0901	0.0887	0.8017	0.7997	0.00248	2.648	13.96	80.28	-0.10
29	0.0947	0.0931	0.8017	0.7997	0.00248	2.648	14.88	81.20	-0.11
30	0.0996	0.0980	0.8017	0.7998	0.00248	2.648	15.91	82.23	-0.13
31	0.1054	0.1037	0.8017	0.7999	0.00248	2.649	17.06	83.38	-0.10

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
32	0.1112	0.1094	0.8017	0.7999	0.00248	2.649	18.24	84.56	-0.10
33	0.1166	0.1147	0.8017	0.8000	0.00248	2.650	19.37	85.69	-0.11
34	0.1223	0.1203	0.8017	0.8000	0.00248	2.650	20.51	86.83	-0.09
35	0.1285	0.1264	0.8017	0.8001	0.00248	2.650	21.75	88.07	-0.06
36	0.1350	0.1328	0.8017	0.8001	0.00248	2.651	23.18	89.50	-0.17
37	0.0000	0.0000	0.6948	0.6921	0.00248	2.637	0.00	61.56	0.00
38	0.0010	0.0010	0.6948	0.6921	0.00248	2.637	0.13	61.69	-0.04
39	0.0025	0.0024	0.6948	0.6921	0.00248	2.637	0.29	61.85	-0.05
40	0.0039	0.0039	0.6948	0.6921	0.00248	2.637	0.45	62.01	-0.07
41	0.0067	0.0067	0.6948	0.6921	0.00248	2.638	0.77	62.33	-0.09
42	0.0095	0.0094	0.6948	0.6922	0.00248	2.638	1.07	62.63	-0.09
43	0.0121	0.0120	0.6948	0.6922	0.00248	2.638	1.37	62.93	-0.08
44	0.0156	0.0154	0.6948	0.6922	0.00248	2.638	1.79	63.35	-0.09
45	0.0189	0.0187	0.6948	0.6922	0.00248	2.638	2.20	63.76	-0.08
46	0.0221	0.0218	0.6948	0.6923	0.00248	2.639	2.59	64.15	-0.04
47	0.0259	0.0256	0.6948	0.6923	0.00248	2.639	3.12	64.68	-0.03
48	0.0296	0.0292	0.6948	0.6923	0.00248	2.639	3.65	65.21	-0.02
49	0.0331	0.0327	0.6948	0.6924	0.00248	2.639	4.16	65.72	0.02
50	0.0372	0.0367	0.6948	0.6924	0.00248	2.640	4.82	66.38	0.01
51	0.0410	0.0404	0.6948	0.6924	0.00248	2.640	5.44	67.00	0.04
52	0.0453	0.0446	0.6948	0.6925	0.00248	2.640	6.16	67.72	0.07
53	0.0493	0.0486	0.6948	0.6925	0.00248	2.640	6.88	68.44	0.08
54	0.0531	0.0523	0.6948	0.6926	0.00248	2.641	7.58	69.14	0.10
55	0.0573	0.0564	0.6948	0.6926	0.00248	2.641	8.38	69.94	0.10
56	0.0617	0.0607	0.6948	0.6927	0.00248	2.641	9.28	70.84	0.08
57	0.0662	0.0651	0.6948	0.6927	0.00248	2.642	10.22	71.78	0.07
58	0.0705	0.0693	0.6948	0.6928	0.00248	2.642	11.09	72.65	0.09
59	0.0753	0.0740	0.6948	0.6928	0.00248	2.642	12.08	73.64	0.11
60	0.0801	0.0787	0.6948	0.6929	0.00248	2.642	13.10	74.66	0.12
61	0.0852	0.0837	0.6948	0.6929	0.00248	2.643	14.19	75.75	0.14
62	0.0901	0.0885	0.6948	0.6930	0.00248	2.643	15.26	76.82	0.16
63	0.0947	0.0930	0.6948	0.6930	0.00248	2.643	16.24	77.80	0.19
64	0.0996	0.0978	0.6948	0.6931	0.00248	2.644	17.28	78.84	0.25
65	0.1054	0.1035	0.6948	0.6931	0.00248	2.644	18.56	80.12	0.26
66	0.1104	0.1084	0.6948	0.6932	0.00248	2.644	19.67	81.23	0.26
67	0.1150	0.1130	0.6948	0.6932	0.00248	2.645	20.71	82.27	0.26
68	0.1192	0.1171	0.6948	0.6933	0.00248	2.645	21.70	83.26	0.20
69	0.1237	0.1216	0.6948	0.6933	0.00248	2.645	22.71	84.27	0.18
70	0.1282	0.1260	0.6948	0.6934	0.00248	2.646	23.70	85.26	0.18
71	0.1325	0.1302	0.6948	0.6934	0.00248	2.646	24.63	86.19	0.18
72	0.1372	0.1348	0.6948	0.6934	0.00248	2.646	25.68	87.24	0.15
73	0.0000	0.0000	0.5879	0.5854	0.00248	2.632	0.00	56.30	0.00

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
74	0.0010	0.0010	0.5879	0.5854	0.00248	2.632	0.11	56.41	-0.00
75	0.0025	0.0024	0.5879	0.5854	0.00248	2.632	0.26	56.56	0.01
76	0.0039	0.0039	0.5879	0.5854	0.00248	2.633	0.43	56.73	0.01
77	0.0063	0.0062	0.5879	0.5854	0.00248	2.633	0.71	57.01	0.01
78	0.0086	0.0085	0.5879	0.5854	0.00248	2.633	0.94	57.24	0.06
79	0.0112	0.0111	0.5879	0.5855	0.00248	2.633	1.30	57.60	0.05
80	0.0139	0.0137	0.5879	0.5855	0.00248	2.633	1.65	57.95	0.05
81	0.0164	0.0162	0.5879	0.5855	0.00248	2.633	1.99	58.29	0.06
82	0.0197	0.0195	0.5879	0.5855	0.00248	2.634	2.41	58.71	0.12
83	0.0229	0.0226	0.5879	0.5856	0.00248	2.634	2.84	59.14	0.18
84	0.0259	0.0256	0.5879	0.5856	0.00248	2.634	3.25	59.55	0.25
85	0.0289	0.0285	0.5879	0.5856	0.00248	2.634	3.72	60.02	0.28
86	0.0317	0.0313	0.5879	0.5856	0.00248	2.634	4.22	60.52	0.27
87	0.0345	0.0340	0.5879	0.5857	0.00248	2.635	4.70	61.00	0.28
88	0.0372	0.0366	0.5879	0.5857	0.00248	2.635	5.16	61.46	0.31 *
89	0.0397	0.0391	0.5879	0.5857	0.00248	2.635	5.63	61.93	0.33 *
90	0.0429	0.0422	0.5879	0.5858	0.00248	2.635	6.17	62.47	0.40 *
91	0.0459	0.0451	0.5879	0.5858	0.00248	2.635	6.75	63.05	0.41 *
92	0.0493	0.0485	0.5879	0.5858	0.00248	2.636	7.43	63.73	0.44 *
93	0.0531	0.0522	0.5879	0.5859	0.00248	2.636	8.28	64.58	0.40 *
94	0.0573	0.0563	0.5879	0.5859	0.00248	2.636	9.13	65.43	0.46 *
95	0.0617	0.0606	0.5879	0.5860	0.00248	2.637	10.09	66.39	0.48 *
96	0.0662	0.0650	0.5879	0.5860	0.00248	2.637	11.07	67.37	0.54 *
97	0.0705	0.0692	0.5879	0.5861	0.00248	2.637	12.04	68.34	0.56 *
98	0.0753	0.0739	0.5879	0.5861	0.00248	2.637	13.15	69.45	0.58 *
99	0.0801	0.0785	0.5879	0.5862	0.00248	2.638	14.26	70.56	0.62 *
100	0.0852	0.0835	0.5879	0.5862	0.00248	2.638	15.47	71.77	0.64 *
101	0.0000	0.0000	0.4098	0.4076	0.00248	2.624	0.00	46.03	0.00
102	0.0010	0.0010	0.4098	0.4076	0.00248	2.624	0.18	46.21	-0.04
103	0.0025	0.0024	0.4098	0.4077	0.00248	2.624	0.41	46.44	-0.05
104	0.0039	0.0038	0.4098	0.4077	0.00248	2.625	0.67	46.70	-0.09
105	0.0063	0.0062	0.4098	0.4077	0.00248	2.625	1.04	47.07	-0.09
106	0.0086	0.0084	0.4098	0.4077	0.00248	2.625	1.46	47.49	-0.14
107	0.0112	0.0111	0.4098	0.4077	0.00248	2.625	1.93	47.96	-0.17
108	0.0139	0.0137	0.4098	0.4078	0.00248	2.625	2.40	48.43	-0.19
109	0.0172	0.0170	0.4098	0.4078	0.00248	2.625	3.01	49.04	-0.19
110	0.0205	0.0202	0.4098	0.4078	0.00248	2.626	3.62	49.65	-0.19
111	0.0236	0.0233	0.4098	0.4079	0.00248	2.626	4.24	50.27	-0.20
112	0.0267	0.0262	0.4098	0.4079	0.00248	2.626	4.85	50.88	-0.19
113	0.0296	0.0291	0.4098	0.4079	0.00248	2.626	5.47	51.50	-0.18
114	0.0331	0.0325	0.4098	0.4080	0.00248	2.627	6.25	52.28	-0.19
115	0.0372	0.0365	0.4098	0.4080	0.00248	2.627	7.18	53.21	-0.19

* excluidos

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
116	0.0410	0.0402	0.4098	0.4080	0.00248	2.627	8.10	54.13	-0.18
117	0.0453	0.0443	0.4098	0.4081	0.00248	2.627	9.16	55.19	-0.18
118	0.0493	0.0483	0.4098	0.4081	0.00248	2.628	10.20	56.23	-0.18
119	0.0531	0.0520	0.4098	0.4082	0.00248	2.628	11.22	57.25	-0.18
120	0.0573	0.0560	0.4098	0.4082	0.00248	2.628	12.36	58.39	-0.20
121	0.0617	0.0603	0.4098	0.4083	0.00248	2.629	13.59	59.62	-0.21
122	0.0662	0.0647	0.4098	0.4083	0.00248	2.629	14.89	60.92	-0.22
123	0.0705	0.0689	0.4098	0.4084	0.00248	2.629	16.13	62.16	-0.23
124	0.0753	0.0735	0.4098	0.4084	0.00248	2.629	17.51	63.54	-0.23
125	0.0801	0.0782	0.4098	0.4085	0.00248	2.630	18.91	64.94	-0.23
126	0.0852	0.0832	0.4098	0.4086	0.00248	2.630	20.38	66.41	-0.21
127	0.0903	0.0882	0.4098	0.4086	0.00248	2.630	21.88	67.91	-0.22
128	0.0947	0.0925	0.4098	0.4086	0.00248	2.631	23.15	69.18	-0.20
129	0.1002	0.0979	0.4098	0.4087	0.00248	2.631	24.76	70.79	-0.21
130	0.1054	0.1030	0.4098	0.4087	0.00248	2.632	26.26	72.29	-0.21
131	0.1104	0.1079	0.4098	0.4088	0.00248	2.632	27.66	73.69	-0.19
132	0.1150	0.1125	0.4098	0.4088	0.00248	2.632	28.96	74.99	-0.18
133	0.1192	0.1166	0.4098	0.4089	0.00248	2.632	30.14	76.17	-0.20
134	0.1237	0.1211	0.4098	0.4089	0.00248	2.633	31.37	77.40	-0.19
135	0.1282	0.1255	0.4098	0.4089	0.00248	2.633	32.68	78.71	-0.27
136	0.1325	0.1297	0.4098	0.4089	0.00248	2.633	33.92	79.95	-0.38 *
137	0.1378	0.1349	0.4098	0.4090	0.00248	2.634	35.37	81.40	-0.43 *
138	0.0000	0.0000	0.3029	0.3010	0.00248	2.619	0.00	38.52	0.00
139	0.0010	0.0010	0.3029	0.3010	0.00248	2.619	0.16	38.68	0.02
140	0.0025	0.0024	0.3029	0.3010	0.00248	2.620	0.39	38.91	0.07
141	0.0039	0.0038	0.3029	0.3011	0.00248	2.620	0.58	39.10	0.15
142	0.0067	0.0066	0.3029	0.3011	0.00248	2.620	1.06	39.58	0.21
143	0.0095	0.0093	0.3029	0.3011	0.00248	2.620	1.59	40.11	0.22
144	0.0126	0.0124	0.3029	0.3011	0.00248	2.620	2.24	40.76	0.21
145	0.0156	0.0153	0.3029	0.3012	0.00248	2.620	2.89	41.41	0.19
146	0.0189	0.0185	0.3029	0.3012	0.00248	2.621	3.62	42.14	0.19
147	0.0221	0.0217	0.3029	0.3012	0.00248	2.621	4.35	42.87	0.20
148	0.0252	0.0247	0.3029	0.3013	0.00248	2.621	5.07	43.59	0.21
149	0.0289	0.0283	0.3029	0.3013	0.00248	2.621	5.98	44.50	0.23
150	0.0324	0.0317	0.3029	0.3013	0.00248	2.622	6.89	45.41	0.24
151	0.0358	0.0350	0.3029	0.3014	0.00248	2.622	7.82	46.34	0.23
152	0.0397	0.0388	0.3029	0.3014	0.00248	2.622	8.90	47.42	0.25
153	0.0435	0.0424	0.3029	0.3015	0.00248	2.622	9.98	48.50	0.25
154	0.0476	0.0464	0.3029	0.3015	0.00248	2.623	11.21	49.73	0.26
155	0.0515	0.0502	0.3029	0.3016	0.00248	2.623	12.41	50.93	0.27
156	0.0552	0.0538	0.3029	0.3016	0.00248	2.623	13.64	52.16	0.21
157	0.0662	0.0645	0.3029	0.3017	0.00248	2.624	17.39	55.91	0.03

* excluidos

k	C _X	X	C _Y	Y	C _H	pH	ΔE _p	ΔE _t	Desvio
158	0.0705	0.0687	0.3029	0.3018	0.00248	2.624	18.84	57.36	-0.01
159	0.0753	0.0733	0.3029	0.3018	0.00248	2.625	20.44	58.96	-0.02
160	0.0801	0.0780	0.3029	0.3019	0.00248	2.625	21.98	60.50	0.04
161	0.0947	0.0922	0.3029	0.3020	0.00248	2.626	26.72	65.24	0.11
162	0.0994	0.0968	0.3029	0.3021	0.00248	2.626	28.30	66.82	0.05
163	0.1061	0.1034	0.3029	0.3021	0.00248	2.627	30.41	68.93	0.08
164	0.0000	0.0000	0.1603	0.1589	0.00248	2.613	0.00	25.60	0.00
165	0.0010	0.0010	0.1603	0.1589	0.00248	2.613	0.28	25.88	0.01
166	0.0025	0.0024	0.1603	0.1589	0.00248	2.613	0.70	26.30	0.02
167	0.0039	0.0038	0.1603	0.1590	0.00248	2.613	1.15	26.75	-0.01
168	0.0058	0.0057	0.1603	0.1590	0.00248	2.613	1.73	27.33	-0.05
169	0.0086	0.0084	0.1603	0.1590	0.00248	2.613	2.58	28.18	-0.10
170	0.0112	0.0110	0.1603	0.1591	0.00248	2.614	3.39	28.99	-0.12
171	0.0139	0.0135	0.1603	0.1591	0.00248	2.614	4.17	29.77	-0.13
172	0.0164	0.0160	0.1603	0.1591	0.00248	2.614	4.94	30.54	-0.13
173	0.0197	0.0192	0.1603	0.1592	0.00248	2.614	5.96	31.56	-0.13
174	0.0229	0.0223	0.1603	0.1592	0.00248	2.614	6.97	32.57	-0.13
175	0.0259	0.0252	0.1603	0.1592	0.00248	2.615	7.96	33.56	-0.12
176	0.0296	0.0288	0.1603	0.1593	0.00248	2.615	9.17	34.77	-0.07
177	0.0331	0.0322	0.1603	0.1593	0.00248	2.615	10.47	36.07	-0.13
178	0.0372	0.0361	0.1603	0.1594	0.00248	2.615	11.93	37.53	-0.11
179	0.0410	0.0398	0.1603	0.1594	0.00248	2.616	13.39	38.99	-0.12
180	0.0453	0.0439	0.1603	0.1594	0.00248	2.616	14.95	40.55	-0.03
181	0.0493	0.0477	0.1603	0.1595	0.00248	2.616	16.53	42.13	-0.01
182	0.0531	0.0514	0.1603	0.1595	0.00248	2.616	18.02	43.62	0.04
183	0.0573	0.0554	0.1603	0.1596	0.00248	2.617	19.67	45.27	0.08
184	0.0617	0.0597	0.1603	0.1596	0.00248	2.617	21.52	47.12	0.03
185	0.0662	0.0641	0.1603	0.1596	0.00248	2.617	23.38	48.98	0.05
186	0.0705	0.0682	0.1603	0.1597	0.00248	2.618	25.11	50.71	0.08
187	0.0753	0.0729	0.1603	0.1597	0.00248	2.618	27.07	52.67	0.07
188	0.0801	0.0776	0.1603	0.1598	0.00248	2.618	29.01	54.61	0.06
189	0.0852	0.0825	0.1603	0.1598	0.00248	2.619	31.03	56.63	0.06
190	0.0901	0.0874	0.1603	0.1598	0.00248	2.619	32.96	58.56	0.08
191	0.0947	0.0919	0.1603	0.1598	0.00248	2.619	34.71	60.31	0.08
192	0.0996	0.0967	0.1603	0.1599	0.00248	2.620	36.53	62.13	0.11
193	0.1054	0.1024	0.1603	0.1599	0.00248	2.620	38.62	64.22	0.16
194	0.1104	0.1073	0.1603	0.1599	0.00248	2.620	40.33	65.93	0.24
195	0.1152	0.1121	0.1603	0.1599	0.00248	2.621	41.96	67.56	0.30 *
196	0.1195	0.1164	0.1603	0.1599	0.00248	2.621	43.43	69.03	0.31 *
197	0.1237	0.1205	0.1603	0.1600	0.00248	2.621	44.81	70.41	0.33 *
198	0.1325	0.1292	0.1603	0.1600	0.00248	2.622	47.65	73.25	0.33 *
199	0.1374	0.1341	0.1603	0.1600	0.00248	2.622	49.39	74.99	0.13

* excluidos

TABELA 12 - Constantes de estabilidade finais das espécies binárias e mistas dos sistemas Cd(II)/I^- , Cd(II)/SCN^- e $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$.

CONSTANTES FINAIS MISTAS

β_{11} 4.4695E 02
 S 7% 2.987E 01
 am 6.68%
 β_{12} 6.6390E 02
 S 19% 1.228E 02
 am 4.36%
 β_{13} 5.6019E 02
 S 24% 1.365E 02
 am 2.05%
 β_{21} 2.6238E 03
 S 27% 7.042E 02
 am 2.11%
 β_{22} 1.9986E 04
 S 5% 9.860E 02
 am 7.60%
 β_{31} 1.1087E 05
 S 6% 6.121E 03
 am 6.56%

Sy 0.01133681
 R 0.99946932
 Rc 0.99945025

pontos 174.0000
 Media/mV -0.0031
 S 0.1433

SISTEMA Cd(II)/I^-

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= 8,13 \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \\
 \beta_2 &= 4,44 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \\
 \beta_3 &= 2,75 \cdot 10^4 \text{ M}^{-3} \\
 \beta_4 &= 5,63 \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}
 \end{aligned}$$

SISTEMA Cd(II)/SCN^-

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= 2,07 \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \\
 \beta_2 &= 1,02 \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \\
 \beta_3 &= 1,03 \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\
 \beta_4 &= 9,8 \cdot 10^1 \text{ M}^{-4}
 \end{aligned}$$

SISTEMA $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$

$$\begin{aligned}
 \beta_{11} &= (4,47 \pm 0,30) \cdot 10^2 \text{ M}^{-2} \\
 \beta_{12} &= (6,6 \pm 1,2) \cdot 10^2 \text{ M}^{-3} \\
 \beta_{13} &= (5,6 \pm 1,4) \cdot 10^2 \text{ M}^{-4} \\
 \beta_{21} &= (2,6 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ M}^{-3} \\
 \beta_{22} &= (2,00 \pm 0,10) \cdot 10^4 \text{ M}^{-4} \\
 \beta_{31} &= (1,11 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ M}^{-4}
 \end{aligned}$$

bem maior que a pequena constante parcial calculada.

As constantes parciais de adição também são favorecidas pela entrada de íons iodeto, e em escala bem menor pela entrada de um ou dois tiocianatos. A entrada do terceiro e quarto tiocianato não é favorecida.

Para poder comparar a estabilidade de complexos ternários e binários, calculou-se aqui também as constantes adimensionais, K_M , para a seguir descontar a contribuição estatística, a exemplo dos complexos de $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, o que deu origem à Tabela 13.

TABELA 13 - Constantes de estabilização de complexos mistos de $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$ a $25,0^\circ\text{C}$, $I = 1,00\text{M}$ (NaClO_4)

EQUILÍBRIO	$\log K_{M(ij)}$	$\log CB(ij)$	$\log K_{E(ij)}$
$\text{Cd(I)}_2 + \text{Cd(SCN)}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cd(I)(SCN)}$	0,323	0,301	+0,022
$2\text{Cd(I)}_3 + \text{Cd(SCN)}_3 \rightleftharpoons 3\text{Cd(I)}_2(\text{SCN})$	-0,212	0,477	-0,689
$\text{Cd(I)}_3 + 2\text{Cd(SCN)}_3 \rightleftharpoons 3\text{Cd(I)(SCN)}_2$	0,000	0,477	-0,477
$3\text{Cd(I)}_4 + \text{Cd(SCN)}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cd(I)}_3(\text{SCN})$	0,234	0,602	-0,368
$2\text{Cd(I)}_4 + 2\text{Cd(SCN)}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cd(I)}_2(\text{SCN})_2$	0,431	0,778	-0,347
$\text{Cd(I)}_4 + 3\text{Cd(SCN)}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cd(I)(SCN)}_3$	-0,181	0,602	-0,783

Por meio das constantes de estabilização calculadas na Tabela 13, fica comprovado que a formação dos complexos mistos de iodeto e tiocianato de cádmio não é favorecida. A única espécie de $K_{E(ij)}$ positivo é $|\text{Cd(I)(SCN)}|$, mas as incertezas das constantes de estabilidade das espécies consideradas para o cálculo da referida constante de estabilização são bem maiores.

Figura 12 - Representação tridimensional das espécies em equilíbrio no sistema $\text{Cd(II)/I}^-/\text{SCN}^-$,

Figura 13 - Curvas equiporcentuais do sistema $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$.

A exemplo do estudo dos complexos de $\text{Cd(II)/NCS}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, aqui também foram elaboradas as duas modalidades de representação gráfica das espécies em equilíbrio, e que se encontram nas Figuras 12 e 13.

1.18. Considerações Adicionais Sobre os Complexos Estudados

O tiocianato se constitui em um dos ligantes inorgânicos mais estudados, tanto na formação de complexos binários, como especialmente em estudos de complexos mistos.

Este ligante pode coordenar via enxofre ou nitrogênio, originando tiocianatos e isotiocianatos respectivamente. Estudos por raios-X demonstram que as ligações dos isotiocianatos são praticamente lineares, enquanto que os tiocianatos apresentam um ângulo de ligação ao metal de aproximadamente 100° .

A distribuição de cargas entre os constituintes dos pseudo-haletos foi determinada por WAGNER⁽¹²¹⁾, tendo sido verificado para o tiocianato:

Esta distribuição bastante balanceada é pouco usual, conferindo ao tiocianato um elevado caráter ambidentado. A coordenação via S ou N depende das características do metal, e esta preferência pode ser modificada pela presença de outros ligantes.

Devido a estas características, o tiocianato passou a ser muito utilizado para o estudo de diversos fatores que atuam sobre a coordenação de íons metálicos.

Já na década de 50 foram realizados alguns estudos, na sua maioria por difração de raios-X onde as estruturas de complexos binários e mistos contendo tiocianato foram determinadas.

Em 1961, TURCO e PECILE⁽⁵²⁾ demonstraram que a formação de tiocianatos ou isotiocianatos poderia ser diferenciada usando a espectroscopia no infravermelho, pois os estiramentos correspondentes às ligações C - N e especialmente C-S deslocam-se para regiões características de acordo com o tipo de ligação realizada. Complexos com ligações M-SCN apresentam banda característica (correspondente ao estiramento C-S) entre 690 e 720 cm^{-1} , enquanto que para ligações M-NCS (isotiocianatos) o mesmo sinal é deslocado e encontra-se entre 780 e 860 cm^{-1} .

A partir deste trabalho houve um crescente interesse por estudos de complexos binários e mistos, contendo tiocianato, que foi acelerado a partir de 1963, com a introdução da classificação em ácidos e bases duros e moles de PEARSON⁽¹²²⁾.

No ano seguinte, baseado nos estudos, realizados até então, JORGENSEN⁽⁵³⁾ propôs o princípio da SIMBIOSE, o qual prediz que ligantes de mesmas características tendem a ficar juntos, como pode ser exemplificado com os complexos de cobalto:

NH_3 é duro, havendo preferência pelo haleto de maior dureza;

junto ao CN^- , mole, a preferência é dada ao haleto mais mole.

O princípio funciona perfeitamente quando X é

substituído por tiocianato obtendo-se respectivamente $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ (123) e $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{3-}$ (124). O mesmo comportamento foi observado para diversos outros complexos, e na época era consenso que o princípio da simbiose era aplicável a qual quer complexo.

No entanto, com o desenvolvimento de novos trabalhos, foi sendo verificado que diversos complexos de metais da classe b apresentavam comportamento exatamente oposto ao predito (125).

Uma interessante abordagem quantitativa para o caso particular do tiocianato foi elaborada por NORBURY⁽⁵⁴⁾, que através da teoria da perturbação polieletrônica de Klopman obteve elementos para justificar tanto a simbiose para metais de classe a, como o comportamento do tiocianato frente a complexos de metais da classe b.

Desta maneira, foi possível justificar tanto a formação de complexos de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{3-}$, como também a formação de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2$ e $\text{Pd}(\text{PET}_3)_2(\text{NCS})_2$.

Em 1973, PEARSON⁽⁵⁵⁾ propôs o princípio da ANTI-SIMBIOSE e EFEITO TRANS, no qual estabeleceu que metais de classe a geralmente seguem o princípio da simbiose, enquanto que os de classe b (em especial complexos quadrados planares) tendem a apresentar comportamento anti-simbiótico. Dois ligantes moles, ao coordenarem com um metal também mole e se encontrarem em posição trans, produzirão um intenso efeito de desestabilização mútua de suas ligações, provocando o comportamento anti-simbiótico.

De modo geral, os princípios da simbiose e da anti-simbiose são obedecidos, mas diversos outros fatores devem

ser também considerados, dentre os quais:

- a) Efeitos estéricos:- Enquanto que isotiocianatos são praticamente lineares, os tiocianatos são angulares

Os tiocianatos necessitam de mais espaço que os isotiocianatos, e em diversos casos o impedimento estérico é que determina a formação destes últimos.

Um interessante exemplo foi apresentado por BASOLO et al.⁽¹²⁶⁾ ao preparar $[\text{Pd}(\text{dien})\text{SCN}]^+$ e $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{NCS}]^+$ (onde dien =dietilenotriamina). Modelos moleculares ilustram a restrição que os quatro grupos etileno impõem ao radical $-\text{SCN}$.

- b) Efeitos eletrônicos:- Os princípios da simbiose e da anti-simbiose foram elaboradas fundamentalmente com base em efeitos eletrônicos.

Exemplos de controle através de efeitos eletrônicos são os complexos $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{SCN})_2]$ e $[\text{Pd}(\text{5-NO}_2\text{L}_2)(\text{NCS})_2]$ (onde L =4-acetil-piridina, 4-ciano-piridina, piridina, fenantolína e γ -picolina). O grupo NO_2 é pequeno e poderia causar impedimento estérico no máximo sobre um dos tiocianatos.

Complexos $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{NCS})_2]$ e $[\text{Pd}(4,4\text{dimetilbipy})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ se constituem em um excelente exemplo^(127,128) onde o impedimento estérico é sobrepujado pelo efeito eletrônico.

- c) Efeitos de solventes:- As diversas interações que ocorrem ao redor do centro de coordenação afetam também o modo do CNS^- coordenar.

Apenas em 1970⁽¹²⁹⁾ foi comprovado que a natureza do solvente pode determinar a maneira do tiocianato coordenar. Um interessante exemplo é o complexo de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{3-}$ formado em H_2O , enquanto que em CH_2Cl_2 ocorre a formação de $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NCS})]^{3-}$.

Os exemplos conhecidos não são suficientes para dar base a uma generalização.

- d) Efeitos de coordenação externa:- A presença de determinados íons na esfera de coordenação externa também pode determinar o modo do tiocianato coordenar^(130, 131).

Para o complexo de cobalto, os autores⁽¹³¹⁾ sugerem que a estabilização pode ocorrer através de um efeito eletrônico, onde o lado polarizável do tiocianato seria melhor acomodado pelo $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ não polar, enquanto que o K^+ tenderia a interagir com o lado mais duro do SCN^- .

- e) Efeitos físicos:- Das diversas variáveis físicas, os efeitos causados pela variação de temperatura são os mais estudados.

Um interessante exemplo foi apresentado por BASOLO et al⁽¹³²⁾:

Diversos outros exemplos podem ser encontrados na literatura. Geralmente tem-se a passagem de um tiocianato a isotiocianato, provocada pelo aumento do impedimento estérico.

No entanto, para o complexo⁽¹³³⁾:

$$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NCS}] \xrightarrow{128^\circ\text{C}} \text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]$$
 tem-se a formação de tiocianato, que foi atribuída à maior estabilidade desta espécie⁽¹³¹⁾.

Ainda outros exemplos podem ser encontrados na literatura, onde efeitos fotoquímicos⁽¹³⁴⁾ e de variações de pressão⁽¹³⁵⁾ também são citados como responsáveis pela alteração na coordenação de tiocianatos.

Para a maioria dos complexos binários, o modo de coordenação já está bem estabelecido. Todos os metais da primeira série de transição (independentemente do estado de oxidação), os actinídeos e os lantanídeos coordenam preferencialmente via N em seus complexos binários. A este grupo também pertencem as duas metades iniciais da segunda e terceira séries, sendo o restante coordenado via S. Em alguns casos, o tiocianato pode atuar como ligante ponte, coordenando simultaneamente via S e N, com dois sítios de coordenação diferentes.

O cádmio que pertence ao grupo IIB, inicialmente foi classificado como metal mole por PEARSON⁽¹²²⁾, mais adiante passou a ser considerado como intermediário. De acordo com BURMEISTER⁽⁵⁷⁾ é criada a condição ideal no grupo IIB, onde o complexo de Zn^{2+} é coordenado exclusivamente via nitrogênio, o Hg^{2+} é coordenado via enxofre, enquanto que o Cd^{2+} torna-se "esquizofrênico", apresentando ambas as formas de coordenação.

Estudos cristalográficos⁽¹³⁶⁾ mostram a coordenação do Cd^{2+} por seis tiocianatos, havendo 4S e 2N ao redor de

cada íon cádmio, com distâncias de ligações $\text{Cd} - \text{N} = 2,24\text{\AA}$ e $\text{Cd} - \text{S} = 2,76\text{\AA}$. O íon Hg^{2+} também é coordenado por seis tiocianatos, ocorrendo para este metal mole duas ligações via S e quatro via N, sendo aqui as distâncias $\text{Hg} - \text{S} = 2,38\text{\AA}$ e $\text{Hg} - \text{N} = 2,81\text{\AA}$, evidenciando ligações mais intensas entre $\text{Cd} - \text{N}$ e $\text{Hg} - \text{S}$.

Resultados semelhantes foram obtidos em estudos de $\text{Cd}(\text{CNS})_6$, por Raman e infravermelho⁽¹³⁷⁾, sendo constatada igualmente a coordenação por 4 S e 2 N. De acordo com o autor, as ligações $\text{Cd} - \text{N}$ encontram-se em posição trans uma à outra, e são mais intensas que as ligações $\text{Cd} - \text{S}$.

Para o caso de complexos mistos, os diversos efeitos que atuam simultaneamente, tornam bem mais difícil a realização de previsões.

Mesmo assim, diversas considerações qualitativas sobre a formação de complexos mistos são encontradas na literatura, as quais utilizam correlações teóricas ou mesmo empíricas, buscando predizer o comportamento e a estabilidade de variados tipos de sistemas, com base nos dados existentes na literatura.

Uma interessante abordagem foi feita por KIDA⁽¹³⁸⁾ ao considerar tanto a formação de complexos mistos coordenados por ligantes iônicos como covalentes. No mesmo trabalho, foi demonstrado por meio de equações que a formação de complexos mistos envolve mais energia que a energia média dos complexos binários, e que, apesar da repulsão eletrostática mútua entre ligantes iônicos reduzir sua estabilidade, este efeito é menor em complexos mistos que nos binários, sendo então favorecida a formação daqueles.

Outro importante trabalho foi apresentado por MARCUS e ELIEZER⁽⁵⁸⁾. Os complexos mistos estudados até então foram agrupados de acordo com a classe de seus ligantes, e com base em suas constantes de estabilidade, discutidos os fatores que governam a sua formação.

Uma abordagem quantitativa interessante, útil para a discussão dos sistemas aqui investigados, foi feita por GRIESSER e SIGEL⁽¹³⁹⁾. Estes autores estudaram complexos de $\text{Cu}/2,2'\text{bipy}/\text{L}$, onde bipy = bipyridina e L = etilenodiamina, glicina, ácido malônico e pirocatecol, e compararam constantes de mais de uma dezena de outros estudos, com o segundo ligante também bidentado e coordenante via nitrogênio e/ou oxigênio.

