

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES HETEROGÊNEAS DE  
TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS ( $k^e$ ) PARA OS COMPLEXOS DE  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ ,  
 $\text{Co}(\text{TPEN})^{2+}$  E  $\text{Cu}(\text{TPEN})^{2+}$  COM TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE  
VOLTAMETRIA CÍCLICA E IMPEDÂNCIA DE AC

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM QUÍMICA",  
ESPECIALIDADE EM QUÍMICA INORGÂNICA

MAURO SCHARF

FLORIANÓPOLIS

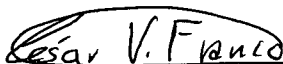
SANTA CATARINA - BRASIL

JANEIRO - 1992

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES HETEROGÊNEAS DE  
TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS ( $k^e$ ) PARA OS COMPLEXOS DE  $\text{Fe}(\text{TPEN})^{2+}$ ,  
 $\text{Co}(\text{TPEN})^{2+}$  E  $\text{Cu}(\text{TPEN})^{2+}$  COM TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE  
VOLTAMETRIA CÍCLICA E IMPEDÂNCIA DE AC

MAURO SCHARF

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de "Mestre em Química", especialidade em Química Inorgânica, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

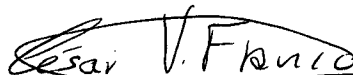


Prof. Dr. César Vitório Franco  
Orientador

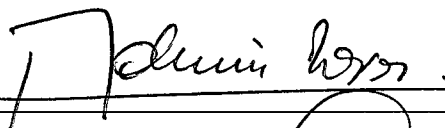


Prof. Dr. César Zucco  
Coordenador

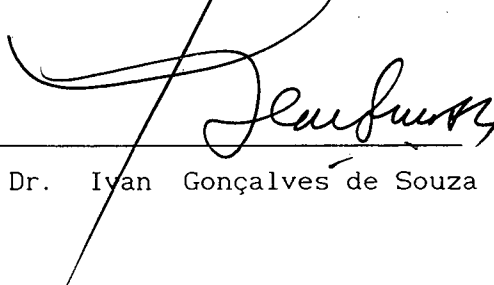
Banca Examinadora:



Prof. Dr. César Vitório Franco



Prof. Dr. Ademir Neves



Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza

À minha esposa Rosalba e  
nossos filhos Gustavo e  
Cristina.

### AGRADECIMENTOS

- À minha mãe Dete e irmã Rosana.
- Ao Professor César Vitório Franco, pela dedicação e amizade.
- Ao Professor Ademir Neves , pelo auxílio científico .
- Ao Professor Ivan Gonçalves de Souza, pela colaboração na correção deste trabalho.
- Ao Professor José Maurilio da COPEL/PR pelo apoio prestado nas medidas de Impedância de AC.
- Aos amigos do Laboratório de Química Inorgânica e Bioinorgânica, em especial aos colegas : Sueli, Augusto, Marcos Brito, Darci de Souza, Darci Peron, Denise, Bocão, Fred, Marcelo, Alexandre, Nico, Everton, Verani e Viviane.
- Aos professores e funcionários do Departamento de Química e do Curso de Pós-Graduação em Química.
- À CAPES , CNPq e UFSC pelo apoio financeiro.
- A todos que contribuíram para execução deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

## PARTE I

Introdução .....	1
1.1 - Reações de Transferência de Elétrons.....	2
1.2 - O Ligante N,N,N',N'-Tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina (tpen).....	8
1.3 - Técnicas Eletroquímicas.....	10
1.3.1 - Voltametria Cíclica.....	10
1.3.2 - Voltametria de Disco Rotatório.....	16
1.3.3 - Impedância de AC.....	21
1.4 - A Dupla Camada Elétrica.....	27

## PARTE II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Preparo das Soluções.....	30
2.2 - Vidrarias.....	31
2.3 - Célula Eletroquímica.....	31
2.4 - Eletrodos.....	31
2.5 - Medidas Eletroquímicas.....	35
2.5.1 - Voltametria Cíclica.....	35
2.5.2 - Medidas de Impedância.....	36
2.5.3 - Medidas de Eletrodo Rotatório.....	36

## PARTE III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. - Eletroquímica.....	38
3.1.1 - Determinação dos Coeficientes de Difusão e Transferência.....	39
3.1.2 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Observadas ( $k_s^{obs}$ ) por Voltametria Cíclica.....	48
3.1.3 - Cálculo da Capacitância da Dupla Camada.....	55
3.1.4 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Corrigidas ( $k_s^{cor}$ ) da Voltametria Cíclica.....	58
3.1.5 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Observadas por Impedância de AC ( $k_{s_{imp}}^{obs}$ ).....	62
3.1.6 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Corrigidas ( $k_{s_{imp}}^{cor}$ ), da Impedância de AC.....	66
3.1.7 - Cálculo das Constantes de Transferência de Elétrons pelo Modelo Matemático de Marcus e Hush ( $k_s^{calc}$ ).....	69
3.1.8 - Determinação da Constante Homogênea de Transferência a partir das Constantes de Transferência Eletroquímica.....	76

## PARTE IV

Conclusão.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Perfil hipotético da superfície de potencial versus coordenada nuclear para reagentes e produtos.....	6
Figura 2 - Ligante tpen.....	9
Figura 3 - Sinal de excitação da VC entre os potenciais de 0.8 V a -0.2 V versus ESC , velocidade de varredura de 50 mV. s <sup>-1</sup> .....	11
Figura 4 - Voltamograma cíclico para uma solução aquosa de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 6.0 mM e 0.1 M de KNO <sub>3</sub> como eletrólito suporte, velocidade de varredura de 50 mV.s <sup>-1</sup> , em eletrodo de platina versus ESC.....	14
Figura 5 - Esquema da variação dos níveis de energia sobre o eletrodo de trabalho, aplicados em uma espécie eletroativa em solução, mostrando os processos de oxidação e redução.....	15
Figura 6 - Eletrodo de disco de platina.....	17
Figura 7 - Voltamogramas obtidos por eletrodo de disco rotatório de 10 mM de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em 0.1 M de KNO <sub>3</sub> (eletrólito suporte), em eletrodo de carbono e velocidade de varredura do potencial de 100 mV.s <sup>-1</sup> .....	19
Figura 8 - Gráfico da corrente limite versus raiz quadrada da velocidade de rotação para os valores da figura 7....	20
Figura 9 - Plote típico da tensão aplicada e a corrente resultante.....	22
Figura 10 - Circuito equivalente para um sistema eletroquímico..	26

- Figura 11 - Esquema da dupla camada elétrica.....29
- Figura 12 - Modelo da célula eletroquímica utilizada.....33
- Figura 13 - Perfil da corrente potencial do eletrodo de platina em uma solução de  $H_2SO_4$  0.1 M com água ultrapura, à 25 °C, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .....34
- Figura 14 - Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $Fe(tpen)^{2+}$  em água e  $Na_2SO_4$  0.05 M como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC à 25 °C, para as respectivas oxidação e redução das espécies.....43
- Figura 15 - Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $Co(tpen)^{2+}$  em água e  $Na_2SO_4$  0.05 M como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC à 5 °C, para as respectivas oxidação e redução das espécies.....44
- Figura 16 - Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $Cu(tpen)^{2+}$  em água e  $Na_2SO_4$  0.05 M como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC à 25 °C, para as respectivas oxidação e redução das espécies.....45



- Figura 17 - Gráfico da corrente limite ( $i_1$ ) versus a raiz quadrada da velocidade angular ( $\omega^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M como eletrólito suporte, em eletrodo de ouro versus ESC, à 25 °C.....46
- Figura 18 - Gráfico da corrente limite ( $i_1$ ) versus a raiz quadrada da velocidade angular ( $\omega^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.....47
- Figura 19 - Gráfico do logaritmo do módulo da impedância ( $\log |Z|$ ) versus o logaritmo da frequência ( $\log f$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.....56
- Figura 20 - Gráfico do logaritmo do módulo da impedância ( $\log |Z|$ ) versus o logaritmo da frequência ( $\log f$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.....57
- Figura 21 - Gráfico representativo da cotangente do ângulo de fase ( $\cot\phi$ ) versus a raiz quadrada da frequência aplicada ( $\omega^{1/2}$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.....64

- Figura 22 - Gráfico representativo da cotangente do ângulo de fase ( $\cot\phi$ ) versus a raiz quadrada da frequência aplicada ( $\omega^{1/2}$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  em água e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.....65
- Figura 23 - Gráfico de  $\log k^e$  versus  $\log k^h$  .....81

## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores dos coeficientes de difusão e coeficientes de transferência para os complexos metálicos com o ligante tpen,  $1.0 \times 10^{-3}$  M, em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à  $25^\circ\text{C}$ , em eletrodo de platina.....42
- Tabela 2 - Valores de  $\Psi$  em função de  $\Delta E_p$ .....50
- Tabela 3 - Valores experimentais das constantes de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  por Voltametria Cíclica..... 51
- Tabela 4 - Valores experimentais das constantes de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  por Voltametria Cíclica.....52
- Tabela 5 - Valores experimentais das constantes de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  por Voltametria Cíclica.....53
- Tabela 6 - Valores das constantes de transferência de elétrons observadas ( $k_s^{\text{obs}}$ ) para as reações em eletrodo de platina dos complexos  $[\text{M}(\text{tpen})]^{2+}$ , onde  $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  e  $\text{Cu}(\text{II})$ , determinados por Voltametria Cíclica.....54

- Tabela 7 - Resultados experimentais das constantes de transferência de elétrons corrigidas para reações em eletrodo de platina dos complexos  $[M(\text{tpen})]^{2+}$ , onde  $M = \text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , por Voltametria Cíclica.....61
- Tabela 8 - Resultado das constantes de transferência de elétrons observadas,  $k_{s,\text{imp}}^{\text{obs}}$ , obtidas por Impedância de AC para os complexos  $M(\text{tpen})^{2+}$ .....67
- Tabela 9 - Valores das constantes de transferência de elétrons corrigidas,  $k_{s,\text{imp}}^{\text{cor}}$ , obtidas por Impedância de AC, para os complexos  $M(\text{tpen})^{2+}$ .....68
- Tabela 10 - Valores de  $k_s^{\text{calc}}$  e parâmetros para os complexos  $M(\text{tpen})^{2+}$ , onde  $M = \text{Fe(II)}$  e  $\text{Co(II)}$ .....75
- Tabela 11 - Valores estimados para as constantes de transferência de elétrons para reações homogêneas de auto-troca para os complexos  $M(\text{tpen})$ , onde  $M = \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  e  $\text{Cu}$  a partir dos valores das constantes heterogêneas de transferência de elétrons corrigidas obtidas por medidas eletroquímicas.....80

## Resumo

Foram determinadas as constantes heterogêneas de transferência de elétrons ( $k^e$ ) para os complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  por técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Impedância de AC. Por Voltametria Cíclica obteve-se os valores de  $1.50 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $4.57 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  e  $4.25 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para os complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$ , respectivamente, para as constantes heterogêneas observadas. Através da técnica de Impedância de AC obteve-se os valores de  $4.92 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  e  $4.59 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para os complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ , respectivamente, para as constantes heterogêneas observadas. Esses valores experimentais foram corrigidos para a queda de potencial devido ao efeito da dupla camada elétrica. Após a correção deste efeito, chegou-se aos valores de  $k_s^{\text{cor}} = 21.7 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $k_s^{\text{cor}} = 7.70 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  e  $k_s^{\text{cor}} = 0.60 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$ , para os valores determinados por Voltametria Cíclica e  $k_{\text{imp}}^{\text{cor}} = 90.6 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $k_{\text{imp}}^{\text{cor}} = 7.70 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ , para os valores determinados por Impedância de AC. Os valores das constantes das constantes de transferência de elétrons foram, ainda, calculados através do modelo matemático de Marcus e Hush, obtendo-se os valores de  $k_s^{\text{cal}} = 837.1 \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $k_s^{\text{cal}} = 0.017 \text{ cm.s}^{-1}$  para o  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ .

Com o auxílio das relações de Marcus foram determinadas, a partir dos valores das constantes heterogêneas (eletroquímicas), as constantes homogêneas de transferência de elétrons ( $k_{11}^h$ ), obtendo-se os valores de  $k_{11}^h = 2860.0 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para o  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $k_{11}^h = 20.73 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para o  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  e  $k_{11}^h = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para o  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$ .

### Abstract

Electron transfer reactions of  $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$  and  $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$  has been investigated at platinum electrodes using Cyclic Voltametry and Impedance techniques. The observed electrochemical electron transfer rates ( $k_s$ ) were determined as being  $4.92 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $4.59 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for Fe and Co complexes, respectively, using Impedance technique and  $1.50 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $4.57 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  and  $4.25 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for Fe, Co and Cu complexes, respectively, using Cyclic Voltametry technique. The  $k_s$  values are affected by the electrical double layer formed on the surface of the metallic electrode. After correction for this effect, we reached the values of  $k^{\text{corr}}_{\text{imp}} = 90.6 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$  and  $k^{\text{corr}}_{\text{imp}} = 7.8 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ . From the Cyclic Voltametry technique the double layer corrected rate constant were  $k^{\text{corr}} = 21.7 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ ,  $k^{\text{corr}} = 7.7 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$  and  $k^{\text{corr}} = 0.6 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ .

The values of the heterogeneous electrochemical electron transfer rates ( $k_s$ ) were still related to the homogeneous electron transfer rates ( $k_{11}^h$ ) from literature as  $k_{11}^h = 2860.0 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$ ,  $k_{11}^h = 20.73 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  for  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$  and  $k_{11}^h = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  for  $[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+}$ . The  $k^e/k^h$  ratio was compared to the same magnitude for metal complexes of similar structures. Thus observing good correlation among their value.

