UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DE
EQUILÍBRIOS NO SISTEMA
CÁDMIO (II)/PIRIDINA/CLORETO.
DESENVOLVIMENTO
DE INSTRUMENTAÇÃO.**

IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ

TESE DE DOUTORAMENTO

Orientador:

EDUARDO ALMEIDA NEVES

SÃO PAULO - 1978

e a minha filha, Karin

A minha esposa, Mirian

Ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves, pela
orientação integral que nos proporcionou,
possível graças às suas excepcionais
qualidades como cientista, professor e
amigo, nosso reconhecimento e gratidão.

ABRADECIMENTOS

Aos Profs. Drs. Zacheu L. Santos, Ruth G. Tavares e Maria Encarnación V. Suarez pela inestimável ajuda na correção dos originais da tese e na elaboração dos gráficos.

Aos Profs. Drs. Roberto Tokoro e Graciliano de Oliveira Neto, pela amizade e incentivo.

Ao Prof. Dr. Eduardo M. Peixoto, por haver permitido o uso do Analisador de Multi-canaís durante mais de uma centena de noites e fins de semana, ao longo de dois anos, sem o que teria sido impossível o estudo de adsorção que faz parte da tese.

Ao Prof. Dr. Hêlio Chagas, pelo empréstimo de um osciloscópio com câmara fotográfica.

Ao Sr. Antonio Geraldo M.S. Ayrosa, pelo incentivo e proveitosas discussões no projeto e na montagem de vários circuitos eletrônicos e pelas facilidades que ofereceu no uso de suas instalações.

A DOW Chemical, pelo material de impressão da tese.

Aos professores, pós-graduando e funcionários do bloco 2 superior pelo ambiente de trabalho agradável, espírito de colaboração e amizade.

INTRODUÇÃO	1
I - ADSORÇÃO ELETROQUÍMICA	
I.1 - GENERALIDADES	4
I.2 - DUPLA CAMADA ELÉTRICA	5
I.3 - SOBRE A NATUREZA DA ADSORÇÃO	7
I.3.1 - Complexidade do Fenômeno	7
I.3.2 - Isotermas de Adsorção	9
I.3.3 - Energias Envolvidas no Processo de Adsorção	11
I.4 - INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO NAS REAÇÕES ELETROQUÍ- MICAS	15
I.4.1 - Manifestações da Influência da Adsor- ção	15
I.4.2 - Teorias Sobre a Influência dos Filmes de Adsorção	20
I.5 - ADSORÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS	24
I.5.1 - Adsorção de Cátions Induzida por Ânions	24
I.5.2 - Adsorção de Cátions na Presença de Moléculas Orgânicas	26
I.5.3 - Contribuição do Presente Trabalho ...	30
II - INFLUÊNCIA DE ÂNIONS SOBRE A INIBIÇÃO DA ONDA POLA- ROGRÁFICA DE CÁDMIO POR FENANTROLINA E SEUS COMPLE- XOS	
II.1 - GENERALIDADES	34

II.2 - POLAROGRAMAS DE Cd(II) COMPLEXADO POR PHEN, NA PRESENÇA DE VÁRIOS ANIONS	36
II.3 - POLAROGRAMAS DE Cd(II) NA PRESENÇA DE VÁ- RIOS ANIONS E DE COMPLEXOS DE Fe(II) COM PHEN	43
II.3.1 - Resumo dos Efeitos Anteriormente Observados com a bipy	43
II.3.2 - Efeito da Adição de Ferroína	44
II.3.3 - Cinética de Equilíbrio dos Comple- xos	50
II.3.4 - Efeito da Adição de Fe(II) sobre o Cd(II) Complexado por phen	53
II.3.5 - Polarogramas de Cd(II) na Presença de phen e Excesso de Fe(II)	61
II.4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
III - ESTABILIDADE DO SISTEMA Cd(II)/PIRIDINA/CLORETO	
III.1 - OBJETIVOS DO ESTUDO E RAZÕES DA ESCOLHA DO SISTEMA	70
III.2 - DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS MISTOS	72
III.2.1 - Constantes de Equilíbrio Estequio- métricas	74
III.2.2 - Relações entre as Variáveis de Con- centração e as Medidas Potenciomē- tricas	79
III.2.3 - O Método das Extrapolações Gráfi- cas	84

III.2.4 - Sistemática de Cálculo Desenvolvida e Aplicada na Determinação das Constantes	89
III.2.5 - Extensão da Sistemática de Cálculo aos Complexos Mistos	93
III.3 - ELETRODOS PARA AS MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS.	96
III.3.1 - Eletrodo de Amálgama de Cádmio...	96
III.3.2 - Eletrodo Íon-Seletivo de Cádmio..	97
III.3.3 - Comportamento do Eletrodo Íon-Seletivo de Cádmio	98
III.4 - ESCOLHA DO ELETRÓLITO	104
III.4.1 - Avaliação do Potencial de Junção.	108
III.4.2 - Diferenças na Tendência dos Ânions em Complexar o Cd(II).....	114
III.5 - DIFICULDADES NO ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA Cd(II)/py EM VÁRIOS ELETRÓLITOS	116
III.6 - ESTUDO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA Cd(II)/py/Cl ⁻ COM ELETRODO DE AMÁLGAMA.....	122
III.6.1 - Sistema Cd(II)/Cl ⁻	125
III.6.2 - Sistema Cd(II)/py	139
III.6.3 - Complexos Mistos	146
III.6.4 - Resultados Finais e Discussão....	161
IV - IMPLANTAÇÃO DA CRONOCOULOMETRIA	
IV.1 - GENERALIDADES	174
IV.2 - FUNDAMENTOS DA CRONOCOULOMETRIA.....	176
IV.2.1 - Cronocoulometria de Degrau Simples de Potencial	177
IV.2.2 - Cronocoulometria de Degrau Duplo de Potencial	178

V.2.4 - Isoterma de Adsorção	252
VI - PARTE EXPERIMENTAL	
VI.1 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS	260
VI.1.1 - Polarografia.....	260
VI.1.2 - Potenciometria	260
VI.1.3 - Cronocoulometria	263
VI.2 - SOLUÇÕES E REAGENTES	265
VII - PERSPECTIVAS DE TRABALHO	
VII.1 - APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE MEDIDA DE q^m e Q_{dc}	270
VII.2 - PROJETO ECONÔMICO DE SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS PARA CCDDP	271
VII.3 - CONTINUAÇÃO DOS ESTUDOS CRONOCOULOMÉTRICOS...	272
VII.4 - ELETRODO DE AMÁLGAMA E SUA APLICAÇÃO A OUTROS SISTEMAS	274
VII.5 - PROBLEMAS DE POTENCIAIS DE JUNÇÃO	275
VII.6 - USO DE CAPILARES DE PLÁSTICO	276
VIII-CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS	
VIII.1 - ESTUDO DAS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	278
VIII.2 - INIBIÇÃO DA ONDA DO Cd(II)POR PHEN e SEUS COMPLEXOS	278
VIII.3 - DESENVOLVIMENTO E IMPLANTAÇÃO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS	279
VIII.3.1 - Cronocoulometria	279
VIII.3.2 - Potenciometria	281
VIII.4 - ESTUDO DE EQUILÍBRIOS NO SISTEMA CÁDMIO(II) / PIRIDINA/CLORETO	282
VIII.5 - MEDIDAS CRONOCOULOMÉTRICAS	283

GLOSSÁRIO DE ABREVIações E SÍMBOLOS	286
RESUMO	289
ABSTRACT	291
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	294
ANEXOS	326

INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objeto aspectos da participação de ânions na adsorção de cátions metálicos complexados com aminas heterocíclicas aromáticas na interface solução aquosa - eletrodo de mercúrio. Ênfase maior foi dada ao estudo da adsorção do sistema cádmio(II)/piridina/cloreto. Também foram investigados os equilíbrios deste sistema em solução.

Trata-se do prosseguimento de uma linha de pesquisa iniciada por EDUARDO NEVES, neste Instituto de Química, que estabeleceu a participação de diversos ânions no processo de adsorção de cátions complexados com a 2,2'-dipiridila (1-3). O cátion preferido nestes estudos foi o cádmio(II) que, por ser eletroativo, pode ter sua adsorção determinada quantitativamente através da cronocoulometria. Estas medidas foram realizadas no laboratório de Fred Anson, introdutor da técnica, no California Institute of Technology.

Para que as medidas de adsorção do presente trabalho pudessem ser efetuadas no Brasil, tornou-se necessário implantar a cronocoulometria neste Instituto. Tendo em conta os múltiplos problemas surgidos na obtenção de medidas cronocoulométricas precisas com o equipamento disponível, bem como o desenvolvimento de um eletrodo de gota pendente de mercúrio com desempenho superior aos existentes no comércio, toda a quarta parte da tese foi dedicada a este assunto.

Paralelamente à implantação da cronocoulometria foi levado a efeito um estudo exploratório da participação de ânions

na inibição da onda polarográfica do Cd(II) por complexos de 1,10 - fenantrolina (phen). Apesar dos resultados interessantes, que são apresentados na segunda parte da tese, este sistema mostrou-se inadequado à realização de medidas cronocoulométricas. Este impedimento não ocorreu com a piridina (py).

No estudo quantitativo da adsorção dos complexos de cádmio com py, deu-se preferência ao ânion cloreto, por motivos que serão expostos posteriormente. Para conhecer a distribuição dos complexos formados entre o Cd(II) , a py e o cloreto nas soluções examinadas cronocoulometricamente, investigaram-se previamente os equilíbrios do sistema. A determinação das constantes de estabilidade dos complexos do sistema Cd(II)/py/Cl^- compõe a terceira parte da tese.

A primeira parte da tese objetiva situar os estudos realizados no contexto do conhecimento existente sobre adsorção eletroquímica.

PARTE I

ADSORÇÃO ELETROQUÍMICA

I.1 - GENERALIDADES

O estudo e a compreensão da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo-solução e dos fenômenos de adsorção que nela ocorrem são da maior importância em química eletroanalítica e em eletroquímica devido à sua forte influência no mecanismo e na cinética dos processos de eletrodo.

Em razão disso, esta área registra grande produção científica, tanto no que diz respeito a investigações teóricas ou fundamentais como a aplicações diretas ou indiretas. Tal fato pode ser facilmente aferido pelo volume de trabalhos publicados no Journal of Electroanalytical and Interfacial Electrochemistry, Journal of the Electrochemical Society, Applied Electrochemistry, Electrochimica Acta e Elektrokimiya (ou Soviet Electrochemistry, na versão traduzida), principais revistas dedicadas à Eletroanálise e Eletroquímica.

Nos capítulos que seguem, procurar-se-á apresentar sucintamente o conhecimento existente na área, dando acesso à bibliografia, e alcançar, através de uma sequência um tanto arbitrária, a linha de pesquisa em que se situa o presente trabalho. Os tópicos escolhidos, seu conteúdo e as referências bibliográficas citadas têm, portanto, caráter ilustrativo, não havendo pretensão de tratar exaustivamente do assunto, pois isto fugiria dos objetivos de uma tese de doutoramento.

I.2 - DUPLA CAMADA ELÉTRICA E ADSORÇÃO

O conhecimento teórico e experimental sobre a dupla camada elétrica e adsorção está acumulado em extensa literatura que se encontra registrada em diversas revisões e trabalhos clássicos (4-19).

Em 1947⁽⁴⁾), GRAHAME escreveu: "praticamente tudo que se possa desejar saber sobre a dupla camada elétrica pode ser determinado com superfície de mercúrio, se é que é determinável". Durante três décadas vem se mantendo a preferência pelo eletrodo de mercúrio por suas notáveis e conhecidas propriedades eletroquímicas, ratificando assim a opinião transcrita acima e justificando o seu emprego neste trabalho.

O modelo de STERN da estrutura da dupla camada elétrica, modificado por GRAHAME no trabalho já citado⁽⁴⁾, continua em uso corrente. Segundo este modelo, a carga do eletrodo está toda na sua superfície. Do lado da solução há, primeiro, uma camada densa de íons com carga oposta à do eletrodo, ou moléculas com seus dipolos orientados. Estas espécies são ditas adsorvidas e, dependendo da sua "afinidade" pelo eletrodo, podem estar dessolvatadas pelo menos do lado que entra em contato com o eletrodo, sendo, neste caso, consideradas especificamente adsorvidas*. Os centros elétricos das espécies adsorvidas estão

*A exemplo de muitas publicações, por motivo de brevidade, a designação "específica" será dispensada e deverá ficar subentendida praticamente todas as vezes que se fizer uso da palavra "adsorção", ao longo da tese.

sobre o assim designado plano externo de HELMHOLTZ (peH) e os das especificamente adsorvidas, sobre o plano interno de HELMHOLTZ (piH).

Entre esta camada interna, ou compacta, e o âmago da solução encontra-se a camada difusa, tanto mais delgada quanto maior a concentração eletrolítica da solução. A carga elétrica da camada difusa somada à da camada interna é igual e inversa à carga do eletrodo.

Recentemente, COOPER e HARRINSON⁽²⁰⁾, propuseram um modelo fenomenológico, com diferenças radicais em relação ao descrito e outros similares, com o qual procuram explicar melhor os fatos experimentais. Segundo este modelo, a interface pode ser tratada como uma entidade simples, dependendo o seu comportamento, especificamente, das diferenças entre os cátions e ânions presentes em solução. Conceitos como camada compacta, plano externo de HELMHOLTZ e adsorção tornam-se desnecessários. A repercussão causada por este modelo ainda não se fez sentir, porque não houve tempo para que fosse analisado pelos defensores dos modelos atualmente em uso.

Já no início do século conhecia-se a adsorção específica de vários compostos orgânicos e certos ânions inorgânicos⁽²¹⁻²³⁾, pela depressão que causam nas curvas eletrocapilares. Inicialmente pensou-se que os cátions não adsorvessem, já que o ramo catódico das curvas eletrocapilares parecia independente do cátion existente no eletrólito.

Só em 1957 a escola de FRUMKIN verificou a adsorção de um cátion eletroativo, o Tl(I) em KNO_3 1 M⁽²⁴⁾. Atualmente são conhecidos muitos outros casos de adsorção de cátions, acreditando-se resultar da sua associação com ânions, o que se-

rã discutido posteriormente. Encontraram-se evidências de que mesmo os cátions dos metais alcalinos, particularmente o Cs(I), adsorvem fracamente⁽²⁵⁾.

A maior parte dos estudos de adsorção está voltada para compostos orgânicos^(7,14), alguns dos quais realizados sobre eletrodos sólidos⁽¹¹⁾, se bem que os ânions inorgânicos usuais também já foram estudados⁽¹⁹⁾. A intensidade de adsorção de alguns dos ânions decresce na ordem: I^- , SCN^- , $S^{2-} > Br^- > Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$, $SO_4^{2-} > OH^- > F^-$ (15).

I.3 - SOBRE A NATUREZA DA ADSORÇÃO

I.3.1 - Complexidade do Fenômeno

O fenômeno da adsorção é governado pelas interações entre os constituintes da interface. Em contraste com a adsorção em interfaces sólido-gás, a adsorção eletroquímica, via de regra, trata de situações em que há recobrimento moderado da superfície do eletrodo ($\theta \sim 1$), campos elétricos intensos, da ordem de 10^6 Vcm^{-1} , e presença de largo espectro de interações moleculares governando simultaneamente o fenômeno, com a complicação adicional da presença do solvente e do eletrólito, além do par adsorbato-adsorvente.

A origem da complexidade em descrever rigorosamente o fenômeno da adsorção nas interfaces carregadas está no fato de se tratar de um sistema de componentes múltiplos. A partícula adsorvida pode estar submetida simultaneamente a interações partícula-partícula (de curto e longo alcance), interações partí -

cula-campo elétrico (com efeitos diretos exercidos pela carga ou potencial do eletrodo, além de efeitos indiretos, como momentos dipolares induzidos e efeitos de polarizabilidade) e interações partícula-meio (com o substrato do qual é feito o eletrodo e com o solvente). Adicionalmente, pode haver vários estados de orientação ou agrupamento das partículas do adsorbato.

Experimentalmente procura-se obter informações sobre a adsorção de determinada espécie estudando a dependência entre sua atividade no âmago da solução e sua concentração (Γ) na superfície do eletrodo, mantendo constante a temperatura, a pressão e o estado elétrico da interface. Esta dependência é usualmente expressa através de uma isoterma de adsorção, como será visto no próximo item.

Existe controvérsia sobre qual a melhor maneira de manter constante o estado elétrico da interface. De acordo com FRUMKIN e colaboradores⁽²⁶⁾, isto pode ser conseguido mantendo o potencial do eletrodo constante, enquanto sob o ponto de vista de PARSONS⁽²⁷⁾, é a carga de eletrodo que deve ser mantida constante. A escolha do potencial pressupõe que a espessura da camada de adsorção seja independente da quantidade de material adsorvido, enquanto a escolha da carga admite que a constante dielétrica da camada seja constante. Nenhuma das duas suposições é inteiramente satisfatória⁽¹⁵⁾ e o problema pode ser considerado como ainda não resolvido⁽¹⁸⁾. Não obstante, verifica-se na literatura preferência pela carga como variável elétrica no estudo da adsorção de espécies carregadas e pelo potencial, quando se trata de moléculas orgânicas neutras.

No presente trabalho, ao investigar a adsorção do sistema Cd(II)/piridina/cloreto, escolheu-se o potencial, por se-

rem as espécies complexas eletroativas, várias delas neutras, e por ser o potencial diretamente controlável nas medidas experimentais.

I.3.2 - Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção pode ser simplesmente uma relação empírica útil, por se ajustar aos dados experimentais, mas a aspiração fundamental é obter expressões que separem em parâmetros independentes pelo menos as interações partícula-substrato (eletrodo) e partícula-partícula. O número de expressões de isotermas propostas e usadas com sucesso para um ou mais conjuntos de medidas experimentais é bastante grande e o assunto está amplamente discutido na literatura^(9,10,12,13,18,28-31). As isotermas de uso mais frequente são as de HENRY, de LANGMUIR e de FRUMKIN. A isoterma de HENRY só se aplica em concentrações suficientemente baixas para que haja pequeno recobrimento do eletrodo pela espécie adsorvida e é expressa por:

$$\theta = \beta a \quad (\text{eq. 1})$$

onde θ é a fração da superfície do eletrodo ocupada pela espécie adsorvida, a é a atividade da espécie no âmago da solução e β é o coeficiente de adsorção que expressa a intensidade das interações adsorbato-eletrodo e está relacionado à energia livre padrão de adsorção por:

$$-RT \ln \beta = \Delta G^\theta \quad (\text{eq. 2})$$

Geralmente é difícil obter medidas precisas na região de aplicabilidade desta isoterma e em concentrações mais altas de adsorbato é necessário levar em conta também as intera -

ções partícula-partícula, que na isoterma de LANGMIUR estão incluídas no termo do lado esquerdo da equação.

$$\theta / (1 - \theta) = \beta a \quad (\text{eq. 3})$$

A isoterma de FRUMKIN é uma extensão empírica da anterior que engloba as interações partícula-partícula num termo A.

$$\theta e^{A\theta} / (1 - \theta) = \beta a \quad (\text{eq. 4})$$

Apesar de aplicada com sucesso em muitos casos, a isoterma de FRUMKIN (e outras congêneres) nada revela sobre a verdadeira natureza das interações, permitindo distinguir apenas se são de caráter atrativo ou repulsivo.

Este tipo de aproximação é criticado por RANGARAJAN^(32, 33), que dá ênfase à questão da separabilidade entre as interações partícula-partícula, partícula-eletródo e das influências do campo elétrico externo. Também discute certas inadequações ao se tratar o complexo problema de derivar isotermas de adsorção.

Recentemente, o autor citado publicou um tratamento teórico⁽³⁴⁾ em que procura fazer a micromodelagem da isoterma construindo uma expressão que engloba as múltiplas interações que aparecem no fenômeno da adsorção.

Para tornar o problema tratável, RANGARAJAN suprime todos os componentes do sistema, exceto aquele sob consideração, o que, à primeira vista, pode ser questionável. Por este caminho o autor chegou a um Hamiltoniano de dois níveis englobando interações eletrônicas (quimisorção), de dispersão (Van der Waals) e coulômbicas de longo alcance (íon-íon, íon-dipolo, formação de imagem).

A imposição de apenas dois níveis a um sistema que de

fato não é assim, pode acarretar distorções. A introdução do número de níveis adequado para incorporar a adsorção competitiva do solvente e do adsorbato ainda não foi conseguida.

1.3.3 - Energias Envolvidas no Processo de Adsorção

Além deste trabalho ambicioso, citado no fim do item anterior, que procura englobar todas as interações, inaplicável até o momento, existe uma série deles tentando distinguir a natureza da interação predominante ou, que determina a ocorrência da adsorção sobre eletrodos, particularmente no caso de íons. Não parece, entretanto, que haja sido alcançado um consenso de opinião sobre qual o fator responsável pela escala experimental de adsorção dos íons.

Nestas discussões, o eletrodo costuma ser considerado no potencial de carga zero (pcz), para que as interações resultantes da ação do campo elétrico possam ser desprezadas e as demais interações possam ser discutidas em termos químicos.

Para GRAHAME⁽⁴⁾, a adsorção específica de ânions envolve a formação de uma ligação covalente com o eletrodo (de mercúrio).

LEVINE et al.⁽³⁵⁾, por sua vez, propuseram um modelo eletrostático segundo o qual a ligação adsorbato-eletrodo é de caráter iônico e o fator determinante da adsorção é a assim chamada "energia de formação de imagem" sobre o eletrodo.

Ambos os modelos foram refutados por BOCKRIS et al.⁽³⁶⁾. O primeiro, porque o calor de formação dos compostos de mercúrio com haletos aumenta no sentido inverso da intensidade da adsorção, e o segundo porque com base no raio iônico, que deveria

determinar a energia de imagem, a ordem de adsorção deveria ser contrária à experimental.

Apesar disto, a energia de formação de imagem foi re-invocada recentemente por FAWCET⁽³⁷⁾, ao estudar a adsorção de ânions em soluções de baixa força iônica, e por KUKLIN⁽³⁸⁾, para derivar uma teoria explicando o assim designado "efeito de concentração", que consiste na troca do sinal da adsorção com o aumento da concentração eletrolítica do meio.

O modelo de ANDERSEN e BOCKRIS⁽³⁹⁾ exclui qualquer formação de ligação covalente e considera a interação adsorbato-metal em termos de energia de dispersão, resultante de retirar o íon do âmago da solução e colocá-lo junto ao eletrodo. Segundo este modelo, quanto maior a solvatação do íon, menor sua adsorção específica. Os autores conseguem explicar a adsorção de íons simples, em particular dos haletos, através deste modelo.

Existe uma aproximação bastante similar a esta, volta da, porém, para os compostos orgânicos, segundo a qual há uma relação linear entre solubilidade e adsorbabilidade^(40,41).

A formação de ligações químicas entre o mercúrio e íons especificamente adsorvidos tornou a ser fortemente defendida por LORENZ e KRÜGER⁽⁴²⁾, sendo que LORENZ⁽⁴³⁻⁴⁵⁾ introduziu um modelo de formação de ligações covalentes, realizando cálculos de Orbitais Moleculares do tipo de HÜCKEL.

O modelo de BOCKRIS foi criticado por BARKLAY⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾, em cuja opinião a interação adsorbato-metal é semelhante à ligação de coordenação que ocorre nos complexos. Demonstra a aplicabilidade da teoria dos ácidos e bases duros e moles à interação, recorrendo ao fato de ânions fortemente adsorvidos no eletrodo de mercúrio (que no pcz se comporta como mole) serem clas

sificados como moles e os fracamente adsorvidos, como duros⁽⁴⁶⁾.

Recentemente, DORFMAN⁽⁴⁹⁾, verificou que as previsões oriundas da teoria dos ácidos e bases duros e moles são corretas também para eletrodos de outros metais, mas lamenta a inexistência de caracterização quantitativa através desta teoria. Propõe, no seu lugar, o exame da capacidade de realizar interações σ e π e da polarizabilidade dos adsorbatos e adsorventes para fazer previsões sobre a intensidade da adsorção, que deverá ser forte quando o par tiver igual disposição para a formação de ligações π . Com base nesta disposição e na polarizabilidade do adsorbato e do metal do eletrodo, este autor conseguiu explicar semi-quantitativamente diversos resultados experimentais.

Uma outra aproximação foi proposta por VIJH⁽⁵⁰⁾, aplicando ao processo de adsorção específica um ciclo de Harber-Born que inclui as diversas energias envolvidas na formação de um com posto de superfície, presumindo a ocorrência de desmetalização da superfície do eletrodo. Este conceito de completa desmetalização da superfície ainda é motivo de debates^(51,52), sendo mais frequentemente invocada a transferência parcial de carga, como fazem LORENZ⁽⁴²⁻⁴⁵⁾ e também SHULTZE et al.⁽⁵³⁻⁵⁸⁾, sendo que estes procuram combinar vários modelos existentes numa teoria conciliatória compreensível das reações de eletrosorção. VETTER e SHULTZE⁽⁵³⁻⁵⁵⁾ correlacionaram o valor experimental da valência de adsorção, γ , com dados microscópicos que não podem ser de terminados experimentalmente e conseguiram fazer estimativas pa ra alguns sistemas especiais. A seguir, SHULTZE e KOPPITZ^(56, 57) correlacionaram empiricamente a razão γ/z e a diferença das eletronegatividades entre o adsorbato (um haleto) e o metal do

eletrodo. Propuseram haver uma mudança contínua de ligação covalente para sistemas onde esta diferença é menor que 0,5, até adsorção puramente eletrostática para sistemas onde é maior do que 1,0.

Recentemente, DÖHNERT, KOUTECKY e SHULTZE⁽⁵⁸⁾ aplicaram o método estendido de HÜCKEL e calcularam os diagramas de orbitais moleculares dos complexos $Hg - X^-$, na tentativa de dar uma descrição qualitativa da ligação de eletrossorção. Apesar das simplificações introduzidas nos cálculos, pois consideraram apenas um modelo diatômico simples, obtiveram como resultado que uma diminuição na diferença de eletronegatividade entre o metal e o ânion adsorvido traz um aumento da transferência de carga do haleto para o metal, e da formação de ligação, o que está de acordo com os dados experimentais. Os resultados sugerem também que as ligações π são as mais eficientes na formação de ligações de eletrossorção, bem como na transferência de carga.

Apesar das vantagens oriundas de aproximações mecânico-quânticas como esta, ou outras anteriores^(43-45,59), ainda existem sérias limitações, pois, devido à complexidade do fenômeno da adsorção específica, os resultados obtidos por métodos tão simples como de HÜCKEL, mesmo na forma estendida, devem ser analisados cuidadosamente e usados com cautela.

Num trabalho bastante recente, TRASATI⁽⁶⁰⁾, analisa a variação da adsorção específica de íons iodeto sobre diversos metais e mostra que a energia envolvida na dessorção das moléculas de água que se encontram na superfície, para permitir a adsorção de íons, é, provavelmente, o fator que determina a mudança de adsorbabilidade na série de metais considerada. Este fator é usualmente negligenciado ou subestimado na maioria dos mo

delos propostos afora o de ANDERSEN e BOCKRIS⁽³⁹⁾, se bem que para TRASATTI, mesmo este parece inadequado à luz dos mais recentes descobrimentos sobre o estado da água na superfície de metais ⁽⁶¹⁻⁶³⁾, e após o trabalho de TRASATTI, ⁽⁶⁴⁻⁶⁵⁾.

Apesar de não excluir a participação da transferência parcial de carga entre adsorbato e eletrodo, este autor afirma que, se presente, o efeito associado com este processo deve somar-se ao efeito da dessorção da água. Este último deve, no entanto, sobrepujá-lo no caso de metais mais eletropositivos que o mercúrio.

Pode-se inferir deste apanhado que a natureza do fenômeno da adsorção ainda não é completamente compreendida, mesmo nos casos mais simples, existindo, portanto, uma grande defasagem entre o conhecimento teórico e as medidas experimentais atualmente praticadas.

I.4 - INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO NAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

I.4.1 - Manifestações da Influência da Adsorção

Em toda a eletroquímica, assim como na química eletroanalítica, a presença dos fenômenos de adsorção é por demais frequente, complicando as reações de eletrodo e a sua interpretação, se bem que em muitos casos seus efeitos passam despercebidos enquanto em outros, podem ser aproveitados vantajosamente.

Apesar da importância prática de diversos metais utilizados como eletrodo, a maior parte dos estudos fundamentais da influência da adsorção nas reações eletroquímicas foi realizada com o eletrodo de mercúrio e em soluções aquosas. A técnica preferida nestes estudos tem sido a polarografia, muito embora exista uma tendência crescente de complementá-los com dados provenientes do emprego de técnicas mais modernas e poderosas.

Na polarografia, apesar de já em 1937 MÜLLER e BAUMBERGER⁽¹⁶⁾ haverem observado pré-ondas anômalas, foi BRDICKA^(67, 68) quem as atribuiu à adsorção do produto da reação de eletrodo. Este autor propôs que os efeitos da adsorção são de natureza termodinâmica, ao escrever que quando uma reação de redução reversível estiver acompanhada de uma forte adsorção do produto de redução, a redução é termodinamicamente facilitada e, com isto, há um deslocamento do potencial de redução para valores mais positivos na medida da energia de adsorção. Uma forte adsorção da forma oxidada torna o processo correspondentemente mais difícil, e vice-versa no caso de uma reação de oxidação. Também se deve a ele a dedução das primeiras equações para descrever as ondas polarográficas reversíveis e a variação da corrente instantânea durante a vida da gota (curvas i vs. t), na presença de adsorção.

Com o correr dos anos encontrou-se grande número de processos de eletrodo em que a adsorção intervinha de uma forma ou de outra. O agrupamento de observações experimentais similares levou às primeiras generalizações sobre o assunto, que vem sendo ampliadas e refinadas continuamente, ainda existindo, porém, muitas lacunas.

Tanto os sistemas já estudados como as teorias expli-

cativas propostas são revisadas em diversos trabalhos, entre os quais podem ser destacados os de PARSONS^(6,69,70), que tratam da influência da adsorção na cinética dos processos de eletrodo em geral, o de DAMASKIN e AFANAS'EV⁽⁷¹⁾, restrito à influência da adsorção de compostos orgânicos, e que dá acesso à literatura russa sobre o assunto e os de REILLEY e STUMM⁽⁷²⁾, NÜRNBERG e STACKELBERG⁽⁷³⁾, MAIRANOVSKII^(74,75), FRUMKIN⁽⁷⁶⁾, KASTENING e HOLLEK⁽⁷⁷⁾, HEYROVSKY e KUTA⁽⁷⁸⁾ e LAVIRON⁽⁷⁹⁾, estes sete últimos trazendo diferentes abordagens sobre a influência da adsorção em polarografia.

Os efeitos da adsorção em polarografia são variados, sendo que a literatura faz referência a deslocamento, desdobramento, distorção e supressão parcial ou completa de ondas polarográficas, aparecimento de ondas cinéticas e catalíticas, supressão de máximos polarográficos e formação de mínimos na corrente limite das ondas. Os efeitos da adsorção, entretanto, nem sempre são perceptíveis numa simples inspeção do polarograma, podendo recorrer-se, neste caso, ao exame das curvas i vs. t para gotas individuais⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾ ou a outras técnicas como, por exemplo, a polarografia de corrente alternada⁽⁸¹⁻⁸²⁾. Tabelas compreensíveis, que incluem os critérios para distinguir os processos polarográficos que envolvem adsorção, foram elaboradas por VLCEK⁽⁸³⁾.