As tabelas organizadas por estes autores mostram resultados muito interessantes. Complexos mistos onde Cu^{2+} é coordenado por quatro nitrogênios, dois da bipyridina e dois do outro ligante bidentado, apresentam estabilidade 10 a 50 vezes superior ao esperado. Ligantes que coordenam através de um oxigênio e um nitrogênio, provocam aumentos de estabilidade da ordem de 10^3 vezes, enquanto que os que coordenam através de dois oxigênios produzem uma estabilização adicional da ordem de 10^5 vezes superior ao estatisticamente esperado.

Para estes últimos complexos, a diferença entre as constantes de formação da espécie ternária $\text{Cu}/\text{bipy}/\text{L}$ e a binária Cu/bipy é maior que a constante de formação da espécie Cu/L , indicando que a coordenação do segundo ligante se dá mais facilmente junto ao complexo de Cu^{2+} -2,2'bipyridina do que ao Cu^{2+} hidratado.

Ao discutir o intenso aumento de estabilidade

destes complexos, os autores apontaram como prováveis razões:

- a) A coordenação dos cátions metálicos por ligantes aniônicos é favorecida por forças coulômbicas.
- b) A formação de espécies neutras provoca uma diminuição da solvatação, e conseqüente favorecimento da entrada do outro ligante (no caso, a bipyridina). Estas duas razões também haviam sido apontadas anteriormente por outros autores⁽¹⁴⁰⁾.
- c) A comparação entre complexos ternários de Cu/bipy/L e Cu/en/L (onde L é o mesmo ligante aniônico) mostra uma estabilização muito superior para o complexo que contém a bipyridina. Esta estabilização foi atribuída ao fato da bipy formar com o Cu^{2+} uma ligação σ doadora (a exemplo de etileno diamina) e também uma ligação π aceptora, através da qual deve ocorrer retro-doação, resultando então em maior carga efetiva para o Cu^{2+} .
- d) De acordo com a regra de PEARSON⁽¹²²⁾, Cu^{2+} e bipyridina são classificados como intermediários. A ligação desta amina ao íon metálico, deve acentuar suas características de metal duro, efeito que é intensificado também pela retro-doação. Desta maneira, seria formada uma espécie mais dura, que combinaria preferencialmente com ligantes com caráter duro, no caso os ligantes que coordenam através do oxigênio.

Com bases nos trabalhos citados, para os complexos mistos aqui estudados, podem ser feitas as seguintes considerações:

1. Para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$;

- a) O cálculo das constantes de estabilização, $K_{E(ij)}$ para o presente sistema indica uma estabilização de 3,0 a 7,5 vezes superior ao estatisticamente esperado.

- b) A exemplo do observado para complexos como $\text{Cu}^{2+}/\text{bipy}/\text{pirocatecol}$, no sistema aqui estudado, ocorre uma significativa estabilização, a ponto do tiocianato entrar mais facilmente na esfera de coordenação do cádmio complexado por hexametileno-tretamina, do que na do íon metálico simplesmente hidratado.
- c) A coordenação do cádmio pelo tiocianato pode provocar a diminuição da solvatação do íon metálico, facilitando assim a sua coordenação pela hexametilenotetramina.
- d) A formação de complexos mistos com ligantes aniônicos e neutros pode ser favorecida não só pelo menor número de ânions se repelindo, como também por uma possível acomodação (parcial) destas forças de repulsão pelo ligante neutro.
- e) A exemplo do sugerido para os complexos de cobre e bipyridina⁽¹³⁹⁾, a hexametilenotetramina (uma base dura) deve provocar um aumento de caráter de metal duro do cádmio. Ocorrendo este "endurecimento", haverá a formação preferencial de isotiocianato de cádmio.
- f) A coordenação do cádmio pela extremidade mais dura do tiocianato, juntamente com a hexametilenotetramina, dá origem a um complexo ternário com dois ligantes duros, possibilitando que ocorra simbiose⁽⁵⁵⁾ entre os ligantes.
- g) A formação de isotiocianato (a ligação M-NCS é linear) ao invés de tiocianatos (M-SCN é angular com $\sim 100^\circ$) também pode ser vantajosa pela diminuição do impedimento estérico provocado pela hexametilenotetramina.
- h) Os estudos cronocoulométricos também vieram a reforçar estes argumentos. Para atingir a máxima adsorção induzida pelo tiocianato, é necessária uma concentração elevada deste ligante. Misturas contendo tiocianato e hexametilenotetramina (que sozinha não é capaz de induzir adsorção) em concentrações bem menores provocam uma adsorção de íons cádmio superior à

alcançada na presença só de tiocianato, em qualquer concentração. Possivelmente a causa para este aumento de adsorção é a formação de isotiocianatos, onde o pseudo-haleto que é coordenado pelo nitrogênio adsorve sobre o eletrodo de mercúrio através do enxofre com maior intensidade.

Concordando com estes resultados, medidas cronocoulométricas preliminares da adsorção de cádmio induzida por azoteto e hexametilenotetramina, mostraram ser necessária uma concentração de N_3^- muito mais elevada para induzir a adsorção de semelhantes quantidades de cádmio.

- i) Para todos os complexos mistos contendo hexametilenotetramina e tiocianato (item 1.4), sempre foi observada a formação de isotiocianatos mistos, e mesmo para o caso de metais moles como o mercúrio⁽⁸⁵⁾ foi constatada a coordenação do pseudo-haleto através do nitrogênio.
- j) No estudo polarográfico dos complexos de cádmio com hexametilenotetramina⁽⁶⁸⁾ em meio de cloreto e acetato (bases duras) também ficou evidenciada a formação de complexos mistos de estabilidade bem superior às espécies formadas em meio de nitrato. Tanto nitrato como perclorato são ânions de grande raio iônico e pequeno poder complexante, mas sua participação em estudos de complexos binários⁽¹¹⁵⁾ ou em processos de eletrodos⁽¹⁵⁾ não pode ser descartada.

2. Para o sistema $Cd(II)/I^-/SCN^-$:

- a) Os cálculos das constantes de estabilização para os complexos mistos demonstram não ocorrer nenhuma estabilização extra para este sistema. Apenas na formação da espécie $Cd(I)(SCN)$, o valor de $K_{E(ij)}$ é positivo mas, as incertezas das constantes das espécies binárias e da espécie ternária envolvidas nos cálculos são superiores à constante de estabilização calculada.

- b) A comparação dos $K_{E(ij)}$ medidos para os complexos de $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$ com os valores de diferentes sistemas agrupados em trabalho de revisão⁽⁵⁸⁾ possibilita algumas considerações. O sistema $\text{Cd(II)}/\text{Br}^-/\text{I}^-$, constituído de um ligante mole e outro intermediário, apresenta constantes de estabilização quase nulas, enquanto que, sistemas envolvendo um ligante duro e um mole como $\text{Cd(II)}/\text{Cl}^-/\text{I}^-$ e $\text{Cd(II)}/\text{NH}_3/\text{I}^-$ apresentam $K_{E(ij)}$ negativos.
- c) Complexos de Hg^{2+} e Ag^+ (ions metálicos tipicamente moles) coordenados por I^- e SCN^- , apresentam significativa estabilização com estes ligantes. Complexos de Cu^+ , também mole, apresentam certa estabilização quando coordenados por I^- e SCN^- , mas quando I^- é substituído por Cl^- ou Br^- , os valores de $K_{E(ij)}$ são negativos.
- d) Com base nessas observações limitadas, verifica-se certa similaridade do sistema estudado com o $\text{Cd(II)}/\text{Br}^-/\text{I}^-$, sendo que as constantes medidas podem ser explicadas com base apenas em razões estatísticas, não havendo razões para supor que o íon cádmio esteja se comportando de maneira similar aos metais tipicamente moles (Ag^+ e Hg^{2+}) ligados a I^- e a CNS^- .

C A P Í T U L O 2

ESTUDOS DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO MÉTODO PARA CORRIGIR A CORRENTE
FARADAICA EM PROCESSOS DE EXTRUSÃO DE GOTAS DE MERCÚRIO

Estudos de adsorção de íons e moléculas sobre eletrodos têm ocupado os eletroquímicos por muitos anos, por razões tão importantes quanto óbvias. Todos os processos de eletrodo envolvem uma interação eletrônica entre reagentes e superfície do eletrodo, e que pode ser alterada drasticamente pela presença de íons ou moléculas adsorvidas.

Substâncias adsorvidas sobre a superfície do eletrodo, mesmo a nível de traços, podem exercer intensos efeitos sobre a velocidade das reações, podendo em casos extremos torná-las muito mais rápidas ou lentas (ou até eliminá-las).

Estes efeitos, se indesejáveis em alguns casos, têm sido úteis em numerosas aplicações, dentre as quais, na eletrodeposição de metais, prevenção de corrosão metálica, no campo das baterias e em numerosas aplicações analíticas.

Apesar da elevada produção científica e dos importantes progressos registrados nesta área, os conhecimentos até aqui adquiridos não são suficientes para descrever os múltiplos fenômenos que ocorrem simultaneamente na interface eletrodo/solução.

Atualmente são utilizadas expressões muito simplificadas, bastante incompletas fisicamente, mas que descrevem modelos úteis para correlacionar dados experimentais e, ao utilizá-las, é importante lembrar de suas limitações. Em casos especiais, podem fornecer informações úteis sobre as espécies presentes na interface, mas não devem ser utilizadas indiscriminadamente.

Dar continuidade a estes estudos é da maior importância para o entendimento e a utilização de toda a potenciali-

dade dos fenômenos de adsorção nas mais diversas áreas e aplicações.

Nas páginas que seguem, tentar-se-á dar uma visão sucinta do desenvolvimento desta área e dos métodos utilizados para estudar a dupla camada elétrica.

2.2. Evolução das Idéias e Modelos de Adsorção

Fenômenos de adsorção têm sido verificados desde longa data, especialmente em estudos envolvendo a formação de precipitados e de colóides. Não menos antigo é o conhecimento das propriedades de descoloração de soluções, apresentada por diversas substâncias, em especial do carvão.

Em 1808 REUSS demonstrou que a polarização de dois eletrodos em uma solução contendo partículas, provocava atração para um dos eletrodos e repulsão no eletrodo contrário. Numerosos experimentos qualitativos seguiram este período, e mais de meio século depois, QUINKE sugeriu a formação de uma dupla camada elétrica entre a interface eletrodo/solução.

Com base nestas idéias HELMHOLTZ, elaborou em 1879 as primeiras equações matemáticas para descrever o fenômeno, e que mais tarde foram simplificadas por PERRIN.

Em ambos os modelos, a interface era representada por duas camadas planas e paralelas, semelhante a um capacitor, constituídas por um excesso (ou falta) de elétrons pelo lado do metal da interface eletrodo/solução e igual excesso de carga estabelecido por íons de sinal contrário, pelo da solução.

Uma década mais tarde, GOUY e CHAPMAN, trabalhando de maneira independente, modificaram o modelo até então

aceito. Estes autores demonstraram que os íons adsorvidos, não poderiam se concentrar inteiramente sobre a interface pelo fato de serem influenciados por energia térmica externa, que tenderia a dispersá-los para todo o sistema. Consequentemente, a concentração de íons próximo a interface será determinada pela competição entre os efeitos de campo elétrico e os entrópicos.

O uso do tratamento matemático desenvolvido por estes dois pesquisadores levou a obtenção de resultados satisfatórios em casos de baixas concentrações, mas na presença de quantidades maiores de reagentes os valores calculados tornavam-se acentuadamente elevados. O erro consistia em considerar as cargas como pontiformes, negligenciando o diâmetro dos íons.

Em 1924 STERN⁽¹⁴¹⁾ sugeriu um novo tratamento, onde a região próxima à superfície foi dividida em duas partes: a primeira formada de uma camada de íons adsorvidos, constituindo o que chamou de camada interna compacta, e a outra parte denominou de camada difusa de GOUY. STERN considerou o fato dos íons terem um tamanho finito, e consequentemente haver a necessidade de considerar uma distância mínima de aproximação, em especial para os íons da camada difusa.

Baseado nas idéias de STERN, em 1947 GRAHAME publicou uma importante revisão⁽²⁷⁾ na qual desenvolveu um modelo mais completo para descrever a estrutura da dupla camada elétrica.

De acordo com este modelo, a carga do eletrodo se distribui de maneira uniforme por toda a sua superfície, e no lado da solução tem-se inicialmente o Plano Interno de HELMHOLTZ(PIH) e mais adiante o Plano Externo de HELMHOLTZ(PEH).

A distância do PIH ao eletrodo é determinada pelo raio iônico dos íons especificamente adsorvidos. O raio dos íons hidratados é que definem a distância entre o PEH e o eletrodo.

Entre o PEH e o âmagô da solução localiza-se a camada difusa, tanto mais delgada quanto maior a concentração eletrolítica do meio. A soma das cargas elétricas existentes na camada difusa, PEH e PIH é igual e de sinal contrário à carga do eletrodo.

2.3. Estudos com o Eletrodo Polarizado de Mercúrio

Um estudo de grande importância foi desenvolvido por GRAHAME⁽¹⁴²⁾ em 1941, no qual cuidadosas medidas com elevada precisão comprovaram que:

- Tensão superficial (γ)
- Densidade de carga superficial (Q)
- Capacidade diferencial (C), são parâmetros que se relacionam termodinamicamente entre si, demonstrando a validade da equação de adsorção de GIBBS:

$$\left(\frac{d^2\gamma}{dE^2} \right)_{\mu} = \left(\frac{dQ}{dE} \right)_{\mu} = C$$

Em muitos estudos realizados anteriormente, resultados discordantes foram obtidos. PROSKURMIN e FRUMKIN⁽¹⁴³⁾, demonstraram que isto se devia principalmente a filmes de adsorção, resultantes da presença de traços de substâncias orgânicas na superfície do eletrodo.

Estas dificuldades puderam ser superadas pela preparação de soluções de pureza muito elevada⁽¹⁴⁴⁾ ou pela utilização do eletrodo gotejante de mercúrio, usado nas medidas de GRAHAME⁽¹⁴²⁾.

Para ocorrer concordância dos parâmetros da equação de GIBBS, um requisito básico é a ausência de reações de eletrodo (oxidação ou redução) isto é, o eletrodo deve comportar-se como sendo idealmente polarizado no intervalo de potencial explorado.

As características de polarizabilidade do mercúrio são particularmente favoráveis, e o aproximam de um eletrodo idealmente polarizável, apresentando ainda as seguintes vantagens:

- a) A superfície do eletrodo gotejante de mercúrio é continuamente renovada, diminuindo acentuadamente a contaminação.
- b) A faixa de potencial utilizável para o mercúrio se estende em soluções aquosas, para além de -1 V para o desprendimento de hidrogênio, enquanto que no sentido inverso é a oxidação do metal que determina o limite. Nos casos mais favoráveis, a extensão da faixa utilizável ultrapassa 2 V.
- c) O eletrodo de mercúrio apresenta superfície uniforme e reproduzível, cuja área pode ser determinada com elevada precisão.
- d) Mercúrio é um metal bastante inerte e provavelmente pode ser obtido em condições de pureza muito mais elevada que a maioria dos outros elementos metálicos⁽¹⁴⁵⁾.

GRAHAME afirmou em 1947: Praticamente tudo que se desejar conhecer sobre a dupla camada elétrica pode ser averiguado na superfície do mercúrio, se for averiguável⁽²⁷⁾. Os

trabalhos realizados no decorrer das últimas quatro décadas ampliaram o suporte a esta afirmação, e os métodos experimentais descritos a seguir baseiam-se em medidas na interface mercúrio/solução.

2.4. Medidas de Tensão Interfacial

As propriedades superficiais do mercúrio têm sido pesquisadas desde longa data, e a primeira determinação de tensão superficial registrada é de 1773⁽¹⁴⁶⁾. No início do século XIX, HENRY observou que "a curvatura de uma superfície de mercúrio em contato com uma superfície eletrolítica depende de seu estado de eletrificação"⁽¹⁴⁷⁾.

Embora GIBBS em 1878 tenha fornecido os fundamentos para a interpretação dos fenômenos interfaciais, a equação que relaciona a tensão interfacial com a carga do eletrodo foi deduzida em 1875 por LIPPMANN⁽¹⁴⁸⁾, antes da divulgação do trabalho de GIBBS. Para realizar medidas de tensão interfacial, LIPPMANN desenvolveu o eletrômetro capilar, dando origem aos métodos eletrocapilares.

Medidas da tensão superficial em função do potencial dão origem a curvas com forma aproximada de uma parábola, e são denominadas curvas eletrocapilares, devido ao fato de terem sido medidas pela primeira vez por meio do eletrômetro capilar.

As curvas eletrocapilares variam marcadamente com a natureza do eletrólito em potenciais mais positivos, mas geralmente são coincidentes em potenciais mais negativos.

Figura 14 - Curvas eletrocapilares de diversos eletrólitos em relação ao potencial de carga zero de uma solução de NaF ($p_{cz.} = 0,472V$ vs ENC_{KCl} após correção de E_j) considerada sem adsorção específica (ref. 27).

O ápice destas curvas é denominado máximo eletrocapilar, e neste potencial a carga do eletrodo é igual a zero. Em potenciais mais positivos predomina a atração eletrostática aos ânions, já em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero (p.c.z.), serão atraídos os cátions.

Diferentes eletrólitos apresentam diferentes p.c.z., que variam em função da concentração e especialmente da adsorção específica, que é característica para cada solução.

A seguir serão vistos os principais métodos para a determinação da tensão interfacial eletrodo/solução que dão origem a curvas eletrocapilares.

2.4.1. O Eletrômetro Capilar

O eletrômetro capilar de LIPPMANN é constituído basicamente por um fino capilar de vidro, conectado a uma coluna de mercúrio de altura variável, e um eletrodo de referência de potencial estável e conhecido.

A princípio, o método consiste em posicionar a interface eletrodo/solução em uma posição previamente determinada no capilar, e uma vez atingido o equilíbrio, a tensão interfacial é relacionada com a altura da coluna de mercúrio através de:

$$\gamma = (h_m D - h_s d) \frac{g}{2} r \cos. \theta \quad \text{eq. 89}$$

onde: γ = tensão interfacial

h_m = altura da coluna de mercúrio

h_s = altura da solução acima da extremidade da gota de Hg

D = densidade do mercúrio

d = densidade da solução

g = aceleração gravitacional

r = raio do capilar

θ = ângulo de contato entre Hg e o capilar de vidro

Providenciando para que θ seja constante (muitas vezes é considerado igual a 90°), a equação 89 pode ser re-escrita.

$$\gamma = k' h_c \quad \text{eq. 90}$$

onde: k' = constante do capilar

h_c = altura corrigida do mercúrio

$$k' = 1/2 g D r \cos \theta \quad \text{eq. 91}$$

$$h_c = h_m - h_s \frac{d}{D} \quad \text{eq. 92}$$

A tensão interfacial encontra-se usualmente na faixa de 300 a 400 mN/m, de modo que para um capilar de raio de 10^{-3} cm, uma coluna de aproximadamente 60cm de altura é suportada.

O método de medidas com o eletrômetro capilar leva a valores absolutos. No entanto, na prática é pouco utilizado por diversas razões, dentre as quais:

- a) O posicionamento da interface Hg/solução exatamente na marca pré-determinada é um processo exaustivamente demorado.
- b) A visualização deste posicionamento pode ser afetada por mudanças do índice de refração da solução ao longo de uma série de medidas.
- c) Medidas precisas do raio do capilar são difíceis. Geralmente este valor é calculado a partir de uma calibração preliminar com uma solução bem conhecida.
- d) Nem sempre o ângulo de contato se mantém constante, e sua determinação precisa é bastante difícil.

Devido a estas dificuldades, GOUY⁽¹⁴⁹⁾ elaborou o método do tempo de gotejamento, descrito a seguir.

2.4.2. Método do Tempo de Gotejamento

A tensão interfacial pode ser determinada a partir do tamanho máximo que adquire uma gota de mercúrio formada na extremidade de um tubo vertical.

No tamanho crítico, quando ocorre o rompimento, o peso da gota é contrabalançado pela tensão interfacial, o empu

xo da solução em estudo e a "back-pressure" (também denominada contrapressão⁽¹⁵⁰⁾ ou retro-pressão⁽³⁷⁾).

Se não houvesse empuxo nem "back-pressure", a tensão interfacial poderia ser calculada diretamente a partir da relação de TATE⁽¹⁵¹⁾:

$$2\pi r\gamma = Mg \quad \text{eq. 93}$$

onde M é a massa da gota.

O valor de M é o produto do tempo de gotejamento (s) pelo fluxo de mercúrio (mg/s) através do capilar. Isto corresponde à massa de Hg ao ar.

Desta forma, a massa correta da gota de mercúrio no interior da solução é obtida por:

$$2\pi r\gamma = \frac{D-d}{D} Mg \quad \text{eq. 94}$$

onde: D = densidade do mercúrio

d = densidade da solução

O termo correspondente à "back-pressure" deve ser subtraído do termo à esquerda:

$$2\pi r\gamma - \frac{2\pi r^2 \gamma}{R} = \frac{D-d}{D} Mg \quad \text{eq. 95}$$

onde: R é o raio da gota de mercúrio.

O efeito de "back-pressure" se manifesta mais acentuatadamente no início da formação da gota, causada pela maior curvatura de sua superfície nesta etapa⁽¹⁵²⁾. A medida que a gota cresce, este efeito vai se tornando menos intenso, aumentando conseqüentemente o fluxo de mercúrio.

Além destes fatores tem-se também uma pequena

contribuição da energia cinética⁽¹⁵³⁾, que pode ser incluída na equação 95:

$$2\gamma r - \frac{2\gamma r^2}{R} - \frac{m^2}{\gamma r^2 D} = \frac{D-d}{D} Mg \quad \text{eq. 96}$$

onde m = fluxo de Hg no capilar (mg/s)

A contribuição da energia cinética em eletrodos normais é muito pequena (< 0,02 dinas/cm) e geralmente nem é considerada, mas no caso de eletrodos com grande vazão, pode provocar variações significativas.

As variações de "back-pressure" são minimizadas pela utilização de colunas de Hg elevadas, e nessas condições geralmente a incerteza das medidas é determinada por outros fatores.

O método do tempo de gotejamento tem as vantagens da maior simplicidade, possibilidade de automação das medidas (como o sistema de detecção piezoelétrico⁽¹⁵⁴⁾ aqui desenvolvido), e maior rapidez. Na prática, a exatidão obtida por este método geralmente é inferior à conseguida com o eletrômetro capilar.

A principal razão se encontra na irreprodutibilidade do gotejamento, causada pela penetração de solução entre a coluna de Hg e o capilar⁽¹⁵⁵⁾.

Mesmo assim, o método é bastante utilizado para os casos onde uma elevada precisão não é requerida.

2.4.3. O Método da Gota Sêssil

Medidas com o eletrômetro capilar são utilizadas principalmente devido a alta precisão obtida, mas o método da

gota séssil é o mais exato, a ponto deste método ser utilizado na determinação de valores absolutos de γ para a calibração de eletrômetros capilares.

O método da gota séssil se baseia no fato de que quando uma gota de líquido imiscível encontra-se apoiada sobre uma superfície plana e imersa em uma solução menos densa, a forma assumida por esta gota é determinada pela aceleração gravitacional, pela densidade de am bos os líquidos e pela tensão interfacial.

Já em 1883, BASHFORTH e ADAMS⁽¹⁵⁶⁾ desenvolvem as equações exatas para descrever a forma da gota, que pode ser mais facilmente entendida com o auxílio da Figura 15.

FIGURA 15 - Representação da forma assumida por uma gota séssil em uma superfície plana, e dos parâmetros medidos.

$$2 + \beta \frac{z}{b} = \frac{b}{R_C} + \frac{b}{x} \sin \phi \quad \text{eq. 97}$$

onde $\beta = \frac{b^2 g}{\gamma} (D - d)$ eq. 98

sendo b = raio de curvatura no ápice da gota

R_C = raio de curvatura no ponto P

x = distância entre o ponto P e a perpendicular ab

z = distância entre o ápice e a horizontal traçada sobre P

ϕ = ângulo formado entre ab e a normal que passa por P .

D = densidade da gota séssil de mercúrio

d = densidade da solução estudada

Os mesmos autores publicaram também tabelas nas quais o tamanho e a forma das gotas eram relacionados com a tensão superficial. Na época, estas tabelas praticamente não foram utilizadas, e a monografia dos autores não foi mais impressa. Uma extensa coletânea destas tabelas e de suas extensões foi apresentada em 1969⁽¹⁵⁷⁾.

A utilização destas tabelas requer um elevado número de medidas do perfil da gota estudada, o que torna a determinação bastante trabalhosa.

Em consequência, numerosos métodos buscando uma maior simplificação foram sendo desenvolvidos, muitos dos quais levavam a erros significativos. Um destes métodos, baseia-se unicamente na altura apresentada por gotas grandes; outro utiliza somente as medidas do diâmetro horizontal da gota e a distância do equador ao ápice.

GOUY⁽¹⁵⁸⁾ também desenvolveu uma equação bastante aproximada da correta, a qual podia ainda tornar-se mais simples pela utilização de gotas grandes. A precisão das medidas dos parâmetros conseguidas pelo autor foi de $\pm 1\mu\text{m}$, resolução excelente considerando que se trata de medidas realizadas no início do século.

Bem mais recentemente, BUTLER⁽¹⁵⁹⁾ realizou medidas de tensão superficial utilizando o método da gota séssil para amálgamas de índio. Para este estudo, foi elaborado um pro-grama de cálculos, onde os valores de b e β são calculados iterativamente e ajustados de forma que a melhor curva seja obtida

para os dados experimentais. As medidas realizadas por meio de um microscópio com precisão de 0,0012 milímetros, apresentaram desvios de até $2\mu\text{m}$ (correspondendo a $\pm 1 \text{ mN/m}$) isto é, precisão menor que a obtida por GOUY⁽¹⁵⁸⁾.

Em outro trabalho relatado na literatura⁽¹⁶⁰⁾ uma incerteza de apenas 0,2 mN/m foi conseguida, utilizando essencialmente o mesmo método.

As principais vantagens do método da gota séssil são:

- a) Obtenção de medidas absolutas, que não dependem de calibrações prévias da aparelhagem,
- b) Não requer o conhecimento do ângulo de contato entre Hg e vidro, que é necessário nos métodos já descritos, pois se o ângulo de contato variar com o potencial irá afetar tanto as medidas com o eletrômetro capilar como pelo método do tempo de gotejamento de eletrodos de mercúrio.

A possibilidade de contaminação por adsorção, reações redox, a necessidade de instrumentação razoavelmente sofisticada para obter medidas adequadas e a realização de um elevado número de cálculos para chegar ao resultado final, são as principais desvantagens.

Os métodos para a determinação da tensão superficial descritos até aqui são os mais largamente utilizados, mas vários outros são citados na literatura.

Destes, merecem destaque os estudos de ângulos de contato⁽¹⁶¹⁾ que foram estendidos para determinações de tensão superficial de eletrodos sólidos. Nestes o valor de γ é obtido a partir do ângulo de contato de uma bolha de gás sobre a superfície metálica.

Medidas baseadas no alongamento⁽¹⁶²⁾, encurvamento⁽¹⁶³⁾, deslocamento de soluções no interior de capilares metálicos⁽¹⁶⁴⁾, ou ainda de deslocamento de soluções sobre superfícies ou fios metálicos⁽¹⁶⁵⁾ entre outras, têm sido relatadas, restando no entanto muitas dúvidas sobre a confiabilidade dos dados obtidos.

2.5. Obtenção do Potencial de Carga Zero

2.5.1. Medidas de Potenciais de Isotensão

O potencial de carga zero (p.c.z.), coincide com o máximo eletrocapilar e a princípio poderia ser determinado diretamente na curva eletrocapilar. No entanto, o máximo é praticamente um plano, de modo que a sua posição é difícil de ser determinada diretamente nas curvas, com a precisão adequada.

Um método simples para analisar dados eletrocapilares foi desenvolvido por GRAHAME e col.⁽¹⁶⁶⁾ o qual permite a obtenção de p.c.z. com precisão de 1mV em condições favoráveis.

Para aplicar este método, linhas horizontais são traçadas sobre a curva eletrocapilar. Cada linha intercepta a curva em dois pontos de tensão interfacial igual, e potenciais diferentes que são denominados de potenciais de isotensão.

Para o caso de uma curva eletrocapilar simétrica (hipotética) a média dos vários pares de potenciais de isotensão seria constante e corresponderia ao p.c.z. No caso de sistemas reais, os potenciais de isotensão variam sistematicamente

sob a curva eletrocapilar, de modo que o p.c.z. pode ser obtido por extrapolação dos valores médios de potenciais de isotensão à tensão máxima.

A precisão do método dependerá da obtenção da forma correta da curva eletrocapilar, condição nem sempre obtida com facilidade, especialmente para determinações por medidas de tempo de gotejamento.

Como o método é trabalhoso, requer muitos cuidados e considerável treinamento para a obtenção de resultados confiáveis, os métodos alternativos descritos a seguir são preferidos.

2.5.2. Medidas com Eletrodos de Jato de Mercúrio

A utilização de eletrodos de jato de mercúrio para a determinação do p.c.z. foi sugerida ainda no século passado por HELMHOLTZ⁽¹⁶⁷⁾ que previa que o potencial de um eletrodo cuja área aumenta rapidamente, deveria se aproximar do potencial de carga zero.

Isto se deve ao fato de que a carga total do eletrodo deve permanecer constante, de forma que o eletrodo continue igualmente polarizado. Com o aumento da área do eletrodo, a densidade de carga pode ser tornada arbitrariamente pequena, de modo ao potencial se aproximar de p.c.z..

O valor de p.c.z. obtido pode ser afetado pela reação de impurezas do eletrólito e redução do oxigênio dissolvido. A purificação das soluções em estudo e eliminação de O₂ são procedimentos importantes para a obtenção de valores confiáveis.

Na realização das medidas, o fluxo de mercúrio é gradualmente aumentado pela elevação de uma coluna de Hg ou por aplicação de pressão de gás, até que o potencial do eletrodo de mercúrio se mantenha constante, e este é considerado o p.c.z. .

O método do eletrodo de jato de mercúrio é geralmente aplicável (com razoável precisão), mas em casos de soluções muito diluídas que contenham espécies que adsorvam fortemente, pode fornecer resultados errôneos, já que o equilíbrio não será estabelecido na superfície do eletrodo, em rápida expansão.

Sob certas condições este método não é o mais indicado, e o p.c.z. deverá ser determinado de outra maneira.

2.5.3. Retro-Integração da Capacidade

As curvas de capacidade (da mesma forma que as eletrocapilares) em função do potencial para diferentes ânions com um cátion comum e mesma força iônica, são coincidentes em potenciais suficientemente negativos.

Isto ocorre pelo simples fato de que nestes potenciais o eletrodo encontra-se negativo o suficiente para repelir os ânions, de tal forma a tornar desprezível o efeito destes sobre a capacitância.

Esta constatação conduziu GRAHAME e col⁽¹⁶⁸⁾ a desenvolver um método para a avaliação do p.c.z., especialmente útil em situações onde outros métodos não são indicados.

A aplicação do método compreende as várias etapas. Inicialmente são medidas as capacitâncias de

todas as soluções, e sobre as respectivas curvas é escolhido um ponto de referência (em valor suficientemente negativo) onde to das as curvas são coincidentes.

O passo seguinte consiste na determinação inde-
pendente do potencial de carga zero (via curva eletrocapilar,
eletrodo de jato de Hg, gota s^éssil) para apenas uma das solu-
ções e integração da capacidade até o potencial correspondente
ao ponto de referência, através de:

$$Q = \int_{E_{p.c.z.}}^E C \, dE \quad \text{eq. 99}$$

Desta forma, é determinada a carga do eletrodo
no ponto de referência. Este ponto é comum a todas as curvas de
capacitância das diferentes soluções e conseqüentemente neste
mesmo potencial, a carga (negativa) do eletrodo será igual.

Para as demais soluções, a integração pode então
ser realizada no sentido inverso, utilizando a carga do eletro-
do no ponto de referência como carga inicial, e integrando as
respectivas capacidades para obter o potencial de carga zero
correspondente a cada solução.

Este método é especialmente útil nos casos onde
medidas com o eletrodo de jato de mercúrio não são adequadas,
como por exemplo em estudos de soluções orgânicas cujo equilí-
brio de adsorção não é atingido de maneira suficientemente rápi-
da.

Em condições favoráveis o p.c.z. pode ser deter-
minado com uma precisão de 1mV⁽¹⁶⁹⁾, e em alguns casos o
método tem sido usado também para delinear as curvas de carga e
de tensão interfacial de numerosas soluções, e até para a reali-

zação de análises termodinâmicas completas⁽¹⁷⁰⁾.

A utilização direta deste método deve ser feita com cautela, pois apesar da possibilidade de obter todos os parâmetros termodinâmicos realizando apenas medidas de capacidade, (que a princípio são menos trabalhosas) é importante não esquecer as desvantagens que este tipo de medidas pode ter, e que a imprecisão de que são afetadas pode fornecer informações de Q ou γ muito distorcidas ao se integrar C uma ou duas vezes.

2.5.4. Obtenção do p.c.z. Diretamente das Curvas de Capacidade

Medidas de capacidade em função do potencial de soluções diluídas passam a apresentar um mínimo, que se torna cada vez mais intenso e estreito à medida que a concentração é diminuída.

Este mínimo resulta de uma acentuada diminuição da capacidade da camada difusa, correspondendo ao p.c.z. para eletrólitos simétricos (1:1; 2:2...) e se torna bem definido em concentrações em torno de 10mM e menores.

Em concentrações acima de 10mM a inflexão ainda pode ser observada, mas a definição do p.c.z. vai se tornando mais precária, à medida que a concentração aumenta.