The values of the electron transfer rates was also calculated by the application of Marcus and Hush model obtaining the values of  $k_s^{\text{cal}} = 837.1 \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+}$  and  $k_s^{\text{cal}} = 0.017 \text{ cm.s}^{-1}$  for  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$ .

## PARTE I

### INTRODUÇÃO

No presente trabalho foram realizados estudos no sentido da determinação experimental das constantes heterogêneas de transferência de elétrons ( $k^e$ ) para os complexos de metais como cobalto, ferro e cobre com o ligante tpen (N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina), através das técnicas de Voltametria Cíclica e Impedância de AC. Este estudo é uma continuação de uma das linhas de pesquisa realizadas pelo Laboratório Instrumental de Eletroquímica e Eletroanalítica (LIEEA), sob orientação do Professor César V. Franco, cujo interesse principal é a determinação dos fatores que influenciam as constantes de transferência de elétrons, em especial à dupla camada elétrica, o solvente e à viscosidade do solvente. Este trabalho concentra-se, principalmente, nas reações de transferência de elétrons em superfície de eletrodo.

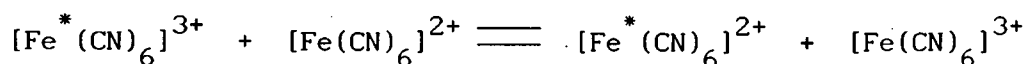
Os valores experimentais das constantes heterogêneas de transferência de elétrons foram corrigidos para o efeito da dupla camada, e posteriormente comparados com os valores preditos pelo modelo de Marcus e Hush.

Através dos valores corrigidos das constantes heterogêneas de transferência de elétrons foram determinadas, também, as respectivas constantes de auto-troca para os complexos de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$ .

## 1.1 - Reações de Transferência de Elétrons

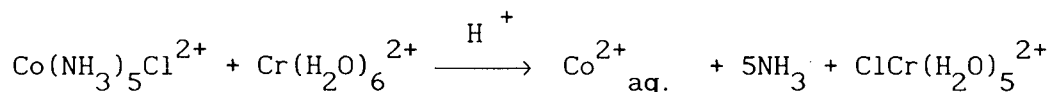
Reações de transferência de elétrons desempenham papel central em muitos processos físicos, químicos e biológicos. O conhecimento de fatores que determinam as velocidades de transferência de elétrons é, portanto, de grande importância para diversas áreas. O estudo das reações de transferência de elétrons, mais do que outras áreas da química, é caracterizada por uma forte interação entre a teoria e o experimento<sup>1</sup>.

Um grande avanço conceitual que contribuiu para uma melhor compreensão do mecanismo de transferência de elétrons, foi o estabelecimento de dois principais mecanismos de reações redox, proposto por Taube<sup>2</sup>. O primeiro mecanismo é conhecido como mecanismo de esfera externa, no qual o tempo de interação entre os reagentes é curto, o que faz com que as esferas de coordenação permaneçam intactas após a transferência do elétron. Um exemplo deste mecanismo pode ser representado pela reação abaixo:



O segundo mecanismo é conhecido como mecanismo de esfera interna. Neste mecanismo os reagentes são ligados entre si por um ligante ponte que servirá de canal para a transferência do elétron. Um exemplo clássico de mecanismo de esfera interna é fornecido pelo trabalho de Taube<sup>3,4,5</sup>:





O isolamento de Cr(III) revela a presença de  $\text{Cl}^-$  (cloreto radiativo) proveniente do complexo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ . No entanto, a transferência do ligante não é condição necessária para classificar-se o mecanismo como sendo de esfera interna<sup>2</sup>.

No mecanismo de esfera externa, para que ocorra a transferência de elétrons, o processo deve satisfazer as restrições impostas pelo Princípio de Franck-Condon. Segundo este Princípio, o movimento eletrônico é mais rápido do que o movimento nuclear. Em outras palavras, as distâncias interatômicas não se alteram durante a transição do elétron. Temos, portanto, duas consequências importantes advindas do Princípio de Franck-Condon. A primeira, é que permite que o momento angular de spin possa ser mudado no estado de transição, e a segunda, é que as coordenadas nucleares devem se organizar para garantir que os níveis de energia das espécies oxidadas e reduzidas sejam as mesmas no estado de transição<sup>6</sup>.

Como os produtos e reagentes devem possuir a mesma configuração nuclear imediatamente após a transferência do elétron, os comprimentos das ligações metal-ligante devem expandir-se ou contrair-se nas espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente.

Num perfil de energia versus coordenadas de reação, como o da figura 1, em solução, a energia livre do estado de transição,  $\Delta G^\ddagger$ , determinará a velocidade de transferência do elétron e será

representados quase que totalmente pelas energias de reorganização de esfera interna e esfera externa. A transferência do elétron só ocorrerá no ponto de intersecção das duas parábolas, onde os reagentes e produtos possuem a mesma energia. Pelo Princípio de Franck-Condon, a transferência pode ser considerada como uma transição vertical, mas a Lei da Conservação de Energia exige que a transição seja horizontal, portanto, o único caminho é o ponto A da figura 1

Marcus e Hush<sup>7</sup> desenvolveram teorias adiabáticas para reações de transferência de elétrons, baseadas na teoria de energia potencial de superfícies. Uma reação é considerada adiabática quando a probabilidade de transferência é unitária. Para reações de esfera externa adiabáticas a velocidade de transferência pode ser determinada pela equação 1.1:

$$k = A \exp(\Delta G^\ddagger / RT) \quad 1.1$$

Marcus considera as espécies como esferas rígidas e que o valor da energia livre de ativação,  $\Delta G^\ddagger$ , é dado pela contribuição da energia do termo trabalho,  $w$ , para aproximar os reagentes no complexo ativado, e pelas energias de reorganização associadas a transferência do elétron. Para reações monomoleculares<sup>7</sup>,  $\Delta G^\ddagger$ , pode ser calculado pela equação 1.2:

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^o)^2 / 4 \lambda \quad 1.2$$

onde  $\lambda$  é a soma das contribuições das energias de reorganização de esfera interna e externa,  $\Delta G_{in}^{\#}$  e  $\Delta G_{ex}^{\#}$ , respectivamente. Para uma reação de auto-troca, a energia  $\Delta G^{\circ}$  é igual a zero, reduzindo a equação 1.2 a:

$$\Delta G_{11}^{\#} = \lambda_{11} / 4 + w_{11} \quad 1.3$$

Para uma reação cruzada o valor de  $\Delta G^{\#}$  é dado pela equação 1.4:

$$\Delta G_{12}^{\#} = \lambda_{12} / 4 + \Delta G_{12}^{\circ} / 2 + (\Delta G_{12}^{\circ})^2 / 4 \lambda_{12} + w_{12} \quad 1.4$$

Marcus estabeleceu uma correlação entre as constantes de velocidades de transferência de elétrons de reações cruzadas,  $k_{12}$ , e as respectivas reações de auto-troca,  $k_{11}$  e  $k_{22}$ , representada pela equação 1.5:

$$k_{12} = (k_{11} \cdot k_{22} \cdot k_{12} \cdot f_{12})^{1/2} \quad 1.5$$

onde:

$k_{11}$  e  $k_{22}$  = constantes de velocidades de reações de auto-troca

$k_{12}$  = constante de equilíbrio

e o termo  $f_{12}$  dado pela equação 1.6:

$$\log f_{12} = (\log k_{12})^2 / 4 \log (k_{11} \cdot k_{22} / Z^2) \quad 1.6$$

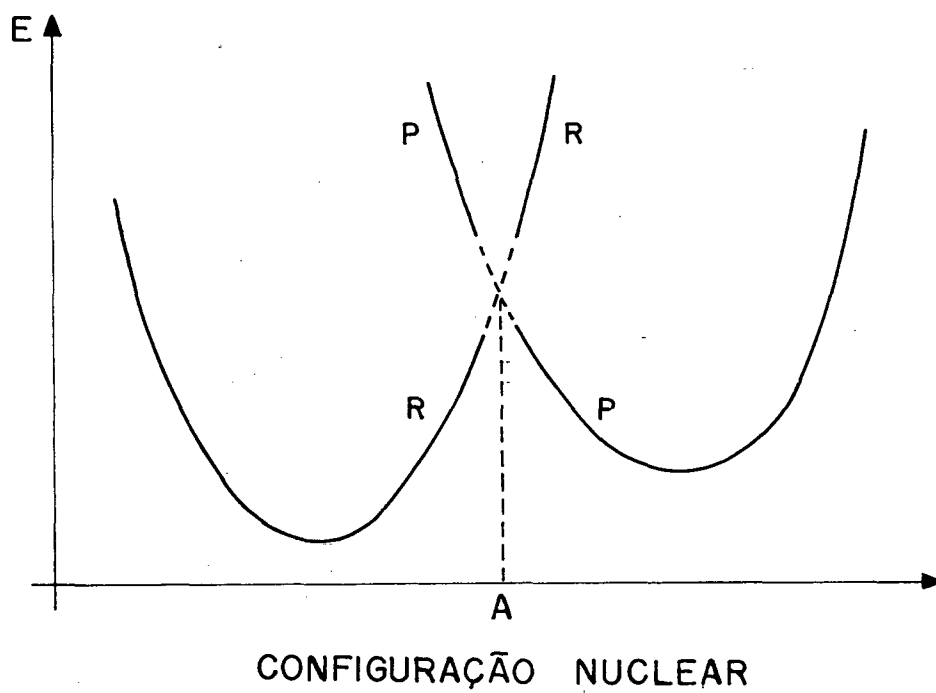


Figura 1. Perfil hipotético da superfície de potencial versus coordenada nuclear para reagentes e produtos.

Marcus e Hush<sup>2</sup> propuseram, ainda, que para um processo de transferência em eletrodo, onde a reação ocorre na superfície de eletrodo, que o valor de  $\Delta G^\ddagger$  pode ser calculado pela soma dos valores do termo de reorganização de esfera externa,  $\Delta G_{ex}^\ddagger$ , para o rearranjo do solvente na vizinhança da reação eletroquímica, com o uso da equação 1.7 ,

$$\Delta G_{ex}^\ddagger = \frac{e^2}{8} \left[ \frac{1}{a} - \frac{1}{r} \right] \left[ \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \quad 1.7$$

onde:

- e = carga do elétron
- a = raio da espécie reagente
- r = duas vezes a distância eletrodo-reagente.
- $\epsilon_{op}$  = constante dielétrica ótica
- $\epsilon_s$  = constante dielétrica estática

e pelo termo da energia de reorganização de esfera interna,  $\Delta G_{in}^\ddagger$ , pela equação 1.8 :

$$\Delta G_{in}^\ddagger = n \left( \frac{1}{2} f_i \left( \Delta a / 2 \right)^{1/2} \right) \quad 1.8$$

onde:

- $f_i$  = composição das constantes de forças vibracionais
- $\Delta a$  = diferença entre os raios das espécies oxidadas e reduzidas

Estes termos estão melhor especificados na parte III desta dissertação.

## 1.2 - O Ligante N,N,N',N'-Tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina (Tpen)

Complexos polipiridínicos são importantes na bioquímica<sup>9</sup>. O ligante Tpen ( figura 2 ) tem uma grande afinidade por metais pesados e baixa afinidade por  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . Devido a sua habilidade de atravessar membranas artificiais e naturais e, intramolecularmente, quelar metais pesados, fazem do Tpen um importante agente para investigação do papel de metais pesados dentro das células<sup>9</sup>.

O ligante Tpen tem sido utilizado como agente quelante de metais pesados nos estudos para medir  $Ca^{2+}$  livre nos carcinomas de Ehrlich e Yoshida, e nos trabalhos de investigação de efeitos de agentes quelantes de ferro sobre a toxicidade da doxorubicin para células de câncer<sup>10,11</sup>.

Estudos são realizados no sentido de, modificando-se a estrutura do Tpen, discriminar a função benéfica ou tóxica dos metais pesados<sup>9</sup>.

A capacidade  $\Pi$  acceptora dos quatro grupos piridínicos dão ao ligante Tpen a capacidade de estabilizar metais de transição nos baixos estados de oxidação. Este fato fica evidenciado pela capacidade de estabilizar Ni(I) e Cu(I), cujos estados de oxidação são raros. Estes metais são de grande interesse biológico, tendo em vista o isolamento de proteínas que possuem como grupos prostéticos estes metais nos seus baixos estados de oxidação<sup>12,13</sup>.

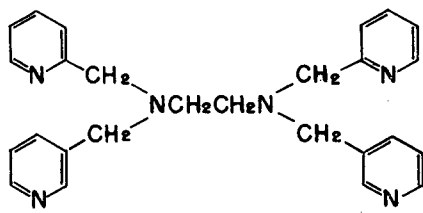


Figura 2. Ligante tpen .

### 1.3 - Técnicas Eletroquímicas

#### 1.3.1 - Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica foi introduzida primeiramente por Matheson e Nichols em 1938 e foi descrita teoricamente por Randles e Sevcik dez anos após<sup>14</sup>. É uma das técnicas mais efetivas e versáteis para o estudo mecanístico de sistemas redox<sup>15</sup>. É largamente utilizada no estudo de transferência de carga e no detalhamento de mecanismos de reação, tendo em vista a simplicidade da técnica e a rapidez na obtenção dos resultados. O potencial onde uma droga, um íon metálico, um metal complexado, ou qualquer outro composto sofre redução ou oxidação pode ser rapidamente determinado por VC<sup>15</sup>.