Estas e outras manifestações da influência da adsorção sobre as reações de eletrodo podem ser causadas por adsorção dos próprios reagentes e/ou produtos de reação ou presença de um filme de espécies adsorvidas sobre o eletrodo:

a) Adsorção dos próprios reagentes e/ou produtos de reação

Excluindo-se os já mencionados trabalhos pioneiros de BRDICKA, somente a partir da década de sessenta surgiram trabalhos tratando especificamente dos efeitos da adsorção de reagentes e produtos sobre a cinética das reações de eletrodo⁽⁸⁴⁻⁸⁹⁾, inclusive na voltametria cíclica⁽⁹⁰⁻⁹⁶⁾, na polarografia de c.a.⁽⁹⁷⁻⁹⁹⁾ e na de pulsos^(100,101). Tratamentos matemáticos rigorosos da adsorção de reagentes, complicada pelo transporte de matéria por difusão, são árduos. Existem na literatura tratamentos em que se considera a adsorção segundo alguma isoterma linear⁽¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾, ou baseados no modelo da camada de difusão de NERNST⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾. Um tratamento genérico exato foi apresentado por REINMUTH e BALASUBRAMANIAN^(109,110), mas parece ser muito complexo e inacessível para cálculos. Quando a adsorção é descrita por uma isoterma não linear, podem-se obter soluções rigorosas apenas por computação digital⁽¹¹¹⁾ ou analógica⁽¹¹²⁻¹¹³⁾, ou ainda na forma de séries de potência⁽¹¹⁴⁾. Um método genérico aproximado, que dá precisão razoável, foi proposto recentemente por GUIDELLI e PEZZATINI⁽¹¹⁵⁾ e aplicado a seguir na obtenção de expressões para a corrente polarográfica média e instantânea ao longo da onda de adsorção e da onda principal⁽¹¹⁶⁾. A conclusão de um estudo comparativo entre vários modelos para processos envolvendo adsorção de reagentes e produtos, realizados por SLUYTERS-REHBACH e SLUYTERS⁽¹¹⁷⁾, é de não ser satisfatório explicar sua influência sobre o formato das ondas em várias técnicas em termos do aumento e diminuição da energia livre causado pela adsorção, como fazem diversos autores^(68,79,92,118). Concluem também que, apesar de qualquer mudança no formato da

onda ter necessariamente alguma relação com a energia livre de adsorção, isto pode ser tomado em conta quantitativamente através das equações de transferência de carga, de equilíbrio de matéria e da isoterma apropriada. Com base nestas idéias, SLUYTERS et al.⁽¹¹⁹⁾ desenvolveram um tratamento próprio, para descrever o formato das ondas polarográficas quando a adsorção é descrita pela isoterma de LAGMUIR.

Para sistemas totalmente irreversíveis, o limitado conhecimento existente é apresentado num capítulo do trabalho de LAVIRON⁽⁷⁹⁾. Este autor afirma que somente a adsorção do despolarizador pode exercer influência sobre a reação eletroquímica, sendo que os produtos de reação só podem causar efeitos quando se formar um filme de adsorção (a serem considerados na classe b).

b) Presença de um filme de espécies adsorvidas sobre o eletrodo

Os processos eletroquímicos influenciados pela presença de um filme de íons ou moléculas adsorvidas podem sofrer uma inibição ou uma aceleração. Depreende-se da literatura⁽⁶⁹⁻⁷⁹⁾, predominância de estudos noticiando a inibição de reações de espécies inorgânicas por moléculas orgânicas eletroinativas, se bem que também possam ser originadas por espécies inorgânicas. A inibição dos processos de eletrodo de moléculas orgânicas eletroativas foi pouco estudada⁽⁷⁸⁾.

A aceleração do processo de eletrodo de certas espécies inorgânicas pode ser conseguida na presença de haletos^(69, 120-126) ou de certos compostos orgânicos⁽¹²⁷⁻¹²⁹⁾.

Essencialmente o mesmo fenômeno pode ocorrer na ausência de qualquer substância estranha, quando apenas o despolarizador está presente em solução. Neste caso, recebe a designação de auto-inibição⁽¹³⁰⁾ ou auto-catálise (auto-aceleração)⁽¹³¹⁾, respectivamente, para um decréscimo ou aumento na velocidade da reação de transferência de carga. A causa da auto-inibição pode ser um filme do próprio despolarizador^(2,130,132,133), de um intermediário da reação⁽¹³⁴⁾ ou de seu produto^(135,136). A auto-catálise pode ter as mesmas causas, mas é pouco frequente^(131,136,137).

1.4.2 - Teorias sobre a Influência dos Filmes de Adsorção.

Existem, atualmente, diversas teorias e equações que procuram descrever quantitativamente a influência dos filmes adsorvidos na cinética dos processos de eletrodo. Os modelos iniciais levavam em conta apenas o bloqueio físico da superfície pelas espécies adsorvidas, que impede o acesso do despolarizador, conduzindo a uma dependência linear entre o grau de recobrimento do eletrodo pelo inibidor e a constante de velocidade de transferência de carga⁽¹³⁸⁻¹⁴¹⁾.

Os desvios experimentais, encontrados posteriormente para esta dependência linear^(9,142) levaram à inclusão nas equações de um termo que representa a interação entre as moléculas adsorvidas do inibidor⁽¹⁴²⁾. O termo foi reinterpretado posteriormente como sendo devido à interação entre o complexo ativado e o inibidor adsorvido⁽⁶⁹⁾, ou ainda à necessidade de agrega

ção de certo número de moléculas do solvente entre o filme do inibidor para criar um sítio onde possa ocorrer a reação elettoquímica⁽¹⁴³⁾. Segundo outro conceito, a reação é retardada na presença de inibidores devido à maior separação entre o plano de reação e a superfície do eletrodo⁽¹⁴⁴⁾.

LIPKOVSKI e GALUS⁽¹⁴⁵⁾ discutiram a compreensão atual do fenômeno e compararam criticamente os resultados obtidos com a aplicação dos principais modelos a diversas reações eletroquímicas. Constataram que o fenômeno parece estar ainda longe de ser compreendido e que os modelos existentes sobre o mecanismo de inibição podem ser reduzidos ao conceito de adsorção competitiva de moléculas de complexo ativado, solvente e inibidor, diferindo nas isotermas usadas para descrever a adsorção do complexo ativado.

Há modelos que, além do bloqueio da superfície do eletrodo pelo adsorbato e de suas interações específicas com o reagente, procuram considerar também o seu efeito eletrostático, ou seja, a mudança do potencial no pH , onde se encontra o reagente, devido à presença do filme de adsorção^(71,146). Apesar de alguns autores⁽¹⁴²⁻¹⁴⁴⁾ considerarem pequenas as mudanças do efeito da dupla camada quando se trata da adsorção de moléculas orgânicas neutras em soluções com alta concentração de eletrólito, sabe-se que há uma mudança na carga superficial e, portanto, do potencial do pH ⁽¹⁵⁾.

As correções de FRUMKIN para o efeito da presença da camada iônica difusa são insuficientes para explicar o aumento da cinética de certas reações⁽¹⁴⁷⁾. Em muitos trabalhos⁽¹⁴⁸⁻¹⁵²⁾, são introduzidas correções baseadas no postulado de PARSONS⁽⁶⁾ de que a única influência de moléculas neutras adsorvi-

das sobre a distribuição do potencial na parte difusa da dupla camada é a de mudar a carga total do eletrodo. Segundo DAMASKIN et al. (71,153,154), deve considerar-se um termo adicional incluindo o efeito dos dipolos das moléculas de inibidor adsorvidas, sendo que SATHYANARAYANA⁽¹⁴⁶⁾, procurou calcular este termo através de um modelo eletrostático. Apesar das equações deduzidas incluírem termos não acessíveis a medidas diretas, permitem fazer algumas previsões sobre o tipo de estrutura molecular que deve ter o adsorbato para controlar o efeito eletrostático de modo a produzir uma aceleração ou uma inibição do processo de eletrodo.

Um outro aspecto importante é o tipo de reação sobre a qual deve agir o filme adsorvido. No estudo de alguns inibidores orgânicos neutros, GUIDELLI e FORESTI⁽¹⁵⁵⁾ observaram que, no caso de reações envolvendo simples transferência de elétrons, a diminuição na constante de transferência de carga não depende, aparentemente da adsorvidade do surfactante. Já para reações do tipo íon metálico-amalgama do metal, a diminuição desta constante é tanto mais significativa quanto maior a adsorvidade do surfactante, o que é interpretado através de um modelo proposto por estes autores.

O grupo de GUIDELLI vem conduzindo também uma investigação sistemática do efeito eletrostático de íons eletroinativos adsorvidos, sobre a cinética de reações de eletrodos⁽¹⁵⁵⁻¹⁶⁶⁾. Em vários destes trabalhos^(156,157,161), da mesma forma como nos de outros autores⁽¹⁶⁷⁻¹⁶⁹⁾, procura-se explicar as diferenças no efeito de surfactantes iônicos sobre tipos diferentes de reações do eletrodo. Tem sido mostrado^(167,168,170-172), que este efeito pode ser englobado pela correção de FRUMKIN

da camada difusa, no caso de reduções como as de $\text{Eu(III)} \rightarrow \text{Eu(II)}$ $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)}$, caracterizadas por rearranjos menores na baⁿha de solvataç[~]o. Por outro lado, esta correç[~]o n[~]o leva em conta satisfatoriamente o efeito da adsorç[~]o i[~]onica de reaç[~]es do tipo I^{on} do metal - am[~]algama do metal, tais como $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ ⁽¹⁷³⁾, $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(0)}$ ⁽¹⁷⁴⁾ e $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}$ ⁽¹⁷⁵⁾, ou mesmo sobre reaç[~]es de transfer[~]encia de el[~]etrons que envolvam dr[~]astica formaç[~]o ou quebra de estrutura^(158,159). Este comportamento tem sido explicado assumindo que a part[~]icula reagente, no estado de transiç[~]o, se encontra aproximadamente no peH nesta [~]ultima categoria de reaç[~]es, e no piH, na primeira^(156,157, 161,167,169). E necess[~]rio mencionar, entretanto, que um reexa[~]me muito recente⁽¹⁷⁶⁾ da reduç[~]o $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}$ mostrou que, em eletr[~]olito de haletos, a cin[~]etica pode ser considerada dentro da prevista pela correç[~]o de FRUMKIN, em contradiç[~]o com o que se supunha anteriormente.

A frequente aceleraç[~]o dos processos de transfer[~]encia de carga na presença de certas esp[~]ecies eletroinativas adsorvidas, quando comparada [~]a velocidade na sua aus[~]encia levou [~]a hip[~]otese da formaç[~]o de "pontes" entre os reagentes e estas esp[~]ecies adsorvidas. Esta associaç[~]o dentro da camada interna ou de HELMHOLTZ foi postulada e fundamentada teoricamente em v[~]arios trabalhos⁽¹⁷⁷⁻¹⁷⁹⁾. A funç[~]o destas pontes pode ser ou a de reduzir a carga el[~]etrica efetiva dos reagentes ou a de prover meios para uma transfer[~]encia de carga em dois est[~]agios, mais favor[~]avel energeticamente, entre o metal e o reagente. Neste sentido tem particular interesse a formaç[~]o de pares i[~]onicos na camada de HELMHOLTZ durante a adsorç[~]o simult[~]anea de I^{ons} com cargas opostas. FAWCETT e LEVINE⁽¹⁸⁰⁾ desenvolveram uma teoria que

consiste numa modificação bidimensional da conhecida teoria de associação iônica em solução^(181,182), onde consideram os íons reagentes e os contra-íons no mesmo plano. Existe um trabalho posterior que permite considerar os íons associados a distâncias diferentes da superfície do eletrodo⁽¹⁸³⁾.

Uma investigação muito recente sobre o efeito exercido pela adsorção de 50 compostos orgânicos de estruturas diferentes, contendo átomos de nitrogênio ou de enxofre ou os dois, na cinética da redução de $Zn(II)$ e $Bi(III)$ ⁽¹⁸⁴⁾, chegou aos seguintes resultados: Há aceleração do processo de eletrodo quando, no potencial do $E_{1/2}$ de redução do despolarizador, ocorre uma subida da curva de capacidade diferencial acima da do eletrólito ao se adicionar o composto orgânico e, ao mesmo tempo, este composto tem um par livre de elétrons no átomo de enxofre ou no de nitrogênio. A magnitude da aceleração depende da diferença observada na capacidade diferencial e do número de pares de elétrons livres. O efeito não ocorre quando há átomos de hidrogênio ou oxigênio ao lado do átomo com o par livre de elétrons. Os compostos que causam esta aceleração podem, também, inibir o processo de redução de outros reagentes. O mecanismo deste efeito ainda está sendo investigado.

I.5 - ADSORÇÃO DE CÂTIONS METÁLICOS

I.5.1 - Adsorção de Câtions Induzida por Ânions

Conforme foi dito no capítulo I.2, só em 1957 pôde ser constatada a adsorção de um cátion, o $Tl(I)$, na presença de KNO_3 como eletrólito⁽²⁴⁾. A causa da adsorção deste cátion ele

troativo está justamente na adsorção simultânea do íon nitrato, o que leva a um grande reforço da adsorção específica de cada uma das espécies iônicas por se tratar de espécies com cargas opostas^(185,186). Já em eletrólito de fluoreto a adsorção do $Tl(I)$ é muito menor, devido à baixa adsorvidade do ânion fluoreto⁽¹⁸⁷⁾. Este comportamento não está restrito ao tálio, mas é geral e recebe, comumente, a designação de adsorção de cátions induzida por ânions.

Atualmente existem estudos quantitativos da adsorção de diversos cátions metálicos eletroativos com vários ânions simples, boa parte dos quais realizados por ANSON et al.⁽¹⁸⁸⁾ após o advento da cronocoulometria, técnica muito apropriada para medir a adsorção de espécies eletroativas. Como exemplo, podem citar-se os seguintes: $Cd(II)$ em meio de iodeto^(188,189), brometo⁽¹⁸⁹⁾, tiocianato^(190,191), azoteto⁽¹⁹²⁾ e tiosulfato⁽¹⁹³⁾; $Zn(II)$ em meio de tiocianato^(191,195) e azoteto⁽¹⁹²⁾; $Pb(II)$ em meio de cloreto⁽¹⁹⁵⁻¹⁹⁷⁾, brometo⁽¹⁹⁸⁻²⁰⁰⁾, iodeto⁽¹⁹⁸⁻²⁰⁰⁾, tiocianato⁽¹⁹⁹⁾ e nitrato⁽¹⁹⁷⁾; $Hg(II)$ em meio de brometo⁽¹⁹⁹⁾, iodeto⁽¹⁹⁹⁾ e tiocianato^(199,201); $In(III)$ em meio de tiocianato⁽²⁰²⁾; $V(II)$ em meio de tiocianato⁽²⁰³⁾; diversos tiociano complexos de $Cr(III)$ ⁽²⁰⁴⁻²¹¹⁾.

Em 1968, ANSON e BARCLAY⁽¹⁸⁹⁾ apresentaram um modelo para a adsorção dos cátions dos assim chamados "metais brancos". Segundo este modelo de adsorção induzida, um complexo do cátion metálico, geralmente na forma neutra (por exemplo CdI_2), liga-se a uma ou mais espécies aniônicas anteriormente adsorvidas no eletrodo, aumentando assim seu número de coordenação. A adsorção do complexo metálico é induzida e controlada primariamente pela quantidade do ligante já adsorvido, ou seja, este age

como sítio de adsorção. Há, portanto, certas condições para que ocorra a adsorção induzida (segundo este modelo), quais sejam:

- a) que haja adsorção do ânion indutor;
- b) que este seja capaz de formar complexos com o cátion em estudo;
- c) que a concentração de ligante em solução seja tal que o número médio de ligantes $\bar{n}$, dos complexos do íon metálico seja inferior ao seu número máximo de coordenação.

Este modelo foi precedido, de alguns meses, pela proposta de O'DOM e MURRAY⁽²⁰²⁾, segundo a qual é uma espécie complexa já existente em solução que adsorve na superfície do mercúrio, mantendo a mesma composição química.

BARCLAY e ANSON⁽¹⁹⁵⁾, entretanto, reuniram evidências experimentais que favorecem o seu modelo e este vem sendo aplicado em diversos estudos de adsorção de cátions dos metais brancos. Uma análise crítica deste modelo foi feita por CASELLI e PAPOFF⁽¹⁹⁸⁾. Segundo MURRAY et al.⁽²⁰⁰⁾, porém, as medidas de adsorção de Pb(II) na presença de haletos são inconsistentes com este modelo de adsorção induzida. Interpretam o súbito aumento da adsorção quando o produto $|\text{Pb}^{++}| \cdot |\text{X}^-|^2$ atinge certo valor constante, como sendo precipitação bidimensional de PbX_2 na superfície do eletrodo.

1.5.2 - Adsorção de cátions na presença de moléculas orgânicas.

Os processos de eletrodos envolvendo redução ou oxidação de cátions metálicos realizadas na presença de moléculas or

gânicas funcionando como ligantes para formar complexos, ou como surfactantes do eletrodo, são de grande importância prática. Basta citar os processos de eletrodeposição realizada na presença dos assim chamados abrilhantadores⁽²¹²⁻²¹⁴⁾, a eletrodeposição de ligas metálicas⁽²¹⁵⁻²¹⁶⁾, a inibição de corrosão⁽²¹⁷⁾ e a supressão de máximos polarográficos^(218,219). Em todos estes processos, a adsorção desempenha papel importante e, com frequência, as moléculas orgânicas presentes provocam a adsor-ção simultânea dos cátions reagentes, podendo ocorrer, também, participação as vezes insuspeita de ânions do eletrólito. Mesmo na determinação polarográfica de constantes de estabilidade de complexos formados entre íons metálicos e ligantes orgânicos, se houver adsorção, podem ocorrer erros semelhantes aos que aparecem, segundo BOND e HEFTER⁽²²⁰⁻²²⁴⁾, quando há adsorção induzida do metal complexado com ânions inorgânicos, apesar de este assunto ainda ser polêmico^(225,226).

Ao contrário do que acontece com as moléculas orgânicas e com os ânions inorgânicos, para os quais existe grande nūmero de estudos quantitativos de adsorção (capítulo I.2), o nūmero destes estudos para cátions inorgânicos era, proporcionalmente, muito menor.

Com a introdução da técnica da cronocoulometria por ANSON et al.⁽²²⁷⁻²³¹⁾, tornou-se fácil medir seletivamente a adsorção de espécies eletroativas. Como consequência, tornaram-se viáveis os estudos da adsorção de cátions eletroativos induzida por ânions (exemplos citados no ítem anterior).

Investigações semelhantes envolvendo adsorção simultânea de moléculas orgânicas continuavam praticamente inexistentes, apesar da sua importância prática e do grande número de

trabalhos em que este tipo de adsorção era constatado qualitativa ou semi-quantitativamente.

Um dos poucos trabalhos quantitativos encontrados, e que está relacionado à linha de pesquisas que será citada a seguir, é o da adsorção dos complexos de Fe(II) com a 2,2'-dipiridila (bipy), realizado por SAWAMOTO⁽²³²⁾, através de técnicas clássicas.

A linha de pesquisas iniciada por NEVES neste Instituto é, portanto, do maior interesse, pois visa a investigar quantitativamente a adsorção simultânea de cátions inorgânicos e moléculas orgânicas. A atenção inicial destes estudos está voltada aos "metais brancos" e a aminas heterocíclicas. O emprego de ligantes neutros traria a vantagem da manutenção da mesma carga do íon hidratado após a complexação, enquanto nos estudos anteriores (Ítem I.5.1), a carga variava devido ao emprego de ligantes aniônicos.

Nos trabalhos até agora realizados nesta linha de pesquisa, NEVES preferiu a bipy, antes mesmo do aparecimento do trabalho de SAWAMATO⁽²³²⁾, não apenas por sua importância analítica, mas também porque este ligante bicoordenativo forma complexos estáveis com os "metais brancos" e porque é fortemente adsorvido no eletrodo de mercúrio. Os extensos estudos polarográficos realizados revelaram a adsorção dos complexos de Cd(II) com a bipy, dependente, entretanto, do ânion presente em solução^(1,2).

Na presença de certos ânions, aparecia o fenômeno da auto-inibição da onda polarográfica de redução do complexo.

A inexistência de equipamento para medidas cronocoulométricas no Brasil levou à realização destas em colaboração com

ANSON, introdutor da técnica. Os resultados obtidos encontram-se publicados^(2,3), destacando-se os seguintes:

- a) Em relação ao ânion fluoreto, todos os outros 15 ânions estudados induzem certa adsorção dos complexos de Cd(II)/bipy sobre o eletrodo de mercúrio em ordem crescente, $F^- < BF_4^- < NO_3^- < NO_2^- < ClO_3^- < pts^- < bz^- < PF_6^- < sali^- < ClO_4^- < Cl^- < N_3^- < S_2O_3^{2-} < Br^- < SCN^- < C_2O_4^{2-}$.
- b) A adsorção é mais intensa quando o n da bipy em relação ao Cd(II) é 2 ou menor, havendo evidências de que a participação dos ânions ocorre numa proporção tal que se mantenha a eletroneutralidade das espécies.
- c) Estudo realizado com perclorato ou tiocianato mostrou que a magnitude da adsorção é determinada pelo produto $|Cd^{++}||X^-|^2$, onde X^- é o ânion indutor, e que um gráfico de excesso superficial ($r_{Cd(II)}$), em função de valores crescentes deste produto definem isotermas de adsorção.
- d) O comportamento descrito no item c foi racionalizado considerando o processo de adsorção como sendo análogo à extração de complexos neutros ou pares iônicos, de solvente aquoso para não aquoso, como em extração líquido-líquido.
- e) Não há relação direta entre as intensidades de adsorção observadas com os diversos ânions e o aparecimento da auto-inibição da onda polarográfica, devendo este fenômeno estar ligado a outros fatores, como a estrutura do filme de adsorção formada sobre o eletrodo.

I.5.3 - Contribuição do Presente Trabalho

Nesta tese, procurou-se estender as investigações realizadas por NEVES a outras aminas heterocíclicas e verificar se a participação de ânions é um fenômeno comum à adsorção de outros cátions complexos.

Como cátion metálico, continuou a ser preferido o Cd(II). Quanto à amina, havia interesse, por um lado, na fenantrolina e, por outro, na piridina. Na phen, por ser uma molécula mais volumosa e rígida que a bipy, contendo três anéis aromáticos cujas ligações π devem promover forte adsorção na superfície do mercúrio, e que funciona como ligante bidentado formando complexos muito fortes com o cádmio^(233,234). Na py, que também forma complexos estáveis com o Cd(II)^(233,234) (apesar de monocoordenativa) e adsorve fortemente⁽²³⁵⁾, por tratar-se, em primeira aproximação, de metade da molécula de bipy.

Inicialmente, investigou-se o comportamento polarográfico dos complexos de cádmio com phen. Conforme será visto na segunda parte da tese, este sistema apresentou características desfavoráveis a um estudo cronocolumétrico de adsorção. Este tipo de dificuldade não ocorreu com a py, escolhida para prosseguir o estudo proposto.

A realização de um estudo completo da participação de diversos ânions na adsorção dos complexos de Cd(II) com py era inviável. Isto devido ao tempo necessário para realizar medidas cronocoulométricas com o equipamento disponível neste Instituto (descrito na quarta parte desta tese). Por este motivo, preferiu-se estudar com mais detalhe o sistema Cd(II)/py/ Cl^- a

realizar um estudo superficial com vários ânions. As medidas cronocoulométricas foram precedidas de um estudo completo dos equilíbrios envolvidos neste sistema, para que se pudesse saber a distribuição das espécies em solução e verificar a possibilidade da formação de espécies mistas neutras.

O sistema Cd(II)/py/Cl^- mostrou-se mais complicado do que poderia parecer à primeira vista. Foram determinadas 17 espécies em solução, 9 das quais mistas, o que veio dificultar a interpretação dos resultados das medidas de adsorção. Algumas das espécies formadas apresentam pequena solubilidade, obrigando ao uso de concentrações de Cd(II) entre 50 e 200 μM , tanto no estudo dos equilíbrios como nos de adsorção. Mesmo nestas condições foi possível constatar forte adsorção dos complexos de Cd(II) , dependente do potencial e da concentração dos dois ligantes, mantidas fixas as demais variáveis.

Parte dos resultados obtidos foram apresentados em Congressos ou Simpósios (236-239).

PARTE II

INFLUÊNCIA DE ANIONS SOBRE A INIBIÇÃO DA ONDA POLAROGRÁFICA DO
Cd(II) POR PHEN E SEUS COMPLEXOS.

II.1 - GENERALIDADES

A escolha da phen para este estudo polarográfico prende-se às razões expostas no Capítulo I.10. Além disso, trata-se de um ligante de considerável importância analítica, pois forma complexos muito fortes com os metais de transição^(233, 234), sendo que a estabilidade dos tris-complexos cresce na seguinte ordem: $Mn < Cd < Zn < Co < Cu < Fe < Ni$ ⁽²⁴⁰⁻²⁴²⁾. Os complexos mistos de vários íons metálicos com phen e diversos ânions são altamente insolúveis, permitindo sua separação e determinação gravimétrica. Além disto, estes complexos podem funcionar como indicadores de redox numa ampla faixa de potencial. Estas propriedades são amplamente tratadas em duas monografias^(243,244) e um trabalho de revisão⁽²⁴⁵⁾.

Extensiva investigação do comportamento eletroquímico dos complexos de phen tem sido realizada, principalmente com íons de Fe⁽²⁴⁶⁻²⁵⁰⁾, Co⁽²⁵¹⁻²⁵⁴⁾, Cu⁽²⁵⁵⁻²⁵⁶⁾ e Cr⁽²⁵⁷⁻²⁵⁸⁾. Para o Cd(II) só se encontrou um trabalho⁽²⁵⁹⁾, abordando aspectos diferentes dos que interessam aqui. Diversos destes estudos mencionam a presença de fenômenos de adsorção sem, no entanto, dar-lhes maior atenção. Quanto ao eletrólito, só foi encontrada menção a respeito da sua influência na reversibilidade polarográfica dos complexos de $Co(III) \rightarrow Co(II)$ ⁽²⁶⁰⁾.

A própria phen é eletroativa e foi estudada polarograficamente⁽²⁶¹⁻²⁶³⁾. Os resultados são, no entanto, contraditórios. Segundo FALQUI⁽²⁶¹⁾, em pH baixo ocorre a onda de redução da phen à semiquinona, com $E_{1/2} = -0,22$ V a pH₂. Em pH al-

to, observou duas ondas que desaparecem com o aumento da concentração de phen, sendo que acima de $\text{pH} = 9$ encontrou indicações de formação de dímero. Não pôde, todavia, oferecer uma interpretação para os resultados. Para BORENKO et al.⁽²⁶³⁾, a onda em meio fortemente ácido ou alcalino ocorre a $-1,30$ e $-1,42$ V vs. ECS, respectivamente, sendo que em meio ácido a altura da meia onda foi excessiva, indicando redução catalítica de H^+ . Em pH de $4,0$ a $9,5$ observaram duas ondas no intervalo de $-1,06$ a $-1,16$ V e de $-1,35$ a $-1,40$ V, isto para phen 10^{-4}M em KCl $0,1$ M. A origem das ondas observadas nesses estudos não está completamente esclarecida.

As constantes de estabilidade dos complexos de Cd(II) e de Fe(II) , de interesse para o presente trabalho, já foram determinadas por vários pesquisadores^(233,234,264,268) e os valores criticamente selecionados por IRVING e MELLOR⁽²⁴⁰⁻²⁴²⁾ encontram-se reproduzidos na Tabela I, ao lado das correspondentes aos complexos com a bipy, para efeito de comparação.

TABELA I - Constantes de estabilidade para $I = 0,1\text{M}$, a 25°C

$(\log \beta_i / \text{mol}^i \text{l}^{-i})$	2,2'-dipiridila		1,10-fenantrolina	
	Cd(II)	Fe(II)	Cd(II)	Fe(II)
$\log \beta_1$	4,3	4,3	6	5,8
$\log \beta_2$	7,8	8,0	11,1	11,1
$\log \beta_3$	10,4	17,5	15,3	21,2

II.2 - POLAROGRAMAS DE Cd(II) COMPLEXADO POR PHEN, NA PRESENÇA DE VÁRIOS ANIONS

Iniciou-se este trabalho pelo estudo do comportamento polarográfico do Cd(II) complexado com phen, em analogia do realizado anteriormente por NEVES⁽¹⁾ com a bipy, onde ficou comprovada a participação de ânions na inibição do processo de eletrodo.

Devido ao número de variáveis experimentais envolvidas, decidiu-se adotar uma concentração fixa de Cd(II) e de phen, sempre que possível. Como NEVES observou que a inibição da onda do cádmio complexado com bipy se intensifica nas imediações de $\bar{n} = 2$ correspondendo a uma concentração de 4,5 mM em bipy para 2 mM em Cd(II), decidiu-se usar a phen e o metal nestas mesmas concentrações. A concentração de eletrólito preferida foi de 0,5 M, pois permite trabalhar bem, com fluoreto. Verifica-se na Tabela I que a estabilidade dos complexos de Cd(II) com phen é muito maior do que a dos formados com a bipy. Além disto o $K_3 (= \beta_3/\beta_2)$ também é muito maior. Cálculos de equilíbrio com as constantes da Tabela I, cuja validade no eletrólito e força iônica usadas é discutível, mostram que para a concentração de phen indicada, o $\bar{n}$ é 2,2 e há predominância da segunda espécie.

Todos os polarogramas deste estudo foram obtidos com um polarógrafo provido de um registrador X vs. t de resposta rãpida (vide parte experimental), que permite registrar a varia-ção da corrente durante a vida das gotas, ao longo de todo o polarograma, desde que se escolha uma velocidade superior a usual no eixo t (correspondente ao potencial). Nas regiões em que há

inibição do processo, a corrente pode atingir um máximo e decrescer novamente, durante a vida da gota. Quando isto ocorre, pode-se registrar curvas ampliadas de corrente em função do tempo, a potencial constante (curvas i vs. t), cuja interpretação pode fornecer dados adicionais sobre o fenômeno da adsorção. Devido a estas características dos polarogramas e por causa da dificuldade em reproduzi-los na tese, preferiu-se apresentar, nas figuras, apenas a corrente máxima em lugar da usual corrente média durante o gotejamento do eletrodo. Convém lembrar, entretanto que, apesar da corrente média situar-se aproximadamente 15% abaixo da curva de corrente máxima em polarogramas normais, na presença de adsorção esta diferença pode ficar muito maior, dificultando comparações diretas de polarogramas obtidos nos dois modos.

Inicialmente, repetiram-se os polarogramas de Cd(II) na presença de bipy em eletrólito de fluoreto e de nitrato de sódio, anteriormente obtidos por NEVES^(1,2). Os resultados a que se chegou com o sistema eletrodo gotejante-célula-polarógrafo aqui empregado foram idênticos. Em fluoreto a onda de redução do Cd(II) apresenta aspecto normal, se bem que deslocada para potenciais mais catódicos em relação à obtida na ausência de bipy (Figura 1b e 1d), devido à complexação. Já em nitrato há auto-inibição do início da onda, com passagem súbita para a corrente de difusão, assim que o potencial atinge valor suficiente para reduzir o Cd(II) dos complexos que formam o filme de adsorção (Figura 1a e 1c).

Experiências similares realizadas com a phen deram resultados diferentes. Em fluoreto já ocorre intensa inibição da parte inicial da onda, e o aumento da corrente limite é gradati

FIGURA 1 - Inibição da onda de Cd(II) na presença de bipy. a) Cd(II) = 2mM, NaNO₃ = 0,5; b) Cd(II) 2mM, NaF=0,5M; c) = a + bipy = 4,5 mM; d) = b+bipy=4,5 mM; e) bipy = 4,5mM, NaF=0,5 M.

vo, s $\bar{o}$ alcançando valores iguais aos da corrente de difus $\bar{a}$ o em potenciais onde a pr $\bar{o}$ pria phen passa a ser eletroativa (Fig. 2b, 2c e 2e). A presença de 50 mM de nitrato acentua este comportamento (Fig. 2d). N $\bar{a}$ o foi poss $\bar{i}$ vel substituir completamente o NaF 0,5M por NaNO $_3$ devido a problemas de precipita $\bar{a}$ o. Mesmo em solu $\bar{a}$ o 50 mM em NaNO $_3$ e 0,5M em NaF s $\bar{o}$ n $\bar{a}$ o ocorre precipita $\bar{a}$ o vis $\bar{i}$ vel quando se adiciona o nitrato por $\bar{u}$ ltimo.