Soluções que contenham íons especificamente adsorvidos e/ou sejam constituídas de eletrólitos não simétricos apresentam mínimo de capacitância não correspondente ao p.c.z..

Este método também pode ser utilizado para estudos com eletrodos sólidos, desde que não ocorra adsorção de hidrogênio nem oxigênio.

Em situações práticas, poucas vezes os requisitos para a determinação do p.c.z. diretamente das curvas de capacidade são satisfatórios, sendo este método pouco utilizado.

2.6. Medidas da Carga do Eletrodo

Dos parâmetros termodinâmicos da dupla camada elétrica, determinações da carga do eletrodo são pouco frequentes, e na maioria das vezes o valor de Q é obtido ou por derivação das medidas de tensão interfacial ou por integração de medidas de capacidade diferencial do eletrodo.

FIGURA 16 - Densidade de carga do eletrodo de mercúrio em função do potencial para diversos eletrólitos. Curvas ajustadas em função do p.c.z. de cada eletrólito (ref. 27).

Na presença de diferentes eletrólitos (p/soluções de mesma normalidade), diferentes cargas para o eletrodo são verificadas em um mesmo potencial. Isto se deve a diversos fato-

res, em especial à adsorção específica de íons, particularmente à de ânions.

Estas diferenças de carga do eletrodo para diferentes eletrólitos em um dado potencial, significam diferentes interações eletrodo/espécies adsorvidas, e para comparar quantidades equivalentes, a tendência tem sido adotar como variável elétrica a carga, ao invés do potencial do eletrodo.

Determinações diretas da carga do eletrodo têm sido pouco freqüentes, e apesar de datar de 1932 a primeira determinação⁽¹⁷¹⁾ em mais de meio século poucos pesquisadores realizaram a sua determinação direta, e na grande maioria dos estudos, a carga do eletrodo tem sido obtida, indiretamente, via γ ou C.

A determinação direta da carga do eletrodo gotejante de Hg foi também utilizada por GRAHAME⁽²⁷⁾ na comprovação da igualdade dos parâmetros da isoterma de GIBBS.

Baseia-se em medir a corrente de carga que flui em um eletrodo de mercúrio gotejante, mantido em um potencial fixo, onde é válida a relação:

$$i_c = Q \frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} (36\pi)^{2/3} Q \frac{m}{D} t^{-1/3} \quad \text{eq. 100}$$

onde: A = área superficial da gota em crescimento no tempo t

t = tempo de vida da gota

m = fluxo de Hg pelo capilar (mg/s)

D = densidade do mercúrio (g/dm³)

Considerando o fluxo de Hg constante (= ausência de "back-pressure") e a formação de gotas esféricas, o gráfico de i_c em função de $t^{-1/3}$ será linear, com inclinação proporcio

nal à densidade de carga superficial, Q .

Para a realização destas medidas, é necessária a utilização de mercúrio e de soluções de elevada pureza, bem como uma cuidadosa eliminação de oxigênio, com a finalidade de minimizar a corrente faradaica, que entretanto, nunca estará totalmente ausente.

Outras maneiras de determinar a carga do eletrodo, algumas delas pouco precisas, têm sido propostas.

Em um dos trabalhos⁽³⁰⁾, é utilizado um eletrodo de gota pendente, e a carga é medida durante a extrusão da gota, operação esta realizada manualmente.

Em outro⁽²⁸⁾ são descritas as equações necessárias (com certas aproximações) para calcular Q mesmo na presença de reações de oxidação de amálgama e redução de hidrogênio, simultaneamente. Neste caso, além das dificuldades para separar os diversos componentes, parâmetros como o coeficiente de difusão nem sempre são conhecidos com suficiente precisão.

Um método semelhante⁽²⁹⁾, porém melhor elaborado, possibilita determinar a corrente faradaica e a carga de um eletrodo de mercúrio. As equações que descrevem os processos faradaicos e capacitivo foram rearranjadas de modo que o gráfico de $Q/t^{(1/3)}$ em função de $t^{1/2}$ conduz a uma reta, de cuja extrapolação a $t=0$, se extrai a carga do eletrodo, sendo a inclinação proporcional à concentração de material eletroativo.

Outro interessante estudo sobre determinação de carga de eletrodo gotejante foi publicado em 1980⁽¹⁷²⁾, tendo também sido demonstrado o efeito da "back-pressure" sobre os valores medidos.

Medidas de carga realizadas por cronocoulometria (utilizando p.c.z. da literatura) ao longo do crescimento de gotas de mercúrio sucessivas, com diferentes alturas de coluna e diferentes capilares, demonstraram que os efeitos da "back-pressure" não são mais observados após 5ms do início da formação da gota, quando se utilizam eletrodos pressurizados (8atm) e capilares mais finos que o usual.

As medidas de carga obtidas com diferentes eletrodos e colunas de alturas variadas, foram comparadas com valores de Q calculados pela integração de medidas de capacidade apresentadas na literatura. Medidas a tempos curtos em eletrodos com colunas de pequena altura resultaram em cargas bastante menores que os valores medidos, em tempos próximos ao final da vida da gota. Estes últimos apresentaram muito boa concordância com as cargas calculadas a partir de C , enquanto que as cargas medidas com o eletrodo pressurizado são 3 a 4% maiores.

Isto levou os autores a sugerir que as medidas de capacidade com eletrodos gotejantes convencionais poderiam estar afetadas pela "back-pressure".

Determinações de carga para eletrodos de área constante também foram realizadas. Em uma das técnicas o potencial é variado linearmente, e a corrente que flui é integrada em função do tempo⁽¹⁷³⁾.

Outra modalidade consiste em manter a corrente constante⁽¹⁷⁴⁾, e com base nas variações de potencial em função do tempo, obter a carga do eletrodo.

Ambos os métodos^(173,174) são afetados pela presença de traços de impurezas no eletrólito, necessitam do p.c.z. determinado através de outro método auxiliar, e são pouco utilizados.

2.7. Medidas de Capacitância

A interface eletrodo idealmente polarizado/solução eletrolítica se comporta de forma bastante semelhante a um capacitor, para o qual é válida a relação:

$$\frac{Q}{E} = C \quad \text{eq. 101}$$

Para a interface eletrodo/solução, a cada potencial aplicado corresponde uma carga sobre o eletrodo metálico Q^M , e uma carga igual e contrária na solução, Q^S . A carga sobre o eletrodo (positiva ou negativa) bem como sua grandeza dependerá do potencial aplicado e da composição da solução estudada.

A partir destas medidas de carga, é possível determinar tanto a capacidade diferencial como a capacidade integral.

A capacidade diferencial pode ser calculada por:

$$C^d = \left(\frac{\partial Q}{\partial E} \right)_\mu \quad \text{eq. 102}$$

Isto é, a capacidade diferencial é definida pela inclinação da tangente a cada ponto nas curvas de Q vs E .

Se a interface eletrodo/solução se comportasse exatamente como um capacitor, as variações de carga seriam lineares com a variação do potencial. Consequentemente, a curva eletrocapilar correspondente seria perfeitamente simétrica (integral de Q vs. E), enquanto que a capacidade em função do potencial corresponderia a uma reta horizontal, paralela ao eixo E .

FIGURA 17 - Capacidade diferencial de diferentes soluções 0,1N, a 25°C (ref. 175).

Como pode ser visto na Figura acima a capacidade diferencial do eletrodo é muito dependente do potencial, e isto se deve aos múltiplos efeitos que atuam simultaneamente sobre o eletrodo de mercúrio.

A capacidade integral, C^i (algumas vezes denominada K ⁽¹⁷⁶⁾) é outro parâmetro útil, e corresponde a razão entre a densidade de carga no potencial E e a diferença deste para o p.c.z..

$$C^i = \frac{Q}{E - E_{p.c.z.}} \quad \text{eq. 103}$$

A capacidade diferencial, que muitas vezes é designada apenas por C , é a mais utilizada, principalmente pelo fato de poder ser determinada diretamente por diversos métodos, como será visto a seguir.

2.7.1. O Método da Ponte de Impedância

Este método que utiliza a ponte de corrente alternada é considerado como o mais exato para a obtenção de medidas de capacidade do eletrodo.

Apesar de ter sido aplicado pela primeira vez em 1896⁽¹⁷⁷⁾, as primeiras medidas confiáveis só foram realizadas quatro décadas mais tarde pelo grupo de FRUMKIN⁽¹⁴³⁾. Neste mesmo trabalho os autores demonstraram que a principal causa de erro era a lenta adsorção de impurezas sobre os eletrodos de poço de mercúrio utilizados, o que podia ser evitado com cuidado na purificação da água, dos reagentes e do mercúrio.

Em 1941, GRAHAME demonstrou a possibilidade de medir a capacitância em uma gota de Hg em crescimento com elevada precisão, e desde a época este método tem sido utilizado com ligeiras alterações.

Para a realização destas medidas, geralmente é utilizada uma ponte de WHEASTONE modificada, que contém em um dos segmentos, uma resistência e um capacitor ajustáveis, de modo que as constantes R e C da ponte possam ser igualadas às da célula, na frequência medida, e na amplitude da variação de potencial imposta.

A escolha da frequência e da amplitude da variação de potencial imposta são da maior importância para a obtenção de medidas de capacidade adequadas pois, para que a capacidade diferencial possa ser considerada como uma grandeza termodinâmica, é preciso que o processo de adsorção se encontre em equilíbrio. A faixa de frequência típica para medidas de capacitância é de 400 a 2000 Hz, mas em certas condições, medidas

em frequências mais baixas ou mais elevadas podem ser requeridas. A variação da capacitância com as diferentes frequências de medidas foi demonstrada⁽¹⁷⁸⁾.

A variação de potencial imposta deve ser pequena (5 a 10mV) com a finalidade de minimizar as distorções em especial em regiões onde a capacidade muda rapidamente.

Para a realização de estudos de capacidade, outros cuidados são ainda necessários. Medidas utilizando eletrodo gotejante ou de gota pendente são afetadas pela penetração de eletrólito no capilar, que provocam irreprodutibilidade nos valores de C medidos, e para minimizar este tipo de problema, o tratamento do capilar com diclorodimetil-silano, tem sido recomendado⁽¹⁷⁹⁾.

Quando é utilizado o eletrodo gotejante de Hg, é usual selecionar um tempo próximo ao final da vida da gota, onde o crescimento superficial é menor, para então determinar a área que o eletrodo atingiu no momento da medida. Esta determinação da área é afetada pelos mesmos fatores presentes no método do tempo de gotejamento (item 2.4.2). Também causam erros na área calculada, a formação de gotas não esféricas e o bloqueio parcial da região superior da gota, quando utilizados capilares convencionais.

O baixo nível do sinal medido requer a utilização de amplificadores, que por sua vez induzem ruído na ponte de impedância. Este ruído é minimizado pelo cuidadoso isolamento dos componentes da ponte, ou ainda mediante a filtração do sinal na saída.

Devido a estes fatores que podem afetar as medi-

das através da ponte de impedância, a incerteza dos valores de C medidos geralmente não é inferior a 1%.

Além da menor exatidão, outra desvantagem que as medidas de capacidade apresentam é o fato que, geralmente é necessária a determinação do p.c.z. por algum outro método auxiliar, quando se quer obter Q ou γ .

Apesar disto, medidas através da ponte de impedância foram muito utilizadas para estudos da d.c.e., talvez esta preferência possa ser atribuída em parte ao maior acesso à instrumentação necessária a este tipo de determinação. Diversos conhecimentos da interface eletrodo/solução foram adquiridos por meio de medidas através da ponte de impedância.

2.7.2. Outros Métodos para Medir Capacitância

Estudos da d.c.e. de eletrodos sólidos são bem mais difíceis de realizar, tanto pelas dificuldades de reproduzir sua superfície, como também para manter uma mesma superfície limpa. Some-se ainda as complicações adicionais causadas por adsorção de hidrogênio e/ou oxigênio, comuns em muitos eletrodos sólidos, em meio aquoso.

Para estudar interfaces eletrodo sólido/ solução aquosa, medidas convencionais de γ não são possíveis. Outros métodos de determinação de valores de p.c.z. como os citados em 2.5, são pouco precisos, especialmente para metais como por exemplo a platina devido à possibilidade de adsorção de oxigênio ou hidrogênio.

Medidas de capacidade através da ponte de impedância para eletrodos sólidos geralmente não são satisfatórias, principalmente pelas seguintes razões:

- A superfície do metal é áspera, apresentando cavidades e fissuras causadas na construção do eletrodo, o que provoca uma dependência da frequência, semelhante à penetração do eletrólito no capilar.
- Por outro lado, eletrodos sólidos raramente se aproximam da condição de idealmente polarizados, sempre ocorrendo descargas de traços de impurezas ou formação de hidrogênio.
- Como não se trata de um eletrodo renovável, a lenta adsorção de traços de impurezas pode provocar erros bastante significativos.

Para contornar estes problemas, métodos alternativos para a determinação da capacidade têm sido utilizados.

Dentre estes, os métodos voltamétricos a corrente ou potencial controlado tem se destacado. Na primeira modalidade, (método galvanostático), uma corrente constante é abruptamente aplicada e as variações de potencial são registradas em função do tempo, podendo ser relacionadas com a capacitância através de:

$$C = i \frac{dt}{dE} \quad \text{eq. 104}$$

sendo $\frac{dE}{dt}$ a inclinação do transiente de voltagem.

Já em medidas a potencial controlado, o valor de E é que é variado e a corrente resultante registrada.

Para medidas em tempos suficientemente longos, a capacitância é calculada por:

$$C = \frac{Q}{\Delta E} = \frac{\int_0^{\infty} i dt}{\Delta E} \quad \text{eq. 105}$$

Outros tipos de medidas e também outras técnicas têm sido utilizadas para a determinação de capacitância em situações onde é desejável um método alternativo.

Para soluções diluídas, medidas coulométricas podem ser vantajosas. Neste caso, uma pequena carga é injetada sobre o eletrodo de trabalho e é registrada a variação de potencial. A carga injetada dividida pelo valor E extrapolado a tempo zero corresponde à capacitância.

A utilização do método coulométrico para soluções de NaF com eletrodo de mercúrio levou a resultados bastante concordantes com os valores obtidos através da ponte de impedância.

Diversas outras técnicas têm sido buscadas para determinações de capacidade, em especial para o caso de eletrodos sólidos, cujos parâmetros termodinâmicos são até o momento pouco conhecidos.

2.8. Desenvolvimento de um Novo Método para Corrigir a Corrente Faradaica em Determinações da Carga Absoluta do Eletrodo de Mercúrio por Extrusão.

Um novo método para avaliar e corrigir a corrente faradaica em determinações da carga absoluta do eletrodo de mercúrio por extrusão, foi desenvolvido durante os estudos de adsorção de íons cádmio induzida por tiocianato e hexametilenotetramina. Na cronocoulometria, a variável independente é o potencial, e em estudos de adsorção envolvendo íons, geralmente, é mais conveniente relacionar a quantidade de material adsorvido com a carga do eletrodo, ao invés do potencial aplicado.

Com o eletrodo de mercúrio desenvolvido no IQ-USP⁽¹⁸⁾, o qual foi aperfeiçoado no decorrer desta Tese e se encontra descrito no Capítulo seguinte, foi possível colocar em prática um novo método para distinguir a componente capacitiva da componente faradaica em experimentos de extrusão de gotas.

Em uma solução ideal, onde não houvesse processos faradaicos, a integração (analógica ou digital) da corrente que flui através do eletrodo de mercúrio, sob condições potenciostáticas, forneceria a carga absoluta, que aqui será denominada Q_{abs} , desde que conhecidas as áreas inicial e final do eletrodo.

Como a presença de traços de material eletroativo é inevitável (O_2 por exemplo), a carga medida estará afetada de um erro, positivo ou negativo, dependendo se houver predominância de corrente anódica ou catódica.

Para o eletrodo gotejante de mercúrio, a carga absoluta será afetada de um erro que só pode ser corrigido recorrendo às equações que descrevem o comportamento distinto da corrente capacitiva e faradaica em função do tempo ao longo da vida da gota, como pode ser visto nas referências 29 e 172.

No entanto, observando o comportamento da carga após o término da extrusão com eletrodos que podem entrar em regime de gota estacionária (área constante) foi possível imaginar um método mais simples e seguro de correção.

O método pode ser compreendido, examinando a Figura 18 onde se tem curvas na ausência (B) e presença de materiais eletroativos com predominância do processo anódico (A) ou processo catódico (crescente de C a F).

FIGURA 18 - (I) Representação da carga durante e após a extrusão na presença e ausência de material eletroativo. (II) Extrapolação das diversas diferenças de carga (ΔQ) em função da carga de extrusão ($Q_{ext.}$).

Na presença de um processo faradaico, a diferença entre a carga medida no instante correspondente ao final da extrusão, $Q_{ext.}$, e um tempo arbitrário t_1 após o final da extrusão (área constante) será diretamente proporcional à concentração de material eletroativo.

A diferença (erro) entre $Q_{ext.}$ e a carga absoluta, $Q_{abs.}$, que se deseja determinar, é igualmente proporcional

à concentração de material eletroativo. Assim sendo, num gráfico de Q_{ext} vs. ΔQ contendo medidas correspondentes a diferentes concentrações de material eletroativo definirá uma reta sendo a intersecção com o eixo Q_{ext} . ($\Delta Q=0$) correspondente a Q_{abs} , como ilustra a Figura 18-II.

A inclinação das retas Q_{ext} vs ΔQ deverá depender apenas da velocidade de extrusão e da área final do eletrodo (que são funções da vazão e do tempo de abertura da válvula, t_f) bem como do tempo arbitrário após t_f adotado ($t_1, t_2 \dots$) mas sem sofrer influência da identidade, reversibilidade e do potencial aplicado ao eletrodo durante o processo de extrusão. Isto foi demonstrado experimentalmente realizando medidas na presença de diferentes materiais eletroativos. Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os resultados obtidos por adição de O_2 e de Cu^{2+} respectivamente. Adições de Cd^{2+} conduzem a resultados semelhantes.

Nestas figuras podem ser feitas as seguintes observações:

- a) Os pares de valores experimentais referentes a uma ampla variação da concentração de material eletroativo, definem uma linha reta.
- b) As retas obtidas em diferentes potenciais ou na presença de diferentes espécies eletroativas adicionadas, apresentam se semelhantes inclinações, desde que construídas com valores de ΔQ referentes ao mesmo tempo de espera após a extrusão (18ms ou 48ms no presente exemplo).
- c) As intersecções das retas obtidas com diferentes tempos de espera convergem para o mesmo valor absoluto, sendo estas in

FIGURAS 19 e 20 - Valores de Q_{ext} vs ΔQ medidos em uma solução de NaF 0,100 M na presença de concentrações crescentes de O_2 (figura 19) e de Cu^{++} (figura 20) medidas em dois tempos diferentes (18 e 48 ms) para potenciais de -0,100 a -1,000 V.

tersecções idênticas para medidas realizadas na presença de Cu^{2+} ou O_2 . Com adições de Cd^{2+} observa-se o mesmo comportamento.

Há portanto, razões para aceitar a consistência do método desenvolvido. Todavia, resultaria pouco prático fazer várias adições de material eletroativo a todas as soluções em estudo. No entanto, se forem mantidos inalteradas a vazão do capilar, a área final das gotas e o tempo t com relação ao qual se determina ΔQ , a inclinação de todas as retas passa a ser constante e pode ser determinada num experimento prévio de calibração.

Nos estudos subseqüentes, basta dispor de um único valor de ΔQ , correspondente aos traços de material eletroativo de cada solução para, com o auxílio do fator de calibração, encontrar Q_{abs} através da relação:

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} + \Delta Q \cdot f$$

Para tanto, escolheram-se as soluções de NaF 0,100 M, estudada por GAHAME há quatro décadas⁽¹⁸⁰⁾ e, posteriormente, por outros autores^(172, 181, 182) e de KCl 1,00 M⁽¹⁸⁴⁾.

Os pontos experimentais de ΔQ vs Q_{ext} obtidos em NaF já foram apresentados nas figuras 19 e 20. Usando-se as regressões lineares dos pontos que deram origem a cada uma das retas, foram obtidas as intersecções agrupadas na Tabela 14.

As médias ($\bar{Q}$) dos valores de Q_{ext} usado (18 e 48ms) para determinar Q foram comparados com valores da literatura⁽¹⁷²⁾, sendo que as diferenças observadas aparecem na coluna ΔL .

TABELA 14 - Resultados das regressões lineares dos valores de Q_{ext} vs ΔQ medidos em uma solução de NaF=0,100M, medidos em dois diferentes tempos arbitrários (48 e 18 ms) e na presença de diferentes materiais eletroativos (O_2 e Cu^{2+}).

E _i (v)	Q _{abs} (μC/cm ²) Ref. 172	ADIÇÕES DE O ₂				$\bar{Q}$. (μC/cm ²)	Δ L (μC/cm ²)	ADIÇÕES DE Cu ²⁺				$\bar{Q}$ (μC/cm ²)	Δ L (μC/cm ²)
		48 ms		18 ms				48 ms		18 ms			
		a	b	a	b			a	b	a	b		
-0,100	8,17	8,33	-1,24	8,31	-2,84	8,32	-0,15	8,83	-1,35	8,73	-3,04	8,78	-0,61
-0,200	5,45	5,60	-1,29	5,47	-2,91	5,53	-0,08	6,19	-1,35	6,12	-3,02	6,16	-0,71
-0,300	2,88	3,50	-1,37	3,32	-3,06	3,41	-0,53	3,76	-1,39	3,68	-3,12	3,72	-0,84
-0,400	0,61	1,41	-1,38	1,32	-3,11	1,36	-0,75	1,53	-1,39	1,47	-3,09	1,50	-0,89
-0,500	-1,42	-1,02	-1,35	-1,07	-3,04	-1,05	-0,37	-0,73	-1,41	-0,83	-3,11	-0,78	-0,64
-0,600	-3,54	-3,14	-1,30	-3,11	-2,92	-3,13	-0,41	-2,63	-1,42	-2,70	-3,14	-2,67	-0,87
-0,700	-5,53	-4,92	-1,30	-4,95	-2,97	-4,93	-0,60	-4,59	-1,41	-4,66	-3,11	-4,63	-0,90
-0,800	-7,40	-6,63	-1,27	-6,72	-2,90	-6,68	-0,72	-6,34	-1,39	-6,46	-3,06	-6,40	-1,00
-0,900	-9,15	-8,43	-1,24	-8,47	-2,84	-8,45	-0,70	-8,17	-1,37	-8,27	-3,03	-8,22	-0,93
-1.000	-10,81	-10,36	-1,22	-10,35	-2,79	-10,36	-0,45	-9,81	-1,40	-9,81	-3,11	-9,81	-1.00

onde: a = Intersecção das retas definidas pelos valores experimentais de Q_{ext} vs ΔQ (figuras 19 e 20)

b = Coeficiente angular

$\bar{Q}$ = Média das cargas obtidas nos dois tempos diferentes (48 e 18 ms)

ΔL = Diferença entre Q_{abs} da literatura e $\bar{Q}$, obtido pelo método de extrusão

Observa-se que a divergência entre as cargas aqui medidas e as da literatura, quer sejam as transcritas na Tabela 14, quer sejam as de GRAHAME⁽¹⁸⁰⁾, cujos valores são em média 3% menores, não excede $1\mu\text{C}$. Excelente concordância existe, entretanto com os valores apresentados em outro trabalho⁽¹⁸³⁾, onde os dados de GRAHAME são utilizados para, por intermédio de procedimentos de interpolação e extrapolação, gerar tabelas de carga vs potencial mais completas. Isto pode ser visto na Figura 21.

Ao se procurar a razão desta discrepância, percebeu-se que no último trabalho citado, os dados originais de GRAHAME foram considerados como referidos ao ECS, sendo que há indicações no texto⁽¹⁸⁰⁾ de que foram medidas contra eletrodo de hidrogênio formado em solução tampão de fosfato de $\text{pH} = 7,10$ e posteriormente convertidos para o ECN pela adição de 700 mV aos potenciais aplicados. A diferença $E_{\text{ECN}} - E_{\text{ECS}}$ é de 39 mV o que permite dizer que consideradas corretas as medidas de GRAHAME⁽¹⁸⁰⁾, bem como as de GUIDELLI et al referidas ao ECS⁽¹⁷²⁾, as medidas aqui realizadas encontram-se deslocadas de cerca de 40 mV no sentido positivo do eixo de potencial.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calo melano saturado de NaCl ($E_{\text{NaCl}} - E_{\text{KCl}} = 5\text{ mV}$). Seu potencial foi verificado contra um E_{KCl} comercial, bem como contra um E_{KCl} e um E_{NaCl} , preparados recentemente no laboratório, tendo sido encontrados valores estáveis e concordantes dentro de $\pm 0,5\text{ mV}$.

Ainda não foi encontrada uma explicação para esse comportamento, pois diferenças de potencial de junção não as sumiriam valores tão elevados, nem tampouco impurezas da solu-ção poderiam ser invocadas, uma vez que se utilizou água trides

Figura 21 - Comparação dos valores de carga (em função do mesmo potencial de referência) determinados por diferentes autores (referências 172,180 e 183) e dos valores de carga aqui obtidos para uma solução de $NaF = 0,100M$.

tilada e sal suprapur Merck.

O estudo seguinte consistiu em determinações da carga do eletrodo em uma solução de $\text{KCl} = 1,00 \text{ M}$, e os valores experimentais obtidos estão representados nas figuras 22 (adições crescentes de O_2) e 23 (adições crescentes de Cu^{2+}).

As regressões lineares dos pontos que deram origem a cada uma das retas destas figuras, forneceram novamente os pontos de intersecção (a) e as inclinações (b) correspondentes, os quais foram agrupados na Tabela 15.

A exemplo da Tabela anterior, aqui também foram incluídos valores apresentados na literatura⁽¹⁸⁴⁾, e feita a comparação da média das intersecções ($\bar{Q}$) medidas em dois tempos diferentes (18 e 48 ms), com os valores da literatura, calculando-se as diferenças (Δ_L) para cada potencial.

Para esta solução de $\text{KCl} = 1,00 \text{ M}$, observou-se uma diferença pouco menor entre o potencial de carga zero aqui determinado e o da literatura, do que para o NaF. A concordância entre os valores de carga também é satisfatória, pelo menos para potenciais entre $-0,200$ e $-0,800 \text{ V}$ vs. ECS, onde se mantém dentro de $\pm 0,5\mu\text{C}$.

Para a aplicação prevista no presente trabalho de Tese, qual seja, complementar as medidas cronocoulométricas, a precisão conseguida no presente estágio de desenvolvimento é satisfatória. Com relação a outros métodos, apresenta diversas vantagens, tais como, independência de medidas auxiliares (p. ex. p.c.z.), por tratar-se de medida direta de carga, rapidez e simplicidade, facilidade de automação, exequibilidade com instrumentação para a cronocoulometria combinada com um eletrodo

FIGURAS 22 e 23 - Valores de Q_{ext} vs ΔQ medidos em uma solução de KCl 1,00M na presença de concentrações crescentes de O_2 (figura 22) e de Cu^{++} (figura 23) medidas em dois tempos diferentes (18 e 48 ms) para potenciais de -0,100V a -1,000V.

TABELA 15 - Resultados das regressões lineares dos valores de Q_{ext} vs ΔQ medidos em uma solução de KCl=1,00 M medidos em dois diferentes tempos arbitrários (48 e 18 ms) e na presença de diferentes materiais eletroativos (O_2 e Cu^{2+}).

E_i (v)	$Q_{abs, 2}$ ($\mu C/cm^2$) Ref. 184	ADIÇÕES DE O_2				$\bar{Q}$ ($\mu C/cm^2$)	Δ_L ($\mu C/cm^2$)	ADIÇÕES DE Cu^{2+}				$\bar{Q}$ ($\mu C/cm^2$)	Δ_L ($\mu C/cm^2$)
		48 ms		18 ms				48 ms		18 ms			
		a	b	a	b			a	b	a	b		
-0,100	18,71	17,33	-0,98	17,26	-2,27	17,30	1,41	17,98	-1,37	17,87	-3,02	17,93	0,78
-0,200	13,58	13,28	-1,30	13,09	-2,83	13,19	0,39	13,05	-1,24	12,98	-2,78	13,01	0,57
-0,300	9,67	9,99	-1,46	9,81	-3,16	9,90	-0,23	9,50	-1,47	9,42	-3,21	9,46	0,23
-0,400	5,37	5,58	-1,44	5,50	-3,15	5,54	-0,17	5,65	-1,50	5,48	-3,23	5,56	-0,19
-0,500	1,08	0,85	-1,36	0,83	-3,03	0,84	0,24	1,26	-1,51	1,12	-3,25	1,19	-0,11
-0,600	-2,61	-2,85	-1,35	-2,93	-2,98	-2,89	0,28	-2,38	-1,50	-2,51	-3,23	-2,45	-0,16
-0,700	-5,51	-5,32	-1,33	-5,34	-2,97	-5,33	-0,22	-5,05	-1,50	-5,16	-3,23	-5,11	-0,40
-0,800	-7,76	-7,75	-1,28	-7,82	-2,85	-7,89	0,13	-7,26	-1,49	-7,44	-3,19	-7,35	-0,41
-0,900	-9,63	-9,38	-1,28	-9,46	-2,84	-9,42	-0,21	-8,72	-1,53	-8,88	-3,26	-8,80	-0,83
-1,000	-11,34	-11,47	-1,30	-11,55	-2,84	-11,51	0,17	-10,68	-1,52	-10,88	-3,22	-10,78	-0,56

onde: a = Intersecção das retas definidas pelos valores experimentais de Q_{ext} vs ΔQ (figuras 22 e 23)

b = Coeficientes angulares destas retas

$\bar{Q}$ = Média das cargas obtidas nos dois tempos diferentes (48 e 18 ms)

Δ_L = Diferença entre Q_{abs} da literatura e $\bar{Q}$, obtido pelo método de extrusão

de mercúrio capaz de entrar em regime de gota estática.

Uma nova idéia, mais ambiciosa, passou a ser perseguida neste ponto de trabalho de Tese, qual seja, a de tentar combinar os experimentos de medição de carga na extrusão com os cronocoulométricos.

Para tanto, não foram necessárias modificações no equipamento já desenvolvido para as medidas cronocoulométricas, nem no eletrodo, controlável por "software" (como será visto no próximo Capítulo). Bastou a elaboração de um programa de computador adequado, o que também permite demonstrar a vantagem da instrumentação estar sob controle do computador e de todo o "software" ser "aberto", facilitando a reprogramação do sistema. Dificuldades maiores poderão ser encontradas por pesquisadores que queiram utilizar instrumentação comercial, caso o fabricante venda o "software" não documentado e sem detalhes de "hardware" do sistema.

Julgou-se importante realizar os dois tipos de medida de forma consecutiva, sobre a mesma gota de mercúrio para assegurar a similaridade das condições experimentais e a compatibilidade e precisão dos dados.

Assim sendo, cada experimento começa pela realização da determinação de Q_{abs} ao longo da extrusão, conforme já descrito. A extrusão é feita no potencial correspondente ao potencial inicial da medida cronocoulométrica, a ser realizado em continuidade após um tempo de espera programável. Utilizando a cronocoulometria de grau duplo de potencial, tem-se ao final de um experimento com duração típica de aproximadamente 1s, a carga do eletrodo no potencial inicial escolhido, a quantidade de material eletroativo adsorvido no eletrodo e a variação da car

ga da dupla camada elétrica entre o potencial inicial e o final do cronocoulograma.

Maiores detalhes serão apresentados no Capítulo seguinte, onde também são apresentados os estudos de adsorção realizados com esta poderosa combinação de técnicas.

C A P Í T U L O 3

ESTUDOS CRONOCOULOMÉTRICOS DE ADSORÇÃO

Ao lado dos métodos clássicos que ainda hoje encontram ampla aplicação, existe um vasto número de trabalhos buscando determinar as quantidades de reagentes adsorvidos na interface eletrólito/eletrodo. No entanto, este problema não é tão simples como pode parecer à primeira vista, já que as quantidades que se deseja medir são tipicamente da ordem de 10^{-12} a 10^{-10} mol por cm^2 de interface. Trabalhando-se com eletrodo de mercúrio com área ao redor de $0,03\text{cm}^2$, a quantidade medida pode chegar a ser tão baixa como 10^{-14} mol.

Dentre os métodos modernos para o estudo dos fenômenos da dupla camada elétrica, as crono-técnicas têm sido preferidas, principalmente quando há espécies eletroativas envolvidas.

Durante um curto período, a cronopotenciometria foi bastante utilizada, mas perdeu lugar para a cronocoulometria, por razões bastante simples. Em um cronopotenciograma, nem sempre é possível distribuir a corrente que flui, entre os três processos a seguir: carga da dupla camada elétrica, redução do filme de adsorção e redução do material eletroativo não adsorvido, que difunde para o eletrodo. No entanto, o maior problema deste método é que o filme de adsorção geralmente sofre alterações significativas durante a passagem de corrente pois ocorrem simultaneamente variações de potencial.

Já na cronoamperometria e na cronocoulometria, a mudança de potencial é súbita, e a corrente que flui pode ser distribuída mais facilmente entre os três processos. A cronoamperometria apresenta o inconveniente de requerer o registro de uma corrente muito elevada no instante inicial, e que decai muito rapidamente com o tempo.

Este inconveniente foi contornado pelo grupo de ANSON^(24, 185-187), introdutor da cronocoulometria, na qual ao invés da corrente que flui para o eletrodo, é registrada a sua integral, ou seja, a carga, como será visto a seguir.

A preferência recebida por esta técnica para a determinação de quantidades de material adsorvido vem confirmando a afirmação de MURRAY⁽²³⁾ de que "a cronocoulometria é o método faradaico por excelência" para o estudo exato e sensível de excessos superficiais de espécies eletroativas.