Fundamentalmente, a Voltametria Cíclica consiste na aplicação de um potencial sobre um eletrodo que está imerso em uma solução e a medida da corrente resultante. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado relativamente a um eletrodo de referência. A voltagem aplicada é varrida com o tempo a partir de um potencial  $E_1$  até um potencial  $E_2$ , quando então a direção de varredura é revertida. A figura 3 esquematiza a velocidade de varredura do potencial com o tempo.



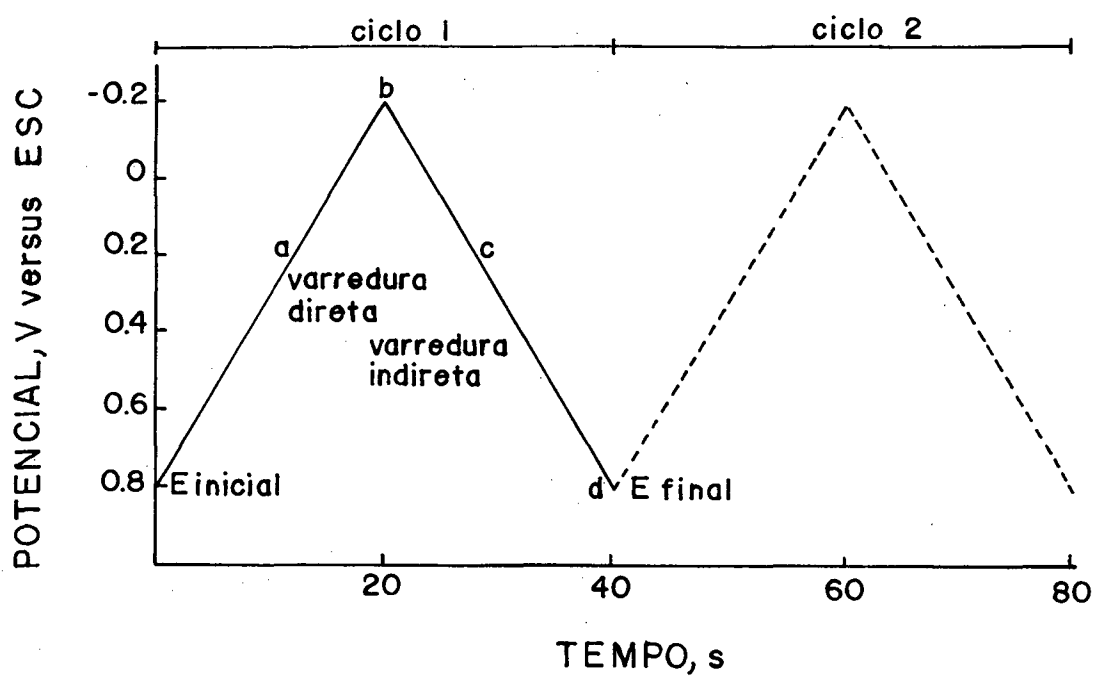


Figura 3. Sinal de excitação da VC entre os potenciais de 0.8 V a -0.2 V versus ESC, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

O perfil da corrente versus o potencial aplicado obtido nos experimentos de Voltametria Cíclica é chamado de voltamograma cíclico. Da análise de um voltamograma cíclico, como o da figura 4<sup>16</sup>, podemos obter parâmetros importantes, como:

- pico de corrente anódica,  $i_{pa}$  ;
- pico de corrente catódica,  $i_{pc}$  ;
- potencial de pico anódico,  $E_{pa}$  e
- potencial de pico catódico,  $E_{pc}$  .

Estes parâmetros nos fornecem informações como o potencial formal de oxiredução,  $E^{O'}$ , pela equação 1.9.

$$E^{O'} = E_{pa} + E_{pc} / 2 \quad 1.9$$

O número de elétrons transferidos,  $n$ , no processo de oxiredução, pode ser determinado pela separação entre os potenciais de pico anódicos e catódicos, utilizando-se a equação 1.10 .

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059 / n \quad 1.10$$

Através de um voltamograma cíclico podemos, ainda, classificar o sistema eletroquímico como reversível e irreversível. Um sistema é considerado reversível quimicamente quando a relação entre as correntes de picos forem aproximadamente iguais a unidade.

$$i_{pf} / i_{pr} = 1$$

A irreversibilidade eletroquímica é causada pela baixa troca de elétrons das espécies eletroativas com o eletrodo de trabalho, e é caracterizada por grande separação dos picos de potencial<sup>17</sup>.

Nos experimentos de Voltametria Cíclica, normalmente, utiliza-se uma célula eletroquímica ( figura 13) composta por um sistema de três eletrodos. Um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência, o qual possui um par redox de potencial conhecido, e um eletrodo auxiliar. Quando aplica-se um potencial sobre o eletrodo de trabalho, através de um potenciostato, estabelece-se uma diferença de energia entre o eletrodo e a espécie reagente. Na figura 5 é mostrado, esquematicamente, como processa-se uma oxidação e uma redução quando aplicamos um potencial sobre o eletrodo de trabalho.

As espécies geradas eletroquimicamente na superfície do eletrodo passam para o centro da solução por difusão, que é o único modo de transporte de massa nos processos eletroquímicos realizados por Voltametria Cíclica. Os outros modos de transportes de massa, migração e convecção, são eliminados, na prática, pela adição de um eletrólito suporte a solução, o que reduz a migração a níveis de 1% , e pela não agitação da solução<sup>18</sup>.

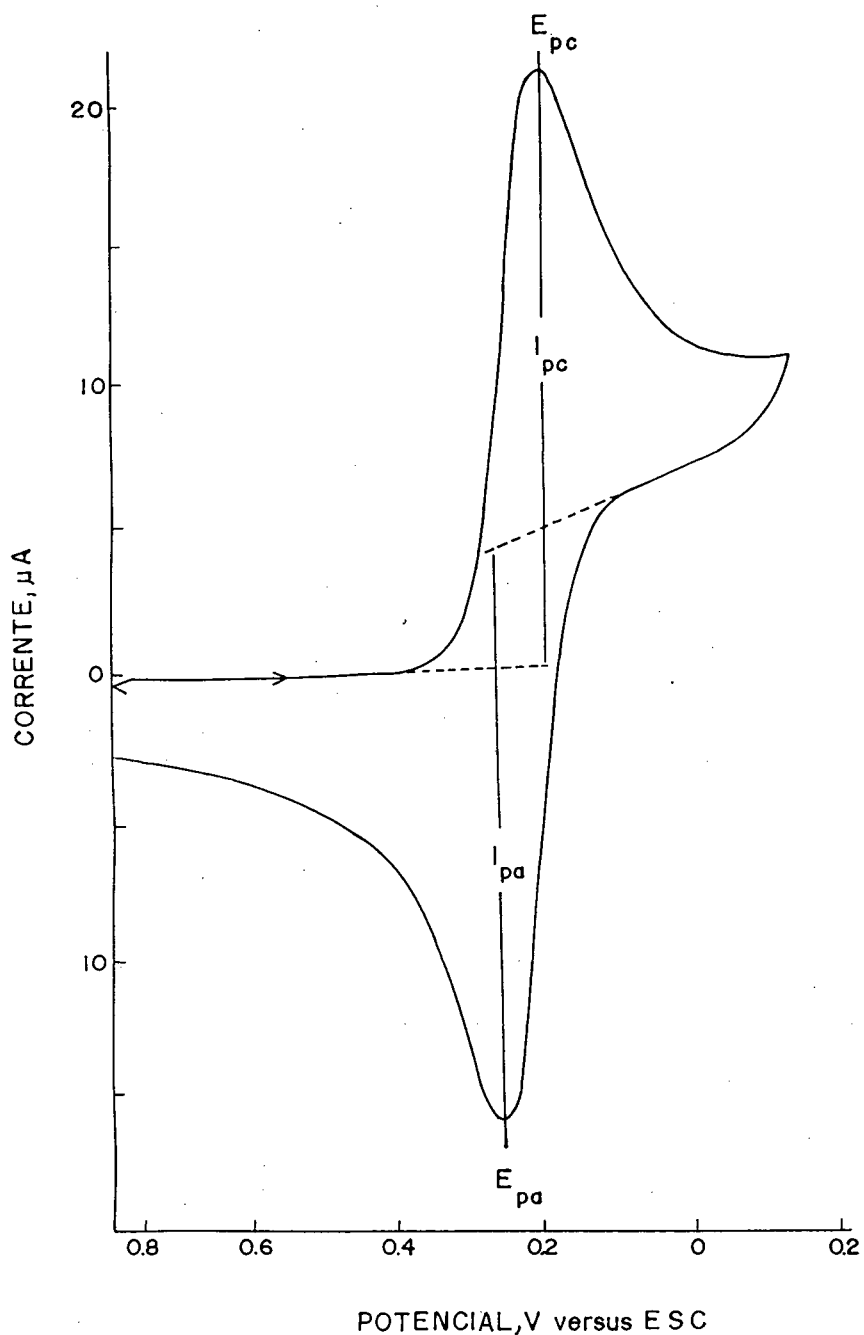


Figura 4. Voltamograma cíclico para uma solução aquosa de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  6.0 mM e 0.1 M de  $\text{KNO}_3$  como eletrólito suporte, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , em eletrodo de platina versus ESC.

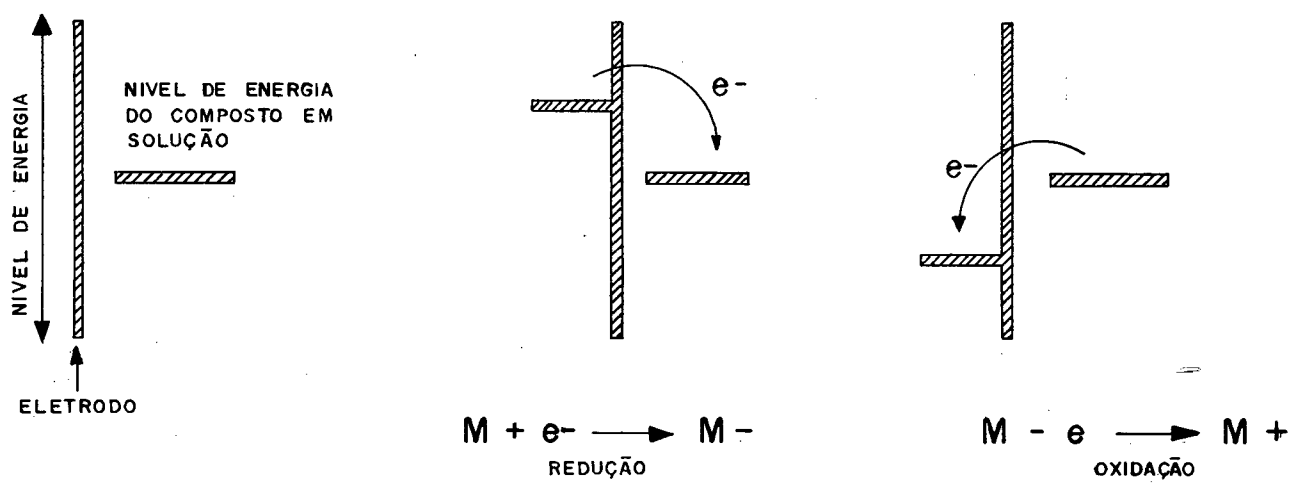


Figura 5. Esquema da variação dos níveis de energia sobre o eletrodo de trabalho, aplicados em uma espécie eletroativa em solução, mostrando os processos de oxidação e redução.

### 1.3.2 - Voltametria de Disco Rotatório (VDR)

A Voltametria de Disco Rotatório (VDR) é um método extensamente utilizado para estudo de processos eletroquímicos em superfície de eletrodos sólidos<sup>19</sup>. Esta técnica possui duas vantagens principais em relação a Voltametria Cíclica. A primeira é que a camada de difusão é constante, e a segunda, é que o carregamento da dupla camada não afeta significativamente as medidas<sup>19,20</sup>. Nos experimentos de Voltametria de Disco Rotatório, utiliza-se um sistema de três eletrodos, que é composto por um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho, como o da figura 6, é girado em torno do eixo que passa pelo centro do disco, por um motor, com uma certa frequência (f), onde a velocidade de rotação ( $\omega$ ) é um parâmetro ajustável. Durante o regime de agitação forma-se, perto do disco em movimento, uma camada de separação de espessura constante<sup>21</sup>. Nestes processos de eletrodo de disco rotatório, a transferência de massa dos reagentes e produtos é realizada por um mecanismo difusional-convectivo<sup>19</sup>. A corrente gerada nos processos de oxidação e redução das espécies reagentes por VDR é chamada de corrente limite e é dada pela equação de Levich<sup>21</sup>, onde a corrente limite está relacionada com a velocidade angular de rotação do eletrodo pela equação 1.11.

$$i_l = 0.620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_0 \quad 1.11$$

onde:

$n$  = número de elétrons em eq. mol<sup>-1</sup>

$F$  = constante de Faraday em C

$A$  = área do eletrodo em cm<sup>2</sup>

$D$  = coeficiente de difusão em cm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>

$C_0$  = concentração espécie reagente em mol.cm<sup>-3</sup>

$\nu$  = viscosidade do fluido em cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

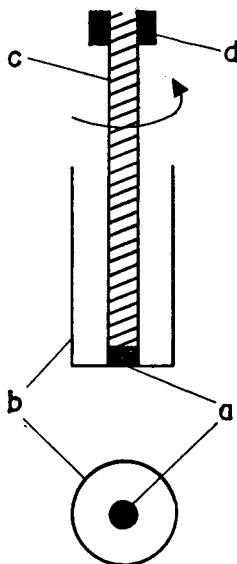


Figura 6. Eletrodo de disco de platina. a) disco de platina ;  
b) suporte ; c) e d) contatos.