J $\bar{a}$ ficou demonstrado que o fluoreto n $\bar{a}$ o $\bar{e}$ um eletr $\bar{o}$ lito completamente indiferente nestes estudos^(1,2), pois, apesar de isoladamente adsorver muito pouco, $\bar{e}$ capaz de induzir certa adsorç $\bar{a}$ o dos complexos de Cd(II) com bipy. Sabe-se tamb $\bar{e}$ m que a forte adsorç $\bar{a}$ o dos complexos, induzida por $\bar{a}$ nions, $\bar{e}$ condi $\bar{a}$ o necess $\bar{a}$ ria mas n $\bar{a}$ o suficiente para que ocorra a inibi $\bar{a}$ o da onda do Cd(II). Esta depende tamb $\bar{e}$ m da estrutura do filme de adsorç $\bar{a}$ o formado, pois h $\bar{a}$ $\bar{a}$ nions que induzem alta adsorç $\bar{a}$ o sem que ocorram fen $\bar{o}$ menos de inibi $\bar{a}$ o, como ocorre com o cloreto^(1,3).

Para verificar se a diferença de comportamento entre a bipy e a phen se estendia tamb $\bar{e}$ m a outros $\bar{a}$ nions, selecionou-se o perclorato, o sulfamato (sulf $^-$) e o p-tolueno/sulfonato (pts $^-$). O perclorato, por ter sido capaz de, com os complexos de bipy, produzir forte auto inibi $\bar{a}$ o. O pts $^-$, por ter sido capaz de elimin $\bar{a}$ -la e o sulf $^-$, por ser outro $\bar{a}$ nion fracamente adsorvido⁽²⁶⁹⁾, compar $\bar{a}$ vel ao fluoreto. O polarograma em nitrato tamb $\bar{e}$ m foi repetido s $\bar{o}$ que na concentra $\bar{a}$ o de 5mM, a mesma adotada para o perclorato, para afastar a possibilidade de precipita $\bar{a}$ o.

Os polarogramas na presença destes $\bar{a}$ nions encontram-se sobrepostos na Fig. 3. Pode-se observar que todas as ondas apresentam o mesmo formato anormal, e que as diferenças no efei

FIGURA 2 - Inibição da onda de Cd(II) na presença de phen.
a) Cd(II)=2mM, NaNO₃20,5M; b) Cd(II)=2mM, NaF =
=0,5M; c) =b+phen=4,5mM; d) =a+phen=4,5mM; e)
phen=4,5mM, NaF=0,5M.

FIGURA 3 - Efeito da phen sobre a onda do cãdmio. a) $\text{Cd(II)} 2\text{mM} + \text{NaF } 0,5\text{M}$; b) $= \text{a} + \text{phen } 4,5\text{mM}$; c) $\text{Cd(II)} 2\text{mM} + \text{sulf. } 0,5\text{M} + \text{phen } 4,5\text{mM}$; d) $= \text{b} + \text{NaClO}_4 5\text{mM}$; e) $= \text{b} + \text{NaNO}_3 5\text{mM}$; f) $\text{Cd(II)} 2\text{mM} + \text{pts } 0,5\text{M} + \text{phen } 4,5\text{mM}$; g) $\text{phen } 4,5 \text{ mM} + \text{NaF } 0,5\text{M}$; h) deslocamento calculado com as constantes da Tabela I (vide texto)

to dos ânions não são marcantes. Aparentemente, o fluoreto, e em maior extensão, o perclorato, provocam certa auto-inibição no início ou no "p_e" da onda.

Imagina-se que este comportamento possa resultar da atuação combinada dos seguintes fatores:

- a) Devido à grande estabilidade dos complexos de Cd(II)/phen, a concentração de ligante livre, muito baixa no âmago da solução, sofre grande aumento na superfície da gota ao ocorrer a redução do cádmio. Isto pode ocasionar distorção da onda^(270,271), deslocando-se para potenciais mais negativos do que seria previsível a partir do cálculo da localização aproximada da onda com as constantes da Tabela I.
- b) A phen liberada na redução, fortemente adsorvida na região de potencial próxima do potencial de carga zero, é capaz de inibir parcialmente a redução do Cd(II), acentuando a diminuição da corrente limite. Este efeito diminui em potenciais mais catódicos, onde a phen é dessorvida. Uma evidência em favor da existência deste bloqueio é a progressiva diminuição da corrente abaixo da de difusão, observada em medidas cronocoulométricas, a -1,0 V, levando a resultados errôneos.

Pode-se observar evidências da participação de ânions no "p_e" da onda onde a pequena concentração livre de phen impede a atuação dos fatores a e b. Na presença de fluoreto (Fig. 3a) e, mais acentuadamente, na de perclorato (Fig. 3e), ocorre

certa inibição da onda, provavelmente uma auto-inibição causada pela adsorção dos complexos de Cd(II)/phen , com participação de ânions no sentido de manter a eletroneutralidade das espécies, a exemplo do que acontece com a bipy^(1,2). Estes efeitos não são mais visíveis por serem sobrepujados pelos fatores a e/ou b.

Na presença do ânion sulfamato (Fig. 3g) e, igualmente, do nitrato 50 mM (supondo inexistência de precipitação)(Fig. 2d), a corrente limite inferior às demais parece ser resultante também de um efeito destes ânions, o que não pôde ser explicado. A participação destes ânions na adsorção da phen é desfavorecida pelo potencial catódico do eletrodo e por ser a phen uma molécula neutra (salvo uma pequena fração, protonada pela presença de -3.10^{-4}M de H^+ , usado para reprimir a hidrólise do Cd(II)).

O comportamento observado não é favorável ao estudo quantitativo da adsorção da espécie eletroativa por cronocoulometria, onde a corrente deve ser governada por difusão no potencial final. Isto determinou a interrupção desta parte do exame polarográfico preliminar.

II.3 - POLAROGRAMAS DE Cd(II) NA PRESENÇA DE VÁRIOS ÂNIONS E DE COMPLEXOS DE Fe(II) COM PHEN.

II.3.1 - Resumo dos efeitos anteriormente observados com a bipy

Serão apresentados neste capítulo os resultados do exame dos efeitos de inibição exercidos pelos complexos de Fe(II)

com phen sobre a onda polarográfica do Cd(II), na presença de vários ânions. A motivação para este estudo exploratório está nos curiosos efeitos observados anteriormente⁽¹⁾. A adição de $(\text{Fe bipy}_3)^{++}$ é capaz de ocasionar inibição da onda do cádmio a partir de -0,8 V em eletrólito de fluoreto, sugerindo forte adsorção do cátion complexo não associado a ânions. A adição de perclorato provoca, praticamente, a supressão completa da onda, o que foi explicado como sendo resultante da associação do complexo catiônico com este ânion. Quando o cádmio também se encontra complexado com bipy, a adição de $(\text{Fe bipy}_3)^{++}$ não provoca inibição em fluoreto, ocorrendo inibição parcial na presença de perclorato. A inibição menos acentuada nestas condições foi atribuída à adsorção competitiva dos complexos de cádmio e, principalmente, do ligante livre.

Em eletrólito de cloreto, a adição de $(\text{Fe bipy}_3)^{++}$ não provoca inibição alguma, mesmo quando o Cd(II) não está complexado, apesar do complexo ferroso adsorver neste eletrólito, conforme constatado por SAWAMATO⁽²³²⁾. A este autor, a decisiva participação de ânions na adsorção destes complexos passou inteiramente despercebida.

II.3.2 - Efeito da Adição de Ferroína

Procurou-se obter, inicialmente, uma série de polarogramas de Cd(II) em eletrólitos com ânions diferentes, na presença do complexo tris-phen ferroso (ferroína). O comportamento observado se assemelha ao que ocorre com a bipy, se bem que

os efeitos de inibição foram mais intensos. Em perclorato é suficiente a concentração de ferroína de 0,25 Mm para suprimir quase completamente a onda do cádmio, como indica a corrente média do polarograma na Fig. 4e'. Em fluoreto ocorre o mesmo a partir de -1,15 V (Fig. 4d'), sendo que a parte inicial da onda também sofre inibição maior que quando se usa bipy. Mesmo em cloreto há certa inibição, apesar de pequena (Fig. 4b). Em eletrólito de nitrato, além da inibição, que ocorre aproximadamente na mesma extensão que em fluoreto, há antecipação ou surgimento de uma onda catalítica, cuja natureza não foi investigada. O efeito da concentração de ferroína sobre estes dois fenômenos pode ser observado na Fig. 5, onde se verifica que o seu aumento determina crescente inibição da onda na região de -0,5 a -0,7 V e de -0,9 a -1,2 V e progressiva antecipação (ou aumento do pico) da onda catalítica.

Nestes polarogramas iniciais, assim como em outros que serão apresentados mais adiante, pode-se distinguir duas regiões de potencial, A e B, em que a inibição ocorre com comportamento distinto.

A) A primeira estendendo-se do início da onda até, dependendo do eletrólito, -0,8 a -1,1 V. Nesta região, a intensidade e a localização do bloqueio de eletrodo para a eletro-redução do cádmio é fortemente dependente do ânion presente, situando-se num dos extremos, o efeito do perclorato, e no outro, o do cloreto, entre os ânions até agora apresentados.

B) A segunda região é pouco dependente de ânions, havendo sempre forte inibição (exceto em cloreto). Apesar da an

FIGURA 4 - Efeito da ferroína sobre a onda do cádmio. a) $\text{Cd(II)}\ 2\text{mM} + \text{NaCl}\ 0,5\text{M}$; b) $= \text{a} + \text{ferroína}\ 0,5\text{mM}$; c) $\text{Cd(II)}\ 2\text{mM} + \text{NaF}\ 0,5\text{M}$; d, d') $= \text{c} + \text{ferroína}\ 0,25\text{mM}$; e, e') $= \text{d} + \text{NaClO}_4\ 50\text{mM}$. d', e') corrente polarográfica média; os demais, correntes máxima. Soluções polarográficas ~ 15 min. após o preparo.

FIGURA 5 - Efeito da concentração de ferroína sobre a onda do Cd(II).

Soluções: Cd(II) 2mM+NaNO₃ 0,5M. Concentração de ferroína: (mM): a) 0; b) 0,01; c) 0,1; d) 0,2; e) 0,5.

Soluções polarografadas ~ 15 min. após o preparo.

tecipação que ocorre em nitrato, onde está delimitada por -0,9 e -1,2 V contra aproximadamente -1,1 e -1,4V para outros ânions, esta região se caracteriza pela semelhança do aspecto da onda, para qualquer um dos ânions estudados.

Pode-se ter uma idéia melhor do fenômeno recorrendo ao exame da corrente instantânea durante a vida das gotas. Apesar do registro de curvas i vs. t ser feito, normalmente, a potencial constante, para fins qualitativos é mais ilustrativo fazê-lo a potencial variável, o que equivale a expandir o polarograma. Isto foi feito para um caso típico desta segunda região, resultando a Figura 6.

Examinando esta Figura, observa-se progressiva diminuição da corrente limite da onda do cádmio, sendo que, a partir de -1,15 V, já ocorre um visível bloqueio no fim da vida da gota. A inibição vai se acentuando até -1,3V, onde só flui corrente apreciável nas primeiras frações de segundo. Entre -1,3 e -1,4 a corrente média é de $2 \mu A$, o que corresponde a um quinto da corrente de difusão do cádmio na ausência de ferroína.

Em potenciais mais catódicos, a própria phen torna-se eletroativa, contribuindo para a corrente e destruindo o filme inibidor, sendo que entre -1,4 e -1,6 as curvas i vs. t ficam complexas devido à ocorrência simultânea de vários processos.

Estes resultados sugerem que, nesta região B, mais catódica, a inibição deva ser causada por um filme de $(Fe phen)_3^{++}$ adsorvido. Na região A, que se situa sobre o potencial de carga zero do eletrodo, esta espécie catiônica só adsorve quando associada com ânions, que lhe permitem alcançar a eletroneutralida-

FIGURA 6 - Polarograma expandido da onda do Cd(II) na região inibida pela ferroína.
Solução: Cd(II) 2mM+NaF 0,5M+ferroína 0,2mM. Polarografado após ~ 20 min.

de. Daí a maior influência das características conferidas pelo ânion ao filme inibidor.

II.3.3 - Cinética de Equilíbrio dos Complexos

As soluções para estes polarogramas foram preparadas na hora, vertidas na célula polarográfica desaeradas com nitrogênio e, a seguir, polarografadas. Esta sequência de operações consumia, em média, 15 minutos. Constatou-se, entretanto, que as ondas polarográficas registradas sofriam alteração com o tempo, conforme ilustra a Figura 7. Ocorre progressiva recuperação da parte inicial da onda, entre -0,6 e -1,2, sem que a parte mais catódica sofra alteração aparente.

Este comportamento pode ser compreendido examinando a Tabela I e lembrando que a ferroína é um complexo inerte (a phen é capaz de passar o Fe(II) , d^6 , para spin baixo no tris-phen complexo, cuja cinética de formação e dissociação já é conhecida (272)).

A diferença entre a estabilidade dos phen-complexos de Cd(II) e de Fe(II) é menor que a dos correspondentes formados com o bipy. Por isto, ao se adicionar ferroína à solução de cádmio, sua concentração inicial diminui lentamente até que seja estabelecido o equilíbrio entre os complexos de phen com um e outro metal.

Estas suposições foram confirmadas através das seguintes experiências:

a) Registrou-se, espectrofotometricamente, a absorvância de

FIGURA 7 - Variação da onda do cádmio após a adição de ferroína.

Solução: Cd(II) 2mM+NaF 0,5M+ferroína 0,25M.

Tempo após a injeção da ferroína: a) 4 min.;

b) 9 min.; c) 14 min.; d) 24 min.; e) 29 min. ;

f) 49 min..

uma solução de Cd(II) e ferroína recém preparada em função do tempo, a 510 nm. Pôde-se constatar um lento decréscimo da intensidade da coloração vermelha característica da ferroína.

- b) Os polarogramas de soluções contendo Cd(II), Fe(II) e phen, que são inicialmente diferentes por dependerem do metal adicionado por último, tornam-se iguais após algumas horas.

Apesar de não ter sido feito um estudo mais detalhado da cinética deste equilíbrio, chegou-se à conclusão de que era possível obter polarogramas invariáveis com o tempo, empregando concentrações mais altas de phen, adicionando o Fe(II) por último e aguardando 15 min. (tempo necessário para as manipulações e para desaerar a solução). Isto deve ser consequência da maior concentração inicial de phen livre ao se adicionar o Fe(II) e da constante de velocidade maior para a formação que para a dissociação da ferroína, conforme pode ser previsto da relação de GULDBERG e WAAGE.

O comportamento observado na Figura 7 resulta, portanto, da lenta diminuição na quantidade de ferroína e do menor efeito inibidor dos mono e bis-phen complexos de Fe(II) ou de Cd(II). Isto traz consequências também na região mais catódica, pois a invariabilidade da onda é apenas aparente. Exame das curvas i vs. t durante a vida das gotas, nesta região de potencial, mostra que o tempo necessário para atingir a inibição máxima aumenta progressivamente quando se passa do polarograma a ao f , na Figura 7.

II.3.4 - Efeito da Adição de Fe(II) sobre o Cd(II), Complexado por Phen.

Conforme foi discutido no item anterior, pode-se obter polarogramas que não variam com o tempo adicionando o Fe(II) por último, ao preparar as soluções. Adotaram-se as mesmas concentrações de Cd(II) e phen já usadas no Capítulo II.2, ou seja, 2 e 4,5 mM, respectivamente. Os polarogramas foram registrados em duas concentrações de Fe(II), 1 e 2 mM. Como eletrólitos, empregaram-se os sais sódicos dos seguintes ânions: fluoreto, nitrato, perclorato, sulfamato e p-toluenosulfonato (Figura 8 a 12 respectivamente). As razões da escolha foram expostas no Capítulo II.1. Devido a problemas de precipitação, o perclorato foi usado na concentração de 5 mM e o nitrato, 5 ou 50 mM.

Para efeito de comparação, a Figura 8 contém os polarogramas do cádmio e da ferroína, em fluoreto.

Ao examinar os resultados, é necessário levar em conta que o efeitos de inibição observados não se devem exclusivamente à ferroína pois, nas concentrações usadas, existe em solução certa quantidade de outras espécies complexas de phen com Cd(II) e Fe(II). A extensão desta interferência é difícil de avaliar, mas não deve invalidar a atribuição qualitativa dos resultados observados à ferroína.

Em todos os polarogramas registrados, pode-se distinguir as regiões A e B, propostas no item II.3.2. A adição de Fe(II) 1 mM provoca inibição acentuada na região B na presença de qualquer um dos ânions, enquanto que na região A, os efeitos

FIGURA 8 - Onda do cádmio na presença de phenm Fe(II) e fluoreto.
 a) Cd(II) 2mM+NaF 0,5M; b) =a+phen 4,5mM + Fe(II) 1mM;
 c) =a+phen 4,5 mM + Fe(II) 2mM; d) ferroína 0,5 mM +
 + NaF 0,5M.

FIGURA 9 - Onda do cádmio na presença de phen, Fe(II) e nitrato. Composição comum: Cd(II), 2mM+NaF 0,5M. Diferenciação: a) +NaNO₃ 50mM + Fe(II) 1mM; b) +NaNO₃ 5mM + Fe(II) 1mM; c) +NaNO₃ 50mM + Fe(II) 2mM.

FIGURA 10 - Onda do cãdmio na presença de Fe(II), phen e perclorato
 Composição comum: Cd(II) 2mM+phen 4,5mM+NaF 0,5M +
 + NaClO₄ 5mM. Diferenciação: a) +Fe(II) 1mM; b) +Fe(II)
 2mM; c) =b+NaSCN 5mM.

FIGURA 11 - Onda do cádmio na presença de phen, Fe(II) e sulfamato.

Composição comum: Cd(II) 2mM+phen 4,5 mM+sulf.0,5M.

Diferenciações: a) +Fe(II) 1mM; b) +Fe(II) 2mM;

c) = b+NaSCN 1mM; d) = b+NaSCN 2mM.

FIGURA 12 - Onda do cádmio na presença de phen, Fe(II) e p-tolue no sulfonato.

Composição comum: Cd(II) 2mM+phen 4,5mM+pts 0,5M. Diferenciações: a) +Fe(II) 1mM, b) +Fe(II) 2mM; c) =b+ + NaSCN 5mM.

são distintos e dependentes do ânion. Esta diferenciação se torna ainda mais nítida quando a concentração de Fe(II) é 2 mM. Enquanto na região B a inibição do processo de transferência de carga do Cd(II) é quase completa, na região A esta é crescente na seguinte ordem dos ânions: $\text{pts}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- \ll \text{sulf.}^- \ll \text{ClO}_4^-$ (Figura 12b, 9c, 8c, 11b e 10b, respectivamente).

Apesar da evidente participação de ânions na região A, não se conhecem as reais razões da ordem encontrada. Três fatores importantes a serem considerados são: a capacidade do ânion de se associar com a ferroína; a capacidade de adsorção do próprio ânion e, o tipo de filme de adsorção formado pois, como já foi dito, certos filmes, apesar de fortemente adsorvidos, não possuem características inibidoras. Este tipo de filme deve ocorrer no caso da pequena inibição causada pela phen em meio de cloreto, tendo sido observado anteriormente⁽¹⁾ também para a bipy em pts^- . Na presença de ferroína, entretanto, o pts^- não é capaz de eliminar a inibição na região B.

Um argumento em favor da importância do segundo e terceiro fatores citados surge quando se adiciona tiocianato às soluções em que houve completa supressão da onda do cádmio, como ocorre em sulfamato ou perclorato. Resulta uma recuperação parcial da onda do cádmio na região A, tanto mais expressiva quanto maior a quantidade de tiocianato adicionada (Figura 10c, 11e e 11d). Mesmo em pts^- , ocorre uma recuperação adicional do início da onda (Figura 12c).

A propriedade dos haletos e do tiocianato de acelerar processos de eletrodo inibidos por surfactantes orgânicos já foi observada anteriormente⁽²⁷³⁻²⁷⁵⁾ e discutida recentemente por

GUIDELLI e FORESTI⁽¹⁶⁴⁾ para o caso da inibição causada por Triton X-100. Para estes autores, é a habilidade destes ânions de induzir a adsorção do cátion metálico eletroativo que é responsável pelo efeito muito menor do surfactante orgânico.

Na experiência aqui realizada a situação é mais complexa. Tudo indica que o filme inibidor seja formado pela ferroína associada com os ânions, provavelmente na forma de pares iônicos, nesta região A. Segundo a explicação dos autores citados, a ferroína seria afastada da superfície pelo tiocianato, que induziria a adsorção do cádmio, reacelerando, desta forma, o processo de redução. É mais fácil imaginar que a espécie neutra ferroína-ânion associada continue adsorvendo também, e que o contato com a superfície passe a ser feito mais pelo tiocianato que pela phen, o que poderia mudar as características do filme de adsorção. Isto seria mais condizente com o fato da ocorrência de adsorção do cátion complexo $(\text{Fe bipy}_3)^{++}$ em cloreto⁽²³²⁾, sendo que para a ferroína deve ocorrer o mesmo.

De qualquer forma, não há dúvidas que a inibição que ocorre na região B é causada por um filme de ferroína fortemente adsorvida. A dependência dos ânions presentes é pequena porque sua participação é desnecessária em potenciais tão catódicos. Por se tratar de um filme catiônico, além do bloqueio físico proporcionado pela estrutura do filme, existe repulsão eletrostática à aproximação do Cd(II) .

II.3.5 - Polarogramas de Cd(II) na Presença de Phen e Excesso de Fe(II).

Uma condição experimental em que não há interferência dos efeitos inibitivos dos phen complexos de Cd(II) sobre os exercidos pelos phen complexos de Fe(II) pode ser conseguida usando excesso de Fe(II). Por sua pouca solubilidade não foi possível usar o fluoreto ferroso para conseguir excesso suficiente de ferro. No estudo anterior⁽¹⁾ da inibição da onda do cádmio por bipy, o ânion sulfato teve um comportamento não inibidor semelhante ao fluoreto. Decidiu-se, por isso, empregar sulfato ferroso na concentração de 125 mM ($I = 0,5M$). Cálculos de equilíbrio com as constantes da Tabela I revelam que, com este excesso de ferro e a concentração de phen escolhida, 0,5 mM, a complexação do cádmio por phen é desprezível, havendo larga predominância da espécie $(Fe\ phen)^{++}$ sobre as demais, o que ficou evidenciado pela própria cor alaranjada da solução (a primeira espécie tem cor amarela, e a terceira vermelha intensa). Esta condição deveria ser favorável pois os efeitos de inibição poderiam ser atribuídos a esta espécie associada ou não com ânions. As associações são inclusive favorecidas em relação à ferroína, devido à possibilidade de formação de complexos mistos e não apenas de pares iônicos.

A dificuldade surgida foi o aparecimento de forte inibição da parte inicial da onda já na ausência de outros ânions além do sulfato (Figura 13c). A suspeita da participação do próprio sulfato foi confirmada aumentando a sua concentração, o

FIGURA 13 - Inibição da onda do cádmio por $(\text{Fe phen})^{++}$.
 a) Cd(II) 2mM + FeSO_4 125 mM; b) =a+phen 0,5mM +
 +NaCl 0,5M; c) =a+phen 0,5mM; d) =c+ Na_2SO_4 135mM;
 e) c+ NaClO_4 50mM; f) = c + NaNO_3 50mM; g) phen
 4,5 mM + FeSO_4 125 mM.

que reforçou o efeito inibidor (Figura 13d) e não deve ser resultante apenas do aumento da força iônica.

De qualquer modo, experimentou-se adicionar os ânions cloreto, nitrato e perclorato, para verificar seu efeito relativo. Comparando as ondas obtidas (Figura 13) verifica-se que o nitrato provoca uma desinibição parcial, o cloreto elimina completamente a anomalia da onda, enquanto o perclorato ocasiona uma inibição adicional no início da onda.

Chama a atenção o fato de haver desaparecido o blo-queio na região B, sempre intenso na presença da ferroína. Isto acontece ou porque o filme de $(\text{Fe phen})^{++}$ adsorvido é incapaz de inibir a eletro-redução do cádmio, ou porque há extensiva formação de complexos mistos com ânions, resultando espécies neutras ou até mesmo aniônicas, que vão sendo progressivamente des-sorvidas, a medida que o potencial se torna mais negativo.

O exame das curvas i vs. t durante a vida das gotas revela maior influência dos ânions na parte inicial da onda.

A Figura 14 ilustra este aspecto e fornece algumas informações adicionais sobre o fenômeno, quais sejam:

- a) A corrente média durante a vida das gotas situa-se muito abaixo da corrente máxima, representada na Figura 13.
- b) Nas soluções e potenciais investigados, o tempo δ , necessário para que ocorra o recobrimento do eletrodo pelo filme de inibidor, mostrou-se quase independente da altura da coluna de mercúrio (que determina o tempo de gotejamento).
- c) A inibição é mais pronunciada em $-0,8$ V que em $-1,1$ V.

FIGURA 14 - Curvas i vs. t dos polarogramas c, d, e, e g da Figura 13, identificadas pela mesma letra colocada à direita. Colunas: 1 e 2) $E = -0,8V$; 3 e 4) $E = -1,1V$; 1 e 3) Altura normal da coluna de Hg; 2 e 4) Meia altura.

- d) A adição de 50 mM de perclorato, em -0,8 V, causa o mesmo efeito que a mudança da concentração de sulfato de 125 para 260 mM, enquanto que em -1,1 V chega a provocar ligeiro aumento da corrente máxima e do tempo δ .
- e) Há um critério segundo o qual, quando existe uma dependência linear entre δ e $1/C^2$ (C = concentração de inibidor), a formação do filme é controlada pela difusão do inibidor^(72,80). Este critério pôde ser satisfeito em -0,8 V, fazendo $C = C_{(\text{Fe phen})^{++}} \cdot C_{\text{SO}_4^{=}}$, como se verifica na Figura 15, sem, no entanto, ser aplicável a -1,1V. Apesar de se dispor de apenas dois pontos experimentais, além da intersecção com a origem, este resultado é muito significativo, pois sugere que o filme inibidor é constituído de $[\text{Fe phen}]\text{SO}_4$, e que a sua formação é rápida. A não obediência a este critério em potenciais mais catódicos pode ser interpretada como resultado da progressiva perda de importância da participação do sulfato nestes potenciais onde a adsorção de espécies catiônicas fica favorecida. Este interessante comportamento deverá merecer investigação mais detalhada no futuro.

II.4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo polarográfico da influência dos ânions na inibição da onda polarográfica do cádmio por phen e seus complexos com Cd(II) e Fe(II), apesar de incompleto e de caráter qualitativo, revelou vários aspectos interessantes.

FIGURA 15 - Tempo de recobrimento do eletrodo. Construído com dados da Figura 14.

Ficou comprovado que a participação de ânions, como se se ria de esperar, não ocorre apenas no caso da bipy, mas é um fenômeno mais amplo. Encontraram-se evidências de que esta participação é mais significativa na região próxima ao potencial de carga zero para os complexos de Fe(II) com phen.

Não foi possível achar, porém, uma condição experimental em que, num potencial suficientemente catódico, a redução do cádmio ocorra controlada por difusão, sem interferência de ou tro processo de eletrodo. Isto impede a realização de um estudo quantitativo da adsorção através da cronocoulometria. Este comportamento desfavorável determinou o abandono da phen nos es tudos que seguem. Por este motivo, dirigiu-se a atenção para a piridina cuja escolha está justificada no Capítulo I.5.3.

Num estudo polarográfico preliminar, a inibição da on da do Cd(II) pela adição de py, na presença de vários ânions, foi praticamente imperceptível. Esta diferença de comportamento em relação à bipy e à phen, pode ser devida, entre outros mo tivos, a uma associação pequena entre o cádmio, a py e os ânions, ocorrendo exclusivamente a adsorção da py, sob forma de uma monocamada com propriedades não inibidoras ou à extensiva forma ção de um filme de complexos adsorvidos, mas com esta mesma característica. Tornava-se, pois, interessante investigar quanti tativamente a formação de complexos entre o Cd(II), a py e os ânions e, a seguir, medir sua adsorção, o que será descrito na terceira e quinta parte da tese.

PARTE III

ESTABILIDADE DO SISTEMA CÂDMIO(II)/PIRIDINA/CLORETO

III.1 - OBJETIVOS DO ESTUDO E RAZÕES DA ESCOLHA DO SISTEMA

O objetivo básico deste estudo é verificar quais espécies mistas se formam neste sistema e em que extensão; informações que serão úteis na interpretação posterior das medidas de adsorção no eletrodo de mercúrio. Nos trabalhos de NEVES e ANSON^(1,2) ficou comprovada qualitativamente a formação de espécies mistas entre o Cd(II) a bipy e o nitrato, e a adsorção preferencial no eletrodo foi atribuída à espécie neutra $\text{Cd bipy}_2(\text{NO}_3)_2$. Julgou-se, pois, interessante realizar um estudo quantitativo conjunto da adsorção de um sistema, e dos seus equilíbrios em solução.

O sistema escolhido deveria, portanto, apresentar características favoráveis a ambas as investigações. Escolheu-se o cádmio e a py pelos motivos já expostos no item I.5.3, onde também foi apresentada a impossibilidade de se realizar um estudo comparativo do efeito de vários ânions devido ao dispêndio de tempo que isto representaria.

Procurou-se optar, por isto, entre os ânions que se mostraram capazes de induzir a adsorção dos bipy complexos de cádmio^(1,3). Em favor do nitrato, havia a certeza de formação de espécies mistas com a piridina (ao menos no estado sólido), pois já se conhece a estrutura do complexo $\text{Cdp}_3(\text{NO}_3)_2$, onde o nitrato atua como ligante bi-coordenativo⁽²⁷⁶⁾. Medidas cronocoulométricas exploratórias revelaram, entretanto, pequena adsorção dos complexos deste sistema.

Outros ânions que induziram forte adsorção, com a

bipy, foram: oxalato, tiocianato, tiosulfato, brometo e cloreto. Vários deles formam complexos pouco solúveis. Outros são bi-coordenativos, o que poderia ser vantajoso por diminuir o número de espécies. A estabilidade provavelmente alta das espécies traria, entretanto, dificuldades adicionais no cálculo da concentração livre dos ligantes. Além disto, para comparar a estabilidade dos complexos binários com a dos mistos, seria conveniente que o segundo ligante, tal como a py, também fosse monocoordenativo. A escolha recaiu sobre o cloreto, quase que por exclusão, se bem que um trabalho de KUTNER e GALLUS⁽²⁷⁷⁾, publicado naquela época, haja exercido certa influência. Neste trabalho, estudaram as reações de eletrodo do Ni(II) na presença de py e de vários ânions e fizeram algumas medidas cronocoulométricas, que revelaram fortíssima adsorção de prováveis complexos mistos formados em eletrólito CaCl_2 .

A formação de complexos do cádmio com o cloreto, assim como com a piridina, já foi verificada por vários autores, através de técnicas diferentes^(233,234). Não pôde ser encontrado na literatura entretanto, estudo da formação de complexos mistos envolvendo os dois ligantes, o que conduziu à sua realização aqui. Nesta terceira parte da tese serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Antes, porém, será fornecida provisão teórica suficiente à compreensão da sistemática medida e de cálculo adotado.