3.2. Fundamentos da Cronocoulometria

3.2.1. Reação de Eletrodo Controlada Pela Difusão

Considerou-se inicialmente um caso simples, onde a reação de eletrodo é governada pela difusão do reagente eletroativo, na forma oxidada para um eletrodo líquido e inerte, e não ocorra adsorção das espécies reagentes. Na Figura 24, é mostrada uma curva de corrente vs. potencial para o caso em questão, obtida por polarografia ou por voltametria hidrodinâmica.

FIGURA 24 - Curva característica da redução de material eletroativo na superfície de um eletrodo.

No potencial E_1 , praticamente nenhuma corrente flui (exceto pequena corrente residual). À medida que o potencial é deslocado para valores mais negativos, atinge-se uma condição (E_2) onde começa a aumentar sensivelmente o fluxo da mesma. Na região compreendida entre E_2 e E_3 , a redução do material que chega por difusão não é completa, e neste intervalo, a pequenas variações no valor do potencial, correspondem grandes variações no valor da corrente medida. Em potenciais mais negativos (E_4) a corrente permanece constante, limitada pela velocidade com que o material eletroativo se desloca para a superfície do eletrodo, onde é "instantaneamente" reduzido.

Sob condições experimentais em que o material eletroativo seja transportado à superfície do eletrodo por meio de difusão linear semi-infinita, em um potencial onde todo o material seja prontamente reduzido (E_4), a corrente que flui para o eletrodo pode ser calculada a partir da equação de COTTRELL⁽¹⁸⁸⁾.

$$i = nFAC_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{eq. 106}$$

Na cronocoulometria, mede-se a integral da corrente, ou seja, a carga que flui para um eletrodo em função do tempo, após a aplicação de um degrau de potencial. A extrapolação desta corrente integrada para tempo igual a zero, fornece a carga da dupla camada elétrica (na ausência de adsorção) e a soma da carga da d.c.e. mais a carga devido à redução do material adsorvido, quando ocorre adsorção. Há duas modalidades em uso quais sejam, a cronocoulometria de degrau simples de potencial, (CCDSP) e a cronocoulometria de degrau duplo de potencial (CCDDP).

3.2.2. Cronocoulometria de Degrau Simples de Potencial

Na CCDSP, o potencial E_1 no qual não ocorre reação eletroquímica é alterado subitamente para um valor E_f convenientemente negativo (Figura 25.a).

Caso não haja material eletroativo em solução, ao aplicar o degrau de potencial, ocorre apenas uma alteração na dupla camada elétrica, com um pequeno fluxo de corrente (i_{dc}) para carregar o "capacitor" formado pela interface eletrólito-eletrodo, e que decai muito rapidamente, tornando-se igual a zero a partir do momento que a interface ficar totalmente carregada (Figura 25.1.b). Já na presença de material eletroativo, ao ser aplicado o degrau de potencial, tem-se além da corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica, a denominada corrente de COTTRELL, que provém da redução do material eletroativo que chega por difusão ao eletrodo. A corrente total é a soma dos dois processos:

$$i = nFAC_o \left(\frac{D_o}{\pi t} \right)^{1/2} + Ai_{dc} \quad \text{eq. 107}$$

A carga é obtida pela integração da corrente em função do tempo:

$$Q = \int nFA C_o \left(\frac{D_o}{\pi t} \right)^{1/2} dt + \int Ai_{dc} dt \quad \text{eq. 108}$$

$$Q = \frac{2nFA C_o (D_o t)^{1/2}}{\pi^{1/2}} + AQ_{dc} \quad \text{eq. 109}$$

Na Figura 25.1.c está representada a carga necessária para carregar a dce, e a Figura 25.2.c corresponde à car-

3

2

1

FIGURA 25 - Quadro ilustrativo dos sinais de excitação e resposta na CCDDP e na CCDSP

a) Ausência de material eletroativo e de adsorção; b) presença de material eletroativo, ausência de adsorção; c) Presença de material eletroativo e de adsorção.

ga devido à redução do material eletroativo, somada à carga resultante da corrente capacitiva.

De acordo com a última equação, se forem englobados os termos invariáveis em cada experiência em uma constante k e, adicionalmente, considerada a área para o eletrodo unitária teremos:

$$Q = kt^{1/2} + Q_{dc} \quad \text{eq. 110}$$

e fica claro que Q é função linear de $t^{1/2}$, com intersecção correspondente a Q_{dc} e inclinação proporcional à concentração de material eletroativo.

Considerando agora que nesta mesma solução ocorra adsorção de material eletroativo no potencial E_i , ao ser alterado o potencial de E_i para E_f , todo o material adsorvido será "instantaneamente" reduzido (já que não requer tempo para difundir para o eletrodo) e conseqüentemente ter-se-á um aumento na corrente inicial que flui pelo eletrodo. Felizmente, após esta redução "instantânea", a resposta cronocoulométrica não é mais afetada pela adsorção, pois passa a depender unicamente da difusão linear semi-infinita da substância eletroativa (conseqüentemente, Q em função de $t^{1/2}$ continua com a mesma inclinação). Nas Figuras 25.3.b e 25.3.c estão representadas respectivamente corrente e carga em função do tempo em uma solução onde ocorre adsorção de material eletroativo.

Em casos onde ocorra adsorção, a contribuição desta deve ser somada ao processo, e a carga (por área unitária do eletrodo) passa a ser:

$$Q = kt^{1/2} + Q_{dc} + nF\Gamma_o \quad \text{eq. 111}$$

onde Γ_o é o excesso superficial da substância eletroativa.

A carga continua sendo função de $t^{1/2}$, mas a intersecção desta com o eixo das ordenadas passa a ser $Q_{dc} + nF\Gamma_o$, como pode ser visto na Figura 26.

Desta maneira, realizando duas experiências, uma na ausência (Figura 25.2.c) e outra na presença do adsorvente, (Figura 25.3.c) pode-se determinar a quantidade de material eletroativo, Γ_o .

FIGURA 26 - Representação de Q vs. $t^{1/2}$ para CCDSP:

- 1: Sem material eletroativo;
- 2: Com material eletroativo, sem adsorção;
- 3: Na presença de material eletroativo e de adsorção.

3.2.3. Cronocoulometria de Degrau Duplo de Potencial

Como pode ser visto na Figura 26, na CCDS $\bar{P}$ para obter a quantidade de material adsorvido ($nF\Gamma_0$) é necessário que se conheça Q_{dc} . Pode-se determiná-lo separadamente com $C_0 = 0$. Esta determinação além de aumentar o trabalho experimental, pode levar a erros, pois a capacitância interfacial medida na ausência e na presença de material eletroativo adsorvido pode diferir significativamente. Assim, quando $Q_{dc} > nF\Gamma_0$, pequenos erros na avaliação da dupla camada elétrica podem causar erros acentuados no valor de Γ_0 .

Estas dificuldades no entanto foram superadas pela CCDD $\bar{P}$, que veio a permitir que Q_{dc} e $nF\Gamma_0$ fossem determinados em uma única experiência, trazendo melhora na precisão e eliminando os problemas citados acima.

Na CCDD $\bar{P}$ procede-se de maneira análoga à CCDS $\bar{P}$, só que após um período de aplicação de E_f , o potencial é retornado para E_i , provocando a re-oxidação do material reduzido durante o período τ , o que causa uma inversão da corrente faradaica e uma conseqüente diminuição do valor da carga. Em uma solução que não contenha material eletroativo, a mesma carga Q_{dc} necessária para carregar o "capacitor" formado pela interface eletrólito-eletrodo ao ser alterado o potencial E_i para E_f , é dispendida no sentido inverso, ao se retornar ao potencial E_i .

No caso de uma solução que contenha material eletroativo, não adsorvível, a carga após a aplicação de E_f , e posterior volta a E_i é respectivamente:

$$Q(t \leq \tau) = kt^{1/2} + Q_{dc} \quad \text{eq. 112}$$

$$Q(t > \tau) = k \left[t^{1/2} - (\tau)^{1/2} \right] \quad \text{eq. 113}$$

A equação 113 nos dá a carga total que resta em qualquer tempo após a volta ao potencial E_i e o valor de Q_{dc} desaparece porque o potencial retornou ao valor inicial.

A carga líquida que passa pelo eletrodo após o degrau de retorno do potencial E_f para E_i , está indicada na Figura 25.3.c, e é obtida pela diferença entre as equações 112 e 113.

$$Q_r = Q(\tau) - Q(t > \tau) \quad \text{eq. 114}$$

sendo Q_r a carga na etapa de retorno.

Substituindo em 114 as igualdades das equações 112 e 113 e rearranjando, chega-se a:

$$Q_r = k\theta + Q_{dc} \quad \text{eq. 115}$$

$$\text{sendo: } \theta = (t - \tau)^{1/2} + \tau^{1/2} - t^{1/2} \quad \text{eq. 116}$$

O gráfico de Q_r vs. θ leva também a uma reta com inclinação k e intersecção em Q_{dc} , tal qual na CCDSP.

Quando ocorre adsorção, ao aplicarmos o primeiro degrau de potencial, é reduzido instantaneamente todo o material adsorvido, e durante o período t , todo o material que chegar por difusão. Logo, o material adsorvido será responsável por um aumento na concentração de material reduzido disponível, e conseqüente aumento na carga de retorno, que pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$Q_r = k\theta + Q_{dc} + nF\Gamma_o \left[1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \right] \quad \text{eq. 117}$$

Esta equação pode ser tornada adimensional, através da divisão pela carga do material eletroativo que chega por difusão na etapa inicial ($Q = kt^{1/2}$).

$$\frac{Q_r}{Q} - \frac{Q_{dc}}{Q} = \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nF\Gamma_o}{Q} \left[1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \right] \quad \text{eq. 118}$$

Foi verificado que para os tempos normalmente utilizados na cronocoulometria, um gráfico de $1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2}$ vs. $\theta/\tau^{1/2}$ é praticamente linear, e portanto, a equação 118 pode ser simplificada pela introdução da reta $a_1(\theta/\tau)^{1/2} + a_o$, podendo ser escrita como:

$$\frac{Q_r - Q_{dc}}{Q} = \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nF\Gamma_o}{Q} \left(a_1 \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + a_o \right) = \frac{\theta}{\tau^{1/2}} \left(1 + a_1 \frac{nF\Gamma_o}{Q} \right) + \frac{nF\Gamma_o}{Q} a_o \quad \text{eq. 119}$$

De maneira análoga, a equação 117 pode ser também escrita como:

$$Q_r = K(1 + a_1) \frac{nF\Gamma_o}{Q} \theta + a_o nF\Gamma_o + Q_{dc} \quad \text{eq. 120}$$

Então, nesta etapa (retorno a E_i) a reta ajustada a Q_r vs. θ tem uma inclinação $\alpha_r = K \left\{ 1 + \left(a_1 nF\Gamma_o \right) / Q \right\}$ e interceptação $Q_r = Q_{dc} + a_o nF\Gamma_o$, enquanto que na etapa de ida a reta ajustada na presença de material adsorvido, tem uma inclinação $\alpha_o = K$ interceptando o eixo das ordenadas em $Q_o = Q_{dc} + nF\Gamma_o$.

A quantidade de material adsorvido pode ser calculada então com base nas intersecções destas duas retas:

$$nFr_o = \frac{Q_o - Q_r}{1 - a_o} \quad \text{eq. 121}$$

A carga da dupla camada pode ser calculada por:

$$Q_{dc} = \frac{Q_r - a_o Q_o}{1 - a_o} \quad \text{eq. 122}$$

Uma maneira de verificar se os cálculos estão corretos e se não existem problemas com o sistema em estudo, consiste em recalcular o coeficiente angular da primeira etapa mediante correção do coeficiente angular de retorno, utilizando-se a seguinte expressão:

$$\alpha_o = \frac{\alpha_r}{1 + \frac{a_1 nFr_o}{Q}} \quad \text{onde } Q = Q(\tau) - Q_{dc} \quad \text{eq. 123}$$

A obtenção de valores de α_o e α_r iguais ou muito próximos é um forte indício de que não houve problemas na análise dos dados. Na Figura 25, encontra-se um quadro ilustrativo dos aspectos da perturbação e resposta obtidos na CC DSP e extensivamente na CCDDP. Na Figura 27 tem-se Q em função de $t^{1/2}$, em presença e na ausência de adsorção (utilizando CCDDP).

Escalas de tempo típicas utilizadas em experimentos cronocoulométricos situam-se entre 20 e 100 ms. Tempos mais longos provocam maiores erros na extrapolação das retas a $t=0$.

As equações utilizadas na cronocoulometria de de grau duplo de potencial, baseiam-se na suposição de que o filme de adsorção de reagente existente antes da mudança de potencial de E_1 para E_2 , se refaz rapidamente quando o potencial retorna de E_2 para E_1 , de modo que o valor de Q_{dc} medido na etapa

de volta seja igual (e contrário) ao valor de Q_{dc} medido na etapa de ida. Para que não sejam incluídos nos cálculos pontos onde esta condição ainda não foi satisfeita, geralmente os primeiros dados experimentais da etapa de retorno devem ser eliminados. A escolha do número de pontos a excluir é facilitada quando se dispõe de recursos gráficos

FIGURA 27 - Representação dos processos da CCDDP em: a, a' - ausência de corrente faradaica; b, b' - presença de corrente faradaica, ausência de adsorção; c, c' - presença de corrente faradaica e de adsorção.

Geralmente, o tempo necessário para que o filme de adsorção seja reconstituído é pequeno, com tendência a aumentar nos casos onde a adsorção é muito intensa, condição onde erros na avaliação de Q_{dc} pouco afetam nFr_o (189).

As equações aqui apresentadas, são válidas para difusão linear semi-infinita e aplicáveis, com boa aproximação,

a eletrodos esféricos, desde que a duração dos experimentos seja curta, menor que 0,5s⁽¹⁹⁰⁾.

É possível melhorar a exatidão dos dados utilizando equações completas, onde são feitas correções para a esfericidade do eletrodo⁽¹⁹⁰⁾. No entanto, para ser obtida uma pequena melhora nos resultados, é necessário a utilização de programas de regressão não linear, mais extensos, complexos e lentos, que requerem a utilização de computadores de médio ou grande porte.

As diferenças entre os resultados obtidos através do ajuste de retas, como é feito usualmente (e também nesta Tese) e por meio das equações exatas, para os tempos usuais, são muito pequenas e não são determinantes das incertezas das medidas cronocoulométricas.

3.3. Implantação da Cronocoulometria

No início da década de 70, trabalhos de pesquisa com a cronocoulometria⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ foram realizados por NEVES nos laboratórios de ANSON, no Caltech, USA. Após seu retorno ao IQ-USP, NEVES passou a orientar o doutoramento de GUTZ, dando prosseguimento a essa linha de pesquisas no Brasil⁽¹⁸⁻²²⁾.

Ao longo de seu doutoramento, GUTZ⁽¹⁸⁾ implantou um sistema de medidas cronocoulométricas utilizando instrumentação disponível na Instituição. A aquisição de dados era feita através de um analisador multicanais, capaz de armazenar os dados para a seguir imprimí-los. Em outra etapa, os valores impressos eram convertidos manualmente em número de pulsos por canal em carga por uma tabela de conversão referente à curva de calibração não linear e introduzidos em uma calculadora de mesa

programável, para realizar as regressões lineares de cada etapa do duplo degrau de potencial (CCDDP) e calcular um valor de nFr_0 .

A análise dos dados era muito laboriosa e se constituía na etapa determinante do processo de medidas.

O surgimento de computadores de mesa com recursos suficientes para as tarefas de controle de instrumentação de medidas, aquisição e análise de dados abriu a possibilidade de implantar a cronocoulometria em bases modernas, sem ter que recorrer a um mini-computador, de alto custo.

Com a aquisição de um computador de mesa HP 9825A, de um voltímetro HP 3437, e de um traçador de gráficos, passou-se a trabalhar na implantação de um novo sistema de medidas cronocoulométricas.

Enquanto o orientador dessa Tese cuidou do desenvolvimento das interfaces para estabelecer comunicação entre os diversos componentes do sistema cronocoulométrico, e elaborou os programas para a sua utilização, ao orientando coube aperfeiçoar o eletrodo de mercúrio de gota pendente, a ser utilizado no mesmo conjunto.

O trabalhoso desenvolvimento destas etapas será descrito a seguir.

3.3.1. Desenvolvimento de Interfaces

O desenvolvimento de medidas eletroquímicas apropriado para cronocoulometria, centrado no computador de mesa HP 9825A deu-se em duas fases. Inicialmente foi projetada e construída uma interface simples, dedicada exclusivamente à ta-

refa de permitir que o computador comandasse a aplicação de degraus de potencial previamente selecionados no sistema de medidas eletroquímicas PAR-170, e que o sinal gerado pudesse ser retirado diretamente do amplificador interno e enviado ao voltímetro digital HP-3437. O voltímetro, atuando como conversor analógico, transferia os valores medidos para o computador de mesa, que os armazenava para posterior análise.

Esse sistema superava a etapa mais demorada da etapa das medidas cronocoulométricas feitas com o analisador de multi-canais, uma vez que no final do experimento, os dados já se encontravam disponíveis para a análise na memória do computador.

Entretanto, nessas condições, apenas uma fração da potencialidade do sistema era aproveitada. Por exemplo, só era possível a aplicação de degraus de potencial entre dois valores fixos ajustados previamente de forma manual, e o eletrodo de gota pendente era controlado por um temporizador de acionamento também manual.

Após a realização de medidas cronocoulométricas exploratórias com alguns sistemas envolvendo haletos, pseudo-haletos e aminas para induzir a adsorção de cádmio, onde o sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ foi selecionado como o mais interessante, o orientador da Tese optou por projetar e construir um conjunto mais completo de interfaces.

Durante o período de tempo necessário para esse propósito, mais longo do que o inicialmente previsto, participou-se, a título de aprendizado, do estudo dos equilíbrios dos complexos do sistema $\text{Cd(II)/N}_3^-/\text{SCN}^-$ ⁽²²⁾, realizou-se o estudo dos dois sistemas mistos já apresentados no Capítulo 1 e parti-

cipou-se dos estudos dos sistemas binários dos cátions chumbo, cádmio e zinco complexados por formiato, acetato e propionato, realizados com K.IHA⁽¹⁹¹⁾, para prover informações necessárias aos seus estudos de difusão. Como já foi mencionado e será descrito no item seguinte, concluíram-se também as modificações e testes do eletrodo de mercúrio multifuncional.

O novo conjunto de interfaces não só removeu estas limitações, como também dotou o sistema de medidas de vários outros recursos, que permitem uma grande versatilidade dentro da cronocoulometria, bem como a execução de diversas outras técnicas eletroanalíticas, bastando para tal, alterar o "software".

Este conjunto de interfaces é dotado de uma interface de controle, responsável pela decodificação de instruções a ela endereçadas pelo microcomputador, e seu direcionamento para o conversor digital/analógico, para a interface interna adaptada ao PAR-170, ou para a interface dos atuadores, bem como para executar o disparo do voltímetro e comandar a mudança de potencial do conversor digital/analógico.

Os potenciais passaram a ser programados via "software" dentro de 0,1mV, podendo ser variados dentro de -3,2768V e +3,2768V, com o auxílio do conversor digital analógico de 16 bits. Isto tornou possível não só programar o potencial inicial (E_i) e o potencial final (E_f) de uma experiência, como também planejar séries de medidas variando E_i ou E_f ou ainda ambos bem como aplicar programas de potencial quaisquer, em outras técnicas eletroquímicas.

Os transdutores do eletrodo de mercúrio são acionados via interface dos atuadores. Inicialmente o destacador é

acionado para a remoção da gota utilizada na experiência anterior (ainda suspensa no eletrodo) e cerca de 0,1 s mais tarde é acionado o eletroímã da válvula do eletrodo, que será mantida aberta durante o tempo exato previamente calculado.

Nesta mesma interface ainda foram previstos outros atuadores. Através de outro transdutor, também é possível programar o tempo de borbulhamento de N_2 desejado no interior da solução estudada, e quando este é desativado, o fluxo de N_2 passa a circular acima da solução, evitando a difusão de O_2 até a mesma.

No mesmo conjunto foram também incluídos diversos "reeds" (micro-reles) que permitem o controle de vários outros atuadores. Isto tornou possível programar a utilização do agitador magnético, bomba peristáltica, a abertura e fechamento de um injetor de amostras, e ainda ligar e desligar o eletrodo de trabalho, além de ser previsto o controle de até mais quatro atuadores em expansões futuras.

Na interface interna encontra-se uma chave FET que permite a programação de mudanças rápidas de potencial, e mais dois "reeds", um dos quais responsável pelo controle do eletrodo auxiliar e o outro atuando conjuntamente com outra chave FET que controla o integrador.

Neste conjunto foi ainda implementado o circuito de sincronismo de rede, capaz de iniciar experiências consecutivas defasadas de 180° no ciclo da rede elétrica. Isto possibilita que ao somar um número par de experiências consecutivas e idênticas, a interferência do ruído da rede seja praticamente eliminada ao calcular-se a médias das medidas.

Na Figura 28 é apresentada a configuração do sistema eletroanalítico de medidas implementado.

3.3.2. Aperfeiçoamento do Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio

Para a realização dos estudos cronocoulométricos de sua Tese, GUTZ⁽¹⁸⁾ utilizou nas primeiras medidas, eletrodos de gota pendente de mercúrio (EGPM) comerciais cujo princípio de funcionamento é baseado no deslocamento do mercúrio contido num cilindro com o auxílio de um pistão acionado por um parafuso micrométrico graduado. O pistão é feito de aço inoxidável e atua como contato elétrico. O cilindro, de vidro de borosilicato, possui um prolongamento de tubo capilar, em cuja extremidade se forma a gota pendente de mercúrio, cuja área é função do número de divisões de escala que o parafuso é girado após o destacamento da gota anterior.

A determinação rigorosa da massa de gotas individuais com área típica de aproximadamente $0,03\text{cm}^2$ revelou um desvio padrão de 1,3%. Além disso, a necessidade de recargas frequentes do depósito de Hg, as dificuldades para a eliminação de bolhas de ar do interior do eletrodo, a penetração de solução no interior do capilar e até a dilatação do Hg, provocada durante a operação manual se constituíam em problemas para a sua utilização.

Com a intenção de melhorar a reprodutibilidade da área das gotas e minimizar as demais desvantagens nos eletrodos anteriormente testados, foi desenvolvido um novo protótipo de eletrodo baseado na interrupção do fluxo de Hg em um capilar polarográfico, ligado a um reservatório de nível alto e constante, através de uma micro-válvula eletromagnética, controlada

por um temporizador. À extremidade inferior do capilar polarográfico foi fixado, por colagem, um tubo de polipropileno, em cuja extremidade foi adaptado (sob pressão) um capilar de vidro ou plástico, que poderia ser facilmente substituído (descartável).

Como resultado deste arranjo, foi obtido um eletrodo de reprodutibilidade excepcional (especialmente para a época), pois o desvio padrão da média das áreas de diversas gotas era da ordem de 0,1%.

No entanto, a utilização deste protótipo requeria prática e persistência. Periodicamente, era preciso remover sob vácuo o ar de dentro do capilar, pois caso contrário, quando destacada uma gota, ocorria retração da coluna de Hg, com conseqüente penetração de líquido e diminuição na reprodutibilidade da área do eletrodo.

Um dos responsáveis pela penetração de ar era o tubo de polipropileno, permeável a gases.

A colagem do polipropileno e a adaptação do capilar descartável também eram problemáticas, e se constituíam frequentemente em locais bastante vulneráveis à entrada de ar. Também, a geometria da junção propileno-capilar descartável era das mais favoráveis, já que a existência de cantos dificulta a retirada completa do ar.

Assim mesmo, esse arranjo representava um progresso com relação aos eletrodos comerciais onde, ao aparecerem problemas de penetração de líquido, todo o conjunto cilindro-capilar tem que ser substituído ou tratado.

O eletroimã e a mola de tração, responsáveis pe-

la abertura e fechamento do eletrodo respectivamente, eram fixa dos a um suporte metálico independente. Sempre que se tornava necessário remover o eletrodo, havia dificuldade em recolocá-lo na posição apropriada. Finalmente, o destacamento das gotas, tal como nos eletrodos comerciais disponíveis, era feito manualmente através de uma alavanca que atuava na extremidade inferior do capilar, e antes de gerar uma nova gota era necessário remover a anterior.

Nos anos que seguiram, o eletroimã responsável pela abertura da válvula do eletrodo foi fixado ao eletrodo, e o destacamento de gotas passou a ser feito por um segundo eletroimã que atuava flexionando o tubo de polipropileno.

Ao ser iniciada esta Tese, a primeira (e mais longa) etapa consistiu em aperfeiçoar este eletrodo de mercúrio, buscando obter um protótipo compacto e versátil, de fácil manuseio e automação, sem perder no entanto a reprodutibilidade de área anteriormente obtida.

Inicialmente buscou-se um conjunto eletrodo+eletroimã (de acionamento da micro-válvula) mais compacto que o anteriormente obtido, e uma nova forma de destacamento eletromecânico de gotas.

O destacadador anterior apresentava ainda duas desvantagens, que eram: a montagem do conjunto era trabalhosa, sendo necessária a colocação do eletrodo no cabeçote da célula de medidas, para então posicionar o eletroimã de destacamento pela parte inferior da mesma. O flexionamento do tubo passou a facilitar a penetração de ar através do polipropileno, tornando necessária a realização de vácuo com mais frequência.

Para superar estes problemas, optou-se por cons-

truir um conjunto em "nylon", na extremidade do qual foi fixado o eletroimã de destacamento. Este conjunto pode ser fixado ao mesmo suporte da célula de medidas, e sua construção em duas partes (unidas por um parafuso) veio a possibilitar a sua colocação em qualquer posição sobre a tampa da célula de medidas. Ao corpo do eletrodo foi fixada uma peça metálica, sobre a qual o eletrodo pudesse atuar.

No local de fixação do eletrodo à tampa da célula, foi feita uma adaptação com borracha de silicone, conferindo assim ao conjunto certa flexibilidade.

Ao ser aplicado um pulso de corrente ao destacad^or, a peça metálica fixada ao corpo do eletrodo é tracionada, provocando um brusco movimento do eletrodo (o que provoca o destacamento da gota), que a seguir volta à posição original.

Paralelamente, foi sendo desenvolvido pelo orientador desta Tese, um novo temporizador que controlasse o acionamento dos dois eletroimãs consecutivamente. O novo temporizador, baseado em um oscilador governado por cristal de quartzo (cuja precisão é da ordem de partes por milhão) foi dotado de um seletor digital para selecionar o tempo de abertura da válvula do eletrodo.

Este seletor foi projetado para que no momento em que fosse efetuado o disparo, um pulso de aproximadamente 20V fosse enviado ao destacad^or de gotas, e cerca de 0,1 segundos mais tarde, enviasse ao redor de 5V para o eletroimã da válvula eletromagnética, provocando sua abertura. Esta permanece aberta durante exatamente o tempo escolhido no seletor digital, fechando-se a seguir.

Uma vez confirmado o bom funcionamento do desta-

cador e da válvula de controle de fluxo de Hg, passou-se a trabalhar no sentido de melhorar o outro extremo do capilar já que o protótipo anterior deixava ainda a desejar, e foi justamente aí que foram encontradas as maiores dificuldades, pois duas condições básicas teriam que ser satisfeitas:

- a) O contato elétrico teria que ser feito abaixo da extremidade superior do capilar, pois a vedação hermética da válvula impede o contato através da coluna de Hg.
- b) A extremidade inferior do eletrodo, a ser imersa na solução, deveria ser constituída por material inerte que molhasse melhor com Hg do que com soluções aquosas, ou que pudesse ser facilmente substituída à medida que apresentasse problemas, como já havia sido feito anteriormente⁽¹⁸⁾.

Para chegar a uma versão de eletrodo que satisfizesse estas condições, foram dispensados quase dois anos de pesquisas, ao longo dos quais foram construídos pelo menos dez protótipos diferentes, vários dos quais acabaram sendo refeitos várias vezes para a introdução de novas modificações.

Nas primeiras versões, a exemplo do eletrodo original, foram utilizados capilares polarográficos convencionais. Diversas tentativas fracassaram por não se conseguir uma junção hermética entre capilar polarográfico-contato elétrico-prolongamento para adaptação de extremidade descartável. A condição mais favorável foi conseguida com a colagem de uma agulha de aço inox ao capilar polarográfico, (após alargamento de sua extremidade) e sobre esta agulha adaptado um capilar de polipropileno. A resistência elétrica deste arranjo foi excessivamente elevada, apesar da significativa área de contato entre agulha e mercúrio. Foi necessário soldar contatos de platina na parte in

terna e externa da agulha para eliminar este problema.

Este eletrodo mostrou excepcional desempenho. Pesagens iniciais em uma balança analítica Mettler H 54, para gotas consecutivas e de tamanho usual ($\sim 0,03\text{cm}^2$ e $\sim 7\text{mg}$) levaram a resultados concordantes dentro de $0,01\text{mg}$, que corresponde à incerteza da própria balança. Em uma micro-balança Cahn, foi realizada uma série de 23 pesagens (com precisão de $0,1\mu\text{g}$) onde obteve-se um desvio padrão de apenas $0,04\%$.

A primeira vista, pareceu que bastaria que o material utilizado para construir a extremidade do capilar onde a gota se forma dentro da solução apresentasse características hidróforas para que fosse resolvido o problema de penetração de líquido em seu interior.

Infelizmente, a geração de gotas de Hg em diferentes soluções, mostrou em alguns meios que as extremidades de polipropileno e especialmente de polietileno podem apresentar características tão hidróforas que passam a ser "molhados" pelo mercúrio, a ponto de formar uma calota, ao invés de uma gota esférica. O problema surge mais frequentemente em soluções ácidas, desaparecendo em meio alcalino. Tal comportamento também ocorre com capilares de vidro silanizados, quando não se efetua o corte de alguns milímetros de sua extremidade.

Com PTFE (teflon) este comportamento de formação de calota não foi observado^(193, 194), razão pela qual deve ser preferido.

Na época, o menor capilar de teflon obtido ($\sim 0,25\text{mm}$) apresentou diâmetro excessivo para esta aplicação, e outras alternativas tiveram que ser tentadas.

Nos protótipos seguintes, novas maneiras para utilizar capilares descartáveis voltaram a ser pesquisadas. Não foram mais utilizados os grossos capilares convencionais, que foram substituídos por capilares estirados a partir de tubos de vidro de diâmetro maior. Com este novo capilar para controlar o fluxo de Hg, mais barato e de diâmetro próximo ao dos capilares descartáveis, foram buscadas diversas formas de junção.

Estes capilares eram estirados com o auxílio de um maçarico, a seguir cortados, e com a finalidade de evitar danos ao material da válvula e da junção, sistematicamente as bordas de ambas as extremidades eram arredondadas ao fogo, forçando-se a passagem de ar em seu interior durante a operação, a fim de impedir sua obstrução.

Em uma destas operações, o capilar acabou obstruído, e no intuito de desobstruí-lo, sua extremidade foi novamente aquecida, exercendo-se uma razoável pressão no outro extremo. Ao invés de sua desobstrução, ocorreu o rompimento lateral de sua parede, com um orifício de aproximadamente 1mm de diâmetro. Novas obstruções propositais seguidas de aquecimento à parede, mostraram não ser difícil reproduzir o pequeno orifício, através do qual poderia ser feito o contato elétrico com o mercúrio.

A convicção de que em um orifício tão pequeno se conseguiria uma colagem hermética, levou a modificações em diversos detalhes. A utilização de um capilar único sem a ponta descartável, traria a inconveniência de seguidamente ser necessária a sua troca, pois apesar do tratamento sistematicamente realizado com diclorodimetilsilano, é conhecido o fato de que os resultados são apenas temporários.

Uma maneira encontrada para minimizar o número de trocas deste capilar foi estirá-lo em duas etapas, uma parte com menor diâmetro (com ± 2 mm externo) para controlar o fluxo de Hg, e que foi protegida mecanicamente por um tubo de aço inoxidável, e uma parte com maior diâmetro (3 a 5mm), com cerca de 5cm de extensão. O eletrodo passou a ser fixado à célula de medidas por uma peça de nylon, no centro da qual o tubo de inox foi encaixado com anéis de borracha. Desta forma, à medida que fosse havendo problemas com o capilar, a extremidade afetada (geralmente apenas poucos mm) poderia ser cortada, e todo o conjunto deslocado em relação à peça de nylon, de forma que a extremidade do capilar voltasse à posição anterior.

A construção deste protótipo coincidiu com o final da construção da primeira interface para o sistema de medidas e o mesmo foi utilizado para a realização das primeiras medidas cronocoulométricas, que resultaram na escolha do sistema $\text{Cd(II)}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ para ser investigado.

Mais tarde foi obtido um capilar de teflon com aproximadamente 0,2mm de diâmetro interno. Para facilitar sua adaptação ao capilar de vidro foi necessário obter capilares longos e de diâmetro uniforme, o que foi facilitado com a construção e uso de um forno elétrico tubular. A conexão entre o capilar de vidro e a pequena extremidade de teflon (3 a 4mm de extensão) foi feita com um pequeno tubo de "tygon".

Este eletrodo foi utilizado por um período de aproximadamente um ano, sem apresentar problemas, até a quebra do fino capilar que não era protegido mecanicamente.

Ao ser reconstruído, um novo capilar de teflon de 0,17 mm de diâmetro interno foi utilizado. Para proteger me-

canicamente o fino capilar de vidro, por sobre toda a extensão deste, foi colocado um tubo de pirex de parede espessa, com diâmetro exato para adaptar sobre o tubo de aço inoxidável. Este eletrodo que é representado na Figura 29 foi utilizado nas medidas cronocoulométricas desta Tese e também para diversos outros estudos ao longo dos últimos dois anos. Nos dois últimos eletrodos construídos, ao contrário dos protótipos iniciais, a coluna de mercúrio abaixo do capilar de vidro é pequena (3 a 4mm) a ponto de não provocar a penetração de ar na junção. Nas tentativas iniciais, esta junção fôra feita bem acima e o peso da coluna formada era suficiente para provocar a penetração de ar, que por sua vez tornava irreprodutível a área do eletrodo gerado.