Na prática, a corrente limite é determinada pelo platô do perfil da corrente-potencial obtido para as respectivas velocidades de rotação do eletrodo. A Figura 7 mostra voltamogramas típicos de disco rotatório<sup>19</sup>. Quando plotamos a corrente limite em função da velocidade de rotação do eletrodo, obtemos uma reta (figura 8) cujo coeficiente angular permite o cálculo do coeficiente de difusão da espécie eletroativa.



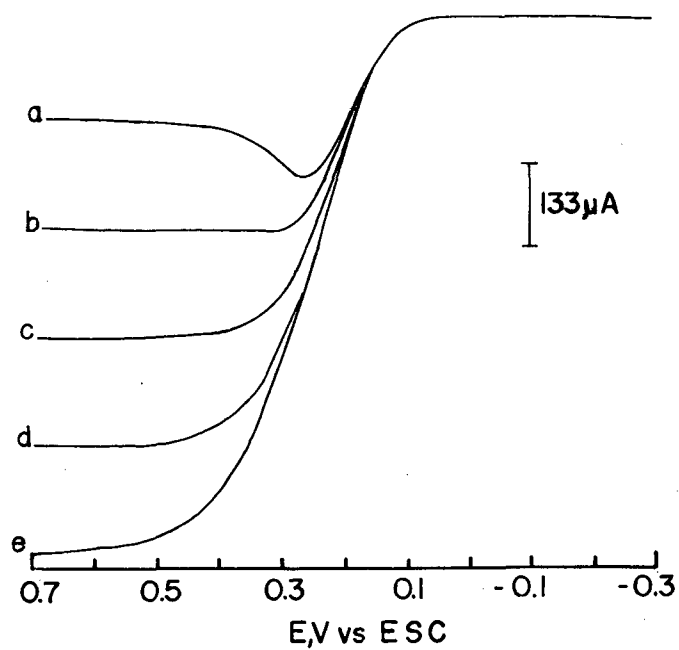


Figura 7. Voltamogramas obtidos por eletrodo de disco rotatório de 10 mM de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  e 0.1 M de  $KNO_3$  (eletrólito suporte), em eletrodo de carbono e com velocidade de varredura de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . a) 100; b) 400; c) 900; d) 1600; e) 2500 rpm.

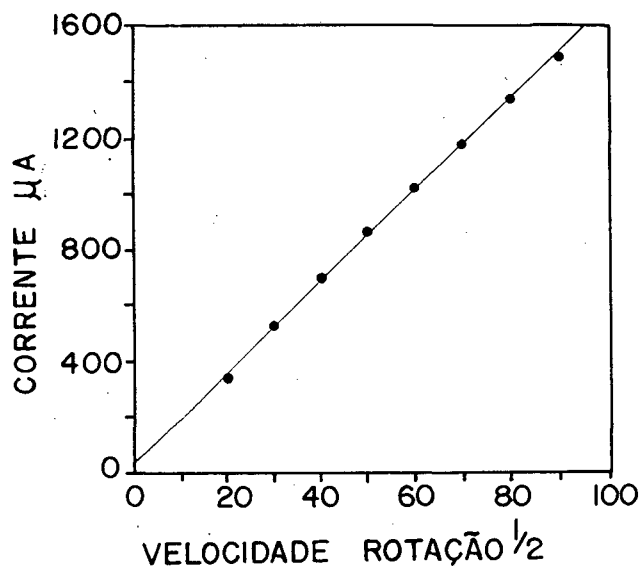


Figura 8. Gráfico da corrente limite versus raiz quadrada da velocidade de rotação para os valores da corrente limite da figura 7 .

### 1.3.3 - Impedância de AC

Medidas de impedância de AC têm uma grande precisão e são frequentemente utilizadas para a determinação da velocidade de transferência de carga e estudos da estrutura da dupla camada. Esta técnica é muito utilizada no estudo de corrosão, semicondutores, baterias e fenômenos e sínteses eletroorgânicas.

Quando trabalhamos com corrente contínua, a oposição a passagem de corrente é chamada de resistência. No caso de corrente alternada (AC), a oposição a passagem da corrente é chamada de impedância (Z). Para um determinado sistema, a impedância total será dada pela soma das componentes capacitivas e resistivas. Quando medimos as componentes resistivas e capacitivas da impedância com um sinal de perturbação esta técnica é chamada de Impedância de AC.

A técnica de Impedância baseia-se na aplicação de um potencial com uma determinada frequência e da medida da corrente resultante como resposta do circuito. A figura 9 representa um plote típico de tensão senoidal aplicada e a corrente resultante. Como no processo temos capacitadores e indutores as ondas possuem amplitudes e fases diferentes. A diferença entre as fases é chamado ângulo de fase ( $\theta$ ).

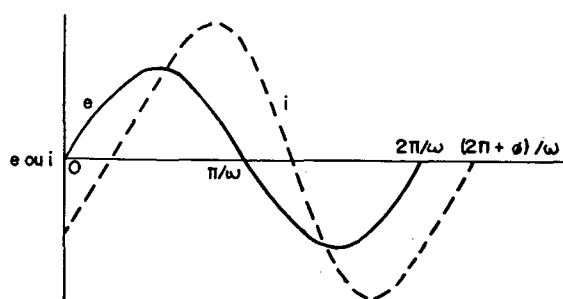


Figura 9. Plote típico da tensão aplicada e a corrente resultante.  $\theta$  é o angulo de fase.

Para corrente alternada a impedância é dada pela equação 1.12.

$$E = Z \cdot I \quad 1.12$$

onde E e I são amplitudes de forma de onda para o potencial e corrente, respectivamente. A corrente senoidal é descrita pela equação 1.13..

$$I = A \cdot \text{sen}(\omega t + \theta) \quad 1.13$$

onde:

$$\omega = \text{frequência em rad.s}^{-1}$$

$$f = \text{frequência em Hz}$$

$$A = \text{amplitude máxima}$$

$$\theta = \text{defasagem em rad.}$$

A análise vetorial fornece um método conveniente de caracterização de uma forma de onda AC. Podemos considerar o vetor corrente como a soma das componentes real,  $i'$ , e imaginária,  $i''$ , da corrente. Portanto, pela equação 1.14

$$I = i' + i'' j \quad 1.14$$

onde  $j = \sqrt{-1}$

Da mesma maneira, o vetor potencial pode ser dado pela soma dos potenciais real e imaginário, pela equação 1.15

$$E = E' + E'' j \quad 1.15$$

Substituindo estes valores na equação 1.12, teremos

a impedância total do circuito.

$$Z = E' + E'' J / i' + i'' J \quad 1.16$$

Na forma vetorial:

$$Z = Z' + Z'' J \quad 1.17$$

Da geometria analítica, o módulo do vetor pode ser dado por:

$$| Z | = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad 1.18$$

e o ângulo por:

$$\text{tg } \theta = Z'' / Z' \quad 1.19$$

Nos experimentos de Impedância de AC, da mesma maneira que para a Voltametria Cíclica, utiliza-se uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, geralmente o eletrodo suspenso de mercúrio, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar. A célula eletroquímica é acoplada a um potenciostato e a um amplificador lock-in cuja finalidade é a ampliação do sinal de excitação e decodificação dos resultados obtidos como resposta ao sinal de excitação aplicado, ou seja, as componentes reais e imaginárias da impedância total do sistema.

Uma célula eletroquímica pode ser considerada como uma combinação de resistores, capacitores e indutores. A importância desta consideração é que ela permite caracterizar o sistema eletroquímico como um circuito equivalente. A figura 10

mostra o esquema de uma célula eletroquímica e seus respectivos componentes.

Podemos considerar  $Z_f$  como uma combinação de resistências  $R_s$  e de pseudocapacidade  $C_s$  (figura 10 b). A resistência da transferência de carga,  $R_{ct}$ , pode ser separada de  $Z_f$ , considerando-se o restante como uma outra impedância, chamada impedância de Warburg,  $Z_w$  (figura 10 b). Em contraste com  $R\Omega$  e  $Cd$  (figura 10) que são aproximadamente um circuito ideal, os componentes da impedância faradaica não são ideais, porque eles mudam com a frequência ( $\omega$ ). O objetivo principal da impedância, portanto, é determinar a dependência de  $R_s$  e  $C_s$  com a frequência ( $\omega$ ). Na literatura existem excelentes revisões sobre este assunto<sup>14, 22, 23, 24, 25</sup>.

Nos experimentos de Impedância de AC obtemos os seguintes parâmetros:

- $f$  = frequência aplicada (Hz)
- $\theta$  = ângulo de fase
- $\omega$  = velocidade angular
- $\log Z$  = logaritmo da impedância total
- $Z'$  = parte real da impedância
- $Z''$  = parte imaginária da impedância

Estes dados podem ser interpretados de diversas maneiras<sup>24</sup> e através deles podemos determinar os componentes do circuito.

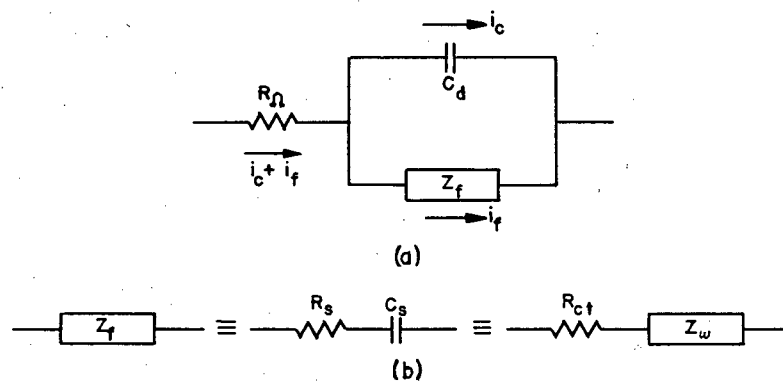


Figura 10. Circuito equivalente para um sistema eletroquímico  
 (a), (b) subdivisão de  $Z_f$  em  $R_s$  e  $C_s$  ou em  $R_{ct}$  e  $Z_w$ .



#### 1.4 - A Dupla Camada Elétrica

Entre um metal e uma solução de um eletrólito existe uma diferença de potencial que é devido a distribuição desigual das cargas através da superfície. A diferença de potencial pode surgir devido a aplicação ao eletrodo de um potencial de uma fonte externa ou pode surgir como resultado de reações de transferência de carga<sup>26</sup>.

Helmholtz (1853) e Quincke (1861) foram os primeiros que propuseram modelos para a dupla camada, sugerindo que a diferença de potencial situava-se entre duas camadas de cargas elétricas de sinais opostos. Gouy (1910) e Chapman (1913) apresentaram a teoria de uma dupla camada difusa com uma distribuição estatística dos íons num campo elétrico<sup>27</sup>. Esta teoria considerava os íons como cargas puntiformes, conduzindo a uma concentração elevada de íons nas vizinhanças próximas da interface.

Stern (1924) forneceu uma correção ao modelo de Gouy-Chapman, considerando a existência de dois planos distintos na dupla camada difusa, o plano interno de Helmholtz (PIH) e o plano externo de Helmholtz (PEH). A figura 11 representa um esquema da dupla camada.

A densidade de carga total da dupla camada,  $\sigma$ , é dada pela soma das densidades de cargas do plano interno de Helmholtz e do plano externo de Helmholtz.

Nas reações de eletrodo, as espécies eletroativas permanecem no plano externo de Helmholtz (PEH), o que faz com que a dupla camada influencie nos resultados das cinéticas de transferência de elétrons, pois não há contato entre a espécie eletroativa e

a superfície de eletrodo<sup>28</sup>.

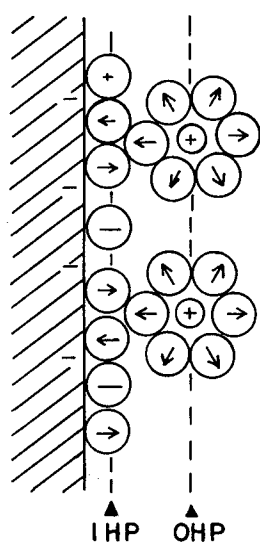


Figura 11. Esquema da dupla camada elétrica.

## PARTE II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 - Preparo das Soluções

Os complexos dos metais ferro, cobalto e cobre com o ligante Tpen ( N,N,N',N'-tetrakis(2-piridilmetil)etilenodiamina), cedidos pelo Professor A. Neves, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, foram utilizados como recebidos e pesados em balança analítica Metler AE 100, com precisão de  $\pm 0.0001$  g , para o preparo de soluções com concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  M<sup>9,29</sup>.

O sal de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) , de procedência Merck, utilizado como eletrólito suporte, foi recristalizado duas vezes em água de acordo com o método descrito na literatura<sup>30</sup>, e pesado para o preparo de uma solução de 0.05 M .

Nas dissoluções foi utilizada água ultrapura obtida pelo sistema Millipore da MILLI - Q<sup>TM</sup> Water System, dotado de filtros para eliminação de impurezas orgânicas e inorgânicas.

## 2.2 - Vidrarias

Antes do uso, as vidrarias foram lavadas com ácido sulfúrico concentrado após a lavagem normal com detergente e água destilada, e, em seguida, lavadas mais uma vez com água millipore.

## 2.3 - Célula Eletroquímica

Nas medidas eletroquímicas, utilizou-se uma célula termostaticada em  $25,0 \pm 0,1$  °C por um termostaticador MQBTZ99-20 da Microquímica, composta por um sistema de três eletrodos e com entrada e saída de gás. Para diminuir os efeitos da queda ôhmica foi utilizado um capilar de Luggin no eletrodo de referência (ESC). A figura 12 mostra o esquema da célula eletrolítica utilizada.