A investigação do sistema Cd(II)/py/Cl^- foi mais difícil do que seria previsível à primeira vista. Isto, devido ao número de espécies complexas encontradas, num total de 17, 9 das quais mistas, sendo alguma(s) dela(s) pouco solúveis, o que exigiu a realização de medidas experimentais precisas em

concentrações de Cd(II) tão baixas como 50 μ M.

III.2 - DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS MISTOS.

Apesar da existência de complexos com ligantes mistos já ser conhecida desde o final do século passado, principalmente devido ao trabalho notável de JORGENSEN e de WERNER, nas séries do cromo e do cobalto, os aspectos quantitativos dos equilíbrios eram quase sempre inteiramente negligenciados. Na verdade, só a partir do trabalho pioneiro de BJERRUM, pai e filho⁽²⁷⁸⁻²⁸²⁾, durante a segunda e terceira década deste século passou-se a dar séria atenção ao fato de que mesmo em sistemas com um só ligante, todos os complexos intermediários teoricamente possíveis devem formar-se de maneira sucessiva e coexistir no equilíbrio.

Na época, entretanto, poucos químicos se preocupavam com a idéia de que, se um íon metálico é colocado numa solução contendo dois ou mais ligantes apropriados, com poder complexante similar, deve existir, no equilíbrio, uma mistura de complexos lábeis compreendendo todos os membros das séries com um só ligante e todas as combinações com mais de um ligante. Além do mais, já era suficientemente difícil estudar os sistemas com apenas um ligante, envolvendo várias etapas sucessivas.

A existência de alguns complexos mistos lábeis era no entanto, tão clara que não podia ser ignorada. Em meados da década de 1950 surgiu interesse por parte de vários autores em examinar sistemas envolvendo complexos mistos bem definidos e

desenvolver métodos para estudar estes equilíbrios quantitativamente. DEWITT e WATTERS⁽²⁸³⁾ recorreram a vários métodos enquanto MARCUS^(284,285) desenvolveu técnicas de distribuição líquido-líquido. HUME et al.⁽²⁸⁶⁻²⁸⁸⁾ enfatizaram o emprego de métodos espectrofotométricos e SCHAAP e McMASTERS⁽²⁹⁹⁾ mostraram a aplicabilidade da polarografia. As equações para complexos mistos do tipo MX_iY_j podem ser formuladas de várias maneiras, como as oferecidas, por exemplo, por FRONAEUS⁽²⁹⁰⁾ e RYDBERG⁽²⁹¹⁾.

Efetivamente, a maioria dos métodos úteis na determinação de constantes de estabilidade de complexos nononucleares binários MX_i , podem ser aplicadas também para complexos ternários.

A determinação de constantes está extensivamente tratada nos excelentes livros de ROSSOTTI e ROSSOTTI⁽²⁹²⁾ e de BECK⁽²⁹³⁾, tanto sob o ponto de vista das técnicas experimentais de medida como dos métodos de cálculo utilizados, cobrindo praticamente toda a literatura existente até o fim da década passada. Ambos os livros dedicam um capítulo ao problema do estudo de complexos mistos.

Os métodos de medida apropriados ao estudos complexos mistos também são brevemente apresentados por MARCUS⁽²⁹⁴⁾. Neste artigo de revisão, o autor compilou e agrupou, conforme a classe dos ligantes, todas as constantes de estabilidade de complexos ternários conhecidos até o fim de 1968, e discutiu, em seguida, os fatores que governam a sua formação.

Verifica-se que o número de sistemas estudados até aquele ano já é significativo, apesar de proporcionalmente pequeno em comparação com o de complexos binários^(233,234).

Ao escolher o método apropriado de medidas é necessário levar em conta que o estudo de equilíbrios envolvendo espécies mistas requer uma precisão consideravelmente maior porque o número de parâmetros usados para descrever o sistema é muito maior, além de se medirem, geralmente, apenas efeitos de segunda ordem. O método potenciométrico é, segundo ROSSOTTI e ROSSOTTI⁽²⁹²⁾, a técnica mais precisa e de aplicação mais ampla existente na atualidade, para o estudo de equilíbrios iônicos. Além disto, é aplicável em baixas concentrações de íon metálico, característica indispensável para o sistema estudado, que apresenta espécies mistas pouco solúveis. Deu-se-lhe preferência por estas razões.

Para a realização das medidas potenciométricas necessárias parecia promissor o emprego de um eletrodo íon-seletivo de cádmio. No decurso das investigações ficou evidente, entretanto, a superioridade do eletrodo de amálgama de cádmio. Ambos os eletrodos permitem medir a atividade de cádmio, sendo aplicável o mesmo método de cálculo de constantes, que será descrito a seguir.

III.2.1 - Constantes de Equilíbrio Estequiométricas

Como já se sabe de antemão que os complexos de cádmio com cloreto, que fazem parte do sistema Cd(II)/py/Cl^- , são relativamente fracos, torna-se impraticável a obtenção de constantes de equilíbrio termodinâmicas, devido à necessidade de atingir altas concentrações de cloreto. Determinaram-se ,

por isto, constantes estequiométricas num meio iônico de concentração alta e constante, para minimizar a variação dos coeficientes de atividade. A escolha do eletrólito apropriado para esta finalidade será discutida posteriormente.

Na verdade, o conceito de que o coeficiente de atividade de um dado soluto é o mesmo em qualquer solução com a mesma força iônica, foi introduzido por LEWIS e RANDALL⁽²⁹⁵⁾ para soluções diluídas de eletrólitos, e possui fundamentação teórica somente nesta condição. Em altas concentrações, os coeficientes de atividade passam a depender também do próprio meio iônico, ou seja, do eletrólito escolhido para o ajuste da força iônica. Nestas condições vale, entretanto, o princípio do meio iônico constante, de BRÖNSTED⁽²⁹⁶⁾, segundo o qual o coeficiente de atividade de todos os solutos presentes é constante quando estes participam como pequenas frações da concentração total de eletrólito, e esta é mantida inalterada. Procura-se, por isto, manter constante não apenas a força iônica, mas também o meio iônico, ou seja, o eletrólito de suporte, presente em alta concentração (1 a 4M), substituindo-o apenas parcialmente por outro, que funcione como ligante no estudo dos equilíbrios. As constantes de estabilidade obtidas terão validade para o meio e a força iônica escolhidos.

A análise detalhada do método do meio iônico constante foi feita num artigo fundamental de BIEDERMAN e SILLEN⁽²⁹⁷⁾. A manutenção de um meio iônico constante, frequentemente ajustado com perclorato de sódio, nos estudos de equilíbrio é uma prática consagrada, de uso generalizado, não obstante em certos estudos de íons polivalentes possa ser satisfatório e conveniente ajustar não a força iônica, mas a concentração total de cargas⁽²⁹⁸⁾.

A aplicação da lei de ação das massas para obter cons ta ntes de estabilidade ao estudar os equilíbrios que ocorrem em solução, estritamente, sõ é válida quando se empregam as ativida des das espécies envolvidas. Como a atividade das espécies é igual ao produto da sua concentração pelo seu coeficiente de atividade, sempre que estes coeficientes (ou a relação entre eles), puderem ser mantidos constantes dentro do erro experimental mediante o emprego de meio iônico constante, pode-se obter constantes de estabilidade estequiométricas, envolvendo apenas concentrações. Estas constantes estão relacionadas às termodinâmicas através do termo contendo os coeficientes de atividade, cujo valor costuma não ser conhecido.

Os equilíbrios de formação de complexos binários mono nucleares podem ser representadas por^(*):

sendo $0 < i \leq N$ = nível de coordenação máximo, estando as posições de Coordenação $N - i$ ocupadas por moléculas do solvente. Assim, a constante de estabilidade termodinâmica está relacionada à atividade de cada espécie pela expressão:

$$T_{\beta_i} = \frac{a_{MX_i}}{a_M a_X^i} \quad (\text{eq. 5})$$

(*) As cargas das espécies serão omitidas para maior simplicidade

Em termos de concentração^(*) das diversas espécies e de seus coeficientes de atividade, resulta:

$$T_{\beta_i} = \frac{(\gamma_{MX_i} |MX_i|)}{(\gamma_M |M|)(\gamma_X |X|)^i} \quad (\text{eq. 6})$$

ou, por rearranjo:

$$T_{\beta_i} = \frac{|MX_i|}{|M| |X|^i} \cdot \frac{\gamma_{MX_i}}{\gamma_M \gamma_X^i} \quad (\text{eq. 7})$$

A constante de estabilidade estequiométrica $\bar{e}$, portanto:

$$\beta_i = \frac{|MX_i|}{|M| |X|^i} = T_{\beta_i} \frac{\gamma_M \gamma_X^i}{\gamma_{MX_i}} \quad (\text{eq. 8})$$

Estas são constantes de estabilidade globais. Para equilíbrios parciais, do tipo:

valem as constantes estequiométricas sucessivas, igualmente relacionáveis às correspondentes termodinâmicas por:

$$K_i = \frac{|MX_i|}{|MX_{i-1}| |X|} = T_{K_i} \frac{\gamma_{MX_{i-1}} \gamma_X}{\gamma_{MX_i}} \quad (\text{eq. 10})$$

(*) Todas as concentrações serão expressas em moles/litro

Estas expressões podem ser expandidas para incluir a formação de complexos mistos mononucleares. A constante estequiométrica global para o equilíbrio abaixo será dada por:

$$M + iX + jY \rightleftharpoons MX_iY_j \quad \text{sendo } 0 < (i+j) \leq N$$

$$\beta_{ij} = \frac{|MX_iY_j|}{|M||X|^i|Y|^j} \quad (\text{eq. 11})$$

Também são frequentemente usados diversos tipos de equilíbrios parciais.

Para reações de substituição:

denota-se a constante estequiométrica por $K(+Y-X)_{ij}$. Similarmente, para substituições múltiplas:

a constante de equilíbrio será $K(+qY-pX)_{ij}$, onde p não precisa ser igual a q.

Para reações de adição:

tem-se a constante de equilíbrio $K(+Y)_{ij}$, e, da mesma forma, para qY ligantes, $K(+qY)_{ij}$.

Em todos estes equilíbrios os ligantes foram considerados como monodentados, tal como ocorre no sistema Cd(II)/py/Cl⁻,

mas não há dificuldades em modificá-los para considerar ligantes multidentados. Para o sistema estudado não foram encontradas espécies polinucleares, não havendo, por isto, razão para considerar seus equilíbrios.

III.2.2 - Relações entre as Variáveis de Concentração e as Medidas Potenciométricas

Nem as constantes sucessivas nem as constantes globais de um sistema com vários complexos podem ser determinadas diretamente. Para calculá-las é necessário recorrer a uma relação adequada entre as constantes e os parâmetros experimentalmente mensuráveis.

As concentrações totais do íon metálico e dos ligantes são, evidentemente, conhecidas. A concentração de metal livre (não complexado) ou de ligantes livres pode ser medida com maior ou menor facilidade, por exemplo, através do método potenciométrico.

A concentração total de íon metálico é a soma das diferentes espécies que o contêm. Para complexos mononucleares binários:

$$C_M = [M] + [MX] + \dots + [MX_N] = \sum_{i=0}^N [MX_i] \quad (\text{eq. 15})$$

para complexos mistos:

$$C_M = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} [MX_i Y_j] \quad (\text{eq. 16})$$

Similarmente, a concentração total de ligante $\bar{e}$ a soma ponderada das diferentes espécies que o contêm

$$C_X = |X| + |MX| + 2|MX_2| + \dots + N|MX_N| \quad (\text{eq. 17})$$

$$C_X = |X| + \sum_{i=1}^N i |MX_i| \quad (\text{eq. 18})$$

Para complexos mistos:

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

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

Introduzindo-se nestas equações, β_i ou β_{ij} (da eq. 8 e 11), resulta:

$$C_M = |M| \sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i \quad (\text{eq. 21})$$

$$C_X = |X| + |M| \sum_{i=1}^N i \beta_i |X|^i \quad (\text{eq. 22})$$

Para complexos mistos:

$$C_M = |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad (\text{eq. 23})$$

$$C_X = |X| + |M| \sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad (\text{eq. 24})$$

$$C_Y = |Y| + |M| \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j \quad (\text{eq. 25})$$

A extensão em que ocorre a formação de complexos pode ser caracterizada através de uma variável secundária de concentração introduzida por BJERRUM⁽²⁹⁹⁾, o "número médio de coorde-

nação" ou "função de formação de complexos":

$$\bar{n} = \frac{C_X - |X|}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i |X|^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad (\text{eq. 26})$$

Nos complexos mistos, além do $\bar{n}$, pode-se distinguir o $\bar{n}_X$ e o $\bar{n}_Y$ que seriam o $\bar{n}$ parcial devido ao ligante X ou Y, respectivamente:

$$\bar{n}_X = \frac{C_X - |X|}{C_M} = \frac{\sum_{i=1}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} i \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad (\text{eq. 27})$$

$$\bar{n}_Y = \frac{C_Y - |Y|}{C_M} = \frac{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=1}^{N-i} j \beta_{ij} |X|^i |Y|^j}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad (\text{eq. 28})$$

$$\bar{n} = \bar{n}_X + \bar{n}_Y \leq N \quad (\text{eq. 29})$$

Observa-se que os $\bar{n}$ são independentes tanto da concentração to tal do metal como dos ligantes.

Outra variável secundária de concentração, de grande importância é o "grau de formação do enésimo complexo", dado por:

$$\alpha_m = \frac{|MX_m|}{C_M} = \frac{\beta_m |X|^m}{\sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i} \quad (\text{eq. 30})$$

Para complexos mistos:

$$\alpha_{mn} = \frac{\beta_{mn} |X|^m |Y|^n}{\sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j} \quad (\text{eq. 31})$$

Após definir as variáveis de concentração, há condições para descrever o método de cálculo escolhido. Esta escolha vai depender do tipo de dados experimentais disponíveis, que podem ser valores de $\bar{n}$, α_n , $|X|$ ou $|M|$ em função de C_X ou C_M .

No presente estudo, as medidas potenciométricas realizadas com eletrodo íon-seletivo de cádmio ou com eletrodo de amálgama forneceram, diretamente, dados de $|M|$ em função de C_X (e C_Y). O potencial do eletrodo de amálgama varia segundo a equação de NERNST e, na ausência de complexante, pode ser expresso por⁽³⁰⁰⁾:

$$E_s = E_s^0 + E_j - E_{\text{ref}} + \frac{RT}{nF} \ln C_M \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}}{a_{M(\text{Hg})}} \quad (\text{eq. 32})$$

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

A relação entre estas duas atividades é mantida inalterada durante as medidas. O emprego de meio iônico e temperatura constantes permite manter fixos todos os termos da expressão, exceto C_M , podendo-se englobá-los no potencial formal do sistema:

$$E_s^0' = E_s^0 + E_j - E_{\text{ref}} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}}}{a_{M(\text{Hg})}} \quad (\text{eq. 33})$$

Assim, a 25°C, o potencial medido $\bar{E}$:

$$E_s = E_s^{o'} + \frac{0,05916}{n} \log C_M \quad (\text{eq. 34})$$

Na presença de complexante, o potencial E_s sofre alteração para E_c devido à diminuição na concentração C_M para concentração de equilíbrio $|M|$. Assim.

$$E_c = E_s^{o'} + \frac{0,05916}{n} \log |M| \quad (\text{eq. 35})$$

A diferença entre estes dois potenciais corresponde a:

$$\Delta E = E_c - E_s = - \frac{0,05916}{n} \log \frac{C_M}{|M|} \quad (\text{eq. 36})$$

Da equação 21 sabe-se que:

$$\frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^N \beta_i |X|^i = F_o(X) \quad (\text{eq. 37})$$

ou, para os complexos mistos (da eq. 23):

$$\frac{C_M}{|M|} = \sum_{i=0}^{N-j} \sum_{j=0}^{N-i} \beta_{ij} |X|^i |Y|^j = F_{oo}(X,Y) \quad (\text{eq. 38})$$

assim:

$$F_o(X) \text{ ou } F_{oo}(X,Y) = \text{antilog} \left(\frac{n\Delta E}{0,05916} \right) \quad (\text{eq. 39})$$

A função $F_o(X)$, com o significado conferido pela eq. 37, foi definida por FRONAEUS⁽²⁹⁰⁾. Anteriormente, ao introduzir o método das extrapolações gráficas para obtenção das cons-

tantes de estabilidade, LEDEN⁽³⁰¹⁾ já havia definido uma outra função:

$$F(X) = \frac{C_M - |M|}{|M| |X|} = \sum_{i=1}^N \beta_i |X|^{i-1} \quad (\text{eq. 40})$$

que, na nomenclatura aqui adotada, corresponde a $F_1(X)$. Existe uma relação simples entre as duas funções, que é:

$$F_1(X) = \frac{F_0(X) - 1}{|X|} \quad (\text{eq. 41})$$

III.2.3 - O Método das extrapolações gráficas

Através das equações 39 e 41 podem-se aproveitar os dados experimentais de ΔE vs. C_X para aplicar o método de LEDEN⁽³⁰¹⁾ das extrapolações gráficas, que é muito conveniente para determinar várias constantes sucessivas de complexos de estabilidade fraca ou moderada, quando, em primeira aproximação, é tolerável usar C_X no lugar de $|X|$. O método tem a vantagem de não requer conhecimento prévio do número de espécies formadas.

Existe, também, uma série de métodos baseados no conhecimento de $\bar{n}$, convenientes quando este pode ser medido diretamente. Sua aplicação a dados de $F_0(X)$, apesar de possível mediante o uso da expressão:

$$\bar{n} = \frac{d \log F_0(X)}{d \log |X|} \approx \frac{\Delta \log F_0(X)}{\Delta \log |X|} \quad (\text{eq. 42})$$

não traz vantagens em relação ao método de LEDEN, principalmente, devido à dispersão que aparece nos valores de $\bar{n}$ resultantes da diferenciação dos dados de $F_0(X)$.

Pode-se escrever a função de LEDEN na forma:

$$F_1(X) = \beta_1 \sum_{i=2}^N \beta_i |X|^{i-1} \quad (\text{eq. 43})$$

Observa-se que um gráfico de $F_1(X)$ contra $|X|$ (ou C_x , em primeira aproximação) permite obter β_1 no limite gráfico:

$$\lim_{|X| \rightarrow 0} F_1(X) = \beta_1 \quad (\text{eq. 44})$$

Se $|X|=0$, tanto o numerador como o denominador da função de LEDEN (eq. 41) são nulos e o limite parece indeterminado. SULLIVAN e HINDMAN⁽³⁰²⁾ provaram, porém, que o limite é a quantidade desejada:

$$\begin{aligned} \lim_{|X| \rightarrow 0} \left\{ \frac{C_M - |M|}{|M||X|} \right\} &= \lim_{|X| \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N |MX_i|}{|M||X|} \right\} = \lim_{|X| \rightarrow 0} \left\{ \frac{\frac{d}{d|X|} \sum_{i=1}^N |MX_i|}{|M|} \right\} \\ &= \lim_{|X| \rightarrow 0} \{ \beta_1 + \beta_2 |X| \} = \beta_1 \end{aligned} \quad (\text{eq. 45})$$

Se $N = 2$, $F_1(X)$ vs. $|X|$ é uma linha reta, cuja intersecção com o eixo das ordenadas é β_1 e cuja inclinação é β_2 . Quando $N > 2$, obtém-se uma curva e, para avaliar β_2 , define-se uma nova função:

$$F_2(X) = \frac{F_1(X) - \beta_1}{|X|} = \beta_2 + \sum_{i=3}^N \beta_i |X|^{i-2} \quad (\text{eq. 46})$$

que permite obter β_2 no limite de $|X| \rightarrow 0$ da curva de $F_2(X)$ vs. $|X|$.

Este procedimento é aplicado até que se determine β_{N-1} da intersecção e β_N da inclinação da reta $F_{N-1}(X)$ vs. $|X|$. Pode-se obter β_N também de $F_N(X)$ vs. $|X|$, que é uma reta paralela ao eixo das abcissas e indica ter sido atingida a última constante, mas a dispersão dos pontos costuma ser maior.

Podem enumerar-se as seguintes desvantagens para o método gráfico, na sua versão original:

- a) Necessidade de múltiplas etapas de cálculo, elaboração e análise de gráficos para sistemas com várias espécies.
- b) Dificuldade de extrapolação para $|X|=0$ quando a função $F_i(X)$ apresenta acentuada curvatura, dispersão dos pontos e/ou falta de dados para concentrações baixas de $|X|$.
- c) Possibilidade de erros subjetivos (a análise dos mesmos dados conduz a resultados diferentes) que podem ser cumulativos ao longo das diversas etapas.
- d) Para complexos de estabilidade alta, é necessário repetir todo o processo várias vezes, até que haja convergência no valor das constantes obtidas com aproximações cada vez melhores de $|X|$, usando-se C_X no primeiro ciclo.
- e) É difícil estimar os limites de erro das constantes.

Por estes motivos, existe uma tendência crescente de desenvolver ou adaptar métodos para efetuar o cálculo de constantes de estabilidade com computadores digitais, trazendo uma

redução de várias ordens de grandeza no tempo dispendido e a eliminação dos erros subjetivos.

MACMASTERS e SHAAP⁽³⁰³⁾ foram os primeiros a usar computadores eletrônicos para calcular constantes de estabilidade tendo aplicado o tratamento de mínimos quadrados aos pontos experimentais obtidos polarograficamente. Existe atualmente, grande variedade de programas de computador elaborados para esta finalidade, baseados em diferentes métodos de cálculo numérico. Esses permitem calcular com maior ou menor sucesso as constantes de estabilidade de um sistema a partir de medidas experimentais.

Os programas disponíveis até 1970, desde os mais simples, não estatísticos, passando pelos tratamentos mais sofisticados por mínimos quadrados e indo até aqueles baseados em técnicas altamente complexas de busca não linear, foram discutidos numa revisão de ROSSOTTI et al.⁽³⁰⁴⁾. Mais recentemente, GANS⁽³⁰⁵⁾ publicou uma revisão sobre métodos numéricos para problemas de ajuste a dados, que inclui a aplicação dos diversos métodos à determinação de constantes de estabilidade. Numa revisão posterior de PERRIN⁽³⁰⁶⁾, tratando da aplicação de computadores digitais em química analítica, os principais programas existentes para o cálculo de constantes de equilíbrio também foram discutidos. Recentemente, foi apresentada neste Instituto a dissertação de MILCKEN⁽³⁰⁷⁾, que também trata deste assunto, apresentando uma nova sistemática de cálculo.

O exame destes trabalhos leva à conclusão de que o cálculo computacional pode oferecer inúmeras vantagens, tais como, rapidez, precisão (obtenção das constantes que melhor se ajustam a um conjunto de dados) e explicitação dos limites de er

ro das constantes. Por outro lado, tanto os dados, como o programa escolhido, precisam preencher uma série de requisitos, podendo surgir as seguintes dificuldades:

- a) São se obtém bons resultados com dados muito precisos e adequadamente distribuídos.
- b) Não é possível detectar erros sistemáticos, para o que é necessário recorrer, de qualquer forma, aos métodos gráficos⁽³⁰⁸⁾.
- c) É necessário nivelar adequadamente os dados para levar em conta a distribuição dos erros experimentais e, principalmente, para que os dados determinantes do valor de cada constante sejam provenientes de regiões onde a presença da espécie é máxima, dentro da faixa de concentração explorada (o método gráfico já possui um nivelamento inerente ao processo de extrapolação).
- d) Muitos programas não incluem critérios de rejeição, que no método gráfico são aplicados automaticamente.
- e) Programas diferentes podem calcular constantes diferentes para os mesmos dados⁽³⁰⁹⁾. Também podem calcular constantes com valor ambíguo⁽³¹⁰⁻³¹²⁾.
- f) São os programas mais complexos, de implantação e adaptação difíceis, por serem genéricos, permitem o cálculo de constantes para sistemas envolvendo complexos mistos com grande número de espécies, como o que aqui foi estudado.

A implantação de um programa adequado poderia exigir um grande dispêndio de tempo sem garantia de bons resultados;

mesmo assim, a aplicação prévia do método gráfico a um sistema desconhecido é sempre recomendada (304,309).

Achou-se mais conveniente, por isto, aplicar o método das extrapolações gráficas assistido, porém, por uma nova sistemática de cálculo, que permitiu eliminar várias das suas limitações, levando a melhores resultados, como será visto a seguir.

III.2.4 - Sistemática de Cálculo Desenvolvida e Aplicada na Determinação das Constantes

Para superar algumas das desvantagens do método gráfico, enumeradas no item anterior, pode-se recorrer aos seguintes expedientes:

- a) Inicialmente, estima-se $|X|$, sem dispor de constantes preliminares, construindo a curva de formação, através da equação 42 (empregando C_X no lugar de $|X|$), para depois subtrair de cada C_X , o valor de $\bar{n}$ retirado do gráfico multiplicado por C_M .
- b) De posse das constantes de estabilidade obtidas graficamente, pode-se refiná-las recorrendo à linearização das funções $F_i(X)$ o que se faz calculando e subtraindo a contribuição das espécies mais altas, através da equação:

$$F'_c(X) = F_c(X) - \left(\sum_{i=c+2}^N \beta_i |X|^{i-c} \right) = \beta_c + \beta_{c+1} |X| \quad (\text{eq. 47})$$

A reta resultante de cada série de valores de $F'_c(X)$ pode ser analisada por regressão linear e apresentará inter-

secção igual a β_c e inclinação igual a β_{c+1} .

O programa de regressão poderá fornecer o desvio padrão de cada coeficiente, ou seja, σ_{β_c} e $\sigma_{\beta_{c+1}}$, além do coeficiente de correlação da reta.

- c) Pode-se, alternativamente, calcular e descontar a contribuição de todas as espécies acima de β_c , pela equação:

$$F_c''(X) = F_c(X) - \left(\sum_{i=c+1}^N \beta_i |X|^{i-c} \right) = \beta_c \quad (\text{eq. 48})$$

para obter, a seguir, a média e o desvio padrão dos valores de β_c . Este procedimento requer, entretanto, conhecimento de constantes já bastante refinadas. Isto porque a contribuição do primeiro termo subtraído, $\beta_{c+1}|X|$, pode ser grande e portanto, crítica na determinação do novo β_c .

- d) Muito importante para melhorar os resultados, é a escolha dos pontos experimentais mais apropriados ao cálculo de cada β_c . Isto significa que devem selecionar-se os pontos que correspondam, na faixa de concentração de C_X explorada, à região em que a espécie tenha a maior participação, ou seja, onde seu α_c é máximo. Obviamente, espécies cujo α_c é sempre pequeno, apresentarão uma incerteza maior no valor de β_c calculado. Quase sempre, esta região pode ser convenientemente escolhida pelo exame da curva de formação. Em geral, salvo quando as medidas experimentais são extremamente precisas, a região útil para determinar β_c situa-se entre valores de $|X|$ onde $\bar{n} = c \pm 0,5$.

Este processo de escolha é feito, a grosso modo, de ma -

neira automática, no método gráfico. Para certo $F_c(X)$, os pontos referentes a baixas concentrações de X apresentam-se tão dispersos que não são considerados e os pontos para concentrações muito altas de X não determinam a extrapolação da curva.

- e) Após cada ciclo de refinamento, caso a estabilidade dos complexos seja significativa, pode-se calcular uma aproximação melhor de $|X|$ através da equação 22.

Esta sistemática envolve um grande volume de cálculo, principalmente quando estendida a sistemas envolvendo complexos mistos, como será visto posteriormente. Sua aplicação só é possível mediante o emprego de calculadoras programáveis com suficiente capacidade de memória para comportar os pontos experimentais. Uma calculadora HP 9810 com 50 memórias, 500 passos de programação, bloco matemático e impressora serviu perfeitamente para esta finalidade. Atualmente já existem calculadoras portáteis com suficiente capacidade de memória e programação. Possuem, entretanto, a desvantagem de serem menos velozes, seja nos cálculos, seja na impressão.

O programa elaborado para a calculadora possui as seguintes facilidades:

- a) Os pares de dados experimentais C_X e ΔE são combinados num único número de 10 dígitos. Os dígitos de 1 a 5 correspondem a C_X (moles/litro) e os de 6 a 10 a $-\Delta E$ (Volts. 10^{-4} em relação ao ponto decimal entre 1º e 2º dígitos). Disto resulta economia de memórias e de endereçamento no programa.

- b) Qualquer $F_c(X)$ pode ser calculado diretamente de ΔE , convertido em $F_0(X)$, sem passar pelas etapas intermediárias, através da fórmula:

$$F_c(X) = \frac{F_0(X) - \left(\sum_{i=0}^{c-1} \beta_i |X|^i \right)}{|X|^c} \quad (\text{eq. 49})$$

- c) O programa calcula $F_c(X)$, $F'_c(X)$ e $F''_c(X)$ sequencialmente, dados c , e o número do 1º e do último ponto desejado.
- d) Após o exame dos valores calculados, basta indicar os pontos a serem incluídos na regressão linear de $F'_c(X)$ e no cálculo da média de $F''_c(X)$ (pode-se rejeitar pontos intermediários, quando necessário). Como resultado obtém-se $\beta_c, \beta_{c+1}, \sigma_{\beta_c}, \sigma_{\beta_{c+1}}$ e r (coeficiente de correlação) da regressão, e β_c e σ_{β_c} , da média.
- e) Após um ciclo completo de refinamento, permite calcular as diferenças entre os valores de ΔE computados com o conjunto de constantes obtidos e os experimentais. Este é, provavelmente, o melhor critério para verificar a adequação das constantes aos dados experimentais. No final é calculada a média dos desvios e o seu respectivo σ , além da média do módulo dos desvios.
- f) Caso seja necessário um novo ciclo de refinamento, basta re-introduzir os dados experimentais de C_x e ΔE , gravados em cartão magnético, e acionar uma sub-rotina que corrigirá C_x para $|X|$ empregando a última série de constantes, além de imprimir os novos valores de $|X|$ acompanhados de $\bar{n}$.

Devido à extensão do programa, foi necessário dividi-lo em duas partes de aproximadamente 500 passos para ser comportado pela calculadora. A parte 1 é capaz de realizar os procedimentos a, e e f, além de dispor de uma sub-rotina para preparar os dados quando existem também espécies mistas (consiste em subtrair a contribuição das não mistas, conforme será visto a seguir). A parte 2 agrupa os procedimentos b, c e d, aplicados sobre os valores previamente gravados nas memórias pela parte 1.

III.2.5 - Extensão da Sistemática de Cálculo aos Complexos Mistos

O método gráfico de LEDEN e a sistemática descrita no item anterior podem ser estendidos para equilíbrios envolvendo complexos mistos. Neste caso, mede-se ΔE para diversas séries com C_Y fixo em cada uma delas e C_X variável, por exemplo. Neste caso, ao fatorar a função $F_{00}(X,Y)$ (eq. 38), pode-se agrupar os termos da seguinte forma, para um caso simples em que $N=3$:

$$\begin{aligned} F_{00}(X,Y) = & \{ \beta_{00} + \beta_{01}|Y| + \beta_{02}|Y|^2 + \beta_{03}|Y|^3 \} |X|^0 \\ & + \{ \beta_{10} + \beta_{11}|Y| + \beta_{12}|Y|^2 \} |X|^1 \\ & + \{ \beta_{20} + \beta_{21}|Y| \} |X|^2 \\ & + \{ \beta_{30} \} |X|^3 \end{aligned} \quad (\text{eq. 50})$$

O valor total de cada termo entre "chaves" pode ser avaliado analisando $F_{00}(X,Y)$ em função de $|X|$, da maneira convencional, através

vês do método gráfico. Para poder calcular o valor das constantes individuais, é necessário aplicar este procedimento em pelo menos três séries de medidas com diferentes concentrações fixas de Y.