O diâmetro do capilar de teflon utilizado é bem superior ao do capilar de vidro, mesmo assim situa-se abaixo do limite estabelecido por SMITH⁽¹⁹⁵⁾ para que eletrodos gotejantes formem gotas que possam ser consideradas esféricas. Talvez o limite superior estabelecido por aquele autor no início da década de 50 seja demasiadamente amplo, já que o presente eletrodo, quando utilizado como EGM em água, produz gotas de aproximadamente 35mg, que fogem acentuadamente da esfericidade.

No entanto, para as medidas cronocoulométricas foram utilizadas gotas com $0,0300\text{cm}^2$ de área, (~7mg) e nesta condição o desvio da esfericidade é desprezível.

Mais recentemente, também foi realizada a adaptação de uma ponta de teflon ao capilar polarográfico de um eletrodo comercial PAR-303⁽¹⁹⁶⁾. Neste caso, a extremidade inferior do capilar foi alargada com o auxílio de broca diamantada de uso odontológico, mantendo-se em sentido contrário um fluxo de água. Uma vez atingido o diâmetro adequado, o capilar de vi-

FIGURA 29 - Representação esquemática da versão atual do EGPM construído.

dro foi limpo e seco, e o tubo de teflon revestido de uma fina camada de cola de silicone, foi inserido sob pressão.

Este eletrodo havia sido utilizado em soluções contendo fluoreto e apresentara sérios problemas. Após a adaptação do capilar, o eletrodo voltou a ser utilizado no mesmo meio, funcionando de maneira plenamente satisfatória.

No eletrodo aqui desenvolvido, outras modificações foram ainda introduzidas. O reservatório de mercúrio, geralmente de vidro, foi substituído por uma seringa hipodérmica de plástico. No interior desta, foi colocada uma segunda seringa, à qual foram adaptados dois tubos de polietileno de comprimentos diferentes, de forma que atue como niveladora automática da altura da coluna de mercúrio. Assim, antes de iniciar as medidas, o excesso de mercúrio é aspirado com a seringa "niveladora", e à medida que o nível do depósito baixa, permite a entrada de ar pelo tubo de polietileno mais curto, com o que parte do Hg escorre pelo tubo oposto, até novamente atingir o nível anterior.

Este arranjo, juntamente com a fina coluna de teflon utilizada para interligar o depósito de mercúrio ao eletrodo, diminui significativamente a quantidade de mercúrio necessária para a utilização do eletrodo. A coluna de teflon utilizada também apresenta a vantagem de poder ser tratada com HNO_3 para a remoção do óxido de mercúrio que vai sendo formado e adere nas paredes. Para as colunas de "tygon" utilizadas nos eletrodos convencionais, este tratamento não pode ser aplicado, pois o HNO_3 ataca quimicamente este material.

3.3.3. Programação das Medidas Cronocoulométricas

Os programas utilizados para a realização de experiências cronocoulométricas e análise dos dados obtidos, foram elaborados e aperfeiçoados pelo orientador desta Tese, durante e após a construção das interfaces descritas no item 3.3.1.

No decorrer de sua utilização, e com a introdução de diversos recursos, estes programas sofreram constantes aperfeiçoamentos, resultando no programa "DUCRON", anteriormente apresentado pelo autor⁽²²⁾.

A elaboração de um novo método de correção da componente faradaica em experimentos de extrusão, e sua utilização simultânea com medidas cronocoulométricas exigiu a elaboração de um novo programa, denominado "DUCRON + EXTRU" que apresenta a seguinte sequência:

- a) Antes de iniciar propriamente a experiência, a derivada do integrador é avaliada, sendo mantido para tal o eletrodo de trabalho desligado. A regressão linear dos valores de Q vs t fornece o coeficiente angular que será utilizado para fazer a correção automática dos dados nas etapas posteriores.
- b) A etapa seguinte consiste em destacar a gota utilizada na experiência anterior, gerar uma nova gota sob controle de "software". Para tal, deverá ser especificada a área da gota desejada, para o computador calcular, com base na vazão do mercúrio e com o auxílio de equações apropriadas, o tempo que a micro-válvula do eletrodo deverá permanecer aberta, sendo descontada ainda a área encoberta pelo "pescoço" onde está suspensa a gota de Hg.

Durante a geração da gota, e também após o fechamento da micro-válvula, é feita a aquisição de dados e a determinação da carga absoluta do eletrodo.

- c) O próximo passo consiste na aplicação do degrau de potencial e regressão (linear) com o auxílio da equação 111, dos valores de carga medidos nesta etapa. Esta etapa, denominada de "ida", no programa "DUCRON" é precedida da etapa de pré-condicionamento (sub rotina pré), onde é programado o tempo de repouso após o fechamento da válvula do eletrodo para que seja estabelecido o equilíbrio de adsorção. No atual programa, este período de repouso corresponde a 0,5 s sendo feita a aquisição de dados e posterior regressão dos valores de Q vs $t^{1/2}$.

O desvio da linearidade nesta regressão, pode indicar a ocorrência de um equilíbrio de adsorção lento, que também afeta a determinação da carga absoluta do eletrodo.

- d) Na última etapa, usualmente o potencial é retornado ao mesmo valor em que foi realizada a extrusão, se bem que pode assumir qualquer outro valor programável, (através da sub-rotina volta) ou ainda pode-se optar pela CCDSP, quando então é omitida esta etapa. A duração da etapa de volta geralmente é igual à ida, mas outros tempos podem ser programados, e a regressão dos valores medidos nesta etapa é feita através da equação 120. Os parâmetros a_0 e a_1 (necessários nas equações 119 a 123) dependem da escala de tempo usada na experiência e não precisam ser introduzidos, pois são recalculados sempre que o tempo de ida é reprogramado, via equação 119.

O programa fornece diversas outras opções, como

a possibilidade de programar séries de medidas onde um dos potenciais ou o tempo de medidas pode ser automaticamente mo modificado. Os experimentos podem ser repetidos qualquer número de vezes e somados para a obtenção de um valor médio mais preciso, podendo ser estabelecida uma reprodutibilidade mínima para que valores com desvios maiores sejam eliminados.

Sua elaboração de forma auto-explicativa, estabelecendo certo grau de comunicação com o usuário, favorece sua utilização mesmo por pessoas não familiarizadas com detalhes do programa.

Os resultados podem ser endereçados à impressora matricial de 80 colunas interfaceada ao microcomputador, onde são impressos os diversos parâmetros medidos em cada experimento. Um exemplo típico dos resultados obtidos utilizando o programa "DUCRON + EXTRU" pode ser visto na Tabela 16.

Detalhes sobre a programação, recursos e aperfeiçoamentos introduzidos no sistema de medidas foram anteriormente publicados⁽²²⁾.

3.4. Testes Preliminares do Sistema Cronocoulométrico

Durante os estudos realizados pelo orientador desta Tese visando o seu doutoramento⁽¹⁸⁾ ficou comprovado que apesar de ser constituído de componentes de muito boa qualidade, o instrumento comercial PAR-170 estava mal dimensionado para determinadas técnicas voltamétricas, dentre as quais a cronocoulometria.

Já na época, algumas modificações foram realizadas no interior deste aparelho, de modo a adequá-lo para a técnica da cronocoulometria.

Tabela 16 - Resultados típicos de uma série de medidas utilizando o programa

"DUCRON + EXTRU", onde E_i foi variado de - 0,050 V a - 0,500 V.

4 Exp. somada/curva									
Erro rel.= 2.00%		Erro abs.= 0.30%							
Extrusao, incl. .48s=1.3000		incl. .18s=3.1000		repu=1.0000s					
Extrusao		E=-0.0500V		dE=-0.0500		t=0.5060000s		dt= 0.0000	
Ida		E=-0.8500V		dE= 0.0000		t=0.0500000s		dt= 0.0000	
Volta		Evolta=Eextru.		t volta=t ida					
Variav	I.Pre	I.Ida	I.Volta	I.Cor/Qy	Q.Extr	Q.Ida	Q.Volta	Qdc	nFG

Cd++/I-/SCN- Cd++=0.50 mM									
I- = 0.00000M I- = .007736									
I- = 0.01016									

0.01016M SCN									

Variav	I.Pre	I.Ida	I.Volta	I.Cor/Qy	Q.Extr	Q.Ida	Q.Volta	Qdc	nFG
-0.0500	-0.08	281.50	352.67	285.86	-22.99	46.03	29.43	30.32	15.71
101	-0.20	0.20	0.37	-23.09	-22.47	0.03	0.04		
-0.1000	0.16	280.48	341.44	285.32	-19.10	39.74	25.80	26.55	13.19
102	-0.12	0.21	0.28	-18.89	-18.52	0.03	0.03		
-0.1500	0.24	280.63	328.43	284.56	-15.78	33.79	22.86	23.45	10.35
103	0.00	0.15	0.26	-15.46	-15.46	0.02	0.03		
-0.2000	0.69	281.58	317.64	284.87	-13.25	28.52	20.34	20.78	7.74
104	0.20	0.11	0.25	-12.35	-12.98	0.02	0.03		
-0.2500	0.61	281.64	306.86	284.74	-10.92	23.75	18.22	18.52	5.24
105	0.20	0.13	0.23	-10.13	-10.76	0.02	0.02		
-0.3000	0.69	281.69	299.80	284.72	-8.89	19.88	16.11	16.31	3.57
106	0.20	0.13	0.25	-7.99	-8.62	0.02	0.02		
-0.3500	0.52	286.12	299.11	289.16	-6.82	17.17	14.68	14.81	2.36
107	0.16	0.13	0.26	-6.14	-6.64	0.02	0.03		
-0.4000	0.61	286.38	294.79	289.23	-5.11	14.38	12.99	13.06	1.32
108	0.32	0.14	0.26	-4.32	-5.32	0.02	0.03		
-0.4500	0.61	286.53	292.73	289.64	-3.21	12.01	11.24	11.28	0.73
109	0.20	0.13	0.22	-2.42	-3.05	0.02	0.02		
-0.5000	1.45	286.13	289.94	288.23	-1.53	9.94	9.51	9.54	0.41
110	0.57	0.12	0.24	0.36	-1.39	0.02	0.02		

A sensibilidade do integrador foi aumentada de $10^{-4}F$ para $10^{-7}F$ (para 1V de saída) pela alteração da constante RC.

O estágio de saída foi eliminado por apresentar resposta muito lenta (tempo de subida de alguns milisegundos).

No decorrer do período que envolveu a construção das interfaces, do eletrodo, e da elaboração do programa de cálculos, à medida que novos estágios eram atingidos, estes iam sendo testados tanto individualmente como em conjunto com o restante da instrumentação de diferentes maneiras.

A execução das diversas funções da interface foi inicialmente acompanhada com o auxílio de um osciloscópio, e mais adiante em conjunto com o programa. Este último também foi largamente testado e sofreu constantes aperfeiçoamentos, para atingir o estágio atual.

Quando foi alcançada uma condição considerada satisfatória, uma série de testes finais envolvendo toda a instrumentação foi realizada para avaliar a confiabilidade das medidas que seriam realizadas a partir daí.

Com o auxílio de um voltímetro digital de $4 \frac{1}{2}$ dígitos colocado no lugar da célula, foi possível ajustar o potencial programado pelo conversor D/A e o potencial aplicado dentro de $\pm 0,2mV$, em qualquer valor programável dentro de $\pm 3,2768V$.

A seguir, um condensador calibrado foi conectado entre os bornes dos eletrodos de trabalho e de referência, e uma resistência (380Ω) entre o de referência e o auxiliar. É reproduzida assim a condição mais simples da cronocoulometria, ou seja, ausência de material eletroativo e de adsorção. O valor da

carga dispendida carregando o capacitor a diversos potenciais permitiu calcular uma capacitância que diferiu de apenas 0,3% com o valor medido com uma ponte de impedância, e esta diferença foi atribuída ao fenômeno de acomodação dielétrica do capacitor.

Com o auxílio do osciloscópio, e mais adiante com um programa auxiliar, foi possível determinar exatamente o tempo de atraso para atingir o pico de corrente de carga da d.c.e. ($6\mu\text{s}$), o qual é descontado via "software", possibilitando assim a extrapolação dos cronocoulogramas para um "tempo zero" mais realista.

O passo seguinte consistiu em reproduzir estudos de sistemas reais, já bem estabelecidos na literatura. Inicialmente foram feitas séries de medidas com $\text{NaF} = 0,100 \text{ M}$ e $\text{NaNO}_3 = 1,00 \text{ M}$, sendo obtidos valores concordantes com os medidos por outros autores^(172, 197). A estas soluções foram feitas adições de cádmio, e após cada adição, uma série de medidas cronocoulométricas, que levaram a valores de $n F \Gamma_0$ muito próximos a zero, como seria de esperar. As medidas com $\text{NaF} = 0,100 \text{ M}$ demonstram o bom funcionamento de todo o sistema, já que se obteve valores de $n F \Gamma_0$ de $0,05 \pm 0,05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em uma série de 17 medidas, onde os potenciais de pré-condicionamento ($E_{\text{pré}}$), e da etapa de volta (E_{volta}) foram fixados em $-0,01\text{V}$ (vs ECS_{NaCl}) e o potencial de ida (E_{ida}), foi variado de 0V a $-1,6\text{V}$, sendo que os valores de Q_{dc} foram muito próximos aos da literatura⁽¹⁷²⁾.

Também foram feitas medidas de adsorção de cádmio induzida por tiocianato. Este sistema foi escolhido por já ter sido estudado anteriormente^(190, 198).

Nas medidas aqui realizadas, os valores de $n F \Gamma_0$

obtidos foram concordantes (dentro do limite de erro) com os valores da literatura, mas apresentam precisão muito superior à conseguida em um dos trabalhos citados⁽¹⁹⁸⁾.

Assim, para uma mesma condição onde os autores⁽¹⁹⁸⁾ obtiveram $nFr_o = 21,1 \pm 2,9$, obteve-se em 27 repetições $nFr_o = 23,70 \pm 0,26$. Comparando as inclinações das etapas de ida, aqueles autores obtiveram um desvio padrão relativo de 4%, enquanto que para os mesmos 27 experimentos já citados, o desvio médio calculado foi de apenas 0,14%.

O menor desvio padrão dos valores de nFr_o pode ser atribuído à melhor performance de todo o sistema cronocoulométrico aqui desenvolvido, enquanto que o desvio padrão da inclinação da etapa de ida é determinado principalmente pela reprodutibilidade de área do eletrodo, ponto fraco dos diversos sistemas comerciais descritos na literatura.

Uma vez confirmado o bom desempenho do sistema de medidas, a próxima etapa consistiu em partir para o estudo de adsorção do sistema cádmio/tiocianato/hexametilenotetramina.

3.5. Medidas de Adsorção de Cádmio Induzida por Tiocianato e Hexametilenotetramina.

Verificado o bom desempenho da determinação de carga simultaneamente com a cronocoulometria, o sistema cádmio/tiocianato/hexametilenotetramina foi o primeiro a ser investigado.

Inicialmente foram realizadas medidas de adsorção de íons cádmio induzida por tiocianato em meio de $NaClO_4$ suficiente para manter a força iônica igual a 1,00 M.

Na Figura 30 foram plotados os valores de adsorção medidos em uma solução onde a concentração de tiocianato foi variada de 0 a 0,500 M.

Nesta Figura fica evidenciado que o cádmio encontra-se adsorvido, preferencialmente, na forma de espécies aniônicas, apesar da pequena percentagem destas espécies em solução, como pode ser constatado na Figura 3. Nos potenciais menos negativos a adsorção máxima é observada em concentrações pouco superiores a 0,1 M de tiocianato, onde a soma das espécies aniônicas em solução não atinge 5%, ao lado de ~50% de $[\text{CdSCN}]^+$, além de Cd^{2+} hidratado e $\text{Cd}(\text{SCN})_2$. Assim sendo, o aumento do número de coordenação deve dar-se na interface, graças à alta concentração local de tiocianato adsorvido que passa a competir pela superfície do eletrodo.

O sistema $\text{Cd}(\text{II})/\text{SCN}^-$ já foi anteriormente investigado, só que em meio de NaNO_3 1,0F⁽¹⁹⁸⁾. As medidas deste trabalho foram incluídas na Figura 30 para efeito de comparação. Observa-se uma menor capacidade de indução de adsorção de íons cádmio, e uma possível explicação para este comportamento é a participação do nitrato no processo, uma vez que há formação de complexos de cádmio com tiocianato e nitrato^(114, 115).

Medidas de adsorção de soluções contendo cádmio, nas quais a concentração de hexametilenotetramina foi variada de 0 a aproximadamente 0,35 M, apresentaram valores nulos de $n\text{Fr}_0$ dentro de $\pm 0,3\mu\text{C}$. Este comportamento já havia sido verificado nos testes preliminares com esta amina, nos quais ficou

FIGURA 30 - Medidas de adsorção de cádmio induzida por concentrações crescentes de tiocianato em $\text{NaClO}_4 = 1,00 \text{ M}$, e valores obtidos em meio de $\text{NaNO}_3 = 1,0 \text{ M}$ ($C_{\text{Cd}^{2+}}$ constante = $0,50 \text{ mM}$).

evidenciado também o intrigante efeito sinérgico de adsorção induzida na presença simultânea do tiocianato.

Para estudar a adsorção de cádmio induzida por ambos os ligantes, optou-se por realizar séries de medidas com concentração fixa de cádmio, nas quais um ligante foi substituído pelo outro, mantendo-se aproximadamente constante a soma das concentrações de ambos.

Experimentalmente consegue-se cobrir a faixa que se estende de um extremo ao outro adicionando primeiramente tiocianato sobre hexametilenotetramina até atingir a razão de 1:1 e, em seguida recomeçando com uma solução de hexametilenotetramina à qual se adiciona tiocianato.

Na primeira série estudada, as concentrações de tiocianato e hexametilenotetramina escolhidas foram próximas a 10 mM. Na Figura 31 são apresentados os resultados da adsorção induzida quando tiocianato é substituído por hexametilenotetramina.

A comparação da adsorção de íons cádmio induzida por tiocianato apenas (série de medidas anterior) com os valores medidos na presença de tiocianato e hexametilenotetramina mostra um intenso aumento na quantidade de material adsorvido para uma mesma concentração do pseudo-haleta.

A Figura 32 relaciona a quantidade de material adsorvido com o potencial, e a exemplo do que ocorre com os complexos binários com tiocianato, para os complexos mistos também ocorre maior adsorção do íon metálico à medida que o potencial se torna menos negativo, evidenciando a adsorção principalmente de espécies mistas e aniônicas.

FIGURA 31 - Medidas de adsorção induzida de $0,50 \text{ mM}$ de Cd^{2+} por misturas complementares de tiocianato + hexametilenotetramina $\approx 10 \text{ mM}$, nos potenciais de $-0,050 \text{ V}$ a $-0,500 \text{ V}$.

FIGURA 32 - Valores de $nF\Gamma_0$ em função do potencial do eletrodo, determinados em soluções complementares de $SCN^- + C_6H_{12}N_4 \cong 10 \text{ mM}$, evidenciando a indução preferencial de complexos aniônicos de cádmio nestas soluções. (vs. ECS_{NaCl}). Curvas com as concentrações indicadas na Figura 31.

Apenas nas medidas referentes às primeiras adições de solução de hexametenotetramina sobre a solução de ticianato não se observa aumento de adsorção. A razão para este fato é a seguinte: a solução de cádmio usada no preparo das soluções com cada um dos ligantes possui certa acidez livre (para reprimir hidrólise) e, nas citadas adições iniciais ocorre protonação da hexametenotetramina que deixa de atuar como ligante.

Com os valores de carga absoluta determinados simultaneamente com os experimentos cronocoulométricos, foi elaborada a Figura 33, através da qual pode ser extrapolado o p.c.z. para cada uma das soluções utilizadas ao longo da série estudada.

Em todas as séries de medidas, o p.c.z. se situou em potenciais mais negativos que -0,5V. Nos potenciais mais distantes do p.c.z., concentrações crescentes de SCN^- provocam um aumento significativo da carga do eletrodo; à medida que o potencial é deslocado em direção ao p.c.z., onde ocorre a adsorção preferencial de espécies neutras, esta variação torna-se bem menor.

Na Figura 34 são relacionadas as quantidades de material adsorvido com a carga absoluta do eletrodo, obtida pelo processo de extrusão de gotas, indicada por $Q_{\text{ext.}}$.

Ao elaborar esta figura, optou-se por eliminar as cinco primeiras adições de solução de hexametenotetramina, que é consumida pelo processo de protonação.

Dessa figura é possível extrair dados para a elaboração de curvas de adsorção a carga constante.

Figura 33 - Valores de Q_{ext} . vs. E para a série de medidas com soluções complementares de $\text{SCN}^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \approx 10 \text{ mM}$, as quais possibilitam a extrapolação para o p.c.z. para cada composição correspondente às concentrações indicadas na Figura 31.

FIGURA 34 - Valores de nFr_0 em função da carga do eletrodo medidos em soluções complementares de SCN^- + $C_6H_{12}N_4 \cong 10$ mM nas quais a concentração de cádmio foi mantida constante, em 0,50 mM. As concentrações correspondentes a cada curva podem ser obtidas na figura 31.

Observe-se que na Figura 34, bem como em várias outras figuras apresentadas a seguir, acionou-se a opção do programa que possibilita unir os pontos por segmentos de reta. Graças a alta precisão das medidas e ao seu grande número, resultaram "curvas" bem delineadas.

Entretanto, para obter valores de nFr_o vs. $Q_{ext.}$ mais confiáveis, os pontos da Figura 34 foram plotados na maior ampliação que o traçador de gráficos possibilita e em dois gráficos separados, evitando assim a superposição de dados. A seguir foram ajustadas manualmente, com o auxílio de uma régua flexível, as curvas médias para cada série de pontos, e então, com o auxílio do traçador de gráficos, "lidos" os valores de nFr_o correspondentes às cargas de 5; 7,5; 10; 12,5; 15 e 17,5 μC , que deram origem à Figura 35.

Nesta figura tem-se a quantidade de material eletroativo adsorvido em cada combinação de ligantes para valores fixos da carga do eletrodo.

Também nesta figura foram suprimidas as medidas referentes às cinco primeiras adições de hexametilenotetramina, já que não ocorreram variações na quantidade de material adsorvido, pelas razões já expostas.

Nas etapas seguintes, as somas das concentrações dos ligantes das soluções complementares foram elevadas para aproximadamente 30 e 50 mM, repetindo-se a mesma sequência de medidas feitas, já descrita.

Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os valores de nFr_o em função das diversas proporções das soluções complementares de tiocianato e hexametilenotetramina.

Figura 35 - Representação da quantidade de material adsorvido em função da carga do eletrodo, obtidos a partir da figura 34.

Figura 36 - Medidas de adsorção induzida de 0,50 mM de cádmio por misturas complementares de tiocianato + hexametilenotetramina $\cong$ 30 mM, nos potenciais de -0,050V a -0,500V.

Figura 37 - Medida da adsorção induzida de 0,50 mM de cádmio por misturas complementares de tiocianato + hexametile-notetramina ~ 50 mM, nos potenciais de -0,050V a -0,500V (vs ECS_{NaCl}).

Figura 38 - Valores de nFr_0 em função do potencial de eletrodo, determinados em soluções complementares de $SCN^- + C_6H_{12}N_4 = 30$ mM, onde a adsorção máxima se situa em -200 mV (vs ECS_{NaCl}). As concentrações correspondentes a cada curva estão indicadas na figura 36.

Figura 39 - Valores de nFr_0 em função do potencial do eletrodo, determinadas em soluções complementares de $SCN^- + C_6H_{12}N_4 = 50$ mM, onde a adsorção máxima ocorre em -300 mV (vs ECS_{NaCl}). As concentrações correspondentes a cada curva podem ser obtidas na figura 37.

O aumento da concentração de ligantes de 10 para 30 mM, produziu um significativo aumento da quantidade de material adsorvido, enquanto que a comparação entre as séries com 30 e 50 mM, mostra apenas uma pequena variação de nFr_o , possivelmente por já ter sido atingida a saturação da interface eletrodo/solução.

Na série de medidas com 10 mM de ligantes (Figura 31), em todos os potenciais medidos sempre se observa um máximo de adsorção que ocorre quando a proporção de ligantes em solução é aproximadamente 1:1. Já na presença de 30 mM de ligantes, a adsorção máxima não se situa em apenas uma concentração, mas numa região que se estende desde 1:1 entre os ligantes, até próximo de 5:1 de tiocianato para hexametilenotetramina.

Para as soluções com 50 mM de ligantes o comportamento é muito semelhante ao observado para as soluções com 30 mM.

Em ambas as figuras (36 e 37), chama a atenção o fato de a adsorção máxima deixar de crescer no sentido dos potenciais mais positivos como foi observado para série com 10 mM.

Nas Figuras 38 e 39, onde são apresentados os valores de nFr_o em função do potencial, podem ser tiradas interessantes informações.

A condição de adsorção máxima, que na primeira série de medidas ocorre em -100 mV (Figura 32) na condição com 30 mM de ligantes passou a -200 mV (Figura 38), e na série onde a concentração dos ligantes é 50 mM (Figura 39) a adsorção máxima ocorre em -300 mV.

Para justificar este deslocamento de adsorção má

xima para regiões menos positivas, inicialmente imaginou-se que com o aumento de tiocianato livre, poderia haver a competição entre as espécies complexas e este pseudo-haleto pela superfície do eletrodo, provocando a pequena diminuição da quantidade de material adsorvido nos potenciais mais positivos.

Entretanto, em potenciais mais próximos do p.c.z., também ocorre um significativo aumento de $nF\Gamma_o$, indicando a adsorção de espécies neutras (ou até catiônicas?) na superfície do eletrodo de mercúrio. Este intenso aumento de adsorção nos potenciais menos positivos fica bem evidenciado comparando por exemplo as curvas correspondentes a -500 mV nas Figuras 31, 36 e 37.

As medidas feitas neste último potencial ainda se encontram no lado positivo da curva eletrocapilar para as três condições estudadas.

Nas Figuras 40 e 41 está representada a concentração superficial de cádmio em função da carga do eletrodo. Comparando estas figuras e a Figura 34, verifica-se que a carga de extrusão é praticamente a mesma nas três séries para soluções contendo apenas hexametilenotetramina. À medida que é adicionado tiocianato, a carga de extrusão do eletrodo passa a ser mais positiva para um mesmo potencial devido à adsorção preferencial de íons tiocianato e de complexos aniônicos.

A carga também é dependente do potencial, e para uma mesma adição do pseudo-haleto, haverá uma maior variação à medida que forem aplicados potenciais mais positivos com relação ao p.c.z., condição onde é favorecida a adsorção de espécies aniônicas.

Figura 40 - Valores de nFr_0 em função da carga do eletrodo, medidos em soluções complementares de tiocianato+hexametilenotetramina ~ 30 mM, nas quais a concentração de cádmio foi mantida constante em $0,50$ mM. As concentrações de ligantes correspondentes a cada curva podem ser obtidas na figura 36.

Figura 41 - Valores de $nF\Gamma_0$ em função da carga do eletrodo, medidos em soluções complementares de tiocianato + hexametilenoetetramina ~50 mM, nas quais a concentração de cádmio foi mantida constante em 0,50 mM. As concentrações correspondentes a cada curva estão indicadas na Figura 37.

Comparando as Figuras 34, 40 e 41, fica claro que à medida que a concentração de ambos os ligantes é aumentada, ocorre apenas uma pequena alteração na carga do eletrodo, enquanto que a quantidade de material adsorvido cresce intensamente. Este crescimento é mais acentuado quanto mais próximo do potencial de carga zero, indicando haver adsorção preferencial de espécies neutras à medida que a concentração de ambos os ligantes cresce.

Isto também é evidenciado quando são comparados os valores de $nF\Gamma_o$ em função do potencial (Figuras 32,38 e 39), onde se verifica que à medida que a concentração dos ligantes é aumentada, o máximo de adsorção se desloca para potenciais mais próximos ao p.c.z..

Na Tabela 17 foram agrupados os dados correspondentes às três séries de medidas.

Tabela 17 - Valores dos diversos parâmetros correspondentes à condição de adsorção máxima nas três séries estudadas.

$C_{SCN^-} + C_{C_6H_{12}N_4}$ (mM)	C_{SCN^-} (mM)	$C_{C_6H_{12}N_4}$ (mM)	Proporção (aprox.)	E (mV)	$Q_{ext.}$	$nF\Gamma_o$ ($\mu C/cm^2$)	só SCN^-	Δ
10	5,08	4,13	1:1	-100	18,04	24,61	7,8	16,8
30	17,65	12,35	1,5:1	-200	15,64	32,85	13,7	19,1
50	37,04	12,08	3:1	-300	13,68	34,81	19,5	15,3

Curiosamente, verifica-se maior adsorção de espécies neutras na condição de proporção mais alta de tiocianato, situação mais favorável para a formação em solução de espécies aniônicas. Uma possível explicação para este comportamento, seria um grande aumento da concentração da amina na superfície do eletrodo, favorecendo assim a adsorção de complexos mistos.

A substituição de espécies aniônicas por neutras é também favorecida pela diminuição da repulsão entre o elevado número de unidades adsorvidas.

O intenso aumento de adsorção induzida quando formados complexos mistos, pode também ser visualizado na Figura 42.

Nesta figura são apresentados os valores de nFr_0 e também de $Q_{ext.}$ medidos para uma mesma concentração (~ 5 mM) de tiocianato apenas, e com 4,26 e 45 mM de hexametenotetramina. Fica evidenciado o intenso reforço da adsorção com o aumento da concentração da amina, enquanto que a carga absoluta do eletrodo permanece praticamente inalterada.

Nesta condição, onde a concentração do tiocianato ainda é baixa, o reforço adicional devido à hexametenotetramina sempre é superior a 4 vezes a adsorção, e no caso mais favorável chega a aumentar a adsorção em cerca de 50 vezes, como pode ser visto na Figura 43.

O reforço da adsorção nos potenciais mais negativos pode ser justificado tanto pela proximidade do p.c.z. (onde a adsorção de espécies neutras é favorecida), como também por ser a condição onde se tem menor adsorção induzida de cádmio na presença de tiocianato bem como do próprio ânion, que estará

Figura 42 - Medidas de adsorção de cádmio induzida por 5 mM de tiocianato e por $\text{SCN}^- + 4, 26, 45 \text{ mM}$ de hexametilnotetramina. As retas correspondem às respectivas cargas de extrusão medidas nas mesmas soluções.

Figura 43 - Representação do reforço da adsorção providado pelo aumento da hexametenotetramina na presença de uma concentração fixa de 5mM de tiocianato.

competindo menos pela superfície do mercúrio.

Considerando que a saturação da interface eletrodo/solução foi efetivamente atingida ao se medir a carga máxima de $34,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e que o filme de material eletroativo adsorvido encontra-se disposto em forma de monocamada, é possível estimar a área média ocupada pelas espécies complexas adsorvidas.

Pelas leis de Faraday chega-se à quantidade de íons de cádmio que são reduzidos ao se dispender a carga citada:

$$n = \frac{34,8 \times 10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1,80 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$$

O número de íons de cádmio correspondente será:

$$1,80 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ íons/mol} = 1,08 \times 10^{14} \text{ íons}/\text{cm}^2$$

Com base nessas estimativas, a área média ocupada pelas espécies complexas adsorvidas é de aproximadamente $92 \text{ \AA}^2$.

Para poder comparar a concentração de cádmio na interfase com a solução, há necessidade de conhecer a espessura do filme de adsorção.

Uma estimativa consiste em considerar o complexo adsorvido como sendo um cubo de $9,6 \text{ \AA}$ de lado. Assim se terá $1,13 \times 10^{21} \text{ íons Cd(II)}/\text{cm}^3$ ou $1,88 \text{ mol}/\text{dcm}^3$ na interfase. Como a concentração no âmago da solução é $5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dcm}^3$, tem-se um excesso superficial de 3760 vezes.

Levando em conta que sobre o eletrodo adsorvem espécies aniônicas e neutras, cuja soma corresponde a menos de

8% do total do cádmio em solução, chega-se a uma relação entre a concentração local e em solução próxima a 50.000 vezes para esses complexos.

Estes números evidenciam a intensa adsorção induzida que ocorre neste sistema.

Para tentar estimar a magnitude da energia de adsorção dos complexos binários e mistos em solução, foi realizada uma série de medidas cronocoulométricas, onde as concentrações de tiocianato e hexametilenotetramina foram mantidas fixas, e variada a concentração de cádmio.

Na Figura 44 são apresentadas as adsorções medidas para soluções com aproximadamente 10 mM de tiocianato e 10 mM de hexametilenotetramina, nas quais a concentração de íons cádmio foi variada de 0 até acima de 2 mM.

A partir destas medidas, especialmente nas mais baixas concentrações de íon metálico, pode ser aplicada a isoterma de Henry, que não considera a interação entre as moléculas adsorvidas. Esta isoterma quando expressa em atividade superficial é dada por⁽¹⁷⁶⁾:

$$\beta a_i = \Gamma_i \quad \text{eq.124}$$

sendo que β se relaciona com a energia livre eletroquímica padrão de adsorção através da equação:

$$\beta = e^{-\Delta G/RT} \quad \text{eq.125}$$

Considerando que a adsorção média das várias espécies competindo com os ligantes livres adsorvidos na superfície do eletrodo ocorra da mesma maneira com a concentração cres

cente do íon metálico e que a atividade (desconhecidas) destes íons metálicos na superfície do eletrodo seja a mesma que no ânodo da solução pode-se calcular uma energia aparente de adsorção, β que relaciona o número de íons adsorvidos em 1cm^2 do eletrodo, com a concentração molar deste íon em solução.