## 2.4 - Eletrodos

Nos sistemas eletroquímicos foram utilizados como eletrodo de trabalho os eletrodos de disco de platina da BAS-Byoanalytical Systems com área, fornecida pelo fabricante, de  $0,0201 \text{ cm}^2$ . Como eletrodo de referência foi utilizado o Eletro Saturado de Calomelano (ESC) e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

Para garantia de uma efetiva limpeza do eletrodo, este, antes do uso, era imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado por cinco minutos,

lavado abundantemente com água millipore. Após, o mesmo era ciclizado em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M entre 1.30 V à -0.26 V versus ESC , por dez minutos em voltâmetro cíclico da Bioanalytical Inc. , modelo CV-27, acoplado a um plotador XY da Houston Instruments, até a obtenção do perfil padrão da figura 13, onde os desbloqueio dos picos de oxidação do hidrogênio e de redeposição do hidrogênio, bem como da superfície de redução de óxido indicava a limpeza do eletrodo<sup>31</sup>.

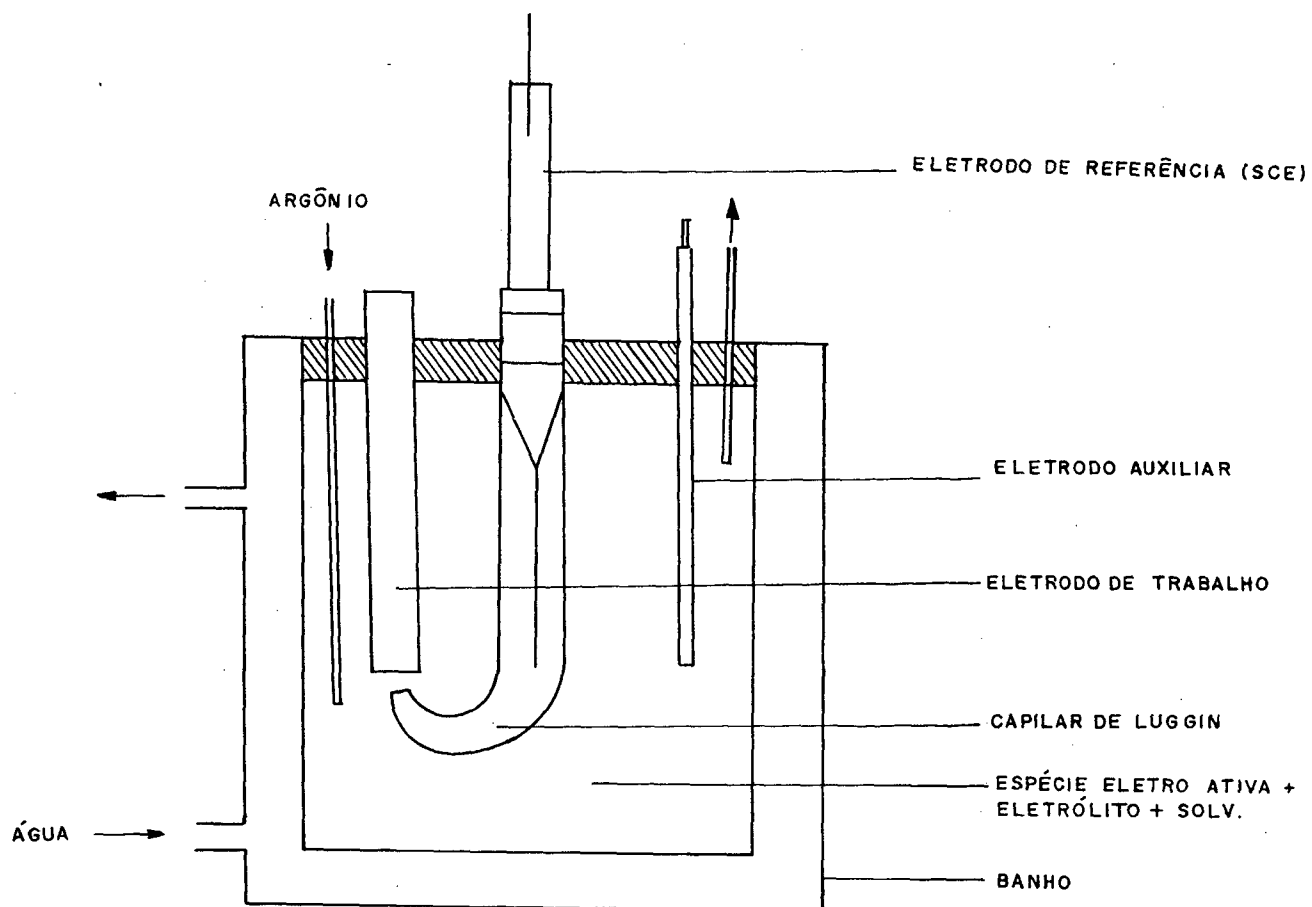


Figura 12. Modelo da célula eletroquímica utilizada. (as medidas não estão em escala)

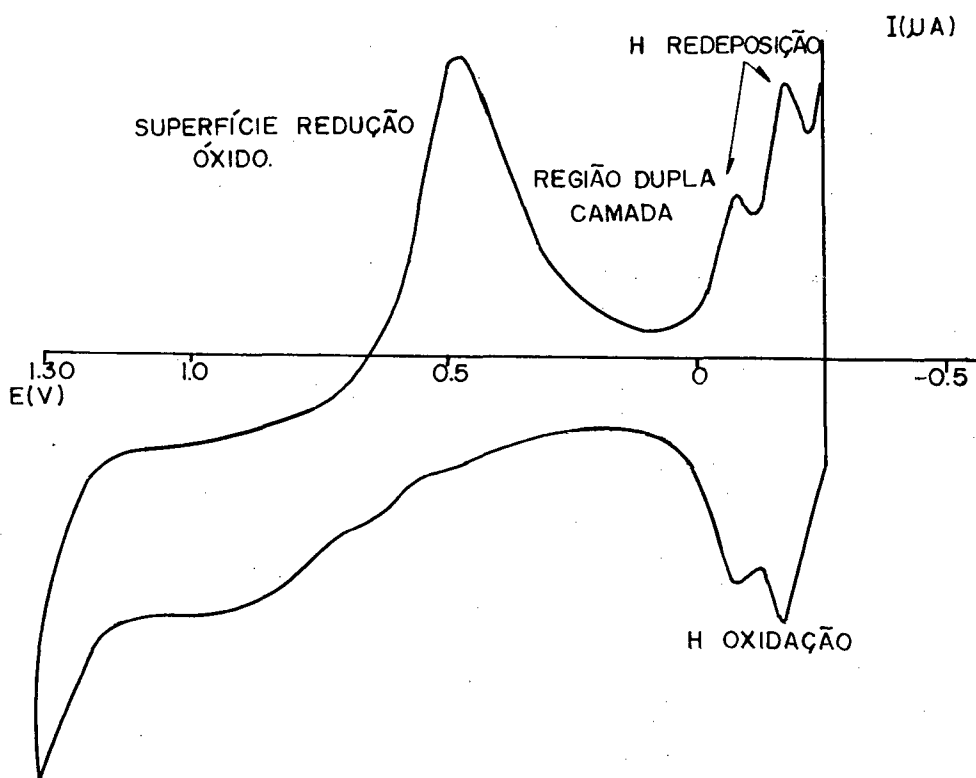


Figura 13. Perfil da corrente-potencial do eletrodo de platina em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M com água ultrapura, à  $25^\circ\text{C}$ , com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



## 2.5- Medidas Eletroquímicas

### 2.5.1 - Voltametria cíclica

As medidas de Voltametria Cíclica foram realizadas em um potenciostato/Galvanostato modelo 273 da EG&G-Princeton Applied Research acoplado a um Programador Universal modelo 175 da EG&G-Princeton Applied Research, todos interfaciados a um microcomputador IBM/XT Turbo.

Antes de iniciar as medidas voltamétricas, era realizada a linha base do solvente com o eletrólito para certificar-se da faixa ideal de trabalho. Uma solução com  $1.0 \times 10^{-3}$  M da espécie eletroativa, que já continha 0.05 M de eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), era colocada na célula eletroquímica e purgada com argônio purificado por dez minutos, antes de iniciar-se as medidas. O sistema era mantido em atmosfera inerte até o final dos experimentos. Durante os experimentos o potenciostato funcionava com o sistema de compensação IR ligado.

Foram feitos vários voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura que variavam de 100 mV até 10.000 mV.

Após cada varredura do potencial, procedia-se a limpeza do eletrodo como previamente descrito no item 2.4.

Os dados eram colhidos e analisados em um microcomputador IBM/XT interfaceado ao potenciostato pela placa AD/DA modelo MQ12/B PC da Microquímica e programa desenvolvido por alunos do Grupo de Química Inorgânica do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Departamento de Química (LIEEA) da UFSC.

Através do incremento da velocidade de varredura foi possível estabelecer a relação entre a variação de  $\Delta E_p$  com a velocidade de mudança do potencial. Estes dados permitem o cálculo da constante de transferência de elétrons aparente,  $k_s^{ap}$ .

### 2.5.2 - Medidas de Impedância

Nas medidas de Impedância de AC foi acoplado ao Potenciostato/Galvanostato modelo 273 da EG&G - Princeton Applied Research (PAR) e um amplificador síncrono Lock-In modelo 5210 da EG&G - Princeton Applied Research (PAR) interfaceados a um microcomputador IBM/XT por uma placa GPIB da National Instruments

Nos experimentos de Impedância de AC uma solução com  $1.0 \times 10^{-3}$  M, já contendo 0.05 M de  $Na_2SO_4$ , era purgada com argônio purificado por dez minutos e mantidos sob atmosfera inerte até o final dos experimentos. O sistema eletroquímico era composto por um eletrodo de disco de platina (área de  $0.0201 \text{ cm}^2$ ), um eletrodo de referência (ESC) e de um eletrodo auxiliar (fio de platina). Procedia-se a limpeza do eletrodo de trabalho como descrito no item 2.4.

Através da escolha de uma faixa apropriada de frequência e de potencial eram feitas as medidas. Os dados foram aqisitados num computador IBM/XT e analisados no programa M378 da PAR.

### 2.5.3 - Medidas com Eletrodo Rotatório (RDE)

Estas medidas foram realizadas utilizando-se um eletrodo de platina rotatório modelo 616 da EG&G PARC, acoplado a um potenciostato RDE 4 da Pine Instrument Company, interfaceado a um microcomputador IBM/XT, onde os dados eram aqisitados e analisados por um programa desenvolvido pelo grupo de Inorgânica do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica (LIEEA) do Departamento de Química da UFSC.

A célula eletroquímica era composta, também, por um sistema de três eletrodos.

Através da análise destes dados foram determinados os coeficientes de difusão das espécies em estudo.

## PARTE III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - Eletroquímica

Os resultados dos voltamogramas cíclicos das espécies  $[M(\text{Tpen})]^{2+}$  onde M representa os íons Co(II), Fe(II) e Cu(II), em água e 0.05 M de sulfato de sódio como eletrólito suporte à 25°C, apresentaram uma razão entre as correntes de pico catódica e a corrente de pico anódica ( $i_{pc}/i_{pa}$ ) aproximadamente iguais a unidade e uma separação de pico que são consistentes, segundo o tratamento de dados pelo método de Nicholson e Shain<sup>32</sup>. O sistema eletroquimicamente quasi-reversível, indicando um mecanismo de transferência de um elétron na etapa determinante da velocidade, exibindo para a redução do  $[\text{Cu}(\text{Tpen})]^{2+}/1^+$  o potencial redox,  $E^{o'}$ , de -0.38 V vs. ESC ; para a oxidação do  $[\text{Fe}(\text{Tpen})]^{2+}/3^+$  o potencial redox,  $E^{o'}$ , de 0.597 V vs. ESC e para a oxidação de  $[\text{Co}(\text{Tpen})]^{2+}/3^+$  o potencial redox,  $E^{o'}$ , de -0.010 V vs. ESC .

### 3.1.1 - Determinação dos Coeficientes de Difusão e Transferência

Para o cálculo das constantes de transferência são necessários alguns parâmetros eletroquímicos como os coeficientes de difusão e coeficiente de transferência. Em Voltametria Cíclica e Impedância de AC, o transporte de massa é controlado por difusão<sup>22</sup>.

Sendo os processos estudados controlados por difusão, à 25 °C é válida a equação de Randles e Sevcik<sup>22</sup> abaixo

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad 3.1$$

onde:

$i_p$  = corrente de pico anódico e/ou catódico em A

$n$  = número de elétrons transferidos

$A$  = área eletroquímica do eletrodo em  $\text{cm}^2$

$C$  = concentração da espécie eletroativa em  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$v$  = velocidade de varredura do potencial em  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

A análise das figuras 14, 15 e 16, onde a corrente de pico, obtida dos voltamogramas cíclicos correspondentes, é plotada em função do incremento da velocidade de varredura do potencial, nos fornece, através do coeficiente angular, os coeficientes de difusão das espécies oxidadas e reduzidas,  $D_{\text{ox}}$  e  $D_{\text{red}}$ , respectivamente. Estes valores estão colocados na tabela 1.