Na prática, principalmente para um sistema mais complicado como o Cd(II)/py/Cl^- (apresentou $N=5$), resulta mais conveniente e preciso determinar previamente as constantes dos complexos binários formados pelos sistemas Cd(II)/py e Cd(II)/Cl^- . Observa-se na equação 50 que a primeira coluna multiplicada por $|X|^i$ corresponde a $F_0(X)$, enquanto a primeira linha corresponde a $F_0(Y)-1$. A sua substituição por valores conhecidos permite deixar como incógnitas exclusivamente as constantes das espécies mistas.

Aplicando esta tática ao sistema Cd(II)/py/Cl^- , resulta a seguinte série de equações:

$$F_{00}(\text{py}, \text{Cl}) = (F_0(\text{py}) - F_0(\text{Cl}) - 1) + \\ + f_{10}|\text{py}| + f_{20}|\text{py}|^2 + f_{30}|\text{py}|^3 + f_{40}|\text{py}|^4$$

$$\text{onde: } f_{10} = \beta_{11}|\text{Cl}| + \beta_{12}|\text{Cl}|^2 + \beta_{13}|\text{Cl}|^3 + \beta_{14}|\text{Cl}|^4$$

$$f_{20} = \beta_{21}|\text{Cl}| + \beta_{22}|\text{Cl}|^2 + \beta_{23}|\text{Cl}|^3$$

$$f_{30} = \beta_{31}|\text{Cl}| + \beta_{32}|\text{Cl}|^2$$

$$f_{40} = \beta_{41}|\text{Cl}| \quad (\text{eq. 51})$$

Cada série de dados em concentração fixa de cloreto e variável de py, é analisado pela sistemática apresentada no item anterior com a diferença de serem determinados valores de

f_{ij} no lugar de β_i , pois:

$$F_{10} = \frac{F_{00} - (F_0(py) + F_0(Cl) - 1)}{|py|} \quad (\text{eq. 52})$$

$$F_{10} = f_{10} + f_{20}|py| + f_{30}|py|^2 + f_{40}|py|^3$$

$$F_{20} = \frac{F_{10} - f_{10}}{|py|} = f_{20} + f_{30}|py| + f_{40}|py|^2 \quad (\text{eq. 53})$$

e o mesmo para F_{30} e F_{40}

A média dos valores de f_{41} fornece diretamente β_{41} . Os valores de f_{10} , f_{20} e f_{30} são analisados em função de $|Cl|$ como se fossem complexos binários, resultando, entretanto as constantes dos complexos mistos.

A correção de C_X para $|X|$ e C_Y para $|Y|$ em sistemas que formam complexos mistos fortes não é fácil, podendo ser realizada por aproximação sucessiva, o que é muito trabalhoso.

No sistema estudado, as espécies mistas só se formam em concentrações suficientemente altas dos ligantes onde estas correções deixam de ser críticas, principalmente considerando as baixas concentrações de metal empregadas. O erro cometido ao realizar as correções, levando em conta apenas a formação das espécies binárias, foi desprezível frente aos demais.

Não há impedimento algum à inversão do papel dos ligantes na sistemática de cálculo acima. Há até quem recomende fazer as medidas e a análise uma vez variando C_X para cada série de C_Y fixo e outra, procedendo ao contrário, o que deve levar às mesmas constantes. Todavia observa-se na literatura uma

tendência em variar a concentração do ligante que forma complexos binários mais fortes, em concentrações fixas do outro ligante. Este procedimento é bastante lógico, pois é interessante possuir maior número de dados em função do ligante que provoca a maior modificação da propriedade medida. No caso do sistema estudado, junta-se a este argumento o da maior facilidade operacional de variar a concentração de py dentro de cada série, devido aos cuidados necessários, por tratar-se de substância volátil.

III.3 - ELETRODOS PARA AS MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS

III.3.1 - Eletrodo de Amalgama de Cádmi

A preferência pela potenciometria como método de medida já foi justificada e se prende, entre outros motivos, à expectativa de obter maior precisão. O sistema binário Cd(II)/py pode ser estudado com eletrodo de vidro, o que já foi feito⁽²³³⁻²³⁴⁾. Tal não ocorre com o sistema Cd(II)/Cl⁻, se bem que isto dificulta mas não impede o estudo da formação de complexos mistos.

No caso de complexos de íons metálicos para os quais existem eletrodos apropriados, como por exemplo, para íons de cádmio, prata, mercúrio e cobre, é mais conveniente medir diretamente o $F_0(X)$ (equação 39, ítem III.2.2).

Sabe-se, de longa data, que um eletrodo de amalgama de cádmio é reversível ao íon cádmio, permitindo medir sua atividade em solução. Trata-se de um dos melhores eletrodos de

amalgama, apresentando, usualmente, uma precisão de 0,01 mV⁽³¹³⁾. Esta propriedade tem sido explorada para diversas finalidades⁽³¹⁴⁻³¹⁷⁾, inclusive para a determinação de constantes de estabilidade, por exemplo, do sistema Cd(II)/Cl^- ⁽¹³⁸⁻³²¹⁾. Aparentemente, sã não encontra aplicação mais frequente por causa das dificuldades de conservação do amalgama, que se oxida com certa facilidade, sendo recomendável prepará-lo e conservá-lo em aparelhos especiais^(313,322,323). Além disto, hã necessidade de excluir o oxigênio das soluções em estudo.

III.3.2 - Eletrodo Ion-Seletivo de Cãdmio

Uma alternativa para o eletrodo de amalgama seria o emprego de um eletrodo ion-seletivo de cãdmio. Excluindo o clássico eletrodo de vidro, o grande desenvolvimento dos eletrodos seletivos vem ocorrendo hã uma dẽcada. Existe extensa literatura sobre seu preparo, propriedades e, principalmente, aplicações, quase sempre analíticas^(324,325).

O eletrodo de cãdmio estã classificado entre os assim chamados "de estado sãlido". Este e outros dos eletrodos desta classe são constituĩdos basicamente de uma matriz de Ag_2S a qual esta associado o sulfeto de outro metal, como CuS , PbS ou CdS . São considerados entre os melhores, dadas as suas caracterĩsticas de seletividade, durabilidade e ampla faixa de resposta linear. O preparo destes eletrodos e o seu comportamento sob diferentes condições estã descrito na literatura^(326,327).

Os eletrodos ion seletivos vem se popularizando ra-

pidamente em aplicações analíticas. Alguns deles também já estão sendo utilizados em estudos de determinação de constantes, como, por exemplo, o de cádmio^(328,329), o de cobre^(330,332) e o de cálcio⁽³³³⁻³³⁶⁾.

Havia interesse, pois, em verificar a aplicabilidade do eletrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ no estudo do sistema $\text{Cd(II)}/\text{py}/\text{Cl}^-$.

III.3.3 - Comportamento do Eletrodo Ion-Seletivo de Cádmio

As observações descritas a seguir foram feitas com um eletrodo ion-seletivo de cádmio marca ORION modelo 94-48, colocado numa célula assim constituída:

Figura 16

Célula empregada nas medidas com eletrodo seletivo.

Temperatura = $25,0^\circ\text{C}$

O potencial da célula, quando $C_x = 0$ e $C_{\text{Cd}} = 1 \text{ mM}$, após imergir-se o eletrodo, apresenta considerável deriva (vã-

rios milivolts) em função de tempo, existindo tendência à estabilização em períodos superiores a uma hora.

O potencial do eletrodo é muito dependente da convecção, ocorrendo diferenças irreprodutíveis da ordem de 10 mV, entre o valor medido com a solução agitada e em repouso. Mostrou-se muito sensível também às variações de pH, principalmente em baixas concentrações de Cd(II). A eliminação do oxigênio, mediante borbulhamento com nitrogênio, não traz melhora deste comportamento e afeta apenas ligeiramente os potenciais medidos.

O próprio fabricante⁽³³⁷⁾, apesar de não se referir aos problemas citados, recomenda medir sob agitação e admite que só com frequentes repadronizações é possível alcançar precisão de 2% nas medidas de concentração.

Nestas condições, o eletrodo apresenta, portanto, estabilidade de potencial e precisão de 0,1 mV, desejável para as medidas propostas.

Após a permanência acidental do eletrodo na célula de um dia para o outro, verificou-se que seu potencial havia ficado quase independente da convecção. Isto permite interpretar a deriva do potencial como resultante da alteração das características superficiais da pastilha que ocorre por causa da sua dissolução, necessária para que seja atingido o produto de solubilidade dos sulfetos na solução. Experimentou-se, por isto, trabalhar na presença de pequena quantidade de Ag_2S e CdS em pó. Isto permite, sob agitação, pré-saturar o meio rapidamente antes de imergir o eletrodo. Devido à sua grande área superficial, a fase sólida adicionada também garante resposta rápida a qualquer modificação nas posições dos equilíbrios envolvidos. Con-

seguiu-se, com isto, melhorar a velocidade de estabilização do potencial do eletrodo e minimizar a deriva, o efeito das variações da convecção e do pH, levando à adoção deste procedimento nas medidas posteriores. Essa pré-saturação certamente trará vantagens também ao se usar este eletrodo em determinações analíticas.

Na literatura, foi possível encontrar uma única alusão a um procedimento deste tipo⁽³³⁸⁾. Refere-se aos eletrodos de AgCl e AgBr e a adição prévia dos sais em pó tem por finalidade evitar a dissolução da pastilha, cuidado dito desnecessário para os eletrodos de sulfetos em meio neutro ou moderadamente ácido. Apesar da inexistência de detalhes, pode-se inferir que o procedimento se prende exclusivamente à preocupação com o desgaste dos eletrodos.

A Figura 17 apresenta a deriva de um eletrodo recém-polido colocado na célula da Figura 16, com $C_{Cd^{++}} = 1 \text{ mM}$, na presença de fase sólida. Verifica-se que a deriva diminui em função do logaritmo do tempo, sendo de aproximadamente 0,5 mV/h após a primeira hora. É fácil imaginar que o gráfico em coordenadas lineares mostraria tendência de estabilização do potencial com o tempo. Esta estabilização é mais rápida quando não se faz o polimento prévio do eletrodo.

A experiência seguinte consistiu em verificar a resposta do eletrodo ao passá-lo de uma solução sem ligante para outra onde está presente em alta concentração, ambas contendo a mesma concentração de cádmio e pré-saturadas com os sulfetos. A Figura 18 mostra que após 5 minutos, o potencial ainda varia cerca de 0,3 mV/min., não obstante em experiências consecutivas, tenda para o mesmo valor final. Esta é, no entanto, uma condi-

7391

FIGURA 17

FIGURA 17

Deriva de potencial de eletrodo íon seletivo de cádmio. Eletrodo recém-polido, $C_{Cd} = 1mM$, solução pré-saturada com os sulfetos de cádmio e prata.

FIGURA 18

Recuperação do potencial ao passar de meio complexante para não complexante. Soluções pré-saturadas com os sulfetos.

Solução A: $NaClO_4$ 1,6M + NaCl 0,4M + $CdClO_4$ 1mM

Solução B: idem A + py 0,5M

Curva a: saindo da solução A, colocado na solução B

Curva b: saindo da solução B, colocado na solução A

Curva c: saindo da solução A, colocado na solução B

Curva d: saindo da solução B, colocado na solução A.

FIGURA 18

ção extrema. Na determinação de constantes, adotou-se o procedimento de titulação, ou seja, fizeram-se medidas após cada incremento da concentração de ligante. Nestas condições, o comportamento foi menos desfavorável, tendo sido necessária uma espera de aproximadamente 30 minutos, apenas na solução inicial.

Segundo o manual do eletrodo⁽³³⁷⁾, este exibe resposta nernstniana a partir de 10^{-6} M em Cd(II). Nas condições da célula da Figura 16, a curva de calibração só é linear a partir de $5 \cdot 10^{-4}$ M e, mesmo assim, a inclinação é um pouco inferior à teórica, como o demonstra a Figura 19a. Repetição na ausência de oxigênio e com o eletrodo repolido não permitiu estender a faixa linear (Figura 19b). Curiosamente, nesta condição, o potencial do eletrodo fica mais negativo, ou seja, ocorre uma modificação do seu E^0 , pois não houve diminuição na atividade do Cd(II).

Na presença de piridina o eletrodo tem o mesmo comportamento, demonstrando que a linearidade da resposta não depende de $[Cd]$, como poderia parecer à primeira vista, mas sim de $C_{Cd^{++}}$.

Até este ponto, conclui-se que, trabalhando com concentrações de cádmio não inferiores a 1 mM, na presença dos sulfetos em p₀ e esperando o tempo suficiente para que ocorra a estabilização do potencial, não haveria impedimento ao emprego do eletrodo para a finalidade proposta, desde que erros da ordem de $\pm 0,3$ mV fossem toleráveis. Ficará claro, posteriormente, que há problemas adicionais que tornam duvidosos os resultados obtidos com o eletrodo íon-seletivo de cádmio.

FIGURA 19 - Curva de calibração do eletrodo, a 25°C

a) $\text{NaClO}_4 2M$, superfície "velha"; b) ídem a, superfície recém-polida, ausência de O_2 ; c) ídem a + pylM .

III.4 - ESCOLHA DO ELETRÓLITO

Muito crítico, para o estudo da estabilidade e da adsorção do sistema Cd(II)/py/Cl^- , é a escolha de um meio iônico apropriado. Apesar de não haver problema em usar sais de sódio, o ânion deveria possuir igualmente tendência desprezível de adsorver ou induzir a adsorção dos complexos em estudo e de se associar com eles.

As primeiras duas condições poderiam ser satisfatoriamente preenchidas pelo fluoreto. Sabe-se, no entanto, que forma complexos com o cádmio^(233,234) e esta propriedade é indesejável.

Com o perclorato ocorre o contrário. Trata-se do ânion preferido nos estudos de estabilidade de complexos por sua pequena capacidade de associação. É capaz, no entanto, de induzir a adsorção dos bipy complexos de cádmio^(1,3), apesar de fazê-lo em escala menor que o cloreto.

O nitrato, outro eletrólito de uso frequente, também não é apropriado pois além de complexar com o cádmio⁽³²⁰⁾, também induz a adsorção dos seus bipy complexos^(1,3).

É necessário acrescentar que mesmo o perclorato forma complexos fracos com muitos cátions e, nestes casos, as constantes de estabilidade determinadas referem-se não ao deslocamento de moléculas de água do aquo-íon, mas sim, de perclorato⁽³³⁹⁾. No caso do cádmio, há medidas que indicam a formação de complexos fracos⁽³⁴⁰⁾, mas completamente dissociadas em soluções diluídas⁽³⁴¹⁾.

Em certos casos foi possível encontrar um ânion mais

apropriado que o perclorato, como acontece para o $Tl(I)$, que não complexa ω o faz mais fracamente com o fluoreto⁽³⁴²⁾.

Havia interesse, pois, em verificar este tipo de possibilidade no caso do cádmio. Os únicos "candidatos" promissores pareciam ser os sais sódicos de três ácidos orgânicos muito fortes. São eles os ácidos metanosulfônico, trifluoroacético e trifluorometanosulfônico, o terceiro deles talvez o mais forte ácido conhecido⁽³⁴³⁾.

À primeira vista, para certificar-se qual dos eletrólitos é menos complexante bastaria medir o potencial da célula da Figura 16 substituindo o perclorato por cada um dos ânions de interesse, numa concentração fixa de cádmio. Quanto menos negativo o potencial, tanto maior $|Cd|$, ou seja, menor a complexação. A situação é, no entanto, mais complicada. Simultaneamente com o efeito que se deseja medir, poderão ocorrer alteração do coeficiente de atividade do íon cádmio e do potencial de junção.

Em soluções moderadamente concentradas, os coeficientes de atividade podem variar por mudanças na constante dielétrica do meio, e principalmente pela modificação da atividade ou concentração de água livre, devido à diferente hidratação dos íons, ao passar-se de um eletrólito para outro.

Apesar dos esforços dispendidos recentemente no sentido de calcular ou medir coeficientes de atividade individuais de espécies iônicas⁽³⁴⁴⁻³⁵¹⁾, ainda não existe um procedimento seguro e genérico para fazê-lo. Assim, continuam pertinentes as palavras ditas por LEWIS em 1923: "No presente momento, temos que concluir que a determinação da atividade absoluta dos íons é um problema interessante, mas até agora sem solução" (apud ref. 346).

Grande parte do problema reside na inexistência de valores confiáveis dos números de hidratação primária dos íons, uma vez que os resultados variam com o método empregado na sua de -
terminação.

No presente caso, para sair do impasse, é necessário fazer certas suposições. De forma geral, os cátions são mais hidratados que os ânions. O sódio, cátion comum aos eletrólitos que se quer comparar, deve ter um número de hidratação situado entre 3 e 6^(348,352,353).

Os ânions em estudo serão considerados todos igualmente pouco hidratados. Esta aproximação é bastante razoável, pois trata-se de íons monovalentes de grande tamanho. Em regra, o número de hidratação diminui com o aumento do tamanho do íon⁽³⁴⁴⁾ e com a redução da sua carga, sendo praticamente nulo para íons como iodeto e brometo^(348,352) e mesmo sulfato⁽³⁵³⁾.

As demais diferenças nos efeitos destes ânions sobre o coeficiente de atividade do Cd(II) serão desprezadas.

III.4.1 - Avaliação do Potencial de Junção

É muito difícil avaliar precisamente as mudanças do potencial de junção que ocorrem com a substituição completa de um eletrólito por outro, principalmente em altas forças iônicas.

O potencial de junção ou de difusão resulta da desigualdade das mobilidades iônicas e da existência de um gradiente de concentração. No caso genérico do contato entre duas soluções I e II de composição e concentração diferentes, seria ne

cessário calculá-lo através da expressão geral⁽³⁵⁴⁾:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_{i=0}^n \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (\text{eq. 54})$$

onde, além da carga Z_i e do número de transporte t_i é necessário saber a atividade individual de todos os íons a_i , ao longo de toda a região de transição entre as duas soluções. Esta equação geral é excessivamente difícil de resolver analiticamente e todas as soluções existentes requerem certas suposições simplificadoras.

É o caso da equação de HENDERSON, na qual os coeficientes de atividade são considerados unitários e a concentração de cada íon é suposta variando linearmente na região de transição entre as soluções I e II, pela qual:

$$E_j = - \frac{RT}{F} \frac{\sum \mu_i (C_i^{II} - C_i^I)}{\sum \mu_i Z_i (C_i^{II} - C_i^I)} \ln \frac{\sum \mu_i Z_i C_i^{II}}{\sum \mu_i Z_i C_i^I} \quad (\text{eq. 55})$$

onde os μ_i são as mobilidades iônicas de cada íon. Sua dedução encontra-se, por exemplo, nas referências 354 a 356. No caso mais simples de soluções de eletrólitos na mesma concentração, tendo o ânion ou o cátion em comum, esta equação se reduz à fórmula de LEWIS e SARGENT⁽³⁵⁷⁾. Este é exatamente o caso que interessa aqui, pois o cátion sódio é comum aos eletrólitos usados, variando apenas o ânion univalente A.

$$E_j = \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu_{Na^+} + \mu_{A^-}}{\mu_{Na^+} + \mu_{A^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{MAI}}{\Lambda_{MAII}} \quad (\text{eq. 56})$$

onde Λ_{MA} são as condutâncias equivalentes.

Segundo ROCK⁽³⁵⁸⁾, para que se possa fazer estimati -

Pode haver, no entanto, discrepâncias superiores a 100 mV entre as variações de potencial destes três sistemas, registradas polarograficamente, ao passar de meio aquoso para não aquoso⁽³⁶³⁻³⁶⁶⁾. O terceiro destes pares mencionados, que é o mais recomendado, não pode ser usado em meio aquoso contendo perclorato⁽³⁶⁷⁾.

No presente caso, em que se faz apenas a substituição do ânion do eletrólito, sempre em meio aquoso, a situação é mais favorável e procurou-se atacar o problema de forma mais convencional. A primeira tentativa consistiu em empregar o sistema redox do ferricianeto/ferrocianeto. Isto porque, já em 1909, LEWIS e SARGENT^(357,368) observaram que o seu potencial depende do cátion mas não do ânion presente (trocaram Cl^- por Br^-), e se aproveitaram disto para fazer medidas de E_j .

Recentemente, FEDOROV et al.⁽³²⁰⁾ empregaram este par redox para fazer correções de E_j ao estudarem os complexos mistos do sistema $\text{Cd(II)/cloreto/nitrato}$.

Construiu-se um gráfico pondo o E_j calculado no eixo das abcissas e o E_j medido para os diversos eletrólitos, no das ordenadas e não se percebeu a menor correlação entre os pontos. Pode ser que haja alguma interação do par ferri/ferrocianeto com os ânions, não observada por LEWIS e SARGENT ao trocarem cloreto por brometo. Devido à carga alta (-3/-4), este par também é muito mais sensível a qualquer modificação na atividade da água disponível no meio.

Medidas com o eletrodo de quinidrona, ou seja, o par hidroquinona/quinona também não foram bem sucedidos, mesmo com as soluções saturadas não sô em quinidrona mas também em quinona, para evitar o assim chamado erro salino⁽³⁶⁹⁾.

vas de E_j confiáveis dentro de 1 mV, é necessário também que a concentração dos dois eletrólitos, além de igual, seja inferior a 0,1 M.

Esta condição não pode ser satisfeita aqui, pois trabalha-se em força iônica $I = 2M$. Além disto, há quem recomende que as condutâncias equivalentes sejam determinadas na concentração em que serão usadas na junção^(359, 360) o que, em concentrações tão elevadas, é discutível. Ao determinar as condutâncias equivalentes do NaHS, NaTFA e NaTFMS, empregou-se a concentração de 10 mM. Após multiplicação por um fator apropriado, obtiveram-se as condutâncias equivalentes limites aproximadas, respectivamente, 104, 94 e $86 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$. Para o NaClO_4 , o NaNO_3 e o NaCl , aproveitaram-se valores da literatura⁽³⁶¹⁾.

Devido às condições inapropriadas à aplicação da fórmula de LEWIS e SARGENT, havia necessidade de comprovar experimentalmente os E_j calculados. Uma maneira de fazê-lo é medindo o potencial de um par de oxido-redução insensível às variações da composição do meio. Inicialmente mede-se o potencial da célula colocando no compartimento de medidas a mesma concentração do mesmo eletrólito do eletrodo de referência, situação em que o E_j é nulo. As diferenças em relação ao potencial medido nestas condições, ao se trocar o eletrólito, corresponderão ao E_j .

Na prática, este par redox completamente imune aos efeitos do meio não foi ainda encontrado. Os pares redox que mais se aproximam da idealidade talvez sejam certos compostos organometálicos volumosos, frequentemente usados para relacionar as escalas de potencial em meio aquoso e não aquoso. São eles o ferrocínio/ferroceno, o cobaltocínio/cobaltoceno⁽³⁶²⁾ e, mais recentemente, o bis-bifenil cromo (I)/bis-bifenil cromo(0)⁽³⁶³⁾.

Melhores resultados foram obtidos adicionando aos eletrólitos uma pequena quantidade (50mM) de NaCl, NaI ou NaF e medindo a atividade aniônica com eletrodo íon-seletivo, respectivamente, de cloreto, iodeto e fluoreto. Dos três eletrodos o de cloreto oferece maior estabilidade de potencial (centésimos de mV), enquanto o de fluoreto apresenta acentuada deriva (vários décimos de mV). Excelente estabilidade de potencial e concordância quase perfeita com os "Ej" medidos com o eletrodo seletivo de cloreto foi conseguida com o par $Hg^0/Hg(SCN)_4^{=}$, medido com eletrodo gotejante de mercúrio.

Os resultados estão na Figura 20. Em eletrólito de NaCl, não foi possível medir o sistema $Hg^0/Hg(SCN)_4^{=}$ e o valor representado como tendo sido obtido com eletrodo seletivo de cloreto, vem de uma experiência que será descrita posteriormente. Excluindo-se o nitrato, existe uma correlação aproximadamente linear entre os valores calculados e a média dos valores medidos, com inclinação de aproximadamente 1,6.

A razão desta grande diferença entre os valores calculados e medidos não foi esclarecida. Pode tratar-se tanto da não aplicabilidade das medidas de condutância equivalente (feitas na concentração de 10 mM), como da não validade da equação de HENDERSON, em concentrações tão altas.

De qualquer maneira, a já citada coincidência das medidas feitas com dois sistemas indicadores diferentes é muito significativa, pois trata-se de espécies com diferentes tamanhos e cargas, evidenciando que, se há alteração da atividade da água ao trocar o ânion, esta deve ser pequena.

NaTFMS NaTFA NaMS NaClO₄ NaNO₃ NaCl

FIGURA 20 - Relação entre os Ej calculados pela equação de HENDERSON, a partir de dados de condutância, e os medidos experimentalmente com vários sistemas indicadores.

III.4.2 - Diferenças na Tendência dos Ânions em Complexar o Cd(II).

De posse dos valores aproximados dos potenciais de junção, supondo que a atividade da água tenha se mantido constante e que as diferenças nos demais efeitos do meio são desprezíveis, pode-se avaliar o grau de complexação dos diversos ânions medindo $|Cd|$. Estas medidas foram feitas com eletrodo seletivo de cádmio e polarograficamente. Os resultados, com o E_j já descontado, encontram-se na Tabela II.

TABELA II - Complexação aparente do Cd(II) (3mM) pelos ânions do eletrólito (2M), expressa como ΔE em relação ao NaTFMS, cujo $E' - E_j$ ou $E'_{1/2} - E_j$ é o menos negativo.

Eletrólito	$\bar{E}_j$ /mV	ΔE /mV eltd.sel.	$\Delta E_{1/2}$ /mV polarog.	i_d (mm)
NaTFMS	-12,0	0	0	171
NaClO ₄	0	-7,5	-5,5	197
NaMS	- 5,0	-19,6	-18,5	174
NaTFA	- 9,8	-22,7	-20,2	160
NaNO ₃	3,9	-23,5	-23,9	214
NaCl	4,1	-98,6	-99,1	219

Apesar da razoável concordância entre as medidas com eletrodo seletivo e polarográficas, não se pode afirmar que as conclusões tiradas desta Tabela sejam seguras. Isto por causa da incerteza na avaliação dos E_j e das aproximações introduzi-

das para tornar o problema tratável, que podem não ser corretas.

De qualquer forma, ambas as técnicas indicaram a seguinte ordem crescente de complexação do Cd(II) pelos ânions: NaTFMS < NaClO₄ < NaMS < NaTFA < NaNO₃ < NaCl. É interessante notar que o ΔE obtido posteriormente com eletrodo de amálgama de cádmio ao estudar o sistema Cd(II)/Cl⁻ em meio de perclorato foi -94,94 mV, em boa concordância com o valor obtido polarograficamente (-99,1 + 5,5 = -93,6 mV).

Tudo indica, portanto, que o Cd(II) é um pouco menos complexado pelo NaTFMS que pelo NaClO₄. Este fato é muito significativo porque para o Cr(III) a complexação pelo TFMS⁻ situa-se entre a do ClO₄⁻ e a do NO₃⁻ (370).

Quanto ao outro aspecto importante no presente estudo, sabe-se que o comportamento de adsorção do TFMS⁻ é similar ao do ClO₄⁻ (371).

Apesar das evidências favorecendo ligeiramente o NaTFMS como eletrólito menos complexante, a quantidade disponível deste sal (ou do ácido correspondente) era insuficiente para levar a efeito a extensa programação de medidas experimentais em força iônica 2M. Sua utilização ficou restrita ao estudo comparativo da estabilidade do sistema Cd(II)/py em NaTFMS, NaMS e NaClO₄, que será descrito a seguir. Nas demais investigações foi empregado o perclorato de sódio.

III.5 - DIFICULDADES NO ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA Cd(II)/py EM VÁRIOS ELETRÓLITOS.

Tencionava-se medir a estabilidade do sistema Cd(II)/py nos três eletrólitos menos complexantes, NaTFMS , NaMS e NaClO_4 para tirar conclusões adicionais. Isto porque um eletrólito aparentemente apropriado, por não complexar o Cd(II) , pode não sê-lo na presença dos seus complexos, com os quais poderia se associar.

Há dúvidas sobre o significado dos resultados obtidos por dois motivos:

- a) O fato de as constantes de estabilidade serem maiores em certo eletrólito não garante que o seu ânion compita menos com o ligante. Ao contrário, pode significar que há formação de espécies mistas muito estáveis envolvendo o ligante e o ânion do eletrólito.
- b) Ficou provado que, ao menos na presença de py , as medidas feitas com eletrodo íon-seletivo de cádmio apresentam grandes desvios e que as constantes obtidas estão acometidas de erros indeterminados.

Não faz sentido, por isto, detalhar a determinações das constantes pois a conclusão mais importante acabou sendo a da inadequação do emprego do eletrodo seletivo no estudo deste tipo de sistemas.

De qualquer forma, todas foram obtidas a partir de medidas de ΔE em cerca de 20 concentrações de py , arranjadas em incrementos logarítmicos entre 1mM e 1M . As constantes foram

calculadas através da sistemática descrita no item III.2.4 e estão reproduzidas na Tabela III.

TABELA III - Constantes do sistema Cd(II)/py, afetadas de erro porque determinadas com eletrodo seletivo, em vários eletrólitos, a 25°C.

Meio	I/M	$(\beta_i / l^i \text{mol}^{-i})$				
		β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
NaTFMS	2	53	1200	4550	2550	
NaMS	2	28	485	425	530	
NaClO ₄	2	20,6	920	530	10580	3290
NaClO ₄	0,1	20,9	179	31,5	290	

Em todas as séries de medidas, o desvio padrão da média das diferenças entre o ΔE experimental e o ΔE calculado a partir destas constantes situou-se dentro de 0,25 mV.

Chamou atenção o aparecimento de uma quinta espécie em perclorato 2M. Não que houvesse algum impedimento à sua formação, pois até o complexo com 6 py é conhecido⁽³⁷²⁾ (precipita na forma de $\text{Cdp}_6(\text{ClO}_4)_2$ ao colocar $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em piridina pura). Acontece que em nenhum estudo anterior foram encontradas mais do que três ou, no máximo, quatro espécies (veja Tabela XI, mais em frente), apesar de se referirem ao meio de nitrato.

Como uma das finalidades deste estudo era, exatamente, investigar a aplicabilidade do eletrodo seletivo, nada mais lógico do que verificar este resultado através de medidas independentes. O eletrodo de amálgama de cádmio era, indiscutivelmente, a melhor opção para atingir este objetivo.

Para tanto, construiu-se um eletrodo de amálgama gotejante simples e fácil de usar, descrito no próximo capítulo e na Parte Experimental da tese. As medidas experimentais com este eletrodo apresentaram excelente estabilidade potencial e reprodutibilidade. Ao contrário do que acontece com o eletrodo seletivo de cádmio sua resposta a alterações na concentração de ligante é imediata.

A descrição mais detalhada da determinação das constantes do sistema Cd(II)/py/Cl^- com o eletrodo de amálgama encontra-se no próximo capítulo. Interessa aqui a comparação entre os resultados obtidos.

Subtraindo-se do ΔE medido com o eletrodo seletivo o ΔE calculado com as constantes do sistema Cd(II)/py medido com eletrodo de amálgama, e colocando os desvios em função de $\log|\text{py}|$, obtém-se a Figura 21a.

Observa-se que o desvio, inicialmente positivo, passa por zero e se torna progressivamente mais negativo, de maneira linear com $\log|\text{py}|$, alcançando -6mV quando $|\text{py}| = 1\text{M}$. Em outras palavras, quando $|\text{py}| = 1\text{M}$, o eletrodo seletivo está "enxergando" apenas 60% do $|\text{Cd}|$ determinado pelo eletrodo de amálgama. Este erro é inexplicável em termos de deriva ou demora de resposta do eletrodo seletivo. A prova mais convincente do falseamento das medidas com o eletrodo seletivo é o fato de terem sido encontradas só quatro constantes de estabilidade para o sistema (Tabela IV).