A Figura 44 mostra que o crescimento de Γ_{cd} em função de C_{cd} é praticamente linear na parte inicial de cada curva. A inclinação da reta média que passa por estes pontos (como por exemplo a reta indicada na Figura 44 nos valores correspondentes a -500 mV) fornece diretamente o valor de β .

Como seria de esperar, nos potenciais menos negativos, onde ocorre a adsorção mais intensa, a isoterma de Henry só é válida até concentrações do cádmio pouco acima de 10^{-5} M. À medida que o potencial é deslocado para valores mais negativos, a adsorção é menos intensa e são necessárias maiores concentrações de cádmio para que seja alcançada a concentração onde as interações se tornam significativas.

Para cada série de medidas foi calculada a inclinação média, β correspondente aos pontos situados na região inicial linear de cada curva.

Com estes valores foram calculadas as energias livres aparentes de adsorção, $-\Delta G$, correspondentes a cada potencial, que são apresentados na Tabela 18.

Figura 44 - Isotherma de adsorção do cádmio. Adições crescentes de Cd^{2+} em solução com 10 mM de SCN^- + 10 mM de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, a $25,0^\circ\text{C}$, e força iônica 1,00M, mantida com NaClO_4 .

Tabela 18 - Valores de β obtidos a partir das isotermas de cádmio apresentadas na Figura 44 e respectivos valores de $-\Delta G$ calculados a partir da equação 125.

E(V)	ions $\text{Cd}^{+2}/\text{cm}^2 \times 10^{18}$	$-\Delta G(\text{kcal/mol})^*$
-0,050V	0,79	24,4
-0,100V	0,71	24,3
-0,150V	0,69	24,3
-0,200V	0,55	24,2
-0,250V	0,43	24,0
-0,300V	0,27	23,8
-0,350V	0,20	23,6
-0,400V	0,12	23,3
-0,450V	0,076	23,0
-0,500V	0,042	22,7

* 1 cal = 4,18 J

Os valores das energias de adsorção calculados são válidos apenas para a mesma condição em que este sistema foi estudado. É preciso entretanto, considerar que as incertezas dos valores de $-\Delta G$ apresentados podem ser elevadas uma vez que cada concentração de cádmio em solução correspondente a um novo valor de atividade média na interface. Adicionalmente deve ser considerada a possibilidade de ocorrer a precipitação de complexos mistos na superfície do eletrodo.

No decorrer das medidas experimentais, foi preparada uma solução contendo cerca de 50 mM de cada ligante e aproximadamente 10 mM de Cd^{2+} , além de NaClO_4 para manter a força iônica igual a 1,0 M. Dois dias depois, observou-se que havia ocorrido a formação de um precipitado branco, e nos dias

seguintes a quantidade de material sólido ainda aumentou, sugerindo que a sua formação é lenta (pelo menos nestas concentrações).

A experiência cronocoulométrica é rápida, mas as concentrações de ligantes e de íons cádmio são muito elevadas na interface eletrodo/solução, especialmente nas condições de maior adsorção, não podendo ser descartada a possibilidade de ocorrer a precipitação destes complexos na superfície do eletrodo.

Mesmo assim, o intenso sinergismo de adsorção e os valores de ΔG calculados indicam que a adsorção de complexos é bastante forte, o que vem a esclarecer o significativo aumento de sensibilidade (de aproximadamente 50 vezes no caso mais favorável) em determinações de cádmio por oscilopolarografia e por polarografia de corrente alternada^(33, 34), já mencionadas na introdução desta Tese.

O conjunto de dados experimentais gerado para a obtenção das isotermas em função da concentração de cádmio contém outra informação relevante, qual seja, a alteração muito pequena do Q_{ext} em comparação com o $nFr_{Cd(II)}$, crescente ao longo de cada série. Esse comportamento é observado para todos os potenciais em que se fizeram medidas, sendo que a Tabela 19 inclui três potenciais significativos.

Tabela 19 - Valores de Q^M e respectivos ΔQ^M obtidos ao longo da série de medidas para a obtenção da isoterma de adsorção do cádmio.

E	-0,100 V		-0,300 V		-0,500 V	
$C_{Cd^{2+}}$	$Q^M = 18,17$ ΔQ^M	$nF\Gamma_O$	$Q^M = 7,92$ ΔQ^M	$nF\Gamma_O$	$Q^M = 1,51$ ΔQ^M	$nF\Gamma_O$
0	0	0	0	0	0	0
$5,20 \cdot 10^{-6}$	0,06	2,06	0,15	0,84	0,02	0,15
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,02	5,89	0,38	2,14	-0,13	0,34
$5,25 \cdot 10^{-5}$	0,19	13,16	0,68	5,26	0,17	0,66
$2,20 \cdot 10^{-4}$	0,38	26,26	1,83	19,44	0,53	2,98
$5,45 \cdot 10^{-4}$	0,64	30,26	3,09	27,62	1,17	7,46
$1,27 \cdot 10^{-3}$	2,01	32,09	4,57	30,60	2,82	15,89
$2,05 \cdot 10^{-3}$	2,89	30,93	5,86	31,32	4,48	21,31

A carga de extrusão dividida pela área do eletrodo e subtraída da componente faradaica, designada de Q_{ext} nessa Tese, corresponde à densidade de carga no metal Q^M que, por sua vez é igual e de sinal contrário a carga da dupla camada elétrica. Essa, por sua vez, de acordo com a teoria usual⁽¹⁹⁹⁾ considerando a adsorção específica é resultante da soma das cargas dos íons especificamente adsorvidos, q_1 , com as dos íons contidos na camada difusa q^{2-3} , ou seja:

$$Q^M = -(q_1 + q^{2-3}) \quad \text{eq. 126}$$

Para que Q^M se mantenha constante com a introdução de quantidades expressivas de $Cd(II)$ na camada interna ($nF\Gamma_O$ de até $32\mu C/cm^2$ na Tabela 19), pode-se enumerar três possibilidades.

1. Adsorção do cádmio na forma de um complexo misto neutro, sem alteração significativa da quantidade de tiocianato adsorvido na ausência de cádmio, com consequente não alteração da carga da camada difusa.

2. A espécie complexa de cádmio(II) é aniônica e desloca quantidade de carga equivalente de tiocianato adsorvido.
3. A espécie mista complexa tem uma carga qualquer, não há modificação da quantidade de tiocianato adsorvido com relação àquela na ausência de cádmio e a carga total é reascertada por modificações na camada difusa.

ANSON e BARCLAY, ao estudar sistemas mais simples como os do Cd(II)/Br^- e $\text{Cd(II)/I}^{-(200)}$, encontraram evidências experimentais favorecendo a primeira possibilidade, porque para graus de recobrimento relativamente baixos, a um aumento da quantidade de haleto adsorvido corresponde um acréscimo na adsorção de cádmio, desqualificando a primeira possibilidade, e porque não há alteração perceptível do potencial ϕ_2 , a queda de potencial na camada difusa, indicando a inexistência do rearranjo das cargas q_1 e q^{2-3} , implícito na terceira possibilidade.

Com base nesses e outros argumentos, esses autores sustentam a adsorção preferencial de CdI_2 e CdBr_2 , com formação de ligação covalente com os íons de haleto adsorvido para formar $(\text{CdI}_3)^-_{\text{ad}}$ trigonal ou $(\text{CdI}_4)^{2-}_{\text{ad}}$ tetraédrico. Efetivamente, o diagrama de distribuição apresentado para as espécies complexas do sistema Cd(II)/I^- revela maior contribuição de espécies neutras (CdI_2) na mesma concentração de iodeto em que ocorre o máximo de adsorção induzida do cádmio^(186, 200).

Os complexos do sistema $\text{Cd(II)/SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ apresentam, entretanto, estabilidade menor em solução. Além disto, nas condições em que foi obtida a isoterma tem-se apenas 10 mM de cada um dos ligantes em solução. Desta forma tem-se predominância (~80%) de cádmio(II) hidratado ao lado de ~17%

de $(\text{CdSCN})^+$ e quantidades desprezíveis de outras espécies binárias e mistas e assim mesmo se consegue chegar próximo à saturação do eletrodo com cádmio adsorvido com relativa facilidade nos potenciais mais positivos em relação ao p.c.z.. Como a participação das espécies neutras, binárias ou mistas, só se torna importante em solução, para concentrações maiores em uma potência de dez, é razoável supor que a espécie adsorvente contendo cádmio não tenha que ser necessariamente neutra, mas possa ser catiônica com a substituição das moléculas de água por ligantes adsorvidos dando-se in-situ, graças à extraordinária concentração local das mesmas.

Um rearranjo das cargas da d.c.e. deve ocorrer em relação à situação na ausência de cádmio, sendo possível a presença de um excesso menor de íons de sódio na camada difusa, compensando a carga do cádmio introduzido. Esse modelo, semelhante à 3ª possibilidade anteriormente enumerada permite explicar as observações experimentais em baixas concentrações dos ligantes, mas não exclui a atuação do modelo ANSON⁽¹⁸⁶⁾ em concentrações mais altas.

As informações contidas nos experimentos realizados quanto à maneira em que se dá a comprovada participação da hexametilenotetramina são mais escassas, uma vez que se trata de um ligante neutro, que pouco altera a distribuição de cargas, salvo em termos de espaço ocupado na d.c.e.. Como nas condições de obtenção das isotermas a adsorção se dá mais intensamente em potenciais mais positivos em relação ao p.c.z. e tendo em vista discussões anteriores nesse Capítulo, é razoável supor que íons de tiocianato devam estar atuando como ligantes- ponte entre a superfície do eletrodo de mercúrio e o cádmio, estando as moléculas de hexametilenotetramina voltadas para a solução.

Como já foi visto nas Figuras 32, 38 e 39, em concentrações mais elevadas ligantes, o máximo de adsorção se desloca em direção ao p.c.z. Isto poderia ser encarado como um indício de que também a hexametilenotetramina que adsorve melhor nessa região, estaria atuando como ligante-ponte, o que é em princípio, possível.

Contrapõe-se a essa especulação o fato de não se observar adsorção induzida na ausência de tiocianato. Assim sendo, a explicação mais cabível é a de que na presença de concentrações maiores de ligante, a adsorção do tiocianato atuando como ponte se mantém mesmo nesses potenciais, favorecendo a presença do cádmio na forma de espécies mistas neutras, ao lado das aniônicas ou de algum tiocianato "coordenado" apenas com o mercúrio do eletrodo.

3.6. MEDIDAS CRONOCOULOMÉTRICAS DO SISTEMA $\text{Cd(II)}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$

A intensa adsorção específica do iodeto e do tiocianato sobre o eletrodo é bem conhecida, sendo que os primeiros estudos foram realizados há mais de quatro décadas⁽²⁷⁾. Os estudos da expressiva adsorção induzida do cádmio por esses ligantes contam entre os primeiros trabalho realizados com o auxílio da cronocoulometria⁽¹⁸⁶⁾. Acrescente-se o estudo pioneiro da adsorção simultânea dos íons iodeto e tiocianato sobre o eletrodo de mercúrio que data do início dessa década⁽³⁷⁾ e tem-se razões suficientes para optar pelo estudo da adsorção induzida do cádmio na presença simultânea desses dois ligantes.

Ao iniciar as medidas de adsorção já se dispunha dos estudos de equilíbrio apresentadas em capítulo anterior, onde ficou evidenciada a forte estabilização das espécies mistas do sistema Cd^{2+} /tiocianato/hexametilenotetramina, comportamento esse não observado ao substituir a amina pelo iodeto, um ligante mais forte, mas de comportamento similar ao tiocianato. Havia, pois, interesse em comparar também o comportamento dos dois sistemas quanto à adsorção.

As pesquisas foram iniciadas por um reestudo do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-$, uma vez que as medidas existentes foram realizadas em eletrólito de nitrato⁽²⁰⁰⁾ tendo sido preferido aqui o perclorato. Como as medidas da literatura cobrem faixa de concentração de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2 mM, observando-se uma diminuição generalizada da adsorção induzida acima de 0,1 M de iodeto para qualquer concentração de cádmio⁽²⁰⁰⁾, fixou-se a concentração de cádmio em 0,50 mM e explorou-se mais detalhadamente a faixa de concentração de 0 a 0,1 M de iodeto.

Os valores de $nF\Gamma_0$ obtidos em vários potenciais encontram-se na figura 45. De forma geral, os resultados obtidos são similares aos da literatura, não havendo, portanto, alterações consideráveis com a substituição do nitrato pelo perclorato no ajuste da força iônica. As diferenças chegam a vários μC somente nos potenciais mais positivos em relação ao p.c.z. Por exemplo, para $E_i = -0,3 \text{ V vs E.C.S.}$, $C_{\text{Cd}} = 0,5 \text{ mM}$, $C_I = 0,050 \text{ M}$, o $nF\Gamma_0$ é de $19 \mu\text{C cm}^{-2}$ em perclorato e $14 \mu\text{C cm}^{-2}$ em nitrato (obtido por interpolação).

Como já havia sido observado⁽²⁰⁰⁾ a regularidade das curvas melhora quando representadas em função da carga do eletrodo ao invés do potencial, razão pela qual, com o auxílio da figura 46, foi construída a figura 47. Para as concentrações de iodeto estudadas, adsorção passa por um máximo quando Q_{ext} está ao redor de $15 \mu\text{C cm}^{-2}$ (correspondendo a pouco mais que $30 \mu\text{C cm}^{-2}$ de iodeto adsorvido). Não há novos elementos para modificar a explicação dada anteriormente⁽²⁰⁰⁾ de que nas cargas mais baixas, a adsorção de iodeto, assim como a adsorção induzida de cádmio caem rapidamente, enquanto que nas cargas mais altas, o recobrimento do eletrodo tende a crescer e por razões estéricas, a formação de ligação covalente com o complexo de cádmio fica prejudicada ou, em outras palavras, à medida que a carga aumenta, o cádmio é progressivamente "espremido" para fora.

Cabe acrescentar que na figura 45, a adsorção máxima é observada para concentrações de iodeto em torno de 35 mM e que a curva de distribuição das espécies do sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-$, apresentada na figura 8 (pag. 95) indica que em meio de perclorato, essa concentração de iodeto coincide com o máximo da curva α_2 que, entretanto, não alcança 10%. Isto cria algumas dificuldades à aceitação

Figura 45 - Medidas de adsorção de cádmio induzida por concentrações crescentes de iodeto em $NaClO_4 = 1,00$ M (vs. ECS_{NaCl}) $C_{Cd^{2+}}$ constante = 0,50mM.

Figura 46 - Medidas de adsorção de cádmio induzida por iodo em função da carga absoluta do eletrodo.

Figura 47 - Valores de $nF\Gamma_0$ vs. C_{I^-} à carga constante obtidos a partir da Figura 46.

ção do modelo sugerido por Anson⁽¹⁸⁶⁾ de que a espécie neutra CdI_2 é que se aproximaria do eletrodo para coordenar com o iodeto adsorvido. Entretanto, esse requisito parece não ser essencial como já foi dito no item anterior. No presente caso, pode observar-se na mesma figura 8 que em torno da concentração de iodeto citada predominam as espécies $(\text{CdI})^+$ e $(\text{CdI}_3)^-$, fazendo com que a carga média dos complexos de cádmio que alcançam a gota de mercúrio por difusão seja pequena, minimizando o rearranjo da camada difusa.

Para o estudo da adsorção induzida na presença simultânea de tiocianato e iodeto, preferiu-se novamente realizar experimentos com substituição progressiva de um ligante pelo outro (variação da fração molar). Escolheu-se a concentração total de ligantes de 10 mM por representar uma condição de compromisso, em que já ocorre alguma adsorção induzida na presença exclusiva do tiocianato, mas ainda não há saturação do eletrodo, na presença exclusiva de iodeto.

A figura 48 apresenta os resultados obtidos em diferentes potenciais, em função da fração molar dos ligantes. Não há dúvida que a adsorção induzida na presença de proporção crescente de iodeto é maior. Entretanto, a adsorção observada em qualquer proporção, nunca chega a exceder àquela observada na ausência de tiocianato, distinguindo claramente o comportamento deste sistema da aquele apresentado no item anterior onde ocorre um expressivo reforço da adsorção na presença dos dois ligantes.

O comportamento do sistema em função do potencial ou da carga do eletrodo pode ser melhor apreciado nas figuras 49 e 50, respectivamente.

Para altas proporções de iodeto, a adsorção é maior e apre -

Figura 48 - Medidas com soluções complementares de tiocianato e iodeto ($C_{SCN^-} + C_{I^-} \sim 10$ mM) nos potenciais de -0,300 a -0,500 V.

Figura49 - Medidas da quantidade de material eletroativo adsorvido em função do potencial aplicado. As concentrações correspondentes a cada série de medidas são indicadas na Figura48.

Figura 50 - Medidas da quantidade de material eletroativo adsorvido em função da carga do eletrodo. Concentrações das respectivas soluções são encontradas na Figura 48.

senta um máximo em torno de $-0,45$ V ou $15 \mu\text{C cm}^{-2}$, possivelmente devido as razões já apresentadas quando não se tinha tiocianato presente. À medida que a proporção de tiocianato aumenta, a adsorção decresce mais rapidamente em potenciais próximos do p.c.z., ou cargas menores, onde, presumivelmente, a adsorção de tiocianato é proporcionalmente maior.

Há, pois, indicações de que o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-$ controla a adsorção induzida nas condições adotadas. A disponibilidade de estudo de adsorção simultânea do tiocianato e iodeto sobre mercúrio na ausência de cádmio permite analisar melhor essa hipótese.

As medidas de adsorção de Cardoso Filho⁽³⁷⁾ são apresentadas na forma de carga de iodeto e de tiocianato adsorvido plotadas em função da carga do eletrodo, para diversas frações molares. Para o objetivo em vista, resulta conveniente reapresentá-las em função da fração molar, o que foi feito para a carga de $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ e de $10 \mu\text{C cm}^{-2}$, com auxílio de extrapolação, para alcançar a região de interesse para o presente estudo. Cabe mencionar que os dados usados referem-se à concentração total de 10 mM dos ligantes, mas sem outro eletrólito adicionado para ajustar a força iônica. Não se trata, pois, de dados rigorosamente compatíveis, uma vez que a participação do perclorato de sódio e seu efeito nos coeficientes de atividade não pode ser subestimado⁽¹⁵⁾.

As figuras 51 e 52 apresentam a superposição da adsorção do iodeto, do tiocianato e do cádmio (II) para as cargas indicadas. Apesar de não se dispor de dados cobrindo todas as proporções para a adsorção induzida de cádmio na carga de $5 \mu\text{C cm}^{-2}$, há informações suficientes para mostrar que para esta, a adsorção de tiocianato é maior e a induzida de cádmio, menor que para $10 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Ao examinar o andamento do conjunto de curvas das duas figu-

Figura 51 - Comparação da adsorção de tiocianato, iodeto e de cádmio induzida por ambos os ligantes para a condição de densidade de carga de $5 \mu C/cm^2$.

Figura 52 - Comparação da adsorção de tiocianato, iodeto e de cádmio induzida por ambos os ligantes para a condição de densidade de carga de $10 \mu C/cm^2$

ras, observa-se paralelismo entre a adsorção de iodeto e induzida de cádmio, permitindo concluir que o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-$ é que controla a adsorção do sistema.

Considerando a apreciável formação de espécies mistas em solução para o sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$, por razões estatísticas, quando a concentração dos ligantes é igual ou superior a 0,1 M para o iodeto e igual ou superior a 0,3 M para o tiocianato, é razoável supor que tais espécies mistas também possam se formar no eletrodo, graças às altas concentrações locais dos dois ligantes em baixas cargas do eletrodo e altas proporções de tiocianato, mesmo em concentração total de 10 mM de ligantes. Os dados experimentais disponíveis não permitem distinguir a contribuição dessas espécies.

DETALHES EXPERIMENTAIS

4.1. Medidas Potenciométricas

Nos estudos potenciométricos com eletrodo de amálgama, visando obter dados para os estudos de equilíbrio, foi utilizado um multímetro HP 3465A, na escala de $\pm 200\text{mV}$ e precisão de $0,01\text{mV}$, cuja impedância é superior a $10^{10} \Omega$.

Para compensar o potencial inicial da célula eletroquímica, foi intercalado em série um potenciômetro Leeds e Northrup, modelo K-3, de fonte duplamente estabilizada, cuja variação de potencial ao longo de várias horas não excede $5\mu\text{V}$ na escala utilizada. A compensação do potencial para $0,00\text{mV}$ no início de cada série (na ausência do complexante) permite a obtenção direta de ΔE provocada pela adição do mesmo.

O mesmo multímetro, na escala de $\pm 2\text{V}$ foi utilizado para a padronização das soluções estoque de tiocianato, iodeto e dos percloratos de cádmio e zinco. A titulação do SCN^- e do I^- foi feita por argentimetria, utilizando-se um eletrodo de prata e referência de calomelano, colocado no interior de uma ponte salina de KNO_3 . Os percloratos metálicos foram titulados com EDTA, sendo utilizados os respectivos amálgamas como eletrodos indicadores.

Para a determinação da constante de protonação da hexametilenotetramina, utilizou-se um potenciômetro Orion 801 e eletrodo de vidro combinado. O mesmo conjunto havia sido utilizado anteriormente para a padronização da solução estoque de ácido perclórico e para medidas de concentração hidrogeniônica presente nos percloratos de cádmio e zinco.

O eletrodo de gota pendente de amálgama é constituído de uma seringa de vidro de 1 ml , que possui no lugar da

agulha um tubo de teflon, e o contato elétrico é feito por um fio de platina. Para geração de gotas, o êmbolo é deslocado por um parafuso micrométrico, fixado por um suporte metálico ao corpo da seringa, enquanto que uma mola atuando em sentido contrário, evita que o peso da coluna de amálgama provoque o deslocamento do êmbolo (e conseqüente gotejamento).

Para o bom funcionamento do eletrodo, é essencial manter o contato de platina limpo e molhado pelo mercúrio, e isto foi conseguido com limpeza eletroquímica em meio de H_2SO_4 , seguida da imersão em Hg.

A preparação do amálgama foi feita em pequeno frasco hermético com tampa de borracha. Inicialmente no interior deste frasco foi colocada uma pequena quantidade de cádmio metálico (suficiente para 10 mM) limpo e seco. A seguir, com o frasco fechado, o oxigênio foi removido introduzindo N_2 através de uma agulha hipodérmica, servindo outra como saída de gás. Depois de eliminado o O_2 , Hg foi injetado com o auxílio de uma seringa, as agulhas removidas e o amálgama agitado intensamente para a sua homogeneização.

Para o enchimento do eletrodo, foi utilizada uma agulha para retirar amálgama através da tampa do frasco-depósito, recolocando em seguida a ponta de teflon em seu lugar.

O eletrodo de referência utilizado nas medidas potenciométricas com eletrodo de amálgama foi um eletrodo de colomelano, com 0,90M de $NaClO_4$ + 0,10M de NaCl, minimizando assim os problemas de contaminação por íons Cl^- .

As medidas foram realizadas em recipiente universal de titulação Metrhom EA 880-2 termostatzado, iniciando-se sistematicamente com 10,00 ml de solução, à qual foram feitas

adições de volumes crescentes de ligante através de uma bureta de pistão Metrhom E 274, de 5 ml. O oxigênio dissolvido nas soluções foi removido por borbulhamento de N_2 .

A temperatura das medidas foi mantida em $25,0^{\circ}C$, com estabilidade melhor que $0,1^{\circ}C$, com um banho termostático de fabricação própria, enquanto que a temperatura da sala foi mantida dentro de $\pm 1,5^{\circ}C$.

4.2. Medidas Cronocoulométricas

O equipamento utilizado já foi descrito no Capítulo 3, e a configuração atual é apresentada na Figura 28. As modificações introduzidas também foram citadas, e maiores detalhes podem ser encontrados na Livre-Docência do orientador desta Tese⁽²²⁾.

A célula utilizada para os estudos cronocoulométricos também foi um recipiente universal Metrhom 880-2. Através dos cinco orifícios do cabeçote foram introduzidos, no centro o eletrodo de gota pendente de mercúrio, nos demais, o eletrodo auxiliar constituído de uma rede circular de platina, no seguinte, tubos de teflon para borbulhar N_2 (um indo até o fundo, outro acima da superfície) e uma saída, todos adaptados hermeticamente à mesma tampa, na qual também foi fixado o eletrodo de quase-referência, que permite apressar a aplicação de degraus de potencial. No orifício oposto foi colocado o eletrodo de referência, posicionado no interior de um tubo de pirex terminado em capilar de Luggin, cujo diâmetro em sua extremidade é pouco superior a 1 mm, o que minimiza significativamente o efeito de blindagem do eletrodo de mercúrio. Através do último orifício foram feitas as adições dos reagentes.

Os potenciais aplicados foram continuamente monitorados com um voltímetro Newport de 4 1/2 dígitos, e 2V de fundo de escala, havendo uma concordância igual ou melhor que 0,2mV com os valores programados no computador, ao longo de toda a faixa utilizada.

A calibração dos diversos estágios do sistema de medidas foi feita com o auxílio de resistências padrão e condensadores calibrados. A calibração final de todo o conjunto, foi feita com uma resistência padrão de 10.000 Ω no lugar da célula, e aplicação de 1,0000V na etapa de ida e de -1,0000V na etapa de volta, obtendo-se retas de carga vs $t^{1/2}$ com inclinação dentro de $\pm 0,1\%$ dentro do previsto.

A resposta do conjunto célula-potenciostato, quando aplicado um degrau de potencial de 1V, é bastante rápida (atinge-se 90% de E_f em cerca de 5 μs).

4.3. Reagentes e Soluções

- **Perclorato de Sódio:**- Foi preparado a partir de sal P.A.Merck. As soluções de $NaClO_4$ utilizadas nas medidas potenciométricas foram recristalizadas e preparadas com H_2O bidestilada. Para as soluções utilizadas na cronocoulometria, utilizou-se H_2O tridestilada, cuja obtenção é descrita mais abaixo. Sua padronização foi feita gravimetricamente evaporando a água de alíquotas de 5,000 ml da solução concentrada em estufa a $120^\circ C$, por períodos superiores a 10 horas.
- **Tiocianato de Sódio:**- O reagente P.A. Carlo Erba, foi recristalizado e diluído com H_2O bidestilada. A sua padronização foi feita potenciometricamente por argentimetria, sob intensa agitação.

- **Iodeto de Sódio:-** As soluções de NaI foram preparadas diretamente com o reagente P.A. Merck. A padronização desta solução foi feita de duas maneiras. Potenciometricamente por argentimetria, onde foram utilizadas alíquotas do reagente bastante diluídas e intensa agitação para minimizar os efeitos de adsorção, e por iodometria, obtendo-se resultados satisfatoriamente concordantes.
- **Hexametilenotetramina:-** Foi preparada a partir do reagente Malinkrott. O produto foi recristalizado duas vezes, sendo o excesso de água evaporado sob pressão reduzida, a $\sim 60^{\circ}\text{C}$, com a finalidade de minimizar a decomposição do produto. Sua padronização foi feita por adição de um excesso de H_2SO_4 em um volume conhecido da amina, promovendo, a quente, a sua completa decomposição, para posterior titulação do ácido restante.
- **Perclorato de Cádmio e Zinco:-** Foram preparados a partir dos respectivos carbonatos e ácido perclórico, com excesso deste último. A titulação destas soluções foi feita por complexometria com solução padrão de EDTA, sendo o ponto final determinado por meio de medidas potenciométricas, onde o amálgama de cada metal foi utilizado para a titulação das respectivas soluções. O excesso de ácido nesta solução foi determinado por medição direta da concentração hidrogeniônica com eletrodo de vidro calibrado em soluções de mesma força iônica (0,5M; NaClO_4) e concentrações de ácido conhecidas e próximas daquela a determinar. Este procedimento foi preferido à uma titulação com uma base, que também provocaria a hidrólise do íon metálico.
- **Ácido Perclórico:-** A solução estoque de HClO_4 foi preparada a partir do reagente P.A. Merck, sem posterior purificação, não tendo sido detectada contaminação com cloreto, nem sais de

ferro. Sua padronização foi feita por potenciometria, com NaOH recentemente preparado, e por sua vez padronizado contra $\text{HCl} = 0,1000\text{M}$, Titrisol. O mesmo procedimento foi adotado com a solução de H_2SO_4 utilizado na padronização da hexametilenotetramina.

- **Outros Sais:-** Os demais sais utilizados foram preparados por pesagem e diluição de reagentes de boa pureza. Para os estudos de carga do eletrodo, foi utilizado NaF Suprapur e KCl P.A. (com baixo teor de brometo), ambos de procedência Merck, que foram preparados em água tridestilada.
- **Água:-** Para obter água com pureza satisfatória, a água destilada em destilador comum foi redestilada na presença de permanganato, em meio alcalino com a finalidade de minimizar a presença de material orgânico. Para a obtenção de água com maior pureza, improvisou-se um destilador a sub-ebulição, constituído de um becker (de 4 litros) sobre o qual é colocado um balão de fundo redondo, em cujo interior circula água para refrigeração.

A junção entre balão e becker foi feita com fita de teflon, e a água condensada na superfície do balão foi retirada por sifonagem. O rendimento apresentado por este sistema foi de aproximadamente 2 litros por período de 24 horas.

- **Mercúrio:-** Para a obtenção de mercúrio com elevada pureza, inicialmente foram realizados repetidos tratamentos químicos alternados, com HNO_3 a 10% e com NaOH a 20%, durante longos períodos e sob vigorosa agitação, por borbulhamento de ar. A seguir, foi lavado e seco, para então ser bidestilado sob vácuo e guardado em pequenos depósitos cheios de modo a minimizar o contato entre o ar e o metal.

- **Amálgama:**- Para a preparação de amálgama, o cádmio metálico foi tratado com HAc a quente, com a finalidade de remover seus óxidos superficiais, a seguir lavado com álcool e acetona, seco, pesado e em seguida dissolvido no Hg, em um pequeno frasco hermeticamente fechado, sob atmosfera de N_2 .
- **Nitrogênio:**- O nitrogênio utilizado foi tipo R da Oxigênio do Brasil. Verificou-se que a utilização de um purificador contendo o catalisador BTS da Basf para a remoção de traços de O_2 levava aos mesmos resultados que quanto utilizado o gás diretamente, dispensando assim o uso do purificador.

C O N C L U S Õ E S E P E R S P E C T I V A S

D E

T R A B A L H O S F U T U R O S

CONCLUSÕES

Os diversos aspectos englobados pelo presente trabalho permitem concluir:

a) Quanto aos estudos de complexos:

- A estabilidade dos complexos binários com cádmio apresentam a seguinte ordem de estabilidade:

Hexametenotetramina < tiocianato < iodeto

- O sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^-/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ apresenta a formação de espécies binárias com até quatro ligantes, ao passo que são formadas espécies ternárias com até seis ligantes, na condição estudada.
- As constantes de formação das espécies mistas a partir das espécies binárias correspondentes excedem as previstas com base apenas em fatores estatísticos, indicando a ocorrência de uma significativa estabilização das espécies mistas.
- O sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^-/\text{SCN}^-$ apresenta a formação de espécies binárias com quatro ligantes, e as espécies ternárias apresentam no máximo também quatro ligantes.
- Neste sistema, as espécies mistas formadas, não apresentam estabilização adicional como a verificada para o sistema anterior, dando-se sua formação por razões meramente estatísticas.
- A utilização do eletrodo de gota pendente de amálgama, possibilita a realização de medidas com elevada precisão e exatidão, possibilitando a obtenção de cons-

tantes com incerteza aceitável mesmo para sistemas de alta complexidade.

b) A respeito do eletrodo de gota pendente de mercúrio:

- O protótipo de EGPM totalmente automatizado e comandado via "software" é mais versátil que os seus antecessores e os comercialmente disponíveis.
- A reprodutibilidade de área conseguida é superior a qualquer modelo comercial existente.
- A utilização da extremidade de PTFE elimina efetivamente os problemas de penetração de líquido no interior do capilar polarográfico.
- O total controle do eletrodo via "software" confere maior grau de automação a todo o sistema de medidas, e viabiliza a aplicação do novo método proposto para corrigir a corrente faradaica em experimentos de extrusão de gotas de mercúrio permitindo a obtenção direta da carga absoluta do eletrodo.

c) Sobre método para corrigir a corrente faradaica em experimentos de extrusão de gotas:

- A determinação da carga absoluta do eletrodo em experimentos de extrusão utilizando o novo método para corrigir a componente faradaica, apresenta resultados satisfatórios.
- O método permite a determinação da carga absoluta do eletrodo, mesmo na presença de quantidades consideráveis de material eletroativo.

- A associação deste método com as medidas cronocoulométricas possibilita a determinação consecutiva e automática da densidade de carga no metal e da quantidade de material eletroativo adsorvido numa mesma gota de mercúrio.
- d) Em relação às medidas cronocoulométricas combinadas com as de carga na extrusão;
- O sistema de medidas empregado mostrou desempenho superior ao apresentado por sistemas descritos na literatura.
 - O sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{SCN}^{-}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ apresenta intenso reforço da adsorção induzida na presença simultânea destes dois ligantes que tem efeito sinérgico, apesar de a hexametileno tetramina isoladamente não induzir adsorção de cádmio
 - O sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{I}^{-}/\text{SCN}^{-}$ não apresenta reforço da adsorção induzida na presença simultânea de dois ligantes.
 - Há analogia entre a estabilização das espécies mistas em solução e o reforço da adsorção induzida para os sistemas estudados.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo abriu várias perspectivas para futuros trabalhos, dentre as quais podem ser destacadas as seguintes:

Os estudos da formação de complexos binários e mistos empregando eletrodos de amálgama e a sistemática de medidas e de cálculos descrita no primeiro capítulo, deverão ter prosseguimento. A disponibilidade de constantes confiáveis são úteis para auxiliar a interpretação dos processos de adsorção.