Os coeficientes de transferência ( $\alpha$ ) foram determinados de acordo com os métodos utilizados na literatura<sup>32</sup>, tomando-se como base os dados dos voltamogramas que forneciam a melhor razão entre

os picos de corrente catódica e anódica,  $i_{pc}/i_{pa}$ , através da equação 3.2 e cujos valores estão colocados na tabela 1..

$$| E_p - E_{p/2} | = 1.8 \cdot R \cdot T / \alpha \cdot n \cdot F \quad 3.2$$

onde :

$E_p$  = potencial do pico anódico ou catódico em mV

$E_{p/2}$  = potencial medido em  $i_p/2$  em mV

$R$  = constante universal dos gases em  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$n$  = número de elétrons transferidos

$F$  = constante de Faraday em C

$T$  = temperatura em K

Comparativamente, foram determinados os coeficientes de difusão por Voltametria de Disco Rotatório (VDR). Através da equação 3.3 desenvolvida por Levich<sup>22</sup> que relaciona a corrente limite com a velocidade angular de rotação do eletrodo .

$$i_l = 0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C \quad 3.3$$

onde:

$i_l$  = corrente limite em A

$n$  = número de elétrons transferidos

$F$  = constante de Faraday

$D$  = coeficiente de difusão

$\omega$  = velocidade angular de rotação do eletrodo em  $rad \cdot s^{-1}$

$\nu$  = viscosidade hidrodinâmica da solução em  $cm^2 \cdot s^{-1}$

$C$  = concentração das espécies eletroativas em  $mol \cdot cm^{-3}$

O coeficiente angular do gráfico das figuras 17 e 18, onde a corrente limite é plotada versus o incremento da velocidade angular da rotação do eletrodo, nos fornece os valores dos coeficientes de difusão das espécies em estudo. Estes valores estão colocados na tabela 1 .

Tabela 1. Valores dos coeficientes de difusão e coeficientes de transferências para os complexos metálicos com o ligante Tpen,  $1.0 \times 10^{-3}$  M, em água e 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , à  $25^\circ\text{C}$ , em eletrodo de platina

Complexo	$D_{\text{ox}}^a$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\times 10^6$	$D_{\text{red}}^a$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\times 10^6$	$D_o^b$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ $\times 10^6$	$\alpha$
$[\text{Fe}(\text{Tpen})]^{2+/3+}$	5.04	2.26		0.64
$[\text{Co}(\text{Tpen})]^{2+/3+}$	2.73	3.45	1.68 <sup>c</sup>	0.64
$[\text{Cu}(\text{Tpen})]^{2+/1+}$	3.14	9.00	9.10	0.68

(a) Valores obtidos por Voltametria Cíclica, (b) coeficientes de difusão obtido em Eletrodo Rotatório, (c) eletrodo de trabalho ouro (Au).



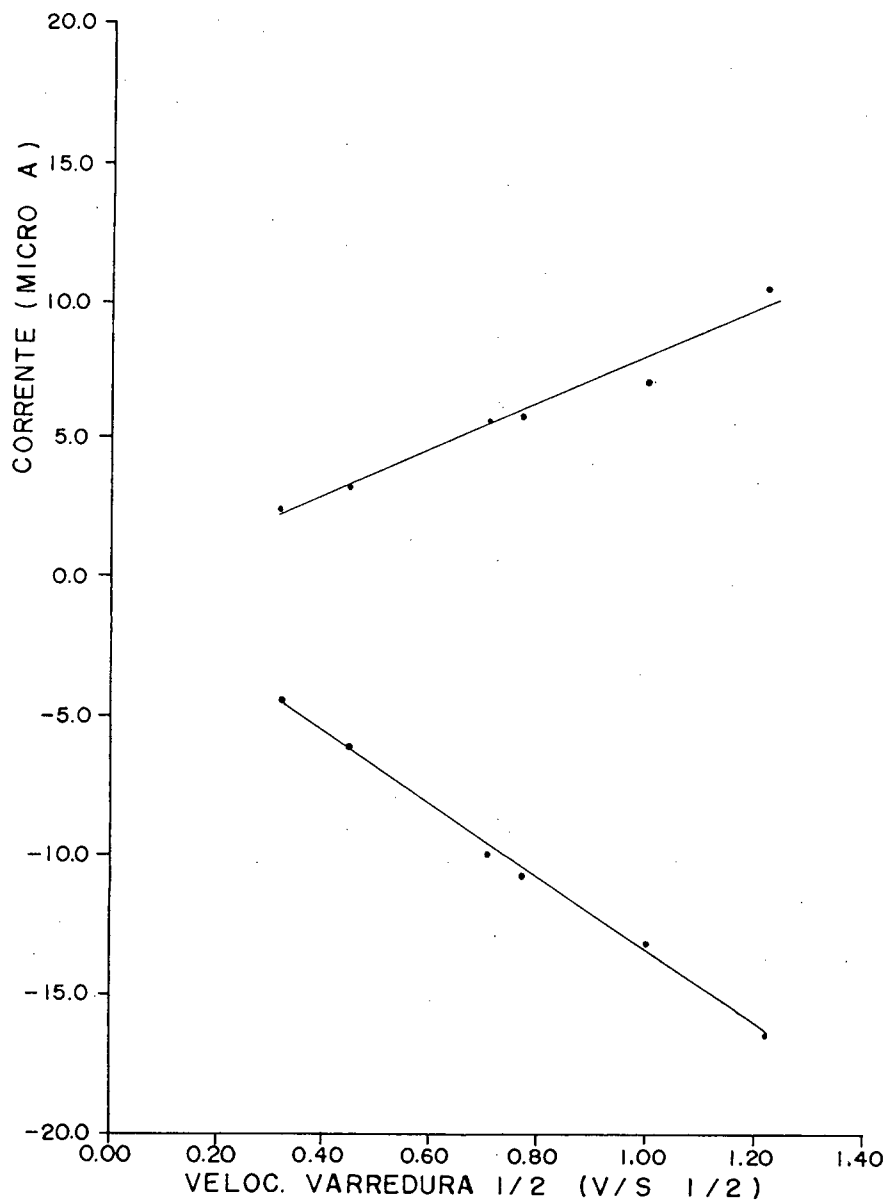


Figura 14. Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C; para as respectivas oxidação e redução das espécies.

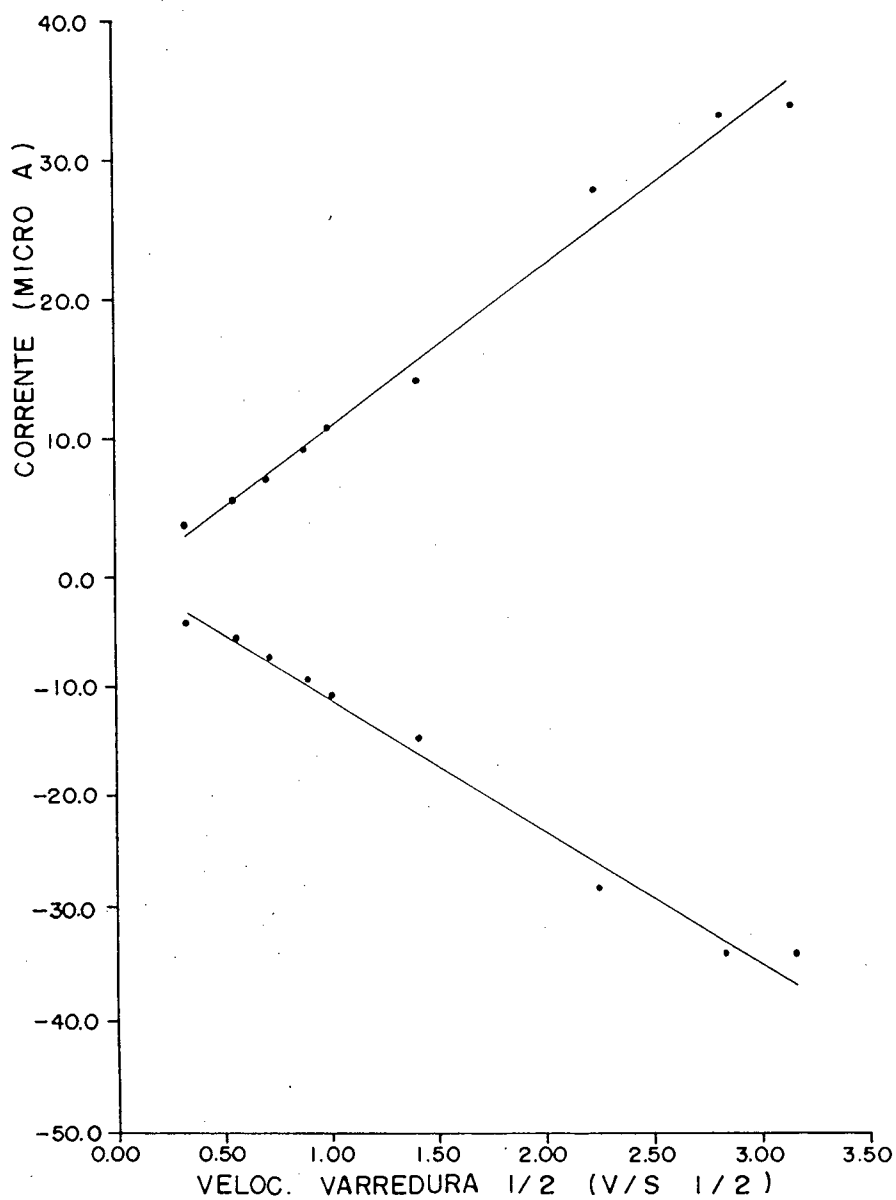


Figura 15. Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $Co(tpen)(ClO_4)_2$  em água e 0.05 M de  $Na_2SO_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C, para as respectivas oxidação e redução das espécies.

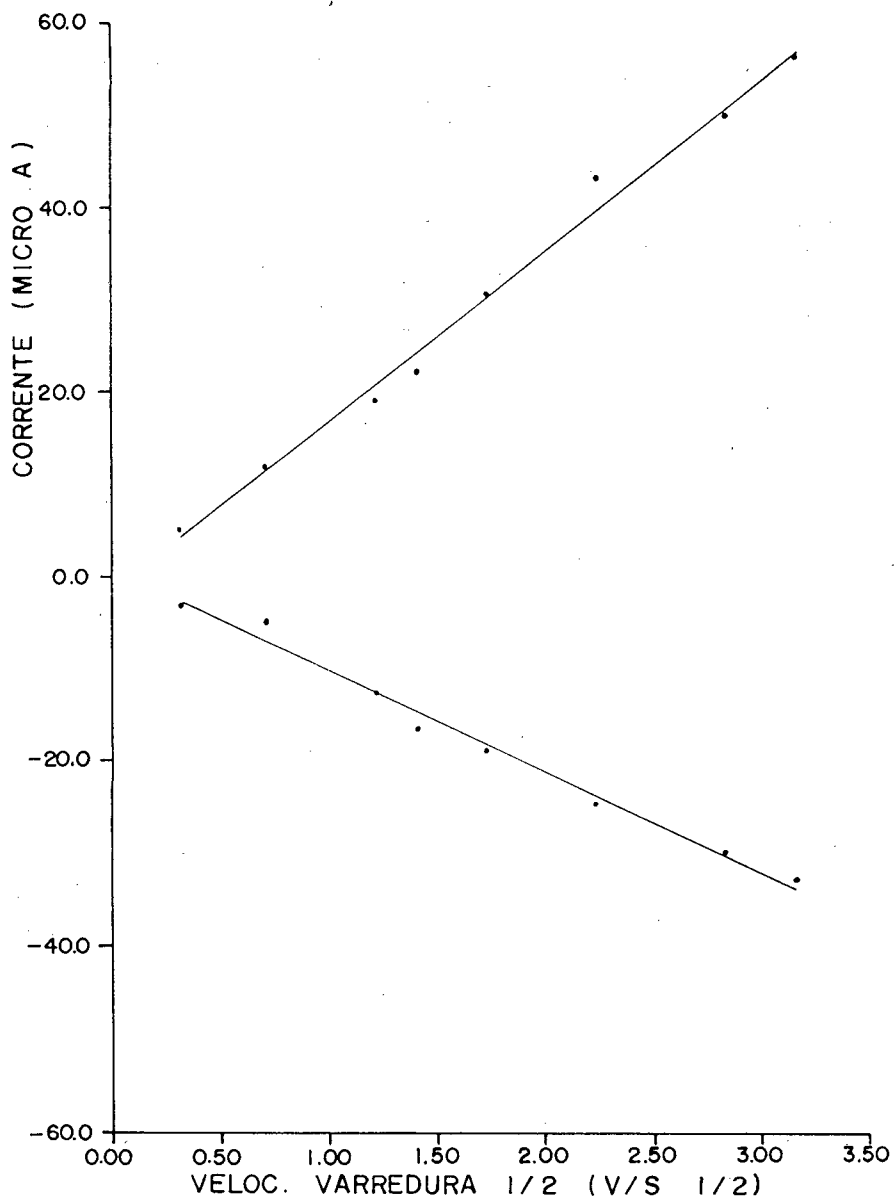


Figura 16. Gráfico da corrente de pico ( $i_p$ ) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C, para as respectivas oxidação e redução das espécies.