Para efeito de comparação, realizou-se estudo semelhante com o sistema Cd(II)/Cl^- . Observaram-se desvios menores em valor absoluto, como demonstra a Figura 21b. O número de espécies encontradas foi quatro com qualquer um dos eletrodos.

FIGURA 21 - Desvio entre o ΔE medido com eletrodo seletivo e calculado das constantes determinadas com eletrodo de amálgama: a) Sistema $Cd(II)/py$; b) Sistema $Cd(II)/Cl^-$.

As diferenças nas constantes de estabilidade são, no entanto, grandes, principalmente no valor de β_3 , como mostra a Tabela IV.

TABELA IV - Constantes de estabilidade determinadas com eletrodo seletivo e com eletrodo de amálgama de cádmio, a 25,0°C

$\beta_i / l^i \cdot \text{mol}^{-i}$	Sistema Cd(II)/py por eletrodo		Sistema Cd(II)/Cl ⁻ por eletrodo	
	de amálgama	seletivo	de amálgama	seletivo
β_1	23,5	20,6	25,36	35,2
β_2	690	920	96,03	85
β_3	270	530	48,31	130
β_4	8450	10580	65,80	57
β_5	—	8450	—	—

Visando esclarecer a origem destes desvios, determinou-se a concentração de Cd(II) e de Ag(I) numa solução de py 1M e NaClO₄ 2M, previamente saturada com os sulfetos de prata e de cádmio. Por absorção atômica, mediu-se uma concentração de $3 \cdot 10^{-6}$ M de prata e, por polarografia, $5 \cdot 10^{-4}$ M de cádmio. Isto não resulta de absorção ou oclusão de CdSO₄ nos sulfetos porque com um sulfeto preparado adicionando solução diluída de CdSO₄ a uma solução concentrada de Na₂S, obteve-se os mesmos resultados. Repetição na ausência de oxigênio também não modifica este quadro. Trata-se realmente de solubilização dos sulfetos, pois aquecendo a solução límpida para eliminar a py (com o que pode estar sendo eliminado também o H₂S) e adicionando Na₂S, for

ma-se suspensão coloidal de CdS, de coloração amarela.

Esta solubilidade dos sulfetos é surpreendentemente alta e não pode ser explicada pelos equilíbrios que normalmente estariam envolvidos, tais como (considerando apenas as ordens de grandeza):

- Efeito do pH

$$K = \frac{|\text{Cd}^{++}| |\text{HS}^-|}{|\text{H}^+|} = \frac{K_{\text{S}_{\text{CdS}}}}{K_{\text{a}_{\text{HS}^-}}} = \frac{10^{-28}}{10^{-15}} = 10^{-13} \text{ i.g./l} \quad (\text{eq. 57})$$

$$\text{Em pH 3} \rightarrow |\text{Cd}^{++}| = 10^{-8} \text{ i.g./l}$$

- Efeito da complexação por py

$$K = \frac{|\text{Cd(py)}_4^{++}| |\text{S}^{=}|}{|\text{py}|^4} = K_{\text{S}_{\text{CdS}}} \cdot \beta_4 = 8,5 \cdot 10^{-25} \text{ i.g./l} \quad (\text{eq. 58})$$

$$\text{Para py} = 1\text{M} \rightarrow |\text{Cd(py)}_4^{++}| = 9,2 \cdot 10^{-13} \text{ i.g./l}$$

No caso da prata: ($\log \beta_2 = 4,1$ cf.ref.373).

$$K = \frac{|\text{Ag(py)}_2^+|^2 |\text{S}^{=}|}{|\text{py}|^4} = K_{\text{S}_{\text{Ag}_2\text{S}}} \cdot \beta_2^2 = 1,5 \cdot 10^{-41} \quad (\text{eq. 59})$$

$$\text{para py} = 1\text{M} \rightarrow |\text{Ag(py)}_2^+| = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ i.g./l}$$

Especulativamente, pode-se imaginar a formação de espécies mistas muito estáveis envolvendo py e íons S^{2-} , HS^- ou mesmo H_2S como, por exemplo: $Cd(py)_nS$; $Cd(py)_nSH^+$; $Cd(py)_n(SH_2)$; podendo acontecer o mesmo com a prata.

As espécies insolúveis poderiam formar-se na superfície do eletrodo, alterando seu E^0 .

Este assunto deverá merecer investigação futura mais detalhada. De qualquer maneira, estas observações são suficientes para invalidar as constantes determinadas com o eletrodo seletivo de cádmio, cujo uso, para esta finalidade, não pode ser recomendado.

III.6 - ESTUDO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA $Cd(II)/py/Cl^-$ COM ELETRODO DE AMÁLGAMA

No capítulo anterior ficou demonstrada a impossibilidade de se estudar o sistema $Cd(II)/py/Cl^-$ com eletrodo íon-seletivo de cádmio. Decidiu-se, por isto, realizar as medidas com um eletrodo de amálgama gotejante, que oferece grande exatidão e precisão, compensando amplamente as dificuldades de manuseio. As características, e aplicações dos eletrodos de amálgama, foram revisadas, sob ângulos diferentes, por KOLTHOFF et al.⁽³⁷⁴⁾ e por BENNETTO e WILLMOTT⁽³¹³⁾, e suas propriedades eletroquímicas, por GALUS⁽³⁷⁵⁾.

A popularidade destes eletrodos tem sido algo limitada por problemas experimentais que dizem respeito a sua operação⁽³¹³⁾. A dificuldade principal talvez seja a rapidez com

que os amálgamas se oxidam, devendo ser preparados e conservados em aparelhos especiais. Trata-se, geralmente^(313,322,323), de complicados dispositivos de vidro, construídos para grandes volumes de amálgama, de manejo e limpeza difíceis. Em síntese, são de uso pouco prático quando comparados, por exemplo, ao eletrodo de vidro, que tem sido a "ferramenta de trabalho" preferido no estudo de equilíbrios em solução.

Conseguiu-se superar este problema construindo um eletrodo gotejante de amálgama de cádmio simples e de fácil manuseio. Como se pode ver no corte da Figura 22, é constituído, essencialmente, de uma seringa de vidro de 1 ml e um capilar feito de bulbo de termômetro estirado. Os detalhes operacionais encontram-se na Parte Experimental. Este eletrodo mostrou-se imune a problemas de oxidação e seu potencial é estável dentro de $\pm 0,01$ mV em casos favoráveis, como o do sistema Cd(II)/Cl^- , estudado com $C_{\text{Cd}} = 1\text{mM}$.

Uma complicação surgida foi a precipitação de cloropiridino complexos de cádmio em certas combinações das concentrações dos ligantes. Para evitá-la foi necessário diminuir a concentração de Cd(II) até níveis tão baixos como $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$. Mesmo nestas condições desfavoráveis conseguiu-se fazer medidas com precisão de $\pm 0,2$ mV recorrendo a uma elaborada sistemática experimental.

Utilizou-se uma célula hermética que permite a adição de ligante e eletrólito mantenedor da força iônica com a experiência em curso, através de duas buretas de pistão. O nitrogênio borbulhado na célula procede de um sistema de purificação capaz de remover traços de oxigênio e passa por um pré-saturador. Por ser a py volátil, é necessário manter na solução do

FIGURA 22 - Eletrodo de amálgama gotejante.

pré-saturador a mesma concentração de py da célula, o que se conseguiu fazendo adições deste ligante com uma terceira bureta, também de pistão.

Devido ao grande número de pontos experimentais necessários para avaliar as constantes de um sistema como o estudado, resultou conveniente empregar o procedimento de titulação. Consiste em variar a concentração do ligante na própria célula, eliminando a necessidade do preparo prévio de cada solução a ser medida. Apesar de demandar maior planejamento inicial, este procedimento possibilita maior precisão, além de grande economia de tempo e de reagentes. Como se poderá verificar nos dados experimentais, dentro de cada série realizaram-se medidas em cerca de 15 a 25 concentrações de ligante, escolhidos de forma a cobrir a faixa de 10^{-3} a 1M em incrementos aproximadamente logarítmicos.

III.6.1 - Sistema Cd(II)/Cl⁻

Estudaram-se, primeiramente, os complexos binários do sistema Cd(II)/py/Cl⁻ quando py=0. Esta condição é muito favorável experimentalmente, porque o ligante não é volátil e os complexos não precipitam, permitindo o emprego de $C_{Cd} = 1mM$. Há, entretanto, o problema da progressiva troca do perclorato pelo cloreto, do que resulta uma variação do E_j ao longo da série de medidas. Este necessitava ser precisamente avaliado e descontado das medidas antes de fazer-se o cálculo das constantes estequiométricas.

Como já foi visto no Item III.4.1, em forças iônicas tão altas como a adotada (2M), os E_j calculados através da equação de HENDERSON são inferiores aos medidos experimentalmente. Por isto, procedeu-se à sua avaliação experimental. Para tanto, mediu-se, com um eletrodo íon-seletivo de cloreto (pastilha de Ag_2S e $AgCl$), a atividade do íon cloreto durante a troca deste íon por perclorato, e vice-versa. A célula empregada foi a da Figura 23, na temperatura de $25^{\circ}C$.

FIGURA 23 - Célula para a avaliação de E_j

O potencial da célula variou de maneira praticamente linear para $\log C_{Cl}$ entre 1.10^{-2} e $1,5.10^{-1}M$, sendo de $58,43 \pm \pm 0,12$ mV/década a inclinação da reta calculada por regressão linear. Em concentrações inferiores a 10 mM ocorre progressivo desvio, originado pela perda de resposta do eletrodo. O significativo afastamento da linearidade em concentrações superiores a 0,25 M foi atribuído à variação do E_j . Como o E_j é nulo quando a composição dos eletrólitos das duas semi-células é idêntica ajustaram-se os dados, em aproximações sucessivas, de forma que a intersecção da curva dos E_j com o eixo das abcissas ocorresse na concentração de 0,1M em cloreto.

A curva resultante (Figura 24) foi usada para fazer as correções de E_j dos dados experimentais do sistema $Cd(II)/Cl^-$,

FIGURA 24 - Avaliação de E_j da célula da figura 23.

que se encontram na Tabela V. A Tabela inclui, além do ΔE experimental, do ΔE subtraído de E_j e do $F_0(Cl)$, o valor de $\bar{n}$, que permite calcular $|Cl|$ antecipadamente, sem conhecer as constantes, através da relação aproximada.

$$|X| \cong C_X - (C_M \cdot \bar{n}) \quad (\text{eq. 60})$$

As demais equações necessárias encontram-se no Item III.2.2.

Como os valores de $\bar{n}$ são obtidos por diferenciação, pequenos erros nos pontos experimentais, principalmente quando estes são muito próximos, acarretam grandes erros em $\bar{n}$. Além disto, a cada $\bar{n}_i$ calculado usando $F_0(X)_i$ e $F_0(X)_{i+1}$ corresponde aproximadamente, a concentração $(\log |X|_i + \log |X|_{i+1})/2$. É conveniente, pois, retirar os dados necessários para aplicar a equação 60 da curva média resultante do gráfico de $\bar{n}$ vs C_X . Esta é, praticamente, a curva de formação do sistema (supondo $C_X \cong X$) e, para o presente caso, está representada na Figura 25.

Inicialmente, analisaram-se os dados da Tabela V através do método das extrapolações gráficas de LEDEN (Item III.2.3). Das curvas da Figura 26, obtiveram-se quatro constantes de estabilidade, que foram consideradas preliminares.

Estas constantes de estabilidade serviram como valores iniciais para a aplicação da sistemática descrita no Item III.2.4. Apesar de ser inspirado no método gráfico, este procedimento de cálculo permite refinar sucessivamente os valores das constantes fazendo uso de calculadora programável. Não há necessidade de acompanhamento gráfico, exceto em decisões difíceis sobre a rejeição de algum dado.

TABELA V - Sistema Cd(II)/py/Cl⁻, C_{py} = 0, I = 2 M(NaClO₄) ,
t = 25,0°C, C_{Cd} = 1 mM.

C _{Cl} / mM	-(ΔE+E _j) / mM	-ΔE / mV	F ₀ (Cl)	$\bar{n}$	Cl / mM
0,0	0,02	0,00	1,000	0,00	0,0
10,0	2,86	2,84	1,247	0,19	9,8
13,0	3,65	3,63	1,327	0,24	12,7
16,0	4,43	4,41	1,410	0,29	15,7
20,0	5,45	5,43	1,526	0,36	19,6
25,0	6,67	6,65	1,678	0,43	24,5
32,0	8,26	8,24	1,899	0,50	31,5
40,0	9,87	9,85	2,153	0,56	39,4
50,0	11,76	11,75	2,496	0,66	49,3
63,0	14,01	14,00	2,974	0,76	62,2
80,0	16,65	16,64	3,652	0,86	79,1
100,0	19,33	19,33	4,503	0,94	99,0
130,0	22,97	22,99	5,987	1,09	128,9
160,0	26,14	26,18	7,675	1,20	158,7
200,0	29,89	29,95	10,292	1,32	198,6
250,0	33,99	34,10	14,217	1,45	248,5
320,0	38,97	39,18	21,113	1,60	318,3
400,0	43,81	44,12	31,013	1,72	398,2
500,0	49,10	49,61	47,550	1,92	498,0
630,0	54,98	55,85	77,286	2,10	627,8
800,0	61,39	62,83	133,07	2,27	797,5
1000,0	67,97	70,19	235,99	2,57	997,4
1100,0	70,87	73,45	304,16	2,66	1097,3
1300,0	76,11	79,31	487,96	2,73	1297,2
1400,0	78,50	81,96	589,92	2,78	1397,2

FIGURA 25 - Curva de formação do sistema $Cd(II)Cl^-$. Os pontos foram calculados diretamente das medidas experimentais. A curva contínua foi calculada das constantes finais.

FIGURA 26 - Método das extrapolações gráficas aplicado ao sistema Cd(II)/Cl^- .

O sistema Cd(II)/Cl^- é favorável à aplicação do método gráfico. Assim mesmo, pode-se verificar a utilidade da sistemática adotada na extrapolação de $F_2(\text{Cl})$, que já apresenta certa curvatura. A Figura 27 apresenta $F_2(\text{Cl})$, o $F_2^1(\text{Cl})$ e $F_2''(\text{Cl})$, já durante o 3º ciclo de refinamento, em escala ampliada. O gráfico demonstra claramente a superioridade da sistemática desenvolvida em termos de segurança e precisão. Os valores de $F_2^1(\text{Cl})$ podem ser convenientemente analisados por regressão linear. Já os de $F_2''(\text{Cl})$ requerem valores prévios de β_3 e β_4 muito bons para que possam fornecer β_2 correto a partir da média dos valores. Isto ocorre porque a soma das contribuições das espécies com três e quatro ligantes já é grande (cerca de 60% do $F_2(\text{Cl})$ para $[\text{Cl}] = 0,63 \text{ M}$) e qualquer erro no seu cálculo faz com que $F_2''(\text{Cl})$ deixe de ser uma reta paralela ao eixo das ordenadas, invalidando o β_2 calculado através da média. De qualquer maneira, o cálculo de $F_2''(\text{Cl})$ é útil porque facilita a identificação de pontos afetados de erro, que podem ser rejeitados.

As constantes de estabilidade obtidas após cada ciclo de cálculo encontram-se na Tabela VI. Do segundo para o terceiro refinamento, os valores mantiveram-se praticamente inalterados, indicando que se alcançaram as constantes finais. A excelente concordância verificada entre os potenciais medidos e calculados com as constantes finais (Tabela VII) atesta a precisão das medidas experimentais e da sistemática de cálculo.

A Figura 28 traz a distribuição das espécies calculada com as constantes finais.

Em concentrações de cloreto superiores a 1,1M começa a haver um pequeno desvio entre os potenciais calculados e os medidos. Este desvio é visível também na curva de formação do

FIGURA 27 - Incerteza na extrapolação de $F_2(X)$ e vantagem do emprego de $F_2'(X)$ (ou $F_2''(X)$).

TABELA VI - Constantes de estabilidade do sistema Cd(II)/py/Cl,
 $C_{py} = 0$, $I = 2M(NaClO_4)$, $t = 25,0^\circ C$

$\beta_{ij}/$ $mol\ j_1-j$	Método	Refinamentos			$\sigma(^*)$	Nº de pontos
	gráfico	1º	2º	final		
β_{01}	25	25,32	25,36	25,36	0,08	9
β_{02}	100	97	96,18	96,03	0,30	11
β_{03}	40	48	48,5	48,31	0,58	8
β_{04}	70	65	66,6	65,8	1,8	7

(*) Desvio padrão das constantes do 3º refinamento, proveniente de regressão linear incluindo o número indicado de pontos.

TABELA VII - Concordância entre os valores de ΔE medidos e os calculados através das constantes

$ Cl /$ mM	$\Delta E_{exp} - \Delta E_{cal}/$ mV	$ Cl /$ mM	$\Delta E_{exp} - \Delta E_{cal}/$ mV
9,8	0,11	158,7	0,01
12,7	0,09	198,6	0,02
15,7	0,11	248,5	0,01
19,6	0,07	318,3	-0,05
24,5	0,01	398,2	0,01
31,5	-0,02	498,0	-0,02
39,4	-0,01	627,8	-0,06
49,3	-0,03	797,5	0,03
62,2	-0,04	997,4	-0,06
79,1	-0,07	1097,3	-0,02
99,0	0,01	1297,2	(0,19)
128,9	0,00	1397,2	(0,35)

Média dos desvios = $0,00 \pm 0,05$ mV (22 pontos)

FIGURA 28 - Diagrama de distribuição do sistema $Cd(II)/py/Cl^-$, quando $|py|=0$

sistema (Figura 24), onde os valores experimentais começam a cair abaixo da curva contínua calculada com as constantes finais. Isto poderia ser interpretado como uma correção insuficiente do E_j , mas é mais provável que se trate de uma ligeira alteração das características do meio, resultante da acentuada substituição do perclorato pelo cloreto. Das espécies complexas, a quarta é a mais sensível a modificações deste tipo, porque tem carga mais alta (-2), e é justamente nesta região que começa a formar-se em maior extensão. De qualquer modo, apesar de o β_4 ter sido avaliado antes desta região, mesmo nela as constantes continuam úteis, porque os desvios parecem ser relativamente pequenos.

O fator limitante da exatidão destas constantes estequiométricas está, provavelmente, na avaliação do E_j . Pode-se ter uma idéia desta incerteza considerando-a, na melhor das hipóteses, igual ao desvio padrão da inclinação da reta ajustada no trecho linear da curva do potencial da célula da Figura 22. Este foi de 0,12 mV. Assim mesmo, a correção de E_j adotada parece ser mais exata que a calculada pela equação de HENDERSON, nas condições do presente trabalho. Certamente é preferível a usar um eletrodo de referência com eletrólito saturado em NaCl ou KCl e considerar o E_j desprezível, como se vê frequentemente na literatura.

O sistema $Cd(II)/Cl^-$ já foi estudado dezenas de vezes. Na Tabela VIII, organizada em ordem cronológica, encontram-se conjuntos de constantes determinados em eletrólito de perclorato e temperatura igual ou próxima de 25°C. As constantes aqui determinadas foram incluídas para efeito de comparação.

Levando em conta que se trata de um sistema pouco com

TABELA VIII - Constantes de estabilidade do sistema cádmio(II)/cloreto

Método	Temp./ °C	I/ M	Meio		Log ($\beta_i/1^i \text{ mol}^{-i}$)				Ref.
					β_1	β_2	β_3	β_4	
Cd(Hg)	25	2	NaClO ₄	*	1,423	1,949	1,79	—	318
Polarog.	25	3	NaClO ₄		1,46	2,24	2,31	—	376
Calorim.	25	3	NaClO ₄		1,59	2,23	2,42	—	377
Polarog.	25	2	NaClO ₄	*	1,36	1,64	1,76	—	378
Polarog.	27	2,2	NaClO ₄	*	1,46	2,00	2,18	—	379
Polarog.	27	2	LiClO ₄	*	1,41	1,94	1,42	1,86	380
Cd(Hg)	25	3	LiClO ₄		1,48	2,22	2,44	2,24	319
Polarog.	25	2	NaClO ₄	*	1,42	1,92	1,76	—	381
Cd(Hg)	25	2	LiClO ₄	*	1,46	1,83	2,13	—	320
Cd(Hg)	25	4	LiClO ₄		1,66	2,41	2,47	2,29	320
Polar.p.d.	25	1	NaClO ₄		1,34	1,75	1,69	—	321
Cd(Hg)	25	1	NaClO ₄		1,33	1,69	1,53	—	321
Polarog.	25	1	NaClO ₄		1,20	1,95	—	—	382
Cd(Hg)	25	2	NaClO ₄	*	1,404	1,982	1,684	1,818	tese

(*) Constantes incluídas na média, vide texto.

plicado, a concordância entre as constantes da literatura é pobre. O cálculo da média de sete conjuntos de constantes da Tabela (assinaladas com *), determinadas em $I \approx 2M$, revela um desvio padrão médio relativo de 8, 24 e 61%, respectivamente, nos valores de β_1 , β_2 e β_3 . MARPLE⁽³⁷⁹⁾ sugeriu que parte destas discrepâncias pode estar relacionada com a presença de H^+ , apesar de existirem poucas evidências neste sentido. Para HEATH e HEFTER⁽³²¹⁾, um dos maiores problemas é, certamente, a dificuldade em quantificar os complexos relativamente fracos, de ordem mais alta, conforme observaram também outros pesquisadores^(318, 379, 383). Deve-se acrescentar o fato de que nem todos autores levaram em conta as variações de E_j .

De qualquer forma, os valores das três primeiras constantes aqui determinadas situam-se dentro do intervalo do desvio das médias e se aproximam bastante dos obtidos por VANDERZEE e DAWSON⁽³¹⁸⁾. Estes pesquisadores estudaram a variação das constantes com a força iônica e com a temperatura e fizeram medidas em 11 concentrações de cloreto no intervalo de 25 a 500mM. Mencionam que, para obter β_4 , seria necessário estender as medidas até concentrações mais altas de cloreto. Pareceu-lhes, assim como a LEDEN⁽³⁰¹⁾ e a KING⁽³⁸⁴⁾ que também já haviam estudado este sistema, ser β_4 consideravelmente menor que β_3 .

Posteriormente surgiram evidências contrárias a esta suposição. Pesquisadores russos^(319, 320) determinaram, em meio de $LiClO_4$ 3M, um valor de β_4 próximo ao de β_3 ($K_4 \approx 0,65$). O β_4 encontrado no presente estudo foi maior do que β_3 ($K_4 = 1,36$). MARPLE⁽³⁸⁰⁾, que obteve β_1 , β_2 e β_4 muito próximos dos aqui determinados, apresenta um valor menor para β_3 , resultando um $K_4 = 2,75$. Não há dúvida, pois, de que a formação da quarta es

pécie é significativa em altas concentrações de cloreto.

Assim mesmo, foi publicado muito recentemente um trabalho considerando a formação de apenas duas espécies⁽³⁸²⁾. As constantes obtidas foram consideradas concordantes, de modo geral, com as obtidas por outros autores que estudaram o sistema na presença de NaClO_4 ! Esta simplificação do sistema deve ter resultado da suposição errônea de que $F_1(X)$ é uma reta com inclinação igual a β_2 . Lamentável é o fato de estas constantes terem sido aproveitadas no estudo da formação de complexos mistos no sistema $\text{Cd(II)}/\text{Cl}^-/\text{SCN}^-$, sendo que os resultados levaram à seguinte observação: "É interessante notar que, apesar de não ocorrer a adição de um terceiro Cl^- ao CdCl_2 , a coordenação de um ânion SCN^- para formar o complexo misto $[\text{CdCl}_2\text{SCN}]^-$ é, contudo, possível".

Há que se tomar muito cuidado, portanto, ao aproveitar valores de constantes publicados na literatura, principalmente quando provenientes de compilações^(233,234), onde é impossível avaliar sua confiabilidade. Uma consulta aos trabalhos originais é indispensável e, havendo dúvidas sobre a validade dos resultados, é preferível reestudar o sistema.

III.6.2 - Sistema $\text{Cd(II)}/\text{py}$

Numa segunda etapa do estudo do sistema $\text{Cd(II)}/\text{py}/\text{Cl}^-$, determinaram-se as constantes de estabilidade dos complexos binários formados entre o cádmio e a py.

Devido à volatilidade da py, tomaram-se os devidos cuidados para não haver perdas durante as medidas. Empregou-se

o processo de titulação, conforme foi dito no início do capítulo. Evitaram-se ao máximo as manipulações com a py (tóxica, além de volátil) adicionando-a pura à célula de medidas, através de uma bureta de pistão. Através de uma segunda bureta, adicionava-se uma solução contendo eletrólito e $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, em concentração adequada para compensar a diluição provocada pela py.

No início da série de medidas, a solução da célula não continha py, permitindo prolongado borbulhamento com N_2 para remover o oxigênio. Depois de iniciada a experiência, o N_2 passava previamente por uma solução com a mesma concentração de py que a existente na célula.

Na Tabela IX constam os dados experimentais, $F_o(\text{py})$, não calculado do $F_o(\text{py})$, $|\text{py}|$ obtida pela equação 60 e o desvio entre os potenciais medidos e os calculados a partir das constantes finais, que se encontram na Tabela X.

TABELA X - Constantes de estabilidade do sistema Cd/py/Cl^- ,
 $C_{\text{Cl}} = 0$, $I = 2\text{M}(\text{NaClO}_4)$, $t = 25,0^\circ\text{C}$.

$\beta_{ij}/$ $\text{mol}^i \text{l}^{-i}$	Método	Refinamentos				nº pontos
	Gráfico	1º	2º	Final	σ	
β_{10}	22,7	23,5	23,5	23,5	0,3	15
β_{20}	705	701	698	690	6	11
β_{30}	100	167	215	270	23	6
β_{40}	8700	8430	8480	8450	94	5

A média dos desvios é nula e a "dispersão" é de 0,13 mV, o que significa que as constantes obtidas explicam muito

TABELA IX - Sistema Cd(II)/py/Cl, $C_{Cl} = 0$, $I = 2M(NaClO_4)$, $t = 25,0^\circ C$
 $C_{Cd} = 1mM$, $C_{H^+} = 0,1 mM$

$C_{py}/$ mM	$-\Delta E/$ mV	$F_O(py)$	$\bar{n}$	$[py]/$ mM	$\Delta E_{exp} - \Delta E_{cal} /$ mV
0,0	0,00	1,000	0,00	0,0	—
4,0	1,34	1,110	0,09	3,8	-0,12
8,0	2,58	1,222	0,20	7,7	0,00
10,0	3,20	1,283	0,26	9,6	0,07
13,0	4,32	1,400	0,36	12,5	0,02
16,0	5,44	1,527	0,45	15,5	0,04
20,0	6,97	1,721	0,57	19,3	-0,05
25,0	9,00	2,015	0,71	24,2	-0,23
32,0	11,50	2,448	0,89	31,0	-0,21
40,0	14,12	3,002	1,02	38,9	-0,04
50,0	17,32	3,851	1,21	48,7	0,03
63,0	21,19	5,206	1,42	61,5	0,09
80,0	25,88	7,500	1,62	78,3	0,03
100,0	30,85	11,044	1,83	98,1	0,07
130,0	37,01	17,840	2,07	127,8	0,21
160,0	42,73	27,848	2,29	158,1	0,24
200,0	49,60	47,544	2,55	197,4	-0,02
250,0	57,22	86,048	2,80	247,1	-0,21
320,0	66,21	173,27	3,03	316,9	-0,12
400,0	75,03	344,30	3,23	396,7	0,04
500,0	84,72	732,12	3,41	496,5	-0,04
630,0	95,08	1640,13	3,56	626,3	0,12
800,0	106,18	3892,19	3,68	796,2	(0,33)
1000,0	116,88	8953,37	3,77	996,1	(0,50)

Média dos desvios $0,00 \pm 0,13 mV$ (21 pontos)

bem as medidas experimentais, até a concentração de 0,8 M em py, quando começa a haver desvios.

A concordância entre os $\bar{n}$ calculados das medidas experimentais e a curva de formação gerada com as constantes finais também é muito boa até perto de $|py| = 1M$, sendo que acima desta concentração ocorre um acentuado desvio (Figura 29). Trata-se, provavelmente, da alteração das características do meio. Ao estudar os complexos de Cu(II), Ag(I) e Hg(II) com py, BJERRUM^(385,386) observou que uma importante causa de erro na determinação de constantes de complexos piridínicos relativamente fracos, através de medidas com eletrodo de vidro, é o forte efeito redutor de atividade, exercido pela py sobre íons piridinados, assim como sobre ela própria. Este efeito poderia explicar os desvios, aqui observados, nas concentrações mais altas de py.

A Figura 30 traz a distribuição das espécies, calculada com as constantes finais. Observa-se que a participação da terceira espécie nunca chega a ser grande. Por isto mesmo, o valor de β_3 é o mais difícil de determinar, estando afetado de maior erro. Esta situação desfavorável pode ser diagnosticada também pelas relações desfavoráveis de $\frac{K_3}{K_2}$ e $\frac{K_3}{K_4}$, ambas de aproximadamente 0,013.

Na Tabela XI está reproduzida parte das constantes determinadas por vários pesquisadores, para este sistema. Infelizmente, quase todos estes estudos foram feitos em meio de nitrato. Sabe-se, atualmente, que o nitrato e a py formam complexos mistos com o cádmio⁽²⁴⁶⁾. Em meio de perclorato, encontraram-se apenas constantes determinadas em força iônica 0,1M, o que impede comparações diretas com os valores obtidos

FIGURA 29 - Curva de formação do sistema Cd(II)/py. Pontos calculados a partir dos dados experimentais. Curva contínua obtida das constantes finais.

FIGURA 30 - Diagrama de distribuição das espécies do sistema Cd(II)/py/Cl^- , quando $|\text{Cl}| = 0$.

TABELA XI - Constantes de estabilidade do sistema cádmio(II)/piridina

Método	Temp./ °C	I/ M	Meio	Log ($\beta_i / l^i \text{mol}^{-i}$)				Ref.
				β_1	β_2	β_3	β_4	
pH	25	0,5	pyHNO ₃	1,27	2,07	—	—	387
Polarog.	25	0,1	KNO ₃	—	2,14	—	2,50	388
Polarog.				1,36	2,07	2,76	—	389
Potenc.				1,40	1,95	2,27	—	390
Quinidr. Hg	30	0,1	NaClO ₄	1,26	1,95	2,29	—	391
pH	25	0,2	LiNO ₃	—	—	—	2,64	392
Polarog.	30	0,1	KNO ₃	1,36	1,86	1,90	—	393
Polarog.		0,5	KNO ₃	1,50	2,25	—	—	394
	20	1		1,51	2,46	2,50	—	395
"Cd(Hg)"	25	0,1	KNO ₃	1,28	2,02	—	—	396
pH	25	0,5	pyHNO ₃	1,30	2,14	2,5	2,3	397
Polarog.	25	0,1	NaClO ₄	1,15	1,62	2,59	—	398
Cd(Hg)	25	2	NaClO ₄	1,371	2,84	2,43	3,93	tese

no presente estudo.

A Tabela serve, no entanto, para ilustrar que, mesmo em nitrato, a concordância entre as constantes obtidas não é boa. Em apenas um estudo, foram determinadas quatro constantes⁽³⁹⁷⁾, apesar de outros dois trazerem o valor de β_4 ^(388,392). A grosso modo, os valores de β_1 e β_3 aqui determinados, em $I=2M(\text{NaClO}_4)$, são próximos dos encontrados nos demais estudos, enquanto β_2 e β_4 são maiores em uma ordem de grandeza.

III.6.3 - Complexos Mistos

Uma vez conhecida a estabilidade das espécies binárias, iniciou-se a investigação das espécies mistas formadas pelo sistema $\text{Cd(II)}/\text{py}/\text{Cl}^-$. A grande dificuldade encontrada foi a formação de espécies mistas pouco solúveis, impossibilitando o emprego da concentração de 1 mM em $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$.