A adsorção induzida por hexametenotetramina e haletos ou outros pseudo-haletos deverá ser investigada. Na literatura são encontradas indicações de que brometo ou iodeto⁽²⁰¹⁾ juntamente com a hexametenotetramina são bons inibidores de corrosão, possivelmente devido a um efeito sinérgico semelhante ao observado para o tiocianato. Investigações da formação e de adsorção dos complexos de cádmio com hexametenotetramina e azoteto poderão também levar a interessantes resultados.

Os estudos de adsorção aqui apresentados deverão ser ainda complementados. Uma possibilidade interessante será buscar a determinação não só da quantidade de metal adsorvido em cada equilíbrio, mas também as concentrações locais de cada ligante. A concentração de tiocianato e iodeto poderão ser determinadas via dissolução anódica de mercúrio, enquanto que para a hexametenotetramina adsorvida, deverá ser examinada a possibilidade da utilização da onda catalítica de hidrogênio que esta amina apresenta.

O método para a determinação da carga absoluta do eletrodo por extrusão aqui desenvolvido deverá ser largamente explorado, individualmente e associado à cronocoulometria.

Os métodos de pré-concentração por adsorção apresentam interessantes possibilidades para a determinação de traços e ultra - traços de material eletroativo, especialmente para a determinação de metais que não formam amálgama. A associação destes recursos com a cronocoulometria poderá melhorar ainda mais os níveis de detecção.

O eletrodo de gota pendente de mercúrio poderá receber aperfeiçoamentos adicionais. O conjunto de um eletroimã e uma mola que controlam a abertura e fechamento da micro-válvula do eletrodo deverão ser substituídos por dois eletroimãs, proporcionando um acionamento mais rápido, uma vez que a força de retorno da mola não precisará ser vencida.

A utilização deste eletrodo para análise em fluxo mostrou-se bastante promissora em experimentos preliminares, para os quais foi montada uma micro-célula com três eletrodos e volume aproximado de 50 μ l. A associação da pré-concentração por adsorção com os métodos em fluxo e medição cronocoulométrica deverá abrir interessantes perspectivas de pesquisa.

Continuar participando do desenvolvimento da instrumentação e da automação de métodos analíticos, buscando maior conhecimento nas áreas abrangidas, é outra meta pretendida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. MEITES, L. - "Polarographic Techniques". Interscience, New York, 1965.
02. HEYROVSKY, J.; KUTA, J. - "Principles of Polarography". Academic Press, New York, 1966.
03. BOND, A.M. - "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry". Marcel Dekker, New York, 1980.
04. BRAININA, Kh. Z. - Talanta, 1987, 34, 41.
05. WANG, J. - "Stripping Analysis". V.C.H. Publishers, Florida, 1985.
06. BRAININA, Kh. Z. - Fresenius Z. Anal. Chem., 1982, 312, 428.
07. LEE, J.J.V.; BENNEKOM, W.P.V.; JONG, H.J. - Anal. Chim. Acta, 1980, 117, 171.
08. KALVODA, R. - Anal. Chim. Acta, 1982, 138, 11.
09. NÜRNBERG, H.W. - Pure Appl. Chem., 1982, 54, 853.
10. MEYER, A.; NEEB, R. - Z. Anal. Chem., 1983, 315, 118.
11. SAWAMOTO, H.J. - J. Electroanal. Chem., 1983, 147, 279.

12. LAM, N.K.; KALVODA, R.; KOPANICA, M. - Anal. Chim. Acta, 1983, 154, 79.
13. WANG, J.; FARIAS, P.A.M.; MAHMOUD, J.S. - Anal. Chim. Acta, 1985, 172, 57.
14. PIHLAR, B.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H.W. - Fresenius Z. Anal. Chem., 1981, 346, 307.
15. NEVES, E.A. - "Participação de Ânions na Adsorção de Complexos de 2,2-d-piridila Sobre Eletrodo de Mercúrio", São Paulo, 1973. (Tese de Livre-Docência - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
16. NEVES, E.A.; ANSON, F.C. - J. Electroanal. Chem., 1973, 43, 71.
17. NEVES, E.A.; ANSON, F.C. - J. Electroanal. Chem., 1976, 71, 181.
18. GUTZ, I.G.R. - "Estudos de Adsorção e de Equilíbrio no Sistema Cádmio (II)/Piridina/Cloreto. Desenvolvimento de Instrumentação", São Paulo, 1978. (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
19. NEVES, E.A.; GUTZ, I.G.R.; ANSON, F.C. - An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 2. São Paulo, 1980, p. 209.
20. ANSON F.C.; NEVES E.A.; GUTZ, I.G.R. - An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 2. São Paulo, 1980, p.218.

21. GUTZ, I.G.R.; NEVES, E.A.; ANSON, F.C. - An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 2. São Paulo, 1980, p.225.
22. GUTZ, I.G.R. - "Quimiometria e Automação em Química Analítica. Algumas contribuições". São Paulo, 1985. (Tese de Livre-Docência - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
23. MURRAY, R.W. In: WEISSBERGER, A. & ROSSITER, B. W., eds. "Techniques of Chemistry" Wiley - Interscience, New York, 1971. v.1 part 2A, p. 139.
24. CHRISTIE, J.H.; LAUER, G.; OSTERYOUNG, R.A.; ANSON, F.C. Anal. Chem., 1963, 35, 1979.
25. ANSON, F.C. - Anal. Chem., 1966, 38, 54.
26. CHRISTIE, J.H.; OSTERYOUNG, R.A.; ANSON, F.C. - Anal. Chem., 1967, 13, 236.
27. GRAHAME, D.C. - Chem. Rev., 1947, 41, 441.
28. BUTLER, J.N.; MEEHAN, M.L. - J. Phys. Chem., 1965, 69, 4051.
29. LAUER, G.; OSTERYOUNG, R.A. - Anal. Chem., 1967, 39, 1866.
30. ANSON, F.C.; PAYNE, D.A. - J. Electroanal. Chem., 1967, 13, 35.
31. ANGNES, L.; GUTZ, I.G.R. - An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 5. São Paulo, 1986, p. 834.

32. WEHBER, P. - Fresenius Z. Anal. Chem., 1956, 149, 419.
33. KALVODA, R.; AI-CHUA, J. - J. Electroanal. Chem., 1964, 8, 378.
34. KALVODA, R.; ANSTINE, W.; HEIROWSKY, M. - Anal. Chim. Acta, 1970, 50, 93.
35. NEVES, E.A.; GUTZ, I.G.R. - J. Electroanal. Chem., 1985, 183, 123.
36. GUTZ, I.G.R. - International Conference on Chemical Education, 9. São Paulo, 1987. Abstracts. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1987. p. 198.
37. ROCHA FILHO, R.C. - "Adsorção Simultânea dos Íons Iodeto e Tiocianato Sobre Eletrodos de Mercúrio". São Carlos, 1983. (Tese de Doutorado - Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo).
38. HUHEEY, J.E. - "Inorganic Chemistry", Harper & Row, New York, 1975, p. 278.
39. BJERRUN, N. - Z. Anorg. Chem., 1921, 118, 131; 1921, 119, 39; 1921, 119, 179.
40. LATIMER, W.M. - "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, New York, 1938.
41. SANDELL, E.B. - "Colorimetric Determination of Trace Metals", Interscience, New York, 1946.

42. YATSIMIRSKII, K.B.; VASILEV V.P. - "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press, London, 1960.
43. SILLEN, L.G.; MARTELL, A.E. - "Stability Constants of Metal-Ion Complexes". The Chemical Society, London, 1964 e 1971. (Special Publications n° 17 e n° 25).
44. SMITH, R.M.; MARTELL, A.E. - "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York, 1976.
45. PERRIN, D.D. - "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Pergamon Press, Oxford, 1979. (IUPAC Chemical Data Series n° 22).
46. BABKO, A.K. - Talanta, 1968, 15, 721.
47. PILIPENKO A.T.; TONANAİKO, M.M. - Talanta, 1974, 21, 501.
48. OSTACOLI, G. - "Bioenergetics and Thermodynamics: Model Systems". D. Riedell, 1980, p. 181.
49. BHATTACHARYA, P.K. - J. Sci. Ind. Res., 1981, 40, 382.
50. AKHMEDLI, M.K.; GLUSHCHENKO, E.L.; GASANOVA, Z.L. - J. Anal. Chem. USSR, 1971, 26, 1740.
51. PATROVSKY, V. - Collect. Czech. Chem. Commun., 1958, 23, 1974.
52. TURCO, A.; PECILE, C. - Nature, 1961, 191, 66.

53. JORGENSEN, C.K. - Inorg. Chem., 1964, 4, 1201.
54. NORBURY, A.H. - J. Chem. Soc. (A), 1971, 1089.
55. PEARSON, R.G. - Inorg. Chem., 1973, 12, 713.
56. NORBURY, A.H. - Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1975, 17, 333.
57. BURMEISTER, J.L., In: NEWMANN, A.A., ed. "Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives" , Academic Press, London, 1975.
58. MARCUS, Y.; ELIEZER, I. - Coord. Chem. Rev., 1969, 4, 273.
59. HAIGHT JR., G.P., In: GUTMANN, V., ed. "Halogen Chemistry" Academic Press, London, 1967, p. 363.
60. WALKER, J.F., In: KRIEGER, R., ed. "Formaldehyde". 3.ed., Huntington, New York, 1975, p. 511.
61. DICKINSON, R.G.; RAYMOND, L.A. - J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 22.
62. OLIVIERI-MANDALÁ, E.; RICCARDI, G. - Ann. Chim. Appl. , 1927, 17, 487.
63. GRASSINO, S.L.; HUME, D.N. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 3112.

64. PAVELKA, F.G. - Z. Elektrochem., 1924, 30, 180; Apud: GRASSINO, S.L.; HUME, D.N. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 3112.
65. JOB, P. - Ann. Chim., 1928, 9, 113; Apud: GRASSINO, S.L.; HUME, D.N. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 3112.
66. ISAEVA, U.I.; IMANAKUNOV, B.I. - Izv. Akad. Nauk. Kirg., 1982, 4, 46; Apud: Chem. Abstr. 1983, 98, 23058n.
67. BUDU, G.V.; NAZAROVA, L.V.; TKHORYAK, A.P. - Russ. J. Inorg. Chem., 1975, 20, 1608.
68. PRASAD, D.R.; SARASWATHI, K. - Indian J. Chem. Sect. A, 1978, 16A, 631.
69. PRASAD, D.R.; SARASWATHI, K. - Indian Chem. Soc., 1980, 17, 246.
70. ALLAN, J.R.; BROWN, D.H.; LAPPIN, M. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 2287.
71. BUHANNIC, M.A.; GUERCHAIS, J.E. - Rev. Chim. Miner., 1971, 8(1), 111; Apud: Chem. Abstr., 1971, 74, 150490b.
72. PICKARDT, J. - Z. Naturforsch, B: Anorg. Chem., Org. Chem., 1981, 368, 1225; Apud: Chem. Abstr., 1981, 95, 213453y.
73. MAK, T.C.W. - Inorg. Chim. Acta, 1984, 84, 19.

74. AHUJA, I.S.; YADAVA, C.L. - J. Mol. Struct., 1982, 81, 230.
75. AHUJA, I.S.; SINGH, R.; RAI, C.P. - Spectrochim. Acta, 1979, 35A, 193.
76. AHUJA, I.S.; SINGH, R.; YADAVA, C.L. - J. Mol. Struct., 1980, 68, 333.
77. VIOSSAT, B.; KHODADAD, P.; RODIER, N. - Acta Crystallogr., Sect. B, 1982, B 38(12), 3075.
78. MICHELET, A.; VIOSSAT, B.; KHODADAD, P.; RODIER, N. - Acta Crystallogr., Sect. B, 1981, B 37(12), 2171.
79. RIPAN, R.; DIMA, L. - Bull. Soc. Stiinte Cluj., 1929, 4, 413; Apud: Russ. J. Inorg. Chem., 1975, 20, 548.
80. TSINTSADZE, G.V.; MAMULASHVILI, A.M.; DEMCHENKO, A.P. - Russ. J. Inorg. Chem., 1970, 15, 145.
81. BALICHEVA, T.G.; POLOGIKH, I.V.; SELIVERSTOVA, I.V. - Russ. J. Inorg. Chem., 1975, 20, 548.
82. BALICHEVA, T.G.; POLOGIKH, I.V.; KOZEL, YU. A. - Russ. J. Inorg. Chem., 1979, 24, 1846.
83. AHUJA, I.S.; SINGH, R.; YADAVA, C.Y. - Spectrochim. Acta, 1981, 37A, 407.

84. PICKARDT, J- Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem., 1981, 36B, 649; Apud: Chem. Abstr., 1981, 95, 33756r.
85. AHUJA, I.S.; YADAVA, C.L.; SINGH, R. - J. Mol. Struct., 1982, 81, 289.
86. MAC MASTERS, D.L.; SHAAP, W.B. - Proc. Indiana Acad. Sci., 1958, 67, 111.
87. SILLEN, L.G. - Acta Chem. Scand., 1962, 16, 11.
88. INGRI, N.; SILLEN, L.G. - Ark.Kemi, 1964, 23, 97.
89. NEVES, E.A., SANT'AGOSTINO, L. - Anal. Chim. Acta, 1969, 49, 591.
90. FRANCO, D.W. - "Sobre a Formação de Complexos de Pseudo Haleto 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$ com íons Metálicos em Meio Aquoso". São Paulo, 1972 (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo)
91. GUTZ, I.G.R.; NEVES, E.A. - An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 1. São Paulo, 1978, p. 98.
92. MILCKEN, N.C.- "Nova Sistemática de Cálculo de Constantes de Formação de Complexos Sucessivos Mononucleares por Solução de Equações Simultâneas". São Paulo, 1977 (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).

93. NEVES, E.A.; MILCKEN, N.C.; GUTZ, I.G.R.; TAVARES, R.G. An. Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., 2. São Paulo, 1980, p. 152.
94. TAVARES, R.G. - "Estudos Potenciométricos e de Solubilidade no Sistema Iodo/Iodeto. Desenvolvimento de Método de Cálculo de Constantes de Equilíbrio". São Paulo, 1981. (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
95. ROSSOTTI, F.J.C.; ROSSOTTI, H.S. - "The Determination of Stability Constants". McGraw-Hill, New York, 1961.
96. BJERRUM, J. - "Metal Amine Formation in Aqueous Solution". P. Haase, Copenhagen, 1941.
97. BENNETTO, H.P.; WILLMOTT, A.R. - Quart. Rev. Chem. Soc., 1971, 25, 501.
98. COOPER, W.C.; WRIGHT, M.M. - Anal. Chem., 1950, 22, 1213.
99. MENDEZ, J.H.; PEREZ, A.S.; CONDE, F.L. - J. Electroanal. Chem., 1975, 66, 53.
100. HEATH, G.A.; HEFTER, G. - J. Electroanal. Chem., 1977, 84, 295.
101. FRONAEUS, S. - Acta Chem. Scand., 1950, 4, 72.
102. LEDEN, I. - Z. Phys. Chem., 1941, A 188, 160.

103. GAÍZER, F. - Coord. Chem. Rev., 1979, 27, 195.
104. STEPHENSON, G. - "Introdução a Matrizes, Conjuntos e Grupos", Edgar Blücher, São Paulo, 1975.
105. WENTWORTH, W.E. - J. Chem. Educ., 1965, 42, 96.
106. GOLDBERGER, A.S. - "Topics in Regression Analysis", Mac Millan, New York, 1968.
107. GUTZ, I.G.R.; ANGNES, L.; IHA, K. - Ciênc. Cult., 1984, 36, (7 supl), 419 (resumo 18-D.2.1).
108. ANGNES, L. - "Estudos Potenciométricos e Espectrofotométricos dos Sistemas UO_2^{++}/SCN^- e $HNCS/SCN^-$ ". São Paulo, 1981. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
109. LURIE, JU - "Handbook of Analytical Chemistry", Mir, Moscow, 1975.
110. SUÁREZ, M.E.V. - "Estudos de Equilíbrios nos Sistemas Cobalto(II)/Azoteto e Níquel(II)/Azoteto. Desenvolvimento de Método para Cálculo de Constantes de Equilíbrio para Complexos Polinucleares". São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
111. GERDING, P. - Acta Chem. Scand., 1968, 22, 1283.
112. AREVALO, A.; PLACERES, J.C.R.; MORENO, T.; SEGURA, J. - J. Electroanal. Chem., 1978, 92, 55.

113. DHOOT, L.N.; KARMALKAR, P.K. - J. Vikram Univ., 1960, 4, 81; Apud: Chem. Abstr., 1962, 57, 8349e.
114. MOMOKI, K.; OGAWA, H.; SATO, H. - Anal. Chem., 1969, 41, 1826.
115. FRANCO, D.W.; NEVES, E.F.A.; LOPES, S.L.S.; CAPELATO, M. D. - An. Acad. Bras. Cienc., 1981, 53, 481.
116. PARSONS, R., ed. - "Handbook of Electrochemical Constants" Butterworths, London, 1959, p.85.
117. SHARMA, V.S.; SCHBERT, J. - J. Chem. Educ., 1969, 46, 506.
118. GERDING, P.; JÖNSSON, I. - Acta Chem. Scand., 1968, 22, 2247.
119. FEDOROV, V.A.; KIPRIN, L.I.; SHCHEKINA, N.S.; SANSONOVA, N.P.; KUTUZOVA, M. Ya.; MIRONOV, V.E. - Russ. J. Inorg. Chem., 1974, 19, 474.
120. FISHER, R.B.; PETERS, D.G. - "Análisis Químico Cuantitativo", 3. ed., Interamericana, México, 1970, p. 91.
121. WAGNER, E.L. - J. Chem. Phys., 1965, 43, 2728.
122. PEARSON, R.G. - J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533.
123. CHAMBERLAIN, M.M.; BAILAR, J.C. JR. - J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 6412

124. BURMEISTER, J.L. - Inorg. Chem., 1964, 3, 919
125. DE STEFANO, N.J.; BURMEISTER, J.L. - Inorg. Chem., 1971, 10, 998.
126. BASOLO, F.; BADDLEY, W.H.; BURMEISTER, J.L. - Inorg. Chem., 1964, 4, 1202.
127. BERTINI, I.; SABATINI, A. - Inorg. Chem., 1966, 5, 1025.
128. NELSON, J.H., MACDOUGALL, J.J.; ALKOCK, N.W. - Inorg. Chem., 1982, 21, 1200.
129. BURMEISTER, J.L.; HASSEL, R.L.; PHELAN, R.J. - Chem. Commun., 1970, 679.
130. CANNAS, M.; CARTA, G.; MORONGIU, G. - Chem. Commun., 1971, 673.
131. GUTTERMANN, D.F.; GRAY, H.B. - J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 3105.
132. BASOLO, F.; BURMEISTER, J.L.; PÖE, A.J. - J. Am. Chem. Soc., 1969, 85, 1700.
133. STOTZ, I.; WILMARTH, W.K.; HAIM, A. - Inorg. Chem., 1968, 7, 1250.
134. GANDOLFI, M.T.; MANFRIN, M.F.; JURIS, A.; MOGGI, L.; BALZANI, V. - Inorg. Chem., 1974, 13, 1342.
135. FUNG, S.C.; DRICKAMER, H.G. - Proc. Natl. Acad. Sci., 1969, 62, 38.

136. CANNAS, M.; CARTA, G.; CRISTINI, A.; MORANGIU, G. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, 4, 300.
137. GOEL, R.G. - Spectrochim. Acta, 1981, 37A, 557.
138. KIDA, S. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34, 962.
139. GRIESSER, R.; SIGEL, H. - Inorg. Chem., 1970, 5, 1238.
140. L'HEUREUX, G.A.; MARTELL, A.E. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 481.
141. STERN, O - Z. Elektrochem. 1924, 30, 508. Apud: HABIB, M. A. & BOCKRIS J. O'M. In: BOCKRIS, J.O'M.; CONWAY, B.E.; YAEGER, E., eds. "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" 2. ed. Plenum Press, New York, 1984, v.1, p. 139.
142. GRAHAME, D.C. - J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 1207.
143. PROSKURNIN, M.; FRUMKIN, A.N. - Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 110.
144. BORISSOVA, T.I.; PROSKURNIN, M. - Acta Physicochim. URSS, 1936, 4, 819; Apud: GRAHAME, D.C. - Chem. Rev., 1974, 41, 461.
145. WILKINSON, M.C. - Chem. Rev., 1972, 72(6), 575.
146. MORVEAU -Thom. Young. Nat. Philos; 1802, 2, 654; Apud: WILKINSON, M.C. - Chem. Rev., 1972, 72(6), 577.

147. HENRY, W. - Nicolson's J., 1801, 4, 224; Apud: ADAMSON, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces" 2.ed., Interscience, New York, 1967.
148. LIPPMANN, G - Ann. Chim. Phys., 1875, 5(5), 494; Apud PARSON, R. In: BOCKRIS, J.O'M.; CONWAY, B.E.; YEAGER, E. eds. "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" 2. ed. Plenum Press, New York, 1984, v.1., p.2.
149. GOUY, G. - Ann. Chim. Phys., 1903, 29, 145; Apud LAWRENCE, J.; PARSONS R.; PAYNE, R.; J. Electroanal. Chem., 1968, 16, 193.
150. AGOSTINHO, S.M.L. - "Influência de Ions Cloreto na Cinética de Redução Eletroquímica dos Ions de Bi^{3+} e Cu^{2+} no Eletrodo de Mercúrio". São Paulo, 1975 (Tese de Doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo).
151. TATE, T. - Phil. Mag., 1864, 27, 176; Apud ADAM, N.K., "The Physics and Chemistry of Surfaces", 3. ed., Oxford University Press, 1941, p. 376.
152. BARRADAS, R.G.; KIMMERLE, F.M. - Can. J. Chem., 1967, 45, 109.
153. STACKELBERG, M.; TOOME, M. - Collect. Czech. Chem. Commun., 1960, 25, 2958.
154. GUTZ, I.G.R. - J. Electroanal. Chem., 1984, 179, 99.

155. PARSONS, R.; DEVANATHAN, M.A.V. - Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 673.
156. BASFORTH, F.; ADAMS, J.C. - "An Attempt to Test the Theories of Cappillary Action", Cambridge University Press, London, 1883. Apud: ADAM, N.K. "Physics and Chemistry of Surfaces". 3.ed., Love & Brydone Printers, London, 1941, p. 365.
157. PADDAY, J.F., In: MATIJEVIC, E., ed. "Surface and Colloid Science" Willey Interscience, New York, 1969, v.1, p. 151.
158. GOUY, G. - Ann. Phys., 1916, 6, 5.
159. BUTLER, J.N. - J. Phys. Chem., 1965, 11, 3817.
160. SMOLDERS, C.A.; DUYVES, E.M. - Rec. Trav. Chim., 1961, 80, 635.
161. TVERDOVSKII, J.P.; FRUMKIN, A.N. - Zh. Fiz. Khim., 1947, 21, 819; Apud: Chem. Abstr., 1948, 28, 2160 b.
162. BECK, T.R. - J. Phys. Chem., 1969, 73, 466.
163. FREDLIEN, R.A.; DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J.O'M. - Surf. Sci., 1971, 25, 261.
164. BONNEMAY, M.; BRONOEL, G.; JONVILLE, O.; LEVART, E. - C.R. Acad. Sci. Ser., 1965, 260, 5262.

165. MORCOS, I. - J. Electrochem. Soc., 1974, 121, 1417.
166. GRAHAME, D.C.; LARSEN, R.P.; POTH, M.A. - J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2978.
167. HELMHOLTZ, H. - Wiss. Abhandl. Physik. Tech. Reichsanstalt, 1879, 1, 925. Apud: YEAGER, E. & SALKIND, A.J. "Techniques of Electrochemistry", Wiley - Interscience, New York, 1972. p.100.
168. GRAHAME, D.C.; COFFIN, E.M.; CUMMINGS, J.I.; POTH, M.A. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1207.
169. PAYNE, R. - J. Phys. Chem.; 1965, 69, 4113.
170. PARSONS, R.; SYMONS, P.C. - Trans. Faraday Soc.; 1968, 64, 1077.
171. PHILPOT, J.S.L. - Phil. Mag., 1932, 13, 175. Apud: LAUER, G.; OSTERYOUNG, R.A. - Anal. Chem., 1967, 39, 1866.
172. FORESTI, M.L.; MONCELLI, M.R.; GUIDELLI, R. - J. Electroanal. Chem., 1980, 109, 1.
173. LOVELAND, J.W.; ELVING, P.J. - J. Phys. Chem., 1952, 56, 250.
174. ANGERSTEIN - KOLZOWSKA, H.; CONWAY, B.E. - J. Electroanal. Chem., 1964, 7, 109.

175. GRAHAME, D.C.; POTH, M.A.; CUMMINGS, J.I. - J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 4422.
176. MOHILNER, D.M. In: BARD, A.J., ed. "Electroanalytical Chemistry - A Series of Advances", Marcel Dekker, New York, 1966. p. 287.
177. WIEN, M. - Ann. Phys., 1896, 58, 37; Apud: PAYNE, R. In: YEAGER, E. & SALKIND, A.J. eds.; Wiley Interscience, New York, 1972. v.1, p. 83.
178. MELIK-GAIKAZYAN, V.I. - Zhur. Fiz. Khim., 1952, 26, 1184; Apud: DELAHAY, P. "Double Layer and Electrode Kinetics" John Wiley & Sons, New York, 1965. p. 102.
179. PAYNE, R. - J. Electroanal. Chem., 1964, 7, 343.
180. GRAHAME, D.C. - J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4819.
181. DEVANATHAN, M.A.V.; TILAK, B.V.K.S.R.A. - Chem. Rev., 1965, 65, 635.
182. MACDONALD, J.R. - J. Electroanal. Chem., 1987, 223, 1.
183. RUSSELL, C.D. - J. Electroanal. Chem., 1963, 6, 483.
184. BAIKERIKAR, K.G.; BUCKFELDER, J.; HANSEN, R.S. - J. Electroanal. Chem., 1980, 108, 17.
185. ANSON, F.C. - Anal. Chem., 1964, 36, 932.

186. ANSON, F.C. - Acc. Chem. Res., 1975, 8, 400.
187. ANSON, F.C.; OSTERYOUNG, R.A. - J. Chem. Educ., 1983, 60, 293.
188. COTTRELL, F.G. - Z. Physik. Chem., 1902, 42, 385. Apud: ANSON, F.C. & OSTERYOUNG, R.A. - J. Chem. Educ., 1983, 60, 293.
189. ELLIOTT, L.M. ; MURRAY, R.W. - Anal. Chem., 1975, 47, 908.
190. RUSLING, J.F. ; BROOKS, M.Y. - Anal. Chem. 1984, 56, 2147.
191. GUTZ, I.G.R.; IHA, K.; ANGNES, L. In: Congresso Latinoamericano de Química, 16. Rio de Janeiro, 1984. Resumos dos Trabalhos. Rio de Janeiro, FEDEIAC, p. 240.
192. IHA, K.; GUTZ, I.G.R.; ANGNES, L. - Ciênc. e Cult., 1986, 38(7 supl); 464 (resumo 64-D.2.1.).
193. RAAEN, H.P. - Anal. Chem., 1962, 34, 1714; 1964, 36, 2420; 1965, 37, 677.
194. BOND, A.M.; O'DONNELL, T.A.; WAUGH, A.B. - J. Electroanal. Chem., 1972, 39, 137.
195. SMITH, G.S. - Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 63.

196. ANGNES, L. ; GUTZ, I.G.R. In: Encontro Nacional de Química Analítica. 4. São Paulo, 1987. Resumos. São Paulo, Publicados, p.C12.

197. LAUER, G.; ABEL, R.; ANSON, F.C. - Anal. Chem., 1967, 39, 765.

198. ANSON, F.C.; CHRISTIE, J.H.; OSTERYOUNG, R.A. - J. Electroanal. Chem., 1967, 13, 343.

199. DELAHAY, P. - "Double Layer and Electrode Kinetics" . Interscience, New York, 1965, cap. 4.

200. ANSON, F.C.; BARCLAY, D.J. - Anal. Chem., 1968, 40, 1791.

201. DUDAKOV, V. G.; OMURALIEVA, U. - Deposited Doc., 1981, VINITI 3635-81. Apud: Chem. Abstr., 1983, 98, 76327 f.

A P Ê N D I C E

```

0: dsp "DUCRON + EXTRU IG 151085";wait 3000
1: "50+1 pontos/etapa";50+1;pr0
2: dim A$[5,16],B$[80],D$[200,S2],Q$[4*7+0+20],Q14r0+4],T1204],P[0:36]
3: dim D14],L14],M14],N14],R10:4,5]
4: 0:Z;ent "Usar impressora externa ?";Z;if Z;sfsg 11
5: dev "v",624,"E",701,"I",702;if flg11dev "p",704
6: buf "q",0$3
7: ldk q:0:Z;ent "Progr. <nova, <i>copiar file i",Z;if Z;ldf Z,D$[*]
8: gsb "#INSTRU"
9: sfq 0:1;L;for T=0 to 15
10: "A":
11: if T=0:gsb "#SISTE"
12: if T=1:gsb "#PAR"
13: if T=2:gsb "#DERIVA"
14: if T=3:gsb "#AREA"
15: if T=4:gsb "#SOMA"
16: if T=5:gsb "#ERRO"
17: if T=6:gsb "#NUME"
18: if T=7:gsb "#EXTR"
19: if T=8:gsb "#IDA"
20: if T=9:gsb "#VOLTA"
21: if T=10:gsb "#REJ"
22: if T=11:gsb "#GRAF"
23: if T=12:gsb "#GRAVA"
24: if T=13:gsb "#CONC"
25: if flg0;next T;fcfg 0
26: "IN";dsp "<>Executar <f>Programar";istp
27: cli 7;fcfg 1;ina 0;0r1;2;3;if flg11:gsb "#IMPRES"
28: "INCR";for K=PLJ to PCL+2] by PCL+1]
29: 0;W;fcd 4;gsb "#PREP"
30: if not flg11:prt "Var",K
31: "REPET";cfq 7;18;ina 0;for J=1 to P[36];dsp "Var=",K,"Exp#";J
32: gsb "#EXP"
33: if flg7;W+1;W;dsp "Limite de erro excedido!";ibeep;wait 2000
34: if flg7 and W2;0;Z;W;ent "<>Proseguir, <i>Parar,Z;if Z;igto "IN"
35: if flg7;cli 7;fcfg 1;igto "REPET"
36: if flg8;dsp "VD saturou, mudar escala!";ibeep;wait 2000;igto "IN"
37: next J
38: gsb "#ANA"
39: if flg5;gsb "#PLOT"
40: "CONTA";r+1;9;next K;igto "IN"
41: end
42: ""
43: "#INSTRU";dsp "Ajustar PAR-170 em STEP, SINGLE";istp
44: dsp "DC IR COMP, E, INITIAL";istp
45: dsp "DC CURRENT, DERIV., OUTPUT, 10mA";istp
46: dsp "CAP. COMP. OFF, SELECTOR OFF";istp
47: dsp "INTEGRATED, IN=1,*10-7";istp
*2738

```

```

48: ret
49: "#SISTE";ent "Data?",A$[1]
50: ent "Sistema?",A$[2], "Especie de conc. fixa?",A$[3]
51: ent "Especie de conc. variavel 1?",A$[4]
52: ent "Especie de conc. variavel 2?",A$[5]
53: prt A$[1],A$[2],A$[3];ret
54: "#PAR";ent "Esc. corrente (A)?",P[25], "Esc. integr. (F)",P[26]
55: fnt 2, "Esc. corr.",e12.5,"A Esc. integr.",e12.5,"F"
56: wrt "P.2",P[25],P[26]
57: 9.64969P[25]P[26];r5;if P[0]r5/P[0];5
58: "atraso PAR";5e-6;r6;ret
59: "#DERIVA";0;Z;cli 7;wtb "E",255,127;wtb "I",32,30,26
60: dsp "Ligar Eref em Eau";istp
61: dsp "Por R entre eltds";istp
62: dsp "Em INICIAL, EXT. CELL";istp
63: wtb "I",30;dsp "Ajustar In. Exc. Pot. ate E=0";istp
64: wtb "I",30;dsp "Ajustar ZERO ADJUST ate E=0";istp
65: wrt "V", "D.1SN9999S,T2,R1;wtb "I",128
66: wtb "I",30,26,29,64;dsp "Ajustar INT. DRIFT(Reset manual)";istp
67: wrt "V", "NIS";wtb "I",29,64
68: ret
69: "#AREA";ent "EGPM area(cm^2)=",P[0]
70: 0;Z;ent "Determinar vazao do capilar?",Z;if Z;gsb "#CALI"
71: ent "Vazao(g/s)=",P[27], "Rao capilar(cm)=",P[28]
72: fnt 2, "Area=",f8.6,"cm^2",8x, "Vazao=",f9.6,"g/s",13x, "Rao=",f6.4,"cm"
73: wrt "P.2",P[0],P[27],P[28]
74: 1e3(1.2656(P[0]+(P[28]^2)^(3/2)-1e-6int(P[27]))/frc(P[27]))r4
75: r5/P[0];S;ret
76: "#SOMA";ent "# exp. somadas(#par)=",P[36]
77: fnt 2,f4.0," Exp. somada/curva";wrt "P.2",P[36];ret
78: "#ERRO";ent "Erro relat. pto. repet. (%)=",P[29];P[29]/100;F
79: ent "Erro absol. (XFS)=",P[30];P[30]/100;G
80: fnt 2, "Erro rel.=",f5.2,"%",9x, "Erro abs.=",f5.2,"%"
81: wrt "P.2",P[29],P[30];ret
82: "#NUME";dsp "Prox. #=",r9;istp
83: ent "Re-iniciar do #",r9;ret
84: "#EXTR";7;K;dsp "Extrusao, extrapol. de .5s";wait 2000;506;P[10]
85: ent "Coef. ang. extrap. carga, t=.48s=",P[1]
86: ent "Coef. ang., t=.18s=",P[2]
87: cli "#VAL"
88: fnt 2,c21,f6.4,6x,c12,f6.4,6x,c6,f6.4,"s"
89: wrt "P.2", "Extrusao, incl. .48s=",P[1], "incl. .18s=",P[2], "repou=",P[4]
90: fnt 3,c8,5x,"E=",f7.4,"V de=",f7.4,5x,"t=",f9.7,"s dt=",f7.4
91: wrt "P.3", "Extrusao",P[7],P[8],P[10],P[11];ret
92: "#IDA";13;K;dsp "Etapas de ida";wait 2000;cli "#VAL"
93: wrt "P.3", "Ida ",P[13],P[14],P[16],P[17];ret
94: "#VOLTA";19;K;dsp "Etapas de volta";wait 2000;cfg 12;cli "#VAL"
95: if not flg12;igto +2
*5068