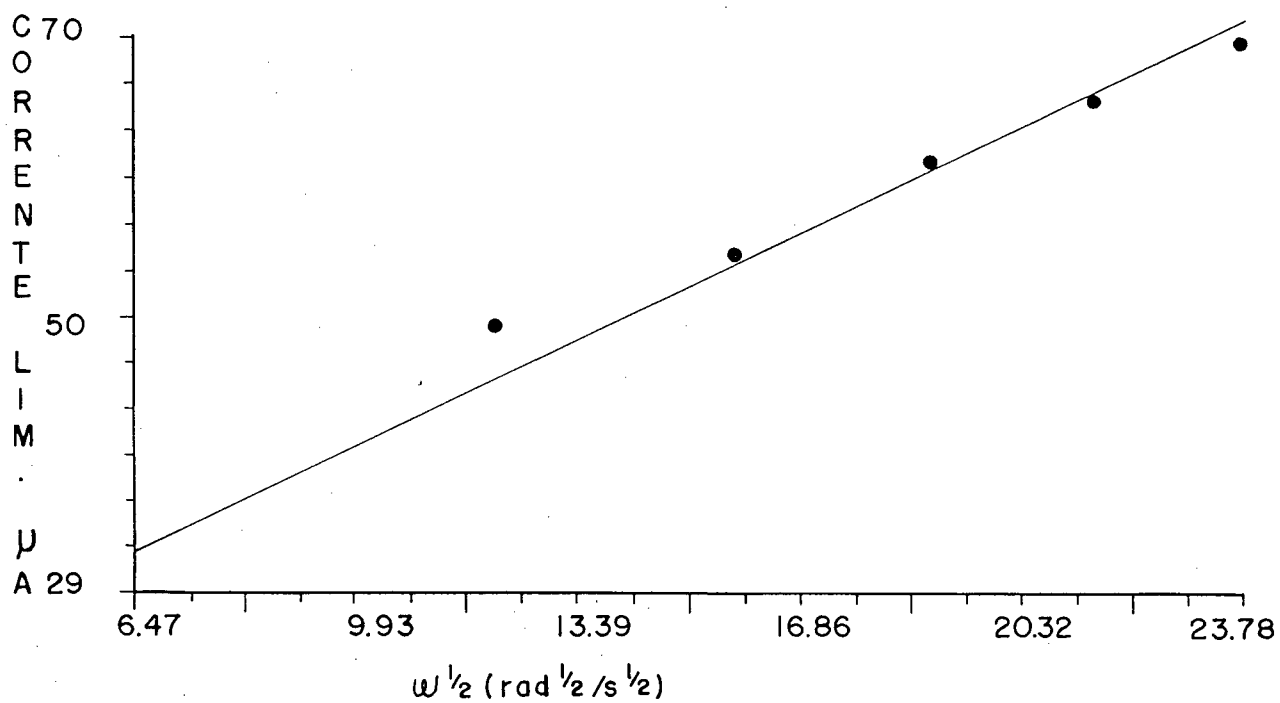


Figura 17. Gráfico da corrente limite ( $i_l$ ) versus a raiz quadrada da velocidade angular ( $\omega^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de ouro versus ESC, à 25 °C.

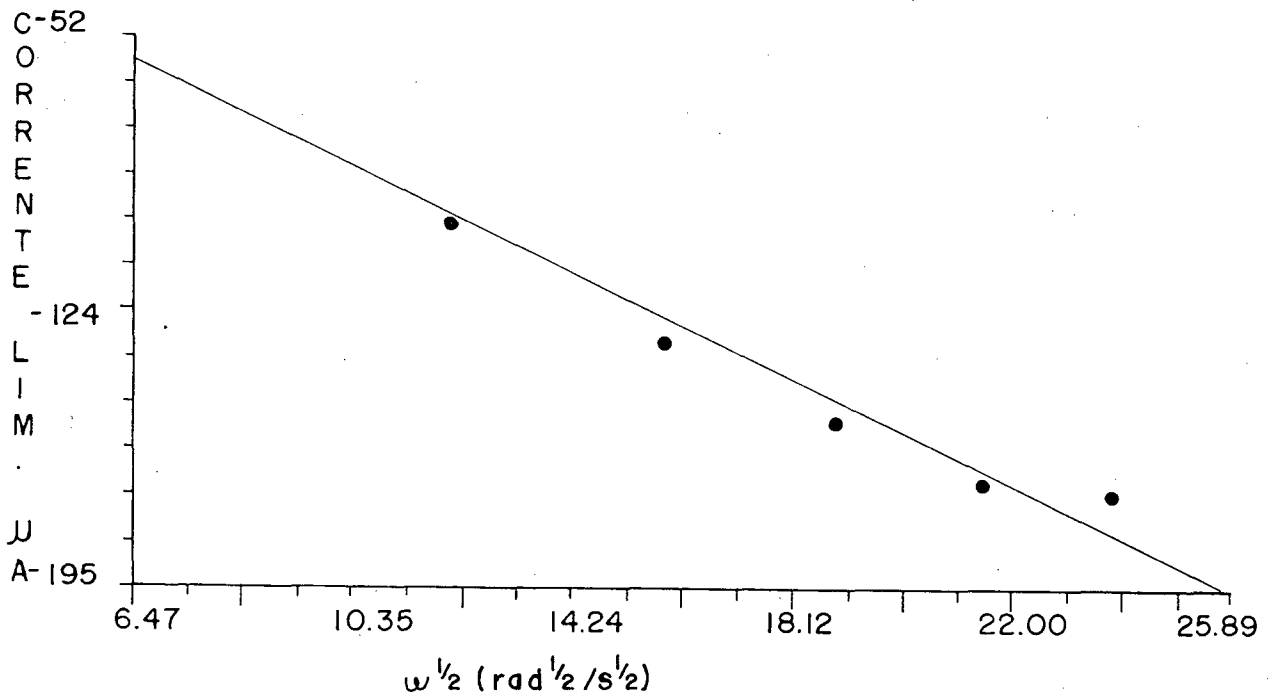


Figura 18. Gráfico da corrente limite ( $i_L$ ) versus a raiz quadrada da velocidade angular ( $\omega^{1/2}$ ) para o complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.

### 3.1.2 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Observadas ( $ks^{obs}$ ) por Método de Voltametria Cíclica

Segundo Nicholson <sup>33,34</sup>, para sistemas quasi-reversíveis, é possível se determinar a velocidade de transferência de elétrons observada a partir do aumento da diferença de potencial entre os picos catódicos e anódicos (  $\Delta E_p$  ) com o aumento da velocidade de mudança do potencial. O aumento da irreversibilidade do sistema é atribuído a competição entre a transferência de elétrons e a velocidade de varredura do potencial. Com auxílio da equação 3.4 e da tabela 2, onde o parâmetro cinético adimensional  $\Psi$  é determinado em função da variação de  $\Delta E_p$  é possível calcular-se as constantes heterogêneas de transferência de elétrons observadas (  $ks^{obs}$  ).

$$ks^{obs} = \Psi [ D_{ox} \cdot \pi \cdot v \cdot (nF/RT) ]^{1/2} (D_{red}/D_{ox})^{\alpha/2} \quad 3.4$$

onde:

$D_{ox}$  = coeficiente de difusão da parte oxidada em  $cm \cdot s^{-1}$

$D_{Red}$  = coeficiente de difusão da parte reduzida em  $cm \cdot s^{-1}$

$\alpha$  = coeficiente de transferência de elétrons

$n$  = números de elétrons transferidos em  $eq \cdot mol^{-1}$

$F$  = constante de Faraday em  $A \cdot S \cdot mol^{-1}$

$R$  = constante real dos gases em  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$T$  = temperatura em K

Considerou-se o valor das constantes de transferência de elétrons observadas como sendo a média dos valores experimentais determinados para as respectivas velocidade de varredura do potencial. Estes valores experimentais estão colocados nas tabelas 3, 4 e 5.

Os valores das constantes de velocidades de transferência de elétrons observadas obtidos estão apresentados na tabela 6 e suas grandezas estão concordantes com os valores comentes encontrados na literatura<sup>35, 36</sup>.

Tabela 2. Valores de  $\Psi$  em função de  $\Delta E_p^{33}$ 

$\Delta E_p$ mV	$\Psi$	$\Delta E_p$ mV	$\Psi$
60	19.00	95	0.653
61	11.50	100	0.568
62	8.40	105	0.496
63	6.45	110	0.441
64	5.10	115	0.394
65	4.30	120	0.356
66	3.63	125	0.323
67	3.16	130	0.295
68	2.81	135	0.269
69	2.51	140	0.248
70	2.26	145	0.229
75	1.51	150	0.212
80	1.14	160	0.188
85	0.92	170	0.162
90	0.77		



Tabela 3. Valores experimentais das constantes de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+}$  por Voltametria Cíclica.

vel. ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi$	$k_s^{\text{obs}}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	60	19.00	0.128
300	65	4.30	0.0499
500	67	3.16	0.0478
800	68	2.81	0.0537
1000	69	2.51	0.0537
2000	85	0.92	0.0278
5000	121	0.356	0.0170
8000	125	0.323	0.0195
10000	148	0.212	0.0143
		MÉDIA.....	0.0457

Valores para a voltametria de 1 mM de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.

Tabela 4. Valores experimentais para as constantes de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$ , por Voltametria Cíclica, a várias velocidades de varredura do potencial.

vel. ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi$	$k_s^{\text{obs}}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	80	1.14	0.0069
200	86	0.92	0.0077
500	86	0.92	0.0128
600	86	0.92	0.0136
1000	88	0.77	0.0147
1500	94	0.653	0.0153
MÉDIA.....			0.0118

Valores obtidos dos voltamogramas de 1 mM de  $\text{Fe}(\text{Tpen})$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.

Tabela 5. Valores experimentais para as constantes de velocidades de transferência de elétrons observadas para o complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$ , por Voltametria Cíclica, a várias velocidades de varredura do potencial.

vel. ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$	$k_s^{\text{obs}}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
100	64	5.10	0.0474
500	73	2.26	0.0468
1500	74	1.51	0.0544
2000	74	1.51	0.0627
3000	92	0.77	0.0393
5000	106	0.496	0.0326
8000	119	0.356	0.0294
10000	132	0.295	0.0274
		MÉDIA.....	0.0425

Valores obtidos dos voltamogramas de 1 mM de  $\text{Cu}(\text{tpen})$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C.

Tabela 6. Valores das constantes de transferência de elétrons observadas ( $k_s^{\text{obs}}$ ) para as reações em eletrodo de platina dos complexos  $[M(\text{tpen})]^{2+}$ , onde M = Co(II), Fe(II) e Cu(II), determinados por Voltametria Cíclica.

Complexo	$k_s^{\text{obs}}$ <sup>a</sup> cm. s <sup>-1</sup> x 10 <sup>2</sup>
$[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+/3+}$	1.50
$[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+/3+}$	4.57
$[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+/1+}$	4.25

a) Eletrodo de disco de platina com área de 0.0201 cm<sup>2</sup>, conc. de M(tpen) = 1.0 mM e 0.05 M de eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em água, à 25 °C.

### 3.1.3 - Cálculo da Capacitância da Dupla Camada

Para o cálculo da constante de transferência de elétrons corrigida é necessário saber o valor da capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ . Esses valores foram obtidos através de Espectroscopia de Impedância de AC para os complexos de  $Co(tpen)$  e  $Fe(tpen)$ , e pelos valores de literatura<sup>37</sup> para o complexo de  $Cu(tpen)$ , pois os dados de impedância AC não foram possíveis obter para este complexo.

Usando-se o gráfico de Bode (figuras 19 e 20) onde o logaritmo da impedância total,  $\log Z$ , é plotado em função do logaritmo do ângulo de fase,  $\log \theta$ , determina-se o valor de  $C_{dl}$  pelo valor do intercept em  $\log Z$  de acordo com o uso do gráfico e utilizando-se a relação:

$$1/C_{dl} = \log Z$$

Para o valor do potencial redox do complexo de  $Co(tpen)^{2+}$ ,  $E = -0.01$  V vs ESC, obteve-se um valor de  $0.317 \mu F$  para a capacitância da dupla camada e para o valor do potencial redox do complexo de  $Fe(tpen)^{2+}$ ,  $E = 0.597$  V vs ESC, um valor de  $0.369 \mu F$ .

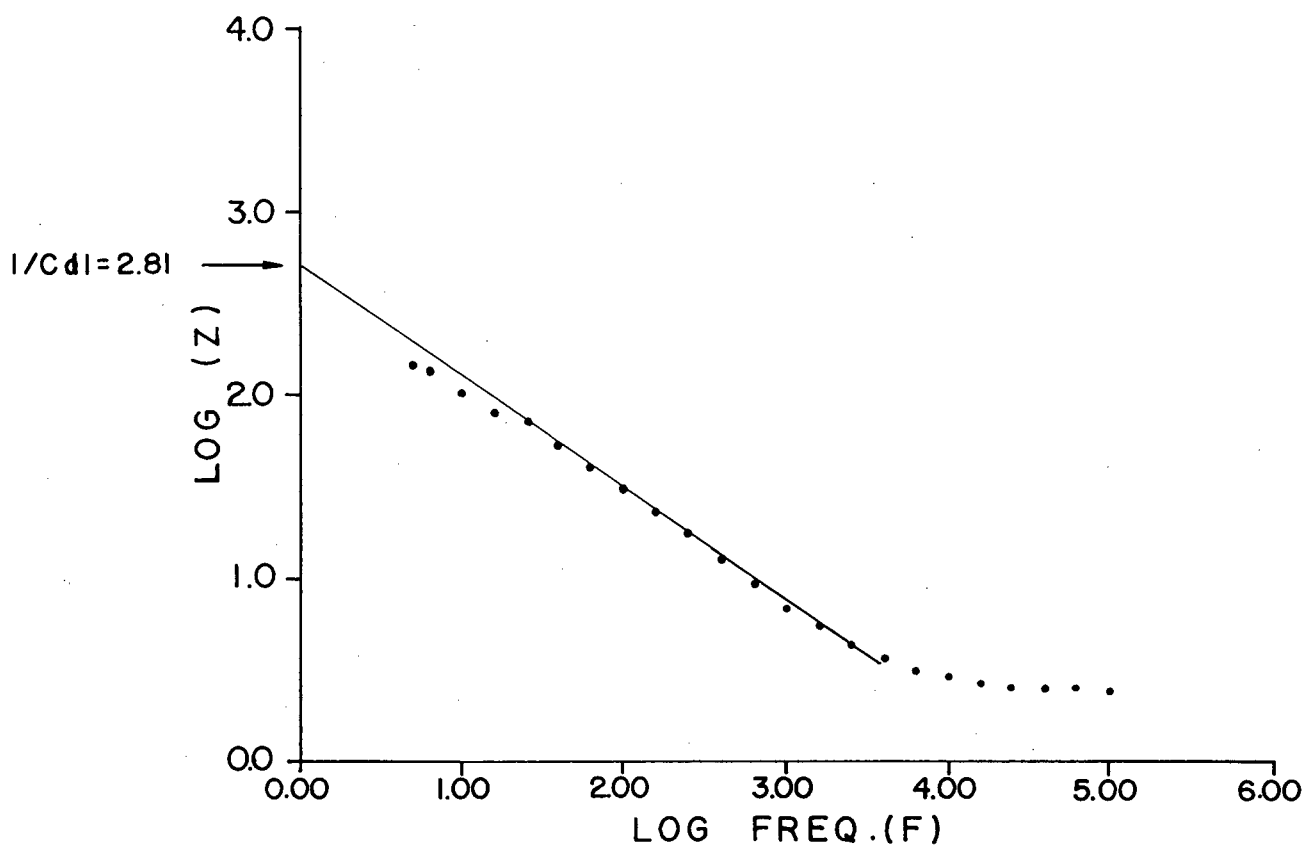


Figura 19. Gráfico do logaritmo do módulo da impedância ( $\log |Z|$ ) versus o logaritmo da frequência ( $\log f$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C .