Para estimar em que extensão o cádmio complexado precipita, registraram-se polarogramas em várias concentrações de py, mantidas fixas as de cádmio (1 mM), cloreto (0,5 M) e perclorato (1,5 M). Para simplificar a análise dos resultados, desprezou-se a variação dos coeficientes de difusão das espécies, e a diminuição do i_d dos polarogramas foi considerada proporcional à porcentagem de cádmio precipitada. Os resultados estão na Figura 31. Verifica-se que o máximo de precipitação ocorre quando $C_{\text{py}} = 1M$, e que a quantidade remanescente de Cd(II) é da ordem de 0,15 mM.

Apesar de não ter sido feita a análise do precipitado,

FIGURA 31 - Estimativa da extensão em que os complexos de cádmio precipitam, a partir da diminuição do i_d polarográfico.
 Composição: 1mMCd(II) + 0,5MNaCl + 1,5MNaClO₄.
 C_{py} variável.

é possível que se trate do complexo neutro Cdp_3Cl_2 . Esta especulação está baseada na distribuição das espécies, que será apresentada no final do capítulo. O máximo de precipitação coincide com a maior participação desta espécie, nesta concentração de cloreto.

A precipitação ocorre tanto na ausência de perclorato como quando este predomina ($\text{NaClO}_4 = 1,85 \text{ M}$, $\text{NaCl} = 0,15 \text{ M}$). Não está afastada a possibilidade de que, em baixas concentrações de cloreto, precipite alguma espécie envolvendo perclorato como por exemplo, $\text{Cdp}_3\text{ClO}_4\text{Cl}$. Não se fez um estudo sistemático deste assunto, pois o interesse principal estava voltado para os equilíbrios em solução.

As concentrações fixas de cloreto foram escolhidas com base na distribuição das espécies binárias, partindo do pressuposto de que as espécies ternárias deveriam formar-se em concentrações da mesma ordem da das binárias correspondentes. Na concentração mais baixa, $0,15 \text{ M}$, há predominância de CdCl^+ . Na segunda, $0,25 \text{ M}$, igual quantidade de CdCl^+ e CdCl_2 . Na terceira, $0,50 \text{ M}$, predominância da segunda espécie. Na quarta $0,75 \text{ M}$, e na quinta $0,9 \text{ M}$, proporções crescentes de CdCl_3^- e $\text{CdCl}_4^{=}$, além de CdCl_2 . Não foram utilizadas concentrações maiores, onde se alcançaria a predominância da quarta espécie, porque as constantes disponíveis para os complexos binários deixam de descrever perfeitamente as medidas experimentais, conforme indica a curva de formação (Figura 25).

A série com cloreto $0,25 \text{ M}$ pôde ser estudada na concentração de $0,2 \text{ mM}$ em cádmio. Nas demais, a concentração de cádmio foi $0,1 \text{ mM}$, exceto na primeira, onde teve que ser diminuída para $0,05 \text{ mM}$. Só assim foi possível variar C_{py} num inter-

valo suficientemente amplo, sem que ocorresse precipitação.

Estas concentrações de metal são muito inferiores às convencionalmente usadas neste tipo de estudo. Assim mesmo, após rigorosa exclusão do oxigênio, obtiveram-se medidas satisfatórias com o eletrodo de amálgama de cádmio. A reprodutibilidade do potencial do eletrodo, de uma gota para outra, foi de $\pm 0,1$ mV, em média.

O aproveitamento de medidas feitas em diferentes concentrações de metal na análise do sistema é possível devido à não formação de espécies polinucleares. A inexistência de complexos polinucleares já transparecia das curvas de calibração realizadas com o eletrodo íon seletivo de cádmio (Figura 19). Tanto na ausência como na presença de py, obtiveram-se retas com a mesma inclinação. Como confirmação verificou-se, já no estudo das espécies mistas, que os valores de ΔE obtidos para uma mesma série, em concentrações diferentes de metal, são praticamente iguais até o ponto em que se inicia a precipitação na série com C_{Cd} maior.

A concentração livre dos ligantes foi calculada considerando apenas a formação das espécies binárias. Como C_{Cd} era muito pequeno em relação a C_{Cl} e a C_{py} , a contribuição das espécies mistas pôde ser desprezada. Se este não fosse o caso, as correções poderiam ser feitas após dispor-se de um conjunto preliminar de todas as constantes do sistema.

Por conveniência experimental, mediu-se um " ΔE " considerado nulo no início de cada série. Para obter o ΔE total somou-se depois a contribuição proveniente da presença do cloreto, facilmente calculável e fixa durante toda a série.

Nas Tabelas de XII a XVI encontram-se os dados experi

TABELA XII - Sistema $\text{Cd(II)}/\text{py}/\text{Cl}^-$; $C_{\text{Cd}} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $C_{\text{Cl}} = 0,1500 \text{M}$
 $[\text{Cl}] = 0,1499 \text{M}$

[py] / mM	$-\Delta E / \text{mV}$	$F_{00}(\text{py}, \text{Cl})$	Desvio / mV	
			da série(*)	global(**)
0	25,28	1,000	—	—
0,9	25,5	1,113	0,2	0,03
1,9	25,8	1,214	0,6	0,11
7,9	27,8	2,308	-0,5	-0,11
12,9	29,2	3,119	-0,1	0,01
15,9	29,9	3,531	0,5	0,21
19,9	31,1	4,339	0,4	0,21
24,9	32,7	5,553	0,0	0,07
31,9	34,5	7,019	0,3	0,26
40,2	37,0	9,535	-0,2	0,03
49,9	39,4	12,31	0,0	0,13
62,9	42,54	16,73	0,0	0,17
79,9	45,9	22,65	0,5	(0,53)
99,9	49,8	31,68	0,6	(0,64)
média dos desvios =			0,18	0,17 0,10
σ =			0,34	0,20 0,11
número de pontos =			13	13 11
$f_{10} = 142$ $\sigma = 5,8$			$f_{20} = 1600$ $\sigma = 180$	($f_{30} = 2000$ $\sigma = 2000$)

(*) Diferença entre o ΔE_{mistos} experimental e o calculado com os f_{10} finais da série.

(**) Diferença entre o ΔE experimental e o calculado com as constantes finais do sistema.

TABELA XIII - Sistema Cd(II)/py/Cl⁻; $C_{Cd} = 2,00 \cdot 10^{-4} M$; $C_{Cl} = 0,2500 M$ $[Cl] = 0,2497 M$

[py]/mM	-ΔE/mV	$F_{00}(py, Cl)$	Desvio / mV	
			da série	global
0	34,20	1,000	—	—
19,7	40,04	8,502	-0,19	-0,09
24,7	41,49	10,923	-0,34	-0,17
31,7	43,23	14,140	-0,05	-0,05
39,6	44,97	17,731	0,50	0,22
49,6	47,43	23,822	0,33	0,17
62,6	50,18	31,971	0,57	0,35
79,6	53,82	45,896	0,37	0,23
99,6	57,67	65,375	0,25	0,16
129,5	62,92	102,98	0,02	-0,03
159,5	67,58	151,24	-0,13	-0,14
199,5	72,99	232,21	-0,06	-0,09
249,5	78,90	365,41	0,19	0,09
319,4	86,58	656,43	0,04	-0,04
399,4	94,05	1145,4	0,23	0,09
499,3	102,50	2159,6	0,09	-0,04
629,3	112,00	4414,5	-0,12	-0,21
799,2	122,30	9560,3	-0,10	-0,20
999,2	132,30	20246	0,07	-0,09
média dos desvios			= 0,09	0,01
σ			= 0,25	0,16
número de pontos			= 18	18
$f_{10} = 314$	σ = 8	$f_{20} = 3000$	σ = 57	
$f_{30} = 3300$	σ = 140	$f_{40} = 13800$	σ = 280	

TABELA XIV - Sistema Cd(II)/py/Cl⁻, $C_{Cd} = 1,00 \cdot 10^{-4} M$; $C_{Cl} = 0,500 M$ $[Cl] = 0,4998 M$

[py] / mM	-ΔE / mV	F ₀₀ (py, Cl)	Desvio / mV	
			da série	global
0	49,68	1,000	—	—
9,8	52,48	12,341	0,02	-0,05
15,8	54,08	19,976	0,06	-0,07
24,8	56,18	31,461	0,52	0,07
31,8	58,18	44,368	-0,23	-0,27
39,8	59,68	55,236	0,41	0,02
49,8	62,58	80,701	-0,86	-0,75
62,8	65,08	107,30	-0,59	-0,67
79,7	67,38	136,02	0,66	0,14
99,7	71,38	201,70	-0,16	-0,48
129,7	76,08	308,69	-0,25	-0,60
159,7	80,18	438,67	-0,17	-0,54
199,7	84,88	645,61	0,18	-0,24
319,6	97,98	1830,3	-0,40	-0,69
399,6	104,38	2978,1	0,30	-0,04
499,6	121,28	5454,1	0,11	-0,10
629,6	121,18	10758	-0,09	-0,20
799,6	130,88	22474	-0,07	-0,11
999,6	140,88	48413	-0,53	-0,43
média dos desvios			= -0,06	-0,27
σ			= 0,40	0,29
número de pontos			= 18	18
f ₁₀	= 1082	σ = 32	f ₂₀	= 7710 σ = 220
f ₃₀	= 11030	σ = 1050	f ₄₀	= 26700 σ = 1450

TABELA XV - Sistema Cd(II)/py/Cl⁻, $C_{Cd} = 1,00 \cdot 10^{-4} M$; $C_{Cl} = 0,750 M$
 $[Cl] = 0,7498 M$

[py] / mM	-ΔE / mV	$F_{00}(py, Cl)$	Desvio / mV	
			da série	global
0	60,97	1,000	—	—
12,8	64,27	34,312	-0,40	0,02
15,8	64,92	41,909	-0,14	0,09
19,8	65,76	52,297	0,11	0,18
24,8	66,83	66,545	0,18	0,24
31,8	68,34	88,763	0,09	0,24
39,8	70,02	116,71	-0,06	0,19
49,8	72,18	158,47	-0,49	-0,04
62,8	74,24	204,97	-0,02	0,25
79,8	77,23	287,40	-0,24	0,10
99,8	80,28	393,25	-0,17	0,14
129,7	84,31	576,69	0,06	0,31
159,7	88,20	816,93	0,01	0,26
199,7	92,89	1219,7	0,01	0,24
249,7	98,33	1804,3	0,60	0,09
319,7	105,67	3194,1	0,09	-0,61
média dos desvios			= -0,03	0,11
σ			= 0,26	0,22
número de pontos			= 15	15
f_{10}	= 2356	σ = 17	f_{20}	= 12500 σ = 95
f_{30}	= 22800	σ = 1050	f_{40}	= 40800 σ = 4400

TABELA XVI - Sistema Cd(II)/py/Cl^- , $C_{\text{Cd}} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $C_{\text{Cl}} = 0,900 \text{M}$ $|\text{Cl}| = 0,8997 \text{M}$.

[py] / mM	$-\Delta E / \text{mV}$	$F_{00}(\text{py}, \text{Cl})$	Desvios / mV	
			da série	global
0	66,70	1,00	—	—
15,8	70,83	68,64	-0,54	-0,24
19,8	71,74	86,66	-0,46	-0,26
24,8	72,84	110,18	-0,42	-0,28
39,8	75,71	181,73	-0,02	-0,16
49,8	77,48	234,41	0,11	-0,09
62,8	79,72	312,27	0,09	-0,11
79,8	82,52	430,59	-0,06	-0,20
99,8	85,44	584,26	-0,04	-0,18
129,7	89,43	858,64	-0,03	-0,16
159,7	93,00	1186,3	-0,08	-0,05
199,7	97,19	1703,7	0,40	0,24
499,6	122,50	12921	0,32	0,22
629,6	131,30	25602	-0,29	-0,35
média dos desvios			= -0,08	-0,12
σ			= 0,29	0,17
número de pontos			= 13	13
média geral dos desvios de todo o sistema =				-0,03
σ =				0,21
número total de pontos =				113
f_{10} = 3840	σ = 31	f_{20} = 16000	σ = 270	
f_{30} = 34300	σ = 1900	f_{40} = 49100	σ = 5200	

mentais e os valores de $F_{00}(py, Cl)$ usados para calcular os f_{i0} correspondentes a cada série. Estão incluídos também os desvios entre os potenciais correspondentes aos $F_{00}(py, Cl)$ experimentais e os calculados a partir dos f_{i0} da série, além dos desvios entre os valores de ΔE medidos e os calculados a partir das constantes finais do sistema. As medidas experimentais de cada série foram realizadas até a concentração de py em que ocorria precipitação. Este evento pôde ser constatado visualmente através do potencial do eletrodo, que fica instável, com forte deriva para valores mais negativos.

Os valores de f_{ij} foram calculados através da sistemática descrita no Item III.2.4. Primeiramente, fez-se análise em função de $|py|$, chegando-se aos f_{i0} que constam das tabelas. Em todas as séries, exceto na primeira, obtiveram-se valores de f_{i0} com i variando de 1 a 4, incluídos nas Tabelas. O fato de alcançar-se $i = 4$ significa que existe pelo menos uma espécie mista com número de coordenação superior a quatro, que foi o maior encontrado para os complexos binários, na região de concentrações de ligante explorada. Isto só não ocorreu na primeira série porque houve precipitação a partir de $C_{py} = 100$ mM. Assim, o f_{30} já apresentou uma incerteza superior ao próprio valor, tendo sido impossível estimar o f_{40} .

Uma vez determinados os f_{i0} de cada série com cloreto fixo, passou-se a analisar cada conjunto de f_{i0} com mesmo i em função de $|Cl|$, para determinar, finalmente, as constantes das espécies mistas.

A constante β_{41} pôde ser facilmente calculada porque o gráfico de f_{41} ($= \frac{f_{40}}{|Cl|}$) vs. $|Cl|$ mostrou-se linear e paralelo ao eixo das abscissas. Assim, β_{41} correspondeu à média dos valores de f_{41} .

A análise dos f_{3j} e dos f_{2j} não ofereceu dificuldades. Os conjuntos dos f_{31} e o dos f_{21} , aos quais se aplicou regressão linear, definiram as retas das Figuras 32 e 33. A intersecção destas retas forneceu β_{31} e β_{21} , e a inclinação, β_{32} e β_{22} , respectivamente. Como a reta dos f_{21} apresenta uma dispersão bastante grande, experimentou-se fazer uma ponderação, levando em conta o σ de cada valor. Os coeficientes da reta foram ligeiramente diferentes, mas o teste final dos desvios dos ΔE de todo o sistema favoreceu as constantes obtidas sem ponderação.

Já os valores de f_{1j} exigiram um exame mais criterioso. Isto porque o gráfico de f_{11} vs. $|Cl|$ apresentou significativa curvatura (Figura 34), indicando a existência de mais do que duas espécies mistas contendo uma molécula de py. Como se dispunha de apenas cinco pontos para definir a curva, era difícil decidir qual o melhor valor de β_{11} , resultante da extrapolação. Optou-se pela resolução gráfica aproximada, seguida de refinamento através da sistemática de cálculo exposta no item III.2.4.

Procedeu-se como se os f_{1j} fossem simplesmente valores de $F_1(X)$ de um sistema binário. Desta forma obtiveram-se quatro constantes, que se encontram na Figura 34 e na Tabela XVII. Chegou-se a estes resultados incluindo os pontos correspondentes a cloreto 0,15, 0,25, 0,50 e 0,75M, no cálculo de β_{11} e β_{12} , sendo que no de β_{13} e β_{14} , foi excluído o de 0,15M e incluído o de 0,90 M. A justificativa para esta exclusão de pontos está no fato destes valores serem provenientes de concentrações dos ligantes onde as espécies cujas constantes se quer determinar estão presentes em quantidades muito pequenas. As espécies $(CdpyCl_3)^-$ e $(CdpyCl_4)^-$ contribuem pouco para a composição do sistema, mes-

FIGURA 32 - Determinação de β_{31} e β_{32} a partir dos valores de f_{31} . Resultados obtidos por regressão: $\beta_{31} = 3520$, $\beta_{32} = 37400$.

FIGURA 33 - Determinação de β_{32} e β_{22} a partir dos valores de f_{21} . Resultados obtidos por regressão linear: $\beta_{21} = 9740$, $\beta_{22} = 9380$.

FIGURA 34 - Determinação dos β_{ij} a partir dos valores de f_{ij} .
 Resultados: $\beta_{11} = 555$; $\beta_{12} = 2600$; $\beta_{13} = 550$;
 $\beta_{14} = 1100$.

TABELA XVII - Constantes de estabilidade estequiométricas do sistema Cd(II)/py/Cl⁻. I = 2M(NaClO₄), t = 25°C

$$\beta_{ij} = \frac{[(Cdpy_iCl_j)]}{[Cd][py]^i[Cl]^j}$$

Espécie	$\beta_{ij}/\text{mol}^{i+j-1-(i+j)}$	σ	$\log \beta_{ij}$
(CdCl) ⁺	β_{01} 25,36	0,08	1,404
(CdCl ₂)	β_{02} 96,0	0,3	1,982
(CdCl ₃) ⁻	β_{03} 48,3	0,6	1,684
(CdCl ₄) ⁼	β_{04} 65,8	1,8	1,82
(Cdpy) ⁺⁺	β_{10} 23,5	0,3	1,371
(CdPyCl) ⁺	β_{11} 550	55	2,74
(CdpyCl ₂)	β_{12} 2600	130	3,42
(CdpyCl ₃) ⁻	β_{13} 550	450	2,74
(CdpyCl ₄) ⁼	β_{14} 1100	300	3,04
(Cdpy ₂) ⁺⁺	β_{20} 690	6	2,839
(Cdpy ₂ Cl) ⁺	β_{21} 9740	580	3,99
(Cdpy ₂ Cl ₂)	β_{22} 9400	1200	3,97
(Cdpy ₃) ⁺⁺	β_{30} 270	23	2,43
(Cdpy ₃ Cl) ⁺	β_{31} 3500	1400	3,54
(Cdpy ₃ Cl ₂)	β_{32} 37400	2200	4,57
(Cdpy ₄) ⁺⁺	β_{40} 8450	94	3,927
(Cdpy ₄ Cl) ⁺	β_{41} 54400	700	4,736

mo nos pontos aproveitados, e, por isto, a incerteza no valor das constantes é muito grande. Assim mesmo não se pôde desprezã-las porque fazendo-o (forçando uma reta pelos f_{11} vs. $|Cl|$), ocorre um aumento na média dos desvios entre os valores de ΔE calculados e os medidos para o sistema.

III.6.4 - Resultados Finais e Discussão

As constantes de estabilidade determinadas para todo o sistema, acompanhadas dos seus respectivos desvios padrões, encontram-se agrupadas na Tabela XVII. Os valores das constantes nem sempre foram arredondados na extensão compatível com o respectivo σ porque, fazendo-o, há um aumento na média geral dos desvios. Deve-se mencionar, inclusive, que os desvios globais que constam das Tabelas de XII a XVI foram calculados com valores menos arredondados para algumas das constantes.

Pode-se comparar melhor a estabilidade das diversas espécies envolvidas examinando a Tabela XVIII, onde são apresentadas as diversas constantes parciais de substituição e de adição. Estas constantes referem-se a equilíbrios do tipo expresso pelas equações 12 e 14 (item III.2.1) e podem ser obtidas diretamente da relação entre as constantes globais das espécies envolvidas.

Apesar da magnitude das constantes dos complexos binários significar que a sua estabilidade é apenas moderada, esta cresce muito para certas espécies mistas.

Um fato a destacar é o aparecimento de espécies mis-

TABELA XVIII - Sistema Cd(II)/py/Cl⁻. Constantes parciais de substituição e de adição

As setas indicam o sentido em que os valores superpostos de log K são positivos. As cargas das espécies foram omitidas.

tas nas quais o cádmio atinge número de coordenação cinco, enquanto este não excedeu quatro para as espécies binárias, na faixa de concentrações dos ligantes explorada. Isto pode significar, eventualmente, mudança na configuração dos complexos, de tetraédrica para octaédrica, no caso dos cloro-complexos. A configuração dos piridino-complexos deve ser octaédrica, porquanto já foi isolado o complexo $\text{Cdpy}_6(\text{ClO}_4)_2$ ⁽³⁷²⁾. É provável que as espécies binárias com cinco ligantes, ou até seis, e as mistas com seis, devam formar-se em concentrações suficientemente altas de cloreto e piridina.

As interações de caráter π com "back-bonding" metal-ligante devem ser importantes nos complexos formados, pois tanto o Cd(II) como o Cl^- possuem raio iônico e polarizabilidade consideráveis e a py é um ligante insaturado.

O diagrama da Tabela XVIII mostra também que a entrada de dois cloretos se dá com facilidade, pois conduz à formação de espécies neutras, binárias ou mistas. Já a adição de um terceiro cloreto é desfavorecida entropicamente. Este deve ser o motivo de não ter sido encontrada a espécie $(\text{Cdpy}_2\text{Cl}_3)^-$.

A entrada da terceira piridina, que nos complexos binários também é difícil, ocorre com maior facilidade na presença de dois cloretos.

Para poder comparar realmente as estabilidades dos complexos ternários com as dos binários é conveniente considerar constantes K_M , adimensionais, de formação de um mol de complexo misto a partir dos complexos binários com mesmo número de coordenação:

A constante deste equilíbrio pode ser calculada das constantes globais das espécies binárias e mistas envolvidas:

$$K_{M(ij)} = \beta_{ij} / \beta_{n0}^{i/n} \beta_{0n}^{j/n} \quad (\text{eq. 61})$$

A maior contribuição para $K_{M(ij)}$ provém de argumentos estatísticos⁽³⁹⁹⁾. A probabilidade estatística pode ser obtida considerando o número de maneiras diferentes em que os complexos podem ser formados⁽³⁹⁹⁾, ou seja, avaliando o coeficiente binomial:

$$CB = \frac{n!}{i! j!} \quad (\text{eq. 62})$$

Segundo MARCUS⁽⁴⁰⁰⁾, é conveniente, portanto, definir uma constante de estabilização K_E , dada por:

$$\log K_E = \log K_M - \log CB \quad (\text{eq. 63})$$

Esta constante mede, portanto, a estabilidade (ou instabilidade) extra do complexo ternário, devido a forças eletrostáticas, fatores geométricos, efeito do solvente, etc..., descontado o fator estatístico.

Quando os ligantes possuem cargas diferentes e quando podem estar envolvidas mudanças na configuração dos complexos, a validade destas constantes é discutível porque o significado de K_M e K_S não está esclarecido⁽²⁹⁴⁾.

Assim mesmo, calcularam-se formalmente estas constantes para os complexos mistos, nos casos em que foi possível, ou seja, até $i + j = 4$. Os resultados encontram-se na Tabela XIX,

onde se observa que apenas as espécies tetracoordenadas contendo ou três cloretos ou três piridinas são desestabilizadas em relação às binárias correspondentes.

TABELA XIX - Constantes de estabilização de complexos mistos do sistema Cd(II)/py/Cl⁻

Equilíbrio	log K _{M(ij)}	log K _{E(ij)}
Cdpy ₂ + CdCl ₂ ⇌ 2CdpyCl	0,33	0,03
Cdpy ₃ + 2CdCl ₃ ⇌ 3CdpyCl ₂	2,04	1,57
Cdpy ₄ + 3CdCl ₄ ⇌ 4CdpyCl ₃	0,39	-0,21
2Cdpy ₃ + CdCl ₃ ⇌ 3Cdpy ₂ Cl	1,84	1,33
Cdpy ₄ + CdCl ₄ ⇌ 2Cdpy ₂ Cl ₂	1,10	0,32
3Cdpy ₄ + CdCl ₄ ⇌ 4Cdpy ₃ Cl	0,14	-0,46

Para fins práticos, é de grande utilidade dispor, além das constantes, de alguma representação gráfica da composição do sistema. Os diagramas de distribuição convencionais, quando aplicados a sistemas envolvendo complexos mistos, só permitem representar a porcentagem das espécies em função de um dos ligantes. Pode-se fazer, entretanto, diversos diagramas, mantendo fixa em cada um a concentração do segundo ligante. Este recurso foi usado para conhecer a distribuição das espécies nos estudos de adsorção, como será visto na quinta parte da tese.

Para ter uma visão global do sistema, é necessário dispor de um grande número destes diagramas, o que é pouco conveniente. Por outro lado, os diagramas de áreas de predominância das espécies⁽⁴⁰¹⁾, largamente usados na literatura para des

crever os sistemas em função dos dois ligantes, são muito incompletos. Informam apenas em que faixa de concentrações determinada espécie predomina sobre as demais.

Para superar estas limitações, desenvolveu-se um novo tipo de diagramas, dos quais se pode extrair, semi-quantitativamente, a distribuição das espécies. Tal como no de áreas de predominância, cada eixo corresponde à concentração livre de um dos ligantes, estando representadas, para cada espécie, uma série de curvas equi-porcentuais. Sobre qualquer ponto destas curvas, a espécie a que se referem estará contribuindo com a porcentagem indicada para a composição do sistema.

A construção destas curvas equi-porcentuais envolve um grande volume de cálculo. Em princípio, seria necessário calcular o α_{ij} de todas as espécies através da eq.31(Ítem III.2.2), para cada ponto do gráfico e verificar se o resultado satisfaz alguma das porcentagens escolhidas. Na prática, pode-se fazer os cálculos dando pequenos incrementos na concentração de um dos ligantes, e maiores, na do outro.

Para o sistema Cd(II)/py/Cl^- , que requer o cálculo de 18 α_{ij} para cada par de concentrações, obtiveram-se bons resultados efetuando 160 incrementos em $\log|\text{py}|$ para cada um de 32 incrementos de $\log|\text{Cl}|$. Explorou-se a faixa de concentrações molares dos ligantes de $-3 < \log|L| < 0,2$. Dos $\sim 9,2 \cdot 10^4 \alpha_{ij}$ calculados, 1748 satisfizeram dentro de $\pm 0,5\%$ alguma das porcentagens escolhidas, que foram 5, 10, 20, ..., 90%. Foram necessários apenas 200 segundos de processamento num computador Burroughs 6700 para fazer estes cálculos. Os resultados foram gravados em fita e descarregados numa unidade de plotter Calcomp. Os pontos que delimitam as curvas são bastante próximos e podem

ser unidos com facilidade. A listagem do programa utilizado en contra-se no Anexo I.

Os diagramas de todas as espécies, quando sobrepostos, são pouco "legíveis". Foram separados, por isto, em quatro gr $\bar{a}$ ficos (Figuras 35-38), e agrupados de forma a minimizar a sobreposição das curvas das diversas espécies.

Para obter a distribuição aproximada em certa concentração dos ligantes, basta estimar, por interpolação, a porcentagem de cada espécie, examinando os quatro gr $\bar{a}$ ficos. A espécie $(\text{Cdp}_3\text{Cl})^+$ não aparece nestas Figuras, porque não chegou a atingir o n $\bar{i}$ vel m $\bar{i}$ nimo escolhido de 5%.

O exame dos gr $\bar{a}$ ficos $\bar{e}$ mais proveitoso do que qualquer descrição que se queira fazer sobre as informações que encerram.

$\bar{E}$ necess $\bar{a}$ rio lembrar que na regi $\bar{a}$ o de concentrações superiores a 1M de qualquer um dos ligantes, a validade dos resultados $\bar{e}$ discut $\bar{i}$ vel. Isto porque se observaram desvios nas medidas experimentais, j $\bar{a}$ para as espécies bin $\bar{a}$ rias, e porque esta regi $\bar{a}$ o n $\bar{a}$ o foi explorada na presen $\bar{c}$ a dos dois ligantes.

Apesar da utilidade que podem ter diagramas deste tipo, $\bar{e}$ necess $\bar{a}$ rio crit $\bar{e}$ rio ao us $\bar{a}$ -los, pois n $\bar{a}$ o encerram indicações sobre a incerteza na localizaç $\bar{a}$ o das curvas que pode ser grande para as espécies cujas constantes s $\bar{a}$ o imprecisas.

Ao examinar as equi-porcentuais de α_{00} , na Figura 35, $\bar{e}$ interessante lembrar que se trata do inverso de $F_{00}(\text{XY})$, $\bar{u}$ nico par $\bar{a}$ metro medido experimentalmente, do qual foi extra $\bar{i}$ do todo este not $\bar{a}$ vel volume de informações. A compreens $\bar{a}$ o deste facto ressalta as incertezas que podem estar envolvidas nestes estudos, e a import $\bar{a}$ ncia da exatid $\bar{a}$ o e precis $\bar{a}$ o das medidas experimentais e da sistem $\bar{a}$ tica de c $\bar{a}$ lculo.

FIGURA 35 - Distribuição das espécies do sistema Cd(II)/py/Cl⁻.
 Curvas equiporcentuais do (Cd)⁺⁺, (CdCl₃)⁻,
 Cdpy₃Cl₂, (CdpyCl₄)⁻.
 As curvas correspondem, a partir da externa, aos seguintes valores de α_{ij} : 5,10,20,...,90%.

FIGURA 36 - Distribuição das espécies do sistema $Cd(II)/py/Cl^-$.
 Curvas equiporcentuais do $(Cdpy)^{++}$, $(Cdpy_3)^{++}$,
 $(Cdpy_2Cl)^+$, $CdpyCl_2$, $(CdCl_4)^-$.
 As curvas correspondem, a partir da externa, aos
 seguintes valores de α_{ij} : 5,10,20,...,90%.

FIGURA 37 - Distribuição das espécies do sistema Cd(II)/py/Cl^- .
 Curvas equiporcentuais do $(\text{Cdpy}_2)^{++}$, $(\text{CdpyCl})^+$,
 $(\text{CdpyCl}_3)^-$, CdCl_2 .
 As curvas correspondem, a partir da externa, aos
 seguintes valores de α_{ij} : 5,10,20,...,90%.

FIGURA 38 - Distribuição das espécies do sistema Cd(II)/py/Cl⁻.

Curvas equiporcentuais do (Cdpy₄)⁺⁺, (CdpyCl₄)⁼, Cdpy₂Cl₂, (CdCl)⁺.

As curvas correspondem, a partir da externa, aos seguintes valores de α_{ij} : 5,10,20,...,90%.

PARTE IV

IMPLANTAÇÃO DA CRONOCOULOMETRIA

IV.1 - GENERALIDADES

Existe, atualmente, todo um arsenal de técnicas úteis nos estudos de adsorção em eletrodos. Os métodos clássicos de medidas da tensão interfacial ou da capacidade da dupla camada, através da ponte de impedância, detalhadamente discutidos por PAYNE⁽¹⁵⁾, continuam encontrando ampla aplicação. Ao lado destes, vem adquirindo popularidade várias técnicas voltamétricas, faradaicas ou não⁽⁴⁰²⁻⁴⁰⁷⁾, destacando-se a polarografia de c.a. com detecção em fase ou tensametria^(81,82,408). Durante certo período, também a cronopotenciometria gozou de prestígio como método para medir adsorção⁽⁴⁰⁹⁻⁴¹³⁾, mas este declinou, devido aos sérios problemas encontrados quando aplicada com este propósito^(194,414,415).

Ao analisar o cronopotenciograma, é necessário distribuir a corrente constante que flui nos três seguintes processos: carga da dupla camada, redução do material eletroativo não adsorvido e redução do filme de adsorção. O maior problema reside justamente no fato de o filme de adsorção, existente no potencial inicial, quase sempre sofrer alterações significativas durante a passagem da corrente, pois ocorre variação simultânea do potencial. Já na cronoamperometria, a mudança do potencial do eletrodo é súbita e a corrente que flui pode ser mais facilmente distribuída entre os três processos. A quantidade correspondente à redução do filme adsorvido, que é imediata, refere-se, portanto, ao potencial inicial do eletrodo.