```

```

96: wrt "P","Volta" Evolta=Eextru.
97: if not flg12;wrt "P.3","Volta " ,P[19],P[20],P[22],P[23]
98: cfg 2;if P[19]10;sfq 2
99: ret
100: "##VAL":
101: if K=19;0;2ient "<E>Epre cond. <1>E independ.",Z;if Z=0;sfq 12;ret
102: 0;2ient "Prog. <1>E, <2>t, <3>ambos",Z;if Z=2;gto "I"
103: sfq 6;ent "E=(-3.27E(3.27V))",P[K]
104: ent "Delta E",P[K+1];if P[K+1]=0;P[K]P[K+2];gto +4
105: K;2ient "E final=",P[K+2]
106: if (P[K+2]-P[K])/P[K+1]<1;sfq 3
107: if flg3;cfq 3;beep;dsp "Delta incompativel";wait 2000;gto -4
108: if P[K+3]>0 and K=13;beep;dsp "Nao se pode pular a ida";wait 2000;gto -1
109: if flg3;cfq 3;beep;dsp "E fora dos limites ";wait 2000;gto -6
110: "I";if Z=1 or K=19;ret
111: if K=7;sfq 4;ent "espera apos extrusao (.008<t<32)",P[4];ret
112: sfq 4;ent "t=(.008<t<32s, 0=pular etapa)",P[K+3]
113: if P[K+3]=0 and K=13;beep;dsp "Nao se pode pular a ida";wait 2000;gto -1
114: if P[K+3]=0;prt "t=0, Omitida";ret
115: ent "Delta t=",P[K+4];if P[K+4]=0;P[K+3]P[K+5];gto +4
116: K+3;2ient "t final=",P[K+5]
117: if (P[K+5]-P[K+3])/P[K+4]<1;sfq 3
118: if flg3;cfq 3;beep;dsp "Delta incompativel";wait 2000;gto -6
119: if P[K+3]<0.008 or P[K+3]>32 or P[K+5]<0.008 or P[K+5]>32;sfq 3
120: if flg3;cfq 3;beep;dsp "t fora dos limites ";wait 2000;gto -8
121: ret
122: "IMPRES";fnt 5,80;"-ifmt 9,4 " ,f3.0,7f8.2,16" "
123: fnt 8,f7.4,9f8.2
124: " Variav I,Pre I.Ida I.Volta I,Cor/Oy Q,Extr Q,Ida ")B$[1,56]
125: " Q.Volta Qdc nFG")B$[56,80]
126: wrt "P.5";wrt "P,B$;wrt "P.5";ret
127: "CONC":ent "Conc. var. 1=",r7,"conc. var. 2=",r8
128: fnt 5,80;"*";wrt "P.5"
129: fxd 5;wrt "P,A$[2], " ,A$[3],r7,"M ",A$[4],r8,"M ",A$[5];ret
130: "PREP":fnt 1,"E08K2T2FID",f.7,"SN",f.0,"S"
131: if not flg6;gto +5
132: if L#1;P[1];E;1;H;gsb "##D/A"
133: if L#7;P[7];E;2;H;gsb "##D/A"
134: if L#13;P[13];E;3;H;gsb "##D/A"
135: if L#19;P[19];E;4;H;gsb "##D/A"
136: if L=10 or L=16 or flg4;gsb "##TABT"
137: if L#10 and L#16;int(L/6+1);H;K;E;gsb "##D/A"
138: if flg12;L[2];L[4];M[2];M[4]
139: cfg 4,6;ret
140: "##TABT";rad;fnt L#10;P[10];D[2];if L=16;K;D[3]
141: if L#16;P[16];D[3];if L=10;K;D[2]
142: 2;H;c11 "##PTOS";3;H;c11 "##PTOS"
143: D[3];D[1];D[4];N[3];N[1];N[4];(((N[1])A)+N[2])B)+N[3];C)+N[4];D
*4928
144: (N[3]-1)D[3];+.0063M;M3R;r6;U;D[3];W
145: for i=2 to A;((I-1)W-U)T[I];T[I]B+I
146: if flg2;(T[I]B+I)-(M+T[I])R/R;TLC+I;1-2/(*asn((M/(M+TLC))))Q[C+I]
147: next i;if not flg2;gto +4
148: 0;H4C+P[33]+230;D;P;gsb "##REG"
149: ina Q;for i=C+2 to D;T[I]R;T[I];next i
150: fxd 6;prt "a0",R[C,1], "a1",R[C,2]
151: D[2];V;r6;U;for i=2 to B-A;((I-1)V-U)T[A+I];next i;ret
152: "##PTOS";if (D[H]-.0063X)>5.5e-4(r0-1);X/(r0-1);D[H];r0;N[H];ret
153: int(X/.00055);Y;X;V;D[H];Y+1;N[H];ret
154: "##D/A";if E=10;ret
155: int(256(U-int((10000E+32767)/256)U))M[H];L[H];ret
156: "EXP";buf "Q"
157: wrt "V.1",D[1],N[1];wrt "E",255,127;wrt "I",29,32;trr "V", "Q";wrt "I",192
158: wrt "I",29;wrt "I",64
159: "DE";wrt "E",L[2],M[2];wrt "I",32,26;sfq 1
160: wrt "I",28;wait 10;wrt "I",28;wait 500
161: "EX";wrt "V.1",D[2],N[2]
162: wrt "I",16,29,64;trr "V", "Q"
163: wrt "I",27;wait r4;wrt "I",27;wrt "I",160
164: wrt "I",29;wrt "I",64
165: if P[4];wait 1000;P[4]/.942-3
166: "ID";wrt "V.1",D[3],N[3];wrt "E",L[3],M[3];wrt "I",29
167: if not flg2;trr "V", "Q";wrt "I",224;gto +3
168: "VO";trr "V", "Q";wrt "I",224;wrt "E",L[4],M[4]
169: "acerto do atraso de 6 ms";trr "V", "Q";wrt "I",160
170: wrt "E",255,127;wrt "I",29,26,96;cfq 1
171: "VAL";for i=1 to D;7;H;if i>A and A#B;H+1;H
172: if i>B;H+1;H;if i>C;H+1;H
173: val(Q$[H-6,H]);V
174: if J>1;if abs(Q[1]/(J-1)-V);Z>G and abs(Z/(V+ie-9))>F;sfq 7;ret
175: V+Q[1];Q[1];next i
176: if Q[B]/J>9 or Q[C+1]/J>9 or Q[D]/J>9;sfq 8
177: ret
178: "##ANA";P[36];X;for i=1 to D;SQ[1]/X;Q[1];next i
179: 1;H;2;0;A;P;gsb "##REG"
180: "EXTRU";Q[A+2];Y-Y-P[1];(Q[B]-Y)R[2,23];R[2,1]
181: Y-P[2];(Q[B-30]-Y)R[2,41];R[2,3]
182: "CDIV";R[1,23];D[3];X;M[1,23];W;for i=1 to A
183: Q[B+1]-((I-1)X);Y;Q[B+1];if flg2;Q[C+1]-Y-W;Q[C+1]
184: next i;Q[C+1];R;sfq 2;for i=C+1 to D;R-Q[1];Q[1];next i
185: "I";3;H;B+2+P[32];0;C;P;gsb "##REG"
186: if not flg2;gto "PRT"
187: "V";4;H;C+2+P[33];0;D;P;gsb "##REG"
188: (R[3,1]-R[4,1])/(1-R[C,1]);r1;(R[4,1]-R[C,1])R[3,1];r2
189: R[4,2]/(1-R[C,2]);r1/(1-R[R[3,1]]);r3
190: "PRT";wrt "P.8",R[2,2],R[3,2],R[3,2],R[4,2],r3,R[2,1],R[3,1],R[4,1],r2,r1
191: wrt "P.9",r9,R[2,4],R[3,4],R[4,4],Q[A+2],R[2,3],R[3,3],R[4,3]
*29617

```



```

192: "TRANSE":fts (r7))D$[r9,1];fts (r8))D$[r9,5];fts (K))D$[r9,9]
193: fts (r3,2))D$[r9,13];fts (R2,1))D$[r9,17];fts (R1,1))D$[r9,21]
194: fts (r2))D$[r9,25];fts (r1))D$[r9,29];ret
195: "##REG:O3U3X3Y3le-303V3W
196: for I=0 to P3: T113T3+X3X3: (Q113)Q3+Y3Y3:QT+U3U3:TT+V3V3:QQ+W3W3;next I
197: P=O+13N3U3-V3X3N3U3V3-N3X3N3R3H3,233X3N3R3H3,13
198: ((\3V3W3)/V3(N-233)R3H3,433\3+X3X3/N3N3R3H3,333\3U3V3W3)3R3H3,533;ret
199: "##REJ":sfg 4;dsp "# pto3. inic. a rej. nas regr.";wait 3000
200: ent "#, pre-cond.=",P331,1,3, id3a=",";P321,3,3, volta=",";P333
201: prt "Rejeic.: Regres.":ifxd O3prt "Pre":P331,1,"Ida",P332,1,"Volta",P333
202: O3Zient "Imprimir deriva?";Zif not flg13;23P334;3if Z113P334
203: O3Zient "Imprimir coef. correl.?",Z1if not flg13;23P335
204: if P335;sfg 9
205: ret
206: "##GRAF":O3Zicfg 5;ent "Plotar curvas?",Z1if not Z3ret
207: sfg 5;ent "t maximo?",B,"Intervalo dos tics?",C,"# tics/indice?",D
208: ent "Q maximo?",E,"Intervalo dos tics?",F,"# tics/indice?",G
209: dsp "Ligar Plotter, por papel";stp
210: p3cl;wrt 705,"VSS";O3Zient "P3P2<O> X3Y3=14x18cm<1> 20x14<2>";Z
211: if Z=23prt "200 x 140 mm";wrt 705,"IPI600,1400,9600,7000";i3mp 2
212: if Z=13prt "140 x 180 mm";wrt 705,"IPI600,3200,7200,10400"
213: pen# 113cl A,B,O,E;f3xd 13;ax O,C,O,B,D;3ax E,C,O,B,O
214: f3d O3yax O3f,O3E,G3yax B3f,O3E,O3pen;ret
215: "##PLOT":O3Zient "<1>Plotar linha base,<2>Abortar?",Z1if Z=2;ret
216: pen# 13if Z=1line 1;for I=2 to A3plt T113,Q113;next I3pen
217: line 33for I=2 to C3plt T113,Q113;next I3pen
218: if not flg1line 1;for I=C+2 to D3plt T113,Q113;next I3pen
219: ret
220: for I=1 to 193:(I-13)D113;T113;T113+I33;T113+I33;next I
221: for I=1 to 763plt T113,Q113/50
222: next I
223: for I=1 to 10003;dsp I;N3next I
224: "##GRAVA":O3Zient "Gravar dados?",Z1if Zient "A partir do file #=",r5
225: if not Z3ret
226: O3Zient "Cuidado! confirme file#=",Z1if Z#r53igto -2
227: rcf Z,D3ret
228: "##CAL":dsp "Preparar eletrodo";stp
229: 1003r439sb "##GOTA"
230: for K=100 to 500 by 400;K3r43for J=1 to 3;dsp "Trocar recipiente";stp
231: for I=1 to 103;sb "##GOTA"
232: next I3next J3next K
233: ent "massa media, gota pequena=",r7,"m, gota grande=",r8
234: (r8-r7)/(.5-1)3r103r7-.13r103r9
235: f3d 63prt "m=a+bt";prt "a",r9,"b",r10
236: r10=inf(r93le6)3P3273prt "v",P327
237: ret
238: "##GOTA":wtb "I",.271wait r43wtb "I",.27;wait 1000
239: wtb "I",.281wait 103wtb "I",.281wait 1000;ret
240: wtb "I",.301wait 2003;imp 0
241: *27316

```

```

0: dsp "MICOGRAF-Cts. Complexos Mistos IG200285";wait 3000
1: dsp "Maximo 200 pontos e 16 betas";wait 2000
2: dim Est[800],T[32],B[0:6,0:6],F[4,2],C[200,2],D[200],M,F,S
3: dim H[200],I[200],L[200,2],F[100]
4: fnt 4,B,2,f1:0,2x,e11:5
5: "ESC":cfc 2:0:Z:ent "Novos dados ?".Z;if Z:isfg 2:gsb "#DADO"
6: 0:Z:ent "Carregar dados da fita ?".Z;if Z:isfg 2:gsb "#FITA"
7: if flg2:icfg 2:ara C[Liara D]H
8: 0:Z:ent "Intr. Betas Prot. de X e Y ?".Z;if Z:gsb "#PROTQ"
9: 0:Z:ent "Intr. Betas Complexos?".Z;if Z:gsb "#BETA"
10: 0:Z:ent "Calc. Xi,Yi,H?".Z;if Z:gsb "#LIXYH"
11: 0:Z:ent "Analise grafica?".Z;if Z:gsb "#GRAFA"
12: 0:Z:ent "Desvios ?".Z;if Z:gsb "#DESVIO"
13: 0:Z:ent "Refinar ?".Z;if Z:igto 10
14: 0:Z:ent "<>Rever opcoes <1>Gravar <9>Fim ?".Z;if Z=1:gsb "#GRAVA"
15: if Z#9:igto "ESC"
16: end
*12038

```

Como o programa MICOGRAF utiliza exatamente as mesmas sub-rotinas do programa MICO, com excessão da sub-rotina GRAF, listada abaixo, e que substitui a sub-rotina REGRESSA, foram listadas apenas as partes alteradas para o presente programa.

```

182: "#GRAFA":
183: "SERIE":ent "# pto. inic. serie([X]outV)=0=",r18,"# ponto final?",r19
184: fxd 0:prt "pto ini",r18,"pto fin",r19
185: if r19-r18>100:dsp "Max 100 ptoa";istp igto -2
186: fnt 5,"f",f1:0,e14,4;fxd 4
187: 1:R:0:J:for K=r18 to r19:J+1:J:L[K,1]:X:L[K,2]:Y
188: gsb "#Etot"
189: tn^(E/S):F:-(F*(X,Y,6,0)+F*(X,Y,0,6)-2):F
190: if X=0 or Y=0:F:J:igto +3
191: if T=1:(F-1)/Y:F:J
192: if T=2:(F-1)/X:F:J
193: dsp "X",X,"Y",Y,"f",F:J:next K
194: "PL":ent "Plotar ate ponto #=",r20
195: fxd 0:prt "No ponto #",r20
196: f1t 3:prt "Lvar",L[r20,3-T],"f",F[r20-r18+1]
197: ent "Eixo x ate?",r21,"Eixo y ate?",r22:sc1 0,r21,0,r22
198: prt "x ate",r21,"y ate",r22
199: 0:J:for K=r18+1 to r20:J+1:J:plt L[K,3-T],F:J:pen
200: next K
201: 0:Z:ent "Digitizar B<>, mudar scl<1>?",Z;if Z:igto "PL"
202: plt 0,0,1:dig X:B
203: fxd 3:prt "Lfixo",L[r18,T]:wrt 16,5,R,B:spc
204: 0:Z:ent "<>Fi+1 <1>nova serie?".Z;if Z:igto "SERIE"
205: 0:J:R:1:R:for K=r18+1 to r19:J+1:J:(F:J-B)/L[K,3-T]:F:J
206: next K:igto "PL"
207: ret
*21176

```

```

41: wrt 705,"sl",tan(0)
42: 0:R:ent "Angulo da escrita (graus)",R
43: csiz 3,2,1,R;if flg1:csiz 2,2,1,R
44: ent "Posicao X",X,"Posicao Y",Y
45: if flg1:0:Z:ent "Manter XY<> digitizar<1>".Z;if Z:dig X,Y:jmp 2
46: plt X,Y,1
47: 0:Z:ent "dir<1> esq<2> abaixo<3> acima<4>".Z
48: if Z=1:cplt .5,-.25
49: if Z=2:cplt -(L+.27),-.25
50: if Z=3 and flg1:cplt 0,-.33:jmp 2
51: if Z=3:cplt -(L/2-.13),-.11:if flg1:cplt 0,-.5
52: if Z=4 and flg1:cplt 0,.5:jmp 2
53: if Z=4:cplt -(L/2-.13),.5:if flg1:cplt 0,.5
54: lbl A$11
55: 0:Z:ent "<>+ texto <1>outra escolha".Z;if Z=0:igto "#TEXT0"
56: ret
57: "#FITA":ent "Carregar file # ?",Z:ldf Z,D$
58: dsp "UFA, que calculeira braba, che !"
59: for I=1 to 200:for J=1 to 8:stf(D$[I,4(J-1)+1]):Y[J,I]
60: next J:next I:ret
*11211

```

```

44: (HV+V[1]r4)/(V+V[1])>D[1]H[1]next I:ara E:fret
45: "#PROTO":ina f:prt "Betas Protonac.":fnt 0,b,f1.0,e14.4
46: for l=1 to 6:ent F[1]:if flg13:jmp 2
47: wrt 16,80,1,F[1]next I
48: j-1>B:spc iret
49: "#BETA":prt "Betas Complexos":rdm B[6]ina B:fnt 0,b,f1.0,e14.4
50: for l=1 to 6:ent B[1]:if flg13:jmp 2
51: wrt 16,5,1,B[1]next I
52: spc 1-1>N:ret
53: "#LIXH":fnt 2,f2.0,f9.5,f5.2
54: fnt 3,f2.0,e2.2,f5.2:fnt 4,c2.2,c5.4x,b.2x
55: 0>Z:fnt 3:ent "<>Calc. <1>Mostrar <2>Imprimir",Z
56: if Z=2:wrt 16.4, " i", "Li/M",7
57: for k=1 to P:if Z=0 or K=:dsp K
58: if (LCKJ)L>0:goto "RAH"
59: "RAL":CKJ>LCKJ>L:if B[1]=0:goto "RAH"
60: -B[1](M+L)-4>10:E[1]ML>P11
61: L-(-r10-λ(r10^2-4E[1]r11))/2B[1]>L
62: if L<=0:CKJ/(M-CKJ)B[1]>L
63: "RAH":if F[1]=0:D[K]>HCKJ:0>0:goto "INL"
64: if (HCKJ)H>0:goto "INH"
65: if CKJ>D[K]:D[K]-CKJ>H:goto "INH"
66: D[K]/(1+P[1]L)>H
67: "INH":if P[1]=0:goto "INL"
68: fsg 5:gsb "#CH"
69: "H":V>U:G>F:H>G:if flg5:999H>H
70: gsb "#CH"
71: if flg5:cfg 5:G>F:H>G
72: if abs(V/D[K]-1)<1e-5:goto "INL"
73: (D[K]-V)/(G-F)/(V-U)+G>H:if H<0:0.01G>H
74: goto "H"
75: "INL":fsg 6:gsb "#CL"
76: "L":C>A:T>X>L>T:if flg6:999L>L
77: gsb "#CL"
78: if flg6:cfg 6:T>X>L>T
79: if abs(C/CKJ-1)<1e-5:goto +3
80: (CKJ-C)/(T-X)/(C-A)+T>L:if L<0:0.01T>L
81: goto "L"
82: if abs(L/LCKJ-1)>1e-5:L>LCKJ:goto "INH"
83: E/D>NCKJ:H>HCKJ:L>LCKJ:if Z=:dsp L,NCKJ,K:wait 200
84: if Z=2 and L>1e-4:wrt 16.2,K,L,NCKJ:goto +2
85: if Z=2:wrt 16.3,K,L,NCKJ
86: next K:if Z=2:spc
*5114

0: dsp "BICO-Ctes. Comp. Bin., Vol. vs E v090385":wait 4000
1: dim T$C32,B[6],F[6],C[99],P[99],E[99],B,M,N,P,S
2: dim AL6,63,M[6],F[6],Y[6],F[99],H[99],I[99],L[99],N[99],V[99]
3: fnt 0,b,f1.0,e14.4
4: "ESC":0>Z:ent "<1>Novos dados <2>Dados da fita",Z:if Z=1:gsb "#DADO"
5: if Z=2:gsb "#FITA"
6: 0>Z:ent "Intr. K prot. ligante?",Z:if Z:gsb "#PROTO"
7: "BETAS":0>Z:ent "Intr. Betas?",Z:if Z:gsb "#BETA"
8: 0>Z:ent "Calc. Li, n?",Z:if Z:gsb "#LIXH"
9: 0>Z:ent "Regressao?",Z
10: if Z=:ent "Numero de complexos",N:gsb "#REGRE"
11: 0>Z:ent "Desvios?",Z:if Z:gsb "#DESVIO"
12: 0>Z:ent "<1>Refinar, <2>Corr. Ej",Z:if Z=1:goto "BETAS"
13: if Z=2:gsb "#JUNCAO"
14: if Z=2:goto 8:if F[1]=0:goto 6
15: 0>Z:ent "<Rever opcoes <1>Gravar <2>Fim",Z:if Z=1:gsb "#BRAVA"
16: if Z=2:goto "ESC"
17: end
18: "#FITA":0>Z:ent "Ha na memoria dados a gravar?",Z:if Z:gsb "#BRAVA"
19: ent "Carregar file#=",T:trk 1
20: 1df T,T$,B[*],F[*],C[*],D[*],E[*],B,M,N,P,S
21: trk 0
22: dsp "Sistema",T$:wait 3000
23: 0>Z:ent "<Cont. <1>Carreg. outro file",Z:if Z:goto -4
24: prt T$[1,32]:fnd 6:prt "CM",M:if P[1]:prt "Betas Protonac."
25: for l=1 to B:wrt 16,80,1,P[1]next l:if B[1]:prt "Betas Complexos"
26: for l=1 to N:wrt 16,5,1,B[1]next l:ara E>F
27: ret
28: "#DADO":ent "Sistema=$",T$[1,16], "Data=",T$[17,32]
29: prt " S I S T E M A",T$:spc
30: 0>Z:ent "Dados <delta E <1>Fo(X)?",Z:cfg l:if Z:fsg 1
31: prt "Uni. C = M", "Uni. V = ml":if not flg1:prt "Uni. E = mV"
32: 59.16>S:ent "S=(59.16mV/d)",S,"C metal=",M
33: ent "Vol. inicial=",V,"CH inicial=",H
34: ent "CL titul.=",r5,"CH titul.=",r4
35: fnt 1,f6.2,c10:spc:fnt 16.1,S," mV/decada"
36: fnd 6:prt "V in",V,"CH in",H,"CH tit",r4,"CL tit",r5
37: prt "CM ",M:prt " i V/ml -E/mV "
38: 0>P:ina C,L,D,H,E:fnt 2,f2.0,f8.4,f6.2
39: for l=1 to 99:if l-1>P:l-1>P
40: ent V[1],E[1]:if flg13:ent "Corrigir i = ?",l:goto +0:if flg13:goto +3
41: if flg1:Slog(E[1])>E[1]
42: wrt 16.2,1,V[1],E[1]next I
43: for l=1 to P:V[1]r5/(V+V[1])>C[1]:L[1]
*2819

```

```

0: dsp "MICO-Cts. Complexos Mistos" IG100385";wait 3000
1: dsp "Maximo 200 pontos e 16 betas";wait 2000
2: dim E$[800],T$[32],B[0:6,0:6],P[4,2],C[200,2],D[200],M,P,S
3: dim H[200],I$[200],L[200,2]
4: dim A[16,16],K[16,2],S[16],X[16],Y[16]
5: fnt 4,b,2f1.0,2x,e11.5
6: "ESC":cfc 2;0:Zient "Novos dados ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#DADO"
7: 0:Zient "Carregar dados da fita ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#FITA"
8: if flg2icfg 2;ara C[Liara D]H
9: 0:Zient "Intr. Betas Prot. de X e Y ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#PROTO"
10: 0:Zient "Intr. Betas Complexos";Z;if Zisfg 2;gsb "#BETA"
11: 0:Zient "Calc. I(X),I(Y),I(H) ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#LIXYH"
12: 0:Zient "Regressao ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#REGRE"
13: 0:Zient "Desvios ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#DESVID"
14: 0:Zient "Refinar ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#REFIN"
15: 0:Zient "<>Rever opcoes <1>Gravar <9>Fim ?";Z;if Zisfg 2;gsb "#GRAVA"
16: if Z#9;gto "ESC"
17: end
18: "F":0:ps;f p1=0;for H=0 to p4;B[0,H]p2^H+p5;p5:next H;ret p5
19: if p2=0;for G=0 to p3;B[G,0]p1^G+p5;p5:next G;ret p5
20: for G=0 to p3;for H=0 to p4;f not B[G,H];gto +2
21: B[G,H]p1^Gp2^H+p5;p5
22: next H;next G;ret p5
23: "#DADO":ent "SISTEMA...";T$[1,16], "Data", T$[17,32]
24: prt " S I S T E M A";T$;spc
25: 59.16;Stent "S=59.16mV/d ?";S
26: 0:Zicfg 2;ent "Dados de <E <1>Foo?";Z;if Zisfg 2
27: fnt 1,f6,2,c10;spc iwt 16,1.5," mV/decada"
28: 0:Zient "Dados em <Conc. <1>Vol. ?";Z;if Zisfg 3
29: fnt 5;ent "CM (cte. todas series)=,M;prt "CM",M
30: if flg3idsp "Iniciar cada serie com V=0";wait 3000
31: if not flg3idsp "Iniciar serie com um dos C=0";wait 3000
32: "IN":fnt 2,f4.0,f9.2;fnt 3,2f8.5
33: if not flg3idsp "Dar CONT para conc. Inalterada";wait 3000
34: if flg3idsp "Apos V=0, dar conc's das sol's";wait 3000
35: prt " 1 E/mV CL1/M CL2/M"
36: 0:Zifor I=1 to 200;f I>Z;I>Z
37: "i":if flg3tent "V ad.?",W;f W=0;gsb "#CONC"
38: if flg3icll "#VC";gto +4
39: ent C[1,1];if flg13 and I>1;C[1-1,1];C[1,1]
40: ent C[1,2];if flg13 and I>1;C[1-1,2];C[1,2]
41: ent C[1,H];if flg13 and I>1;D[1-1,H];D[1,H]
42: ent "-DeltaE",E
*29831

87: ret
88: "#CH":0:0;W;for I=B to 1 by -1;(P[I]+O)H;D:(I[P[I]+W)H;W;next I
89: H=14/H+LW;V;ret
90: "#CL":0:0;E;for I=N to 1 by -1;(B[I]+E)L;E;next I;D+1;D
91: L+LO+ME/D;C;ret
92: "#REGRE":ina Ifxd 0;P;D
93: ent "Rejeitar ponto i =?",I
94: if not flg13;I;I[0-1];0;prt "Excluido i=",I;jmp -1
95: rdm A[N,N],B[N,N],X[N],Y[N],I$;ina A,B,M,Y;0;C
96: for K=1 to Fdspd K;f IJK;gto "C"
97: tnc(-E[K]/S);F;1-F;Y;Y+Y+C;C
98: for I=1 to N;F[L[K]-I];X;I;next I
99: for I=1 to N;X[I]+M;C;M;I;X;I;Y;Y+Y+C;C
100: for J=1 to N;X[I]+X;J;A[I,J];next J;next I
101: "C":next K
102: inv A;A;mat AY;B;0;X;for I=1 to N;B[I];Y[I]+X;X;next I
103: fnt 5,b,f4.0,b,e10.2;fnt 6,x,2b,f9.2,b,3x
104: (C-X)/(O-N);Y;C;R;R-N(1-R)/(O-N-1);U;empty YA>A
105: fnt 8,b,f1.0,e14.4;for I=1 to N;wrt 16,8,5,1,B[I]
106: wrt 16,5,83,100\A[I,1]/B[I],37,\A[I,1];wrt 16,6,4,109,100\I;B[I]/O,37
107: next I;spc;fnd 8;prt "Sy",Y,"R",R,"Rc";\U;spc;ret
108: "#DESVID":0:Zient "Imprimir <1>plotar <2>";Z;fnt 7,b,f2.0,f7.2,f5.2,b
109: if Z=1;ent "<1>Impr. interna <3>GRAFI";Z;if Z=3;wrt 704,27,71,27,69
110: if Z=3;fnt 9,f10.0,2f8.4,f7.3,f9.5,f7.3,f8.2,f7.2;wrt 704,27,64
111: if Z=3;0;Vient "Enfatizar e espacar + ?";V;f Vwrt 704,27,65,16,27,69
112: if Z=2;idsp "Dar scl para E vs Desvio";stp
113: if Z=1;prt " i -Ecalc Desv "
114: 0;0;W;for K=1 to Fdspd K;L[K];L;1;F;for I=1 to N;B[I];L+I+P;F;next I
115: Slog(F);D;O-E[K];R;f I[K] and Z=1;wrt 16,7,40,K,O,R,41;jmp 2
116: if not I[K];R+U;R+R+W;W;f Z=1;wrt 16,7,32,K,O,R,32
117: if Z=2 and K>1 and I[K];pen
118: if Z=2;plt E[K],R;f I[K];pen
119: if Z=3;wrt 704,9,K,C[K],L[K],NCK],DEK],-log(H[K]),E[K],R
120: next K;f Z=2;pen
121: fnd 4;prt "# pontos",O,"Media/mV",U/O,"S",\((W-U)/O)/(O-1));spc;ret
122: "#JUNCAO":ent "Forca ionica",r7,"Cond. eq. X ?",r8,"Cond. eq. I",r9
123: fnd 2;prt "I",r7,"C.E.X",r8,"C.E.I",r9
124: for I=1 to P;F[I]-59.16;log((r7-L[I])/r8+L[I])/r9/r7r8);E[I]
125: next I;ret
126: "#GRAVA":ent "<1>Desistir Gravar no file#=",Z;if Z=-1;ret
127: ent "Confirme, file#=",I;f Z#1;gto -1
128: ara F;E;trk 1;trcf T,I$,B[*],P[*],C[*],D[*],E[*],B,M,N,P,S.
129: trk 0;ret
*3447

```



```

129: gsb "#CY"
130: if flg5:cfsg 5;B;r6;Y;B
131: if abs(r4/C[K,2]-1)<1e-5:goto "TEST"
132: (C[K,2]-r4)/(B-r6)/(r4-r2)+B>Y
133: if Y<0;Y! ( .01B>Y)>r16<1e-99;goto "ERROR"
134: goto "Y!"
135: "TEST":cfsg 5;if L[K,1]#0;f abs(X/L[K,2]-1)>1e-5:cfsg 5
136: if L[K,2]#0;f abs(Y/L[K,2]-1)>1e-5:cfsg 5
137: if Z:=wrt 0,"C","E","X","Y",".pH",-log(H)
138: H>H[K];X>L[K,1];Y>L[K,2];if flgE:cfsg 5:goto "INH"
139: if Z=2 and K<100;wrt 16.5,0,X,E/D;wrt 16.5,K,Y,F/D;goto +2
140: if Z:=wrt 16.5,1,X,E/D;wrt 16.5,K-100,Y,F/D
141: next K;ret
142: "ERROR":dop "LIMITE 1e-99 EXCEDIDO !";stp ;ret
143: "CH":dop;R>U;wrt f=1 to r16:(P[C,1]H<I>G+O>D;IG+U)U;next I
144: f=1 to r17:(F[C,1]2H<I>G)+R>R;IG+W>W;next I
145: H=1e-14/H+XU+YW>V;ret
146: "CX":dop;E;f Y=0;f I=0 to r15:(B[C,1]OJX<I>G)+D>D;IG+E;next I;goto +4
147: f I=0 to r15;f J=0 to r15-I
148: (B[C,1]JX<I>Y<J>G)+D>D;IG+E
149: next J;next I
150: X#ME/D+XO>R>3;ret
151: "CY":dop;F;f I=0;f J=0 to r15:(B[C,1]JY<J>G)+D>D;JG+F;next J;goto +4
152: f I=0 to r15;f J=0 to r15-I
153: (B[C,1]JX<I>Y<J>G)+D>D;JG+F>F
154: next J;next I
155: Y#ME/D+YR>4;ret
156: "REGRE":oZ;fent "So mistos como incognitas?",Z;cfsg 1;f Z:=fsg 1
157: if flg1;f f=1 to 6;f J=1 to 6;f B[C,1]J;next J;next I
158: if not flg1;fina B;O>r15
159: dsp "Defina incognitas";wait 2000
160: O>r15;f f=1 to 16;fent "Bij, i= ?",K[I,1],j= "?",K[I,2]
161: if flg13;I-1>N;goto +3
162: if (K[I,1]+K[I,2])>r15
163: next I
164: "r":rdm ACN,N,J,XIN,J,VIN;fina A,S,Y;O>D;fcd 0
165: fnt 5,"i=",f3,0," ate i=",f3,0;fsg 2
166: oZ;fent "Mudar rejeicoes?",Z;f not Z;goto "SUM"
167: if Z;f f=1 to 200;A>f3[I,1];next I
168: "REJ":oZ;fent "Rejeitar dados a partir de i=",r13;f r13=0;goto "SUM"
169: ent "ate i=",r14;f flg13;r13>r14
170: if flg3;prt "Dados excluidos";cfsg 2
171: 19342

```