A cronoamperometria tem sido aplicada em muitos estudos de adsorção de espécies eletroativas, inclusive para deter-

minar a adsorção de $Pb(II)$, induzida por haletos^(197,198). Foi suplantada, entretanto, pela cronocoulometria que, ao invés da corrente que flui para o eletrodo, fornece a sua integral, ou seja, a carga, em função do tempo. Permite contornar o inconveniente da cronoamperometria, que está na alta corrente medida após a aplicação do degrau de potencial, e que diminui muito rapidamente com o tempo.

O método cronocoulométrico de medida de adsorção foi introduzido pelo grupo de trabalho de ANSON, inicialmente na modalidade de degrau simples de potencial⁽²²⁷⁾ e a seguir, na de duplo degrau^(230,416). Como outras técnicas faradaicas, oferece, sobre os métodos clássicos, a vantagem de ser aplicável em baixas concentrações, além de ser mais rápida. Segundo MURRAY⁽⁴¹⁷⁾, a cronocoulometria é, atualmente, o "método faradaico por excelência" para o estudo exato e sensível de excessos de superfície.

A cronocoulometria vem sendo aplicada com sucesso não apenas em medidas de adsorção^(1-3,188-196,199-203,207-211,277, 418-421), mas também na investigação da cinética de reações de transferência de carga e de reações químicas acopladas⁽⁴²²⁻⁴³⁸⁾.

No estudo de sistemas que possuem vários constituintes, como o $Cd(II)/py/Cl^-$, a cronocoulometria permite determinar seletivamente a adsorção das espécies eletroativas (cádmio complexado ou não), independentemente da adsorção dos outros constituintes, como os ligantes e os íons do eletrólito. Levando em conta os bons resultados alcançados por intermédio desta técnica no estudo dos bipy complexos de cádmio⁽¹⁻³⁾, não havia dúvidas de que se constituiria na melhor escolha também para o presente trabalho.

Apesar de, em princípio, a cronocoulometria ser uma técnica bastante simples, requer o emprego de instrumentação relativamente sofisticada, devido ao curto intervalo de tempo em que se realizam as experiências, que costuma ser inferior a um décimo de segundo. Houve, por isto, necessidade de superar vários problemas surgidos na implantação desta técnica neste Instituto, com o equipamento aqui disponível.

Nesta parte da tese, serão discutidas as características adequadas à prática desta técnica e apresentada a instrumentação utilizada. Fizeram-se pequenas inovações, que permitiram alcançar precisão satisfatória nas condições existentes. Os resultados do estudo da adsorção do sistema Cd(II)/py/Cl^- , e a sua discussão, encontram-se na Parte V.

IV.2 - FUNDAMENTOS DA CRONOCOULOMETRIA

Esta técnica envolve a medida da carga eletrônica que flui para um eletrodo, em função do tempo, após a aplicação de um degrau de potencial. O degrau pode ser simples, ou duplo, tendo-se, respectivamente, a cronocoulometria de degrau simples de potencial (CCDSP) e de degrau duplo de potencial (CCDDP). Será dada a seguir uma descrição sucinta destas técnicas, quando aplicadas à adsorção de reagentes. Maiores detalhes poderão ser encontrados na literatura^(190,416,417).

IV.2.1 - Cronocoulometria de Degrau Simples de Potencial.

Considere-se o caso de uma solução contendo o reagente O , em equilíbrio com O adsorvida num eletrodo mantido no potencial E_i , eletroativo em ambas as condições e não adsorvido na forma reduzida R :

(eq. 64)

Na CCDSP, o potencial E_i , no qual não ocorre reação eletroquímica, é alterado subitamente para E_f , suficientemente negativo para reduzir imediatamente o filme de O_{ads} e todo O_{sol} que alcance o eletrodo por difusão. Ao invés de registrar-se o transiente de corrente-tempo (como na cronoamperometria), integra-se esta corrente eletronicamente, resultando uma curva de carga-tempo (Q vs. t).

Pode-se distinguir três processos contribuindo para esta carga: a redução do filme de adsorção, a alteração da carga de dce, resultante da mudança do potencial, e a redução de O , que chega por difusão. Os dois primeiros processos são independentes do tempo, pois ocorrem no instante da mudança do potencial. Se o terceiro processo for controlado por difusão linear semi-infinita (isto é, o eletrodo é plano, não ocorrem reações químicas e a concentração de material eletroativo na super

fície do eletrodo é zero), pode ser expresso pela equação de Cottrell integrada. Adicionando-se a ela a contribuição dos outros dois processos, resulta:

$$Q(t) = \frac{2n F A D_o^{1/2} C_o t^{1/2}}{\pi (1/2)} + n F r_o + Q_{dc}$$

$$= k t^{1/2} + n F r_o + Q_{dc} \quad (\text{eq. 65})$$

onde D_o é o coeficiente de difusão, C_o a concentração analítica da espécie eletroativa O , e r_o , o seu excesso superficial; A é a área do eletrodo e os demais símbolos tem o significado usual.

Englobando os termos invariáveis em cada experiência numa constante k , fica claro que $Q(t)$ é função linear de $t^{1/2}$. A intersecção da reta com o eixo das ordenadas corresponde a $Q_{dc} + n F r_o$. A CCDSP permite, desta forma, medir r_o , desde que se avalie Q_{dc} com um "branco" apropriado (mesma solução, na ausência do adsorvente) ou por outro método. Pode-se visualizar melhor o processo, examinando as curvas a, b e c da Figura 39 (as curvas a', b' e c' referem-se à CCDDP).

Para eletrodos esféricos, como o EGPM, a equação 65 também é aplicável desde que se mantenha $t < 0,5s$.

IV.2.2 - Cronocoulometria de Degrau Duplo de Potencial

A avaliação independente de Q_{dc} , necessária na CCDSP, além de requerer maior trabalho experimental, pode acarretar erros. Por um lado, quando $n F r_o < Q_{dc}$, pequenos erros na medida de Q_{dc} podem ocasionar grandes mudanças relativas em r_o . Por

FIGURA 39 - Cronocoulometria de degrau duplo de potencial: a) na ausência de corrente faradaica e de adsorção; b) na presença de corrente faradaica e ausência de adsorção; c) na presença de corrente faradaica e adsorção dos reagentes.

outro lado, quando há forte adsorção, o Q_{dc} avaliado com um "branco", pode ser diferente daquele que aparece efetivamente, na presença da adsorção.

A CCDDP veio permitir a medida de Q_{dc} e $nF\Gamma_0$ numa única experiência, trazendo considerável melhora na precisão e eliminando os problemas mencionados. Na CCDDP, tudo se passa como na CCDSP, só que após um tempo τ de aplicação de E_f , o potencial retorna para E_i . Nesta condição, o material reduzido durante o tempo τ é re-oxidado, com o que a corrente faradaica passa a circular no sentido inverso, e a carga acumulada até o tempo τ começa a diminuir.

Na ausência de material eletroativo e de adsorção, a mesma carga Q_{dc} necessária para passar de E_i para E_f , seria dissipada no sentido inverso, ao retornar o potencial E_i (Fig. 39a e 39a'). Na ausência de adsorção, mas na presença de corrente faradaica, a carga, antes e depois do retorno do potencial pode ser calculada por:

$$Q(t \leq \tau) = k t^{1/2} + Q_{dc} \quad (\text{eq. 66})$$

$$Q(t > \tau) = k |t^{1/2} - (t-\tau)^{1/2}| \quad (\text{eq. 67})$$

Conforme seria de se esperar, na eq. 67 não aparece Q_{dc} porque o potencial retornou ao valor inicial. A carga líquida $Q_r = Q(\tau) - Q(t > \tau)$, passada quando $t > \tau$, é dada por:

$$Q_r = K\Theta + Q_{dc}, \text{ sendo } \Theta = (t-\tau)^{1/2} + (\tau)^{1/2} - t^{1/2} \quad (\text{eq. 68})$$

O gráfico de Q_r vs. θ é, portanto, também uma reta, com intersecção Q_{dc} e inclinação k , tal como $Q_{(t<\tau)}$ vs. $t^{1/2}$.

Na presença de adsorção é necessário levar em conta o aumento da quantidade disponível de R que pode ser re-oxidado, proveniente de redução de O_{ads} . A equação que considera esta situação é a seguinte:

$$Q_r = K\theta + nFr_o \left| 1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1/2} \right| + Q_{dc} \quad (\text{eq. 69})$$

Pode-se tornar esta equação adimensional dividindo-a pela carga $Q_c (=k\tau^{1/2})$, resultante da redução do material que chega por difusão, na etapa inicial. Assim:

$$\frac{Q_r - Q_{dc}}{Q_c} = \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nFr_o}{Q_c} \left| 1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right| \quad (\text{eq. 70})$$

Já foi demonstrado⁽¹⁴⁶⁾ que, dentro do intervalo de tempo normalmente usado na cronocoulometria, um gráfico de $1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2}$ vs. $\frac{\theta}{\tau^{1/2}}$ é praticamente linear. Pode-se simplificar, portanto, a eq. 70 introduzindo os coeficientes da reta $a_1 \left(\frac{\theta}{\tau^{1/2}} \right) + a_0$, ajustada por regressão linear (valores típicos de a_0 e a_1 são -0,0688 e 0,970):

$$\begin{aligned} \frac{Q_r - Q_{dc}}{Q_c} &= \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nFr_o}{Q_c} \left(a_1 \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + a_0 \right) = \\ &= \left(1 + a_1 \frac{nFr_o}{Q_c} \right) \frac{\theta}{\tau^{1/2}} + \frac{nFr_o}{Q_c} a_0 \end{aligned} \quad (\text{eq. 71})$$

Pode-se escrever a eq. 69 da seguinte maneira:

$$Q_r = k(1 + a_1) \frac{nFr_0}{Q_c} \theta + a_0 nFr_0 + Q_{dc} \quad (\text{eq. 72})$$

Desta forma, a reta ajustada a Q_r vs. θ tem uma inclinação $I_r = k(1 + \frac{a_1 nFr_0}{Q_c})$ e uma intersecção ${}^0Q_r = Q_{dc} + a_0 nFr_0$, enquanto a reta ajustada na etapa de ida, na presença de adsorção de O , tem uma inclinação $I = k$ e uma intersecção ${}^0Q = Q_{dc} + nFr_0$.

A quantidade de O_{ads} pode ser calculada das intersecções destas retas:

$$nFr_0 = \frac{{}^0Q - {}^0Q_r}{1 - a_0} \quad (\text{eq. 73})$$

e a carga da dupla camada, através de:

$$Q_{dc} = \frac{{}^0Q_r - a_0 {}^0Q}{1 - a_0} \quad (\text{eq. 74})$$

Para verificar a consistência interna dos cálculos e a inexistência de problemas com os dados, pode-se calcular um coeficiente angular I' , referente à primeira etapa, a partir do I_r da etapa de retorno, através da expressão:

$$I' = \frac{I_r}{1 + \frac{a_1 nFr_0}{Q_c}} \quad \text{onde } Q_c = Q_{(\tau)} - Q_{dc} \quad (\text{eq. 75})$$

A obtenção de um $I' = I$ é indicativa de que não houve problemas na análise dos dados. O aspecto dos sinais de excitação e resposta usados na cronocoulometria, além das curvas resultan-

tantes da análise dos dados, já foi ilustrado na Figura 39.

A escala de tempo usada em medidas cronocoulométricas de adsorção situa-se entre 20 e 100 ms. Tempos mais longos, apesar de abrandarem os requisitos da instrumentação, provocam maiores erros nas extrapolações das retas a $t=0$.

A derivação das equações da CCDDP está baseada na suposição de que, na ocorrência de adsorção do reagente, o filme, reduzido ao mudar o potencial de E_i para E_f , se recupera num tempo pequeno em relação ao da experiência, quando o potencial retorna para E_j . Para evitar a inclusão nos cálculos de pontos onde esta condição ainda não foi satisfeita, costumam ser descartados os primeiros 5 a 10% dos dados experimentais da etapa de retorno. Em certas situações, quando a adsorção de um reagente é muito intensa, ou quando a concentração deste é pequena, isto pode ser insuficiente. Em casos extremos, pode ser necessário um tempo superior ao da etapa de retorno para que ocorra a reconstituição do filme⁽⁴³⁹⁾. Nestas condições, não se avalia o verdadeiro Q_{dc} na presença do filme de adsorção, mas sim Q_{dc} próximo daquele que se obteria medindo um "branco", por exemplo, através da CCDSF.

Felizmente, este problema não costuma ser muito sério, porque aparece quando a adsorção é forte e certo erro na avaliação de Q_{dc} afeta pouco os resultados de nFr_0 . Além do mais, a adsorção de complexos metálicos parece não ter fortes efeitos sobre Q_{dc} ⁽⁴³⁹⁾, se bem que há exceções⁽²⁰⁸⁾.

IV.3 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE MEDIDAS

IV.3.1 - Características do Instrumento PAR-170

O 170-Electrochemistry System da Princeton Applied Research (PAR-170), disponível neste Instituto, é um dos poucos (se não o único) instrumentos comerciais que podem ser diretamente aplicados em medidas cronocoulométricas. Esta é, pelo menos, a indicação do fabricante que, no catálogo do aparelho⁽⁴⁴⁰⁾ descreve resumidamente a maneira de obter os cronocoulogramas de degrau simples ou duplo.

Exame do diagrama de blocos do PAR-170 revela que este instrumento multi-funcional incorpora os elementos necessários à execução da CC DSP e do CC DDP. São eles:

- a) Dois potenciômetros, um para fornecer o potencial E_i , e o outro, E_f .
- b) Um potenciostato, para aplicar o potencial necessário entre o eletrodo auxiliar e o de trabalho, para que entre este e o de referência seja mantida a diferença de potencial E_i (ou E_f).
- c) Um circuito de chaveamento com temporizador, para aplicar o degrau de potencial durante o tempo τ .
- d) Um circuito para medir a corrente que flui para o eletrodo de trabalho (conversor de corrente em tensão).
- e) Um integrador, para fornecer a carga (integral da corrente que flui para o eletrodo).

- f) Um circuito compensador da queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Além destes, são necessários os seguintes elementos externos:

- g) Conjunto de célula e eletrodos
- h) Sistema de registro rápido (o registrador x-y do PAR-170 não é apropriado para experiências tão rápidas)

Infelizmente, o catálogo do PAR-170 não traz as características de cada bloco funcional. No caso da cronocoulometria, é muito importante conhecer a velocidade de subida, o tempo de resposta, a precisão e a estabilidade do potenciostato e dos processadores de sinal. Sobre o potenciostato, está indicado apenas que possui impedância de entrada de $10^{-4} \Omega$ e compliancia de $\pm 100V$ para correntes de até 1A, ou $\pm 20V$ para até 5A. Estas especificações, isoladamente, são excelentes.

Pelo exame dos circuitos, percebe-se que a eletrônica do instrumento está baseada, quase que exclusivamente, em componentes discretos, de estado sólido. Circuitos integrados (CI) só aparecem em pontos isolados, como na fonte de alimentação. Aos olhos de um químico com conhecimento apenas superficial de eletrônica, o instrumento parece muito bem projetado, destacando-se o emprego de amplificadores operacionais "chopperizados" nos processadores de sinal (no conversor de corrente em tensão e no integrador analógico) e uso de transistores de efeito de campo (FET) em todos os pontos onde seja necessária alta impedância e pequena deriva.

Nesta inspeção inicial não se encontrou nenhuma limitação ao uso deste trabalho para cronocoulometria. A construção própria de um cronocoulômetro mais moderno e simples, baseado em amplificadores operacionais (Amp.Op.) com CI seria fora de propósito.

IV. 3.2 - Experiências Iniciais

Para avaliar o desempenho do PAR-170, realizaram-se experiências simples como, por exemplo, obter cronocoulogramas de Cd(II) em diversas concentrações, em eletrólitos de NaNO_3 . Como já se sabe que nestas condições, dentro do erro experimental a adsorção do Cd(II) é nula^(230,231), as intersecções de todos os cronocoulogramas deveriam ser idênticas.

Nestas experiências iniciais, os dados foram retirados de fotografias ampliadas (18 x 24 cm) da tela de um osciloscópio Tektronix modelo 549, com retenção de imagem. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se um EGPM de marca Beckman, tipo 39016, constituído de um cilindro de vidro com prolongamento em forma de capilar, contendo mercúrio. Dentro do cilindro encontra-se um pistão feito de teflon, que é movimentado por um parafuso micrométrico. Este EGPM, assim como o eletrodo de referência do tipo ECS e um eletrodo auxiliar de fio de Pt, foram posicionados numa célula polarográfica de três compartimentos, em forma de Ψ .

Os resultados obtidos nestas condições foram comple-

tamente insatisfatórios. O nível de saída do PAR-170 era tão pequeno que, somente na escala mais sensível do amplificador integrador (Amp.Int.) e na de 100 μ A do amplificador conversor de corrente em tensão (Amp.Corr.) foi possível alcançar relações de sinal/ruído (S/R) melhores que 10. Isto, usando áreas de 0,04 cm² para o EGPM, $C_{Cd} = 1\text{mM}$, E_i entre -0,2 e -0,4V, $E_f = -0,9\text{ V}$ e $\tau = 50\text{ ms}$, na CCDDP.

Monitorando o sinal na saída do Amp.Corr., foi possível identificar a ocorrência de saturação durante o pico de corrente que ocorre ao aplicar-se o degrau de potencial. Para a precária célula eletroquímica usada, a saturação deixou de ocorrer na escala de 5 mA. Posteriormente se verá que, com uma célula mais elaborada, os picos de corrente podem exceder 20 mA.

IV.3.3 - Redimensionamento do Integrador

O integrador do PAR-170 está, evidentemente, dimensionado de maneira inadequada para a realização de CCDSP ou CCDDP, em condições usuais. Para que, nas condições indicadas no item anterior, a saída do instrumento pudesse alcançar um quinto do potencial de "fundo de escala", que é 10V, houve necessidade de aumentar de 100 vezes a sensibilidade do integrador. Isto se conseguiu alterando a constante de tempo RC do Amp.Int. que, na escala mais sensível, era de 10^{-4} s ($10\mu\text{F} \cdot 100\text{k}\Omega$). A diminuição de R para $1\text{k}\Omega$ não provocou problemas de sobrecarga do Amp.Int., e permitiu alcançar o nível de saída desejado.

IV.3.4 - Distorção dos Cronocoulogramas

Superado o problema do integrador, obtiveram-se os cronocoulogramas de Cd(II) em diversas concentrações, em eletrólito de NaNO_3 1M, na modalidade de CCDSP.

Para converter os pares de valores de X e Y retirados das fotografias em Q e t, utilizaram-se calibrações de dois tipos. Uma delas consistiu em substituir a célula por uma resistência padrão e aplicar um potencial precisamente definido, verificado com voltímetro digital de 4 1/2 dígitos, durante um cronocoulograma simulado. A carga ($\frac{E}{R} \cdot t$) correspondente a cada ponto da reta obtida no osciloscópio foi calculada e serviu como escala para as medidas de Q. O eixo X do osciloscópio foi calibrado aplicando uma onda quadrada de frequência aferida com um frequencímetro digital, e a fotografia desta onda serviu como escala. O emprego destas escalas de calibração com todo o equipamento nas mesmas condições usadas nas medidas cronocoulométricas permitiu compensar os desvios de linearidade, inferiores a 1%, observados nas fotografias. Este procedimento também é mais preciso que o aproveitamento das escalas do "reticulado" do osciloscópio que, nas fotografias, estão afetadas de erros de paralaxe.

A análise dos cronocoulogramas foi feita graficamente. Como, de uma experiência para outra, o único parâmetro modificado foi a concentração de cádmio, que não adsorve nestas condições, apenas a inclinação I (=k, na eq. 65) deveria sofrer alterações, aumentando proporcionalmente com C_d . Nos gráficos, observou-se um aumento de inclinação ligeiramente superior ao

previsto e uma diminuição de Q , que deveria ficar constante, ao incrementar C_{cd} . Como ANSON et al. (230,231) encontraram um comportamento normal e concordante com as equações teóricas, procurou-se reconhecer e eliminar as causas destas distorções dos cronocoulogramas.

Para verificar a resposta dos diversos estágios do PAR-170, simulou-se a célula eletroquímica com um circuito RC. Entre os bornes dos eletrodos de trabalho e de referência colocou-se um condensador de $0,01 \mu F$, e entre os bornes dos de referência e auxiliar, uma resistência de 150Ω . Esta condição corresponde à mais simples encontrada na cronocoulometria, ou seja a de ausência de adsorção e material eletroativo, quando só aparece Q_{dc} .

Aplicou-se um degrau de $1,5 V$ a esta célula simulada. Com o osciloscópio, verificou-se bastarem cerca de $5 \mu s$ para que esta diferença de potencial se estabelecesse entre os terminais do condensador. Repetiu-se a experiência monitorando a saída de cada estágio do aparelho com o osciloscópio. Os resultados encontram-se na Figura 40. São necessários apenas $3,5 \mu s$ para que o Amp.Corr. atinja o pico de corrente, e $10 \mu s$, para completar a carga do condensador dentro de 90 a 95%, como demonstra a curva a. A curva b corresponde à saída do Amp.Int.. Para permitir a comparação, utilizou-se-o como seguidor de tensão, ao invés de integrador. Verifica-se ter havido uma duplicação no tempo necessário para atingir o pico e para completar a carga. Assim mesmo, este ainda permanece muito pequeno. A situação piora drasticamente na saída do amplificador de potência. Este estágio amplifica dez vezes a tensão do estágio anterior, ou seja do Amp.Int.. Na curva c da Figura 40, a curva foi colo-

FIGURA 40 - Corrente de carga de um condensador de $0,01\mu\text{F}$ (simulando a célula), após aplicação de um de grau de potencial, observada: a) após o conversor de corrente em tensão; b) após o Amp. Int., funcionando como seguidor de tensão; c) na saída do PAR-170 (após o amp. de potência).

cada, na mesma escala das anteriores, para permitir a comparação direta. Nesta curva, o pico praticamente desapareceu. Em outras palavras, este estágio não é suficientemente rápido para acompanhar o transiente de tensão, que corresponde ao pico de carga do condensador.

Não há dúvidas de que este amplificador de potência seja o responsável maior pela distorção dos cronocoulogramas. Esta condição de teste é, no entanto, uma situação extrema. Quando o Amp.Int. funciona como integrador, e não como seguidor, mantidas as demais condições, o amplificador de potência gasta 0,5 ms para alcançar o potencial final.

Para contornar este problema, passou-se a retirar o sinal diretamente da saída do Amp.Int., através de um conector BNC adicionado ao instrumento. O nível de saída máximo deste amplificador é de ± 1 V, alcançando cerca de 0,3 V nas medidas cronocoulométricas. Este nível é perfeitamente compatível com a sensibilidade do osciloscópio, sendo inteiramente dispensável o amplificador de saída do PAR-170.

IV.3.5 - Construção de Célula Adequada para Medi- das Cronocoulométricas.

Após ter sido eliminada a causa da distorção dos cronocoulogramas, o fator limitante da resposta do sistema de medidas passou a ser a própria célula. Esta célula destinava-se a medidas polarográficas, nas quais o potencial varia lentamente e as correntes são pequenas, e não apresenta os requisitos ne-

cessários para cronocoulometria.

Quando se quer resposta rápida e potencial controlado precisamente, é necessário, além de um bom potenciostato, uma célula com baixa impedância e geometria que proporcione distribuição uniforme da corrente sobre o eletrodo de trabalho. Isto requer que as linhas de equipotencial na solução próxima ao eletrodo sejam paralelas à sua superfície⁽⁴⁴¹⁾. Escolheu-se uma disposição próxima da ideal, qual seja, posicionou-se o EGPM no centro geométrico de uma rede de platina fechada em círculo, funcionando como eletrodo auxiliar.

Outro aspecto importante é o tipo de eletrodo de referência e o seu posicionamento na célula. Como já foi mencionado, no instante da aplicação do degrau de potencial circula uma corrente apreciável pela célula (>5mA para a célula velha, >15mA para a célula nova). Mesmo usando alta concentração de eletrólito, ainda ocorre uma considerável queda de potencial iR entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar. Para minimizar os erros que podem resultar deste efeito é necessário que o eletrodo de referência seja posicionado o mais próximo possível do de trabalho. Isto é feito, normalmente, adaptando um capilar de Luggin à extremidade do eletrodo de referência e aproximando este capilar até uma distância ótima do EGPM⁽⁴⁴²⁾. Como regra geral, não é recomendável aproximá-lo mais do que a distância correspondente ao seu diâmetro externo, devido à blindagem que exerce sobre o eletrodo⁽⁴⁴³⁾.

Na célula utilizada, o capilar de Luggin foi adaptado diretamente à extremidade de um eletrodo de referência de calomelano (3,5 M em KCl), através de uma peça de teflon (visível numa figura, mais adiante). Este arranjo é muito satisfatório

porque o capilar pode ser facilmente removido, lavado e preenchido com novo eletrólito, e o corpo do eletrodo de referência permanece dentro da célula, facilitando a termostatização. Como todos os eletrodos foram montados no cabeçote de um recipiente universal de titulação Metrohm EA 880-2 termostatizado, o posicionamento do capilar de Luggin em relação ao EGPM é reproduzível.

O conjunto eletrodo de referência-capilar de Luggin apresenta uma resistência relativamente alta (da ordem de $20\text{k}\Omega$). Isto é indesejável porque para maximizar a velocidade de aplicação do degrau de potencial é necessário que também o elemento de referência tenha baixa impedância. O uso de um eletrodo de quase-referência de baixa impedância, como um fio de prata ou de platina, tolerável em certas técnicas, não é possível aqui porque há necessidade de referir as medidas a um potencial estável e conhecido. Aplicou-se, por isto, a solução conciliatória encontrada por HERRMAN et al.⁽⁴⁴⁴⁾. Consiste em usar um duplo elemento de referência, constituído de um eletrodo de referência convencional e um de quase-referência, tal como um fio de Pt. O primeiro é ligado ao potenciostato através de uma resistência alta ($R = 22\text{M}\Omega$, p.ex.) e o segundo, através de um condensador ($C = 0,01\text{ }\mu\text{F}$, p.ex.). Desta maneira, o fio de Pt oferece baixa impedância nos instantes iniciais, permitindo a rápida aplicação do degrau de potencial. A seguir, o controle do potencial passa progressivamente para o eletrodo de referência convencional. As vantagens deste arranjo têm passado despercebidas a muitos autores, se bem que recentemente foram aproveitadas para voltametria cíclica em meio não aquoso⁽⁴⁴⁵⁾.

Conseguiu-se efetiva melhora na resposta do conjunto

célula-potenciostato recorrendo a este duplo eletrodo de referência, como ilustra a Figura 41. O tempo de subida do potencial (de 0 a 90% do valor final) ficou reduzido à metade ($\sim 3 \mu s$) e o "overshoot" praticamente desapareceu. Mudanças dos valores de R e C, que acoplam o duplo eletrodo de referência ao potenciostato, dentro de certa faixa, não alteram este resultado, tendo sido selecionado $R = 10 M\Omega$ e $C = 0,01 \mu F$.

Sempre que circulam correntes elevadas entre os eletrodos de uma célula, ou a solução tenha baixa condutividade, a queda de tensão iR entre eles pode ser tão grande que, mesmo entre a extremidade do capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho, ainda seja significativa. Na cronocoulometria, este problema ocorre no instante da aplicação do degrau de potencial, quando aparece o transiente de corrente.

Pode-se estimar o erro entre o potencial "sentido" pelo eletrodo de referência e o efetivamente estabelecido na interface eletrodo de trabalho-solução através de uma expressão deduzida por ILKOVIC⁽⁴⁴⁶⁾ e, numa forma equivalente, por NEMEC⁽⁴⁴⁷⁾:

$$R = \frac{\rho}{4\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{eq. 76})$$

onde ρ é a resistência específica do meio, r_1 é o raio da gota de mercúrio e r_2 , o raio, ou melhor, a distância do centro da gota à extremidade do capilar. Com esta equação, estimou-se um erro da ordem de 0,1 V para um pico de corrente de 20 mA, $r_1 = 0,05$ cm, $r_2 = 0,20$ cm e $\rho = 4\Omega$ cm (valor aproximado para ... $NaClO_4$ 2M). Uma vez passado o pico de corrente, este erro desaparece, pois a corrente de difusão, devido à redução do materi-

FIGURA 41 - Resposta do conjunto clula-potenciostato a um de-grau de potencial.

a) Usando um EC com capilar de Luggin.

b) Usando duplo eletrodo de referncia (EC + fio de Pt).

al eletroativo, é algumas ordens de grandeza menor. Assim mesmo pode ocorrer um desvio nos cronocoulogramas, conforme demonstraram LAUER e OSTERYOUNG⁽⁴⁴⁸⁾, que recomendam a compensação eletrônica desta queda de potencial.

O PAR-170 incorpora um circuito de compensação para esta finalidade. Consiste numa realimentação positiva do Amp. Corr. ao potenciostato, ajustável. Quando corretamente ajustado, este compensador aplica no somador do potenciostato um potencial diretamente proporcional à corrente que circula pela célula a cada instante e de magnitude tal que se iguale ao produto iR .

Geralmente, R não é conhecido e o ajuste é feito por tentativa. Como, quando a compensação é excessiva, o circuito entra em oscilação, o ponto ótimo é aquele em que esta ainda não ocorre. Realizou-se o ajuste conforme sugerido por LAUER e OSTERYOUNG⁽⁴⁴⁸⁾, ou seja, observando num osciloscópio, a curva i vs. t após a aplicação do degrau de potencial. Na Figura 42 pode-se ver que, com a compensação ótima, bastam cerca de 30 μs para transferir 95% da carga Q_{dc} , entre os dois potenciais.

Tanto o tempo de carga da dce como a resposta à aplicação do degrau de potencial, conseguidos com o conjunto célula-potenciostato aqui empregado, comparam-se favoravelmente aos reportados por outros autores^(201,231,424,448-450) para sistemas de medidas cronocoulométricas.

A célula utilizada possui, além do conjunto de quatro eletrodos, duas entradas e uma saída para gás inerte e duas entradas para reagentes injetáveis por duas buretas de pistão, através de tubos plásticos. Por meio de uma torneira do tipo Luer-Lok pode-se selecionar o conduto de gás que vai até o fun-

FIGURA 42 - Ajuste da compensação eletrônica da queda de tensão iR . Degrau de 0,8V, gota de $0,032 \text{ cm}^2$.
a) Sem compensação; b) Compensação ótima e c) Compensação excessiva.

do da célula ou aquele que fica acima do nível da solução. Todos estes dispositivos estão montados no cabeçote da célula, sendo que o recipiente termostatizado pode ser facilmente removido, como foi feito na Figura 43.

O EGPM que aparece nesta fotografia foi construído neste laboratório, e será descrito a seguir.

IV.3.6 - Eletrodos de Gota Pendente de Mercúrio

Após a introdução dos melhoramentos apresentados nos itens anteriores, acrescidos de um purificador de N_2 que ainda será descrito, houve grande melhora nos resultados das medidas cronocoulométricas. Os fatores determinantes da precisão passaram a ser, aparentemente, o processo de aquisição de dados por intermédio de fotografias da tela do osciloscópio e a irreproduzibilidade na área das gotas do EGPM. Na ordem cronológica, o primeiro destes fatores recebeu atenção antes do segundo. Por motivos de continuidade, esta ordem será invertida aqui, sendo que o sistema de aquisição de dados será apresentado no próximo capítulo.

Nas experiências iniciais, como já foi dito, utilizou-se um EGPM da marca Beckman, tipo 39016. Os principais problemas encontrados com este instrumento são os seguintes: i) o pistão que desloca o mercúrio, acionado por um parafuso micrométrico, é feito de teflon e está munido de um anel de vedação que roça nas paredes do cilindro de vidro. Como o cilindro não possui um diâmetro interno rigorosamente constante, o volume de Hg

FIGURA 43a - Célula eletroquímica para cronocoulometria

FIGURA 43b - Localização dos elementos que compõe a célula