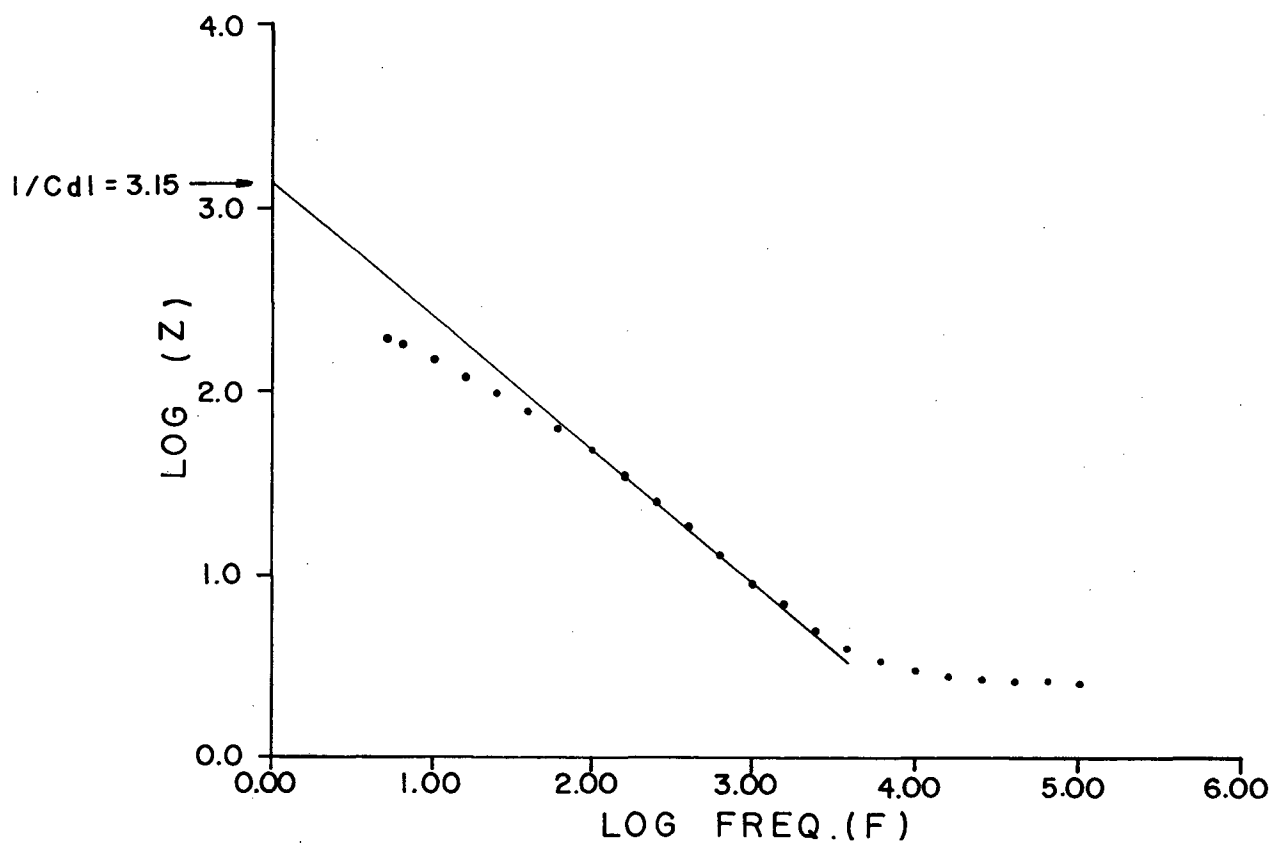


Figura 20. Gráfico do logaritmo do módulo da impedância ( $\log|Z|$ ) versus o logaritmo frequência no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C .

### 3.1.4 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Corrigidas ( $ks^{cor}$ ) da Voltametria Cíclica.

É conhecido que devido a heterogeneidade das reações de eletrodos, as cinéticas são profundamente afetadas pela estrutura da dupla camada, pela adsorção de reagentes, produtos e eletrólitos suporte<sup>37</sup>, os valores das constantes de transferência de elétrons observadas,  $ks^{obs}$ , precisam ser corrigidas para estes fatores. Assumindo que a transferência de elétrons ocorre no plano externo de Helmholtz (PEH), os valores de  $ks^{obs}$  devem ser corrigidos para a queda do potencial através da dupla camada. Os valores das constantes de transferência corrigidas,  $ks^{cor}$ , podem ser assim obtidas, determinando-se o potencial no plano externo de Helmholtz,  $\phi_2$ ,<sup>37,38</sup>. Os valores de  $\phi_2$  de acordo com o modelo de Gouy-Chapman-Stern estão relacionados com a densidade de carga,  $\sigma_s$ , medida no PEH<sup>37,38</sup>, cujos valores são obtidos pela capacitância da dupla camada,  $Cdl$ , através da equação 3.5 :

$$\sigma_s = \int_{E_z}^E Cd \cdot dE \quad 3.5$$

onde:

$\sigma_s$  = densidade de carga

$E$  = potencial  $E^{O'}$  vs ENH

$E_z$  = potencial de zero carga (pzc) vs ENH

$Cd$  = capacitância da dupla camada



Utilizando-se a correção de Frumkin para eletrólitos assimétricos Z-Z<sup>39</sup>, e com o auxílio dos valores da capacitância da dupla camada anteriormente determinadas para os complexos de Co(tpen)<sup>2+</sup> e Fe(tpen)<sup>2+</sup>, e com os valores de literatura da capacitância da dupla camada para o complexo de Cu(tpen)<sup>2+</sup><sup>37</sup>, da área do eletrodo (0.0201 cm<sup>2</sup>) e do pzc para o sistema de solvente e eletrólito utilizados, ou seja, água, platina e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, cujo valor é de 0.15 V<sup>37</sup>, foi possível determinar-se o potencial do plano externo de Helmholtz,  $\phi_2$ , e, conseqüentemente, os valores das constantes de transferência de elétrons corrigidas,  $k_s^{cor}$ , pela equação 3.6:

$$k_s^{cor} = k_s^{obs} \cdot \exp[(Z - \alpha n)F\phi_2 / RT] \quad 3.6$$

onde:

$k_s^{obs}$  = constante de transferência observada

Z = carga do reagente

$\alpha$  = coeficiente de transferência

n = número de elétrons transferidos

F = constante de Faraday

$\phi_2$  = potencial do plano externo de Helmholtz

R = constante universal dos gases

T = temperatura

Os valores do potencial no plano externo de Helmholtz,  $\phi_2$ , e das constantes de transferência corrigidas,  $k_s^{\text{cor}}$ , são mostrados na tabela 7. Os valores de  $\phi_2$  são, como era esperado, menores e com sinais idênticos aos potenciais de oxi-redução. Verificamos que para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  a correção do valor da constante de transferência de elétrons observada,  $K_s^{\text{obs}}$ , apresentou um valor menor que para os complexos de  $\text{Fe}(\text{Tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{Tpen})^{2+}$ . Isto prende-se ao fato dos complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  possuírem potenciais afastados do potencial de zero carga, pzc, enquanto o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  possui um potencial próximo ao pzc do sistema eletrodo/eletrólito utilizado. No potencial de zero carga, pzc, o sistema funciona como um capacitor ideal, ou seja, a densidade carga da dupla camada assume o valor zero. Portanto, quanto mais próximo o potencial redox estiver do ponto de zero carga menor será a queda do potencial através da dupla camada. Os valores obtidos são concordantes com os valores encontrados na literatura <sup>40, 41</sup>.

Tabela 7. Resultados experimentais das constantes de transferência de elétrons corrigidas para reações em eletrodo de platina dos complexos  $[M(\text{tpen})]^{2+}$ , onde  $M = \text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , por Voltametria Cíclica.

complexo	$\sigma_s$ $\mu\text{C. cm}^{-2}$	$\phi_2$ V	$k_s^{\text{obs}^a}$ $\text{cm. s}^{-1}$ $\times 10^2$	$k^{\text{cor}^a}$ $\text{cm. s}^{-1}$ $\times 10^2$
$[\text{Fe}(\text{tpen})]^{2+/3+}$	12.65	0.055	1.18	21.70
$[\text{Co}(\text{tpen})]^{2+/3+}$	1.45	0.010	4.57	7.70
$[\text{Cu}(\text{tpen})]^{2+/1+}$	-25.33	-0.042	4.25	0.60

a) Eletrodo de disco de platina com área de  $0.0201 \text{ cm}^2$ , conc. de  $[\text{M}(\text{tpen})]^{2+} = 1.00 \text{ mM}$  e  $0.05 \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de eletrólito suporte em água, à  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.1.5 - Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons observadas por Impedância de AC ( $Ks_{imp}^{obs}$ ).

Os valores das constantes de transferência elétrons observada,  $ks_{imp}^{obs}$ , para os complexos de  $Co(tpen)^{2+}$  e  $Fe(tpen)^{2+}$  foram obtidas por Impedância de AC a partir do coeficiente angular do plote da cotangente do ângulo de fase versus a raiz quadrada da frequência,  $\cotg.\theta$  vs  $\omega^{1/2}$ , onde  $\theta$  é o ângulo de fase entre o ângulo do potencial alternado aplicado e o ângulo da corrente alternada, medida no potencial de meia onda do par redox, usando-se a equação 3.7<sup>42</sup>:

$$[\cotg.\theta]_{E_{1/2}} = 1 + (Dox^{1-\alpha} \cdot Dred^{\alpha/2})^{1/2} [\omega^{1/2}/ks_{imp}^{obs}] \quad 3.7$$

onde:

$Dox$  = coeficiente de difusão da espécie oxidada em  $cm.s^{-1}$

$Dred$  = coeficiente de difusão da espécie reduzida em  $cm.s^{-1}$

$\alpha$  = coeficiente de transferência

$\omega$  = frequência angular em  $rad.s^{-1}$

$Ks_{imp}^{obs}$  = constante de transferência observada

Nos experimentos de Impedância de AC ficou evidenciado que a baixa frequência o plote de  $\cotg \theta$  vs  $\omega^{1/2}$  é linear. O aumento linear da  $\cotg \theta$  com o aumento de  $\omega^{1/2}$  a baixa frequência é característico de processos de eletrodos quasi-reversíveis. Em virtude destes fatos, para a determinação das constantes de

transferência de elétrons observadas,  $k_{imp}^{obs}$ , coletou-se os dados nas faixas de frequência que apresentavam melhor linearidade no plote da  $\cotg \theta$  vs  $\omega^{1/2}$ . O ângulo  $\theta$  foi determinado somando-se o valor da fase obtido nos experimento com  $90^{\circ}$ .

O gráfico da figura 21 mostra o plote de  $\cotg \theta$  vs  $\omega^{1/2}$  para o complexo de  $Co(tpen)^{2+3}$  na faixa de frequência de 398.107 a 63.096 Hz e no potencial de meia onda igual a -10 mV vs ESC. Os valores dos coeficientes de difusão e do coeficiente de transferência utilizados nos cálculos foram determinados anteriormente (tabela 1). O valor obtido para a constante de transferência de elétrons observada,  $k_{imp}^{obs}$ , está colocado na tabela 8.

Da mesma maneira, o gráfico da figura 22 mostra o plote da  $\cotg \theta$  vs  $\omega^{1/2}$  para o complexo de  $Fe(tpen)^{2+}$  na faixa de frequência de 6.310 a 39.811 Hz e no potencial de meia onda igual a 597 mV vs ESC. Os valores dos coeficientes de difusão e coeficiente de transferência para os cálculos estão colocados na tabela 1. O valor obtido para a constante de transferência de elétrons observada,  $k_{imp}^{obs}$ , está colocado na tabela 8.

Para o complexo de  $Cu(tpen)^{2+}$ , como anteriormente exposto, não foi possível obter os dados de Impedância. Provavelmente isto ocorreu devido a reação da espécie  $Cu(Tpen)^{1+}$ , gerado eletroquimicamente, com o solvente. Este fato vem reforçar a baixa razão entre as correntes de pico anódicas e catódicas,  $i_{pa}/i_{pc}$ , obtidos nos experimentos em que utilizou-se a técnica de voltametria cíclica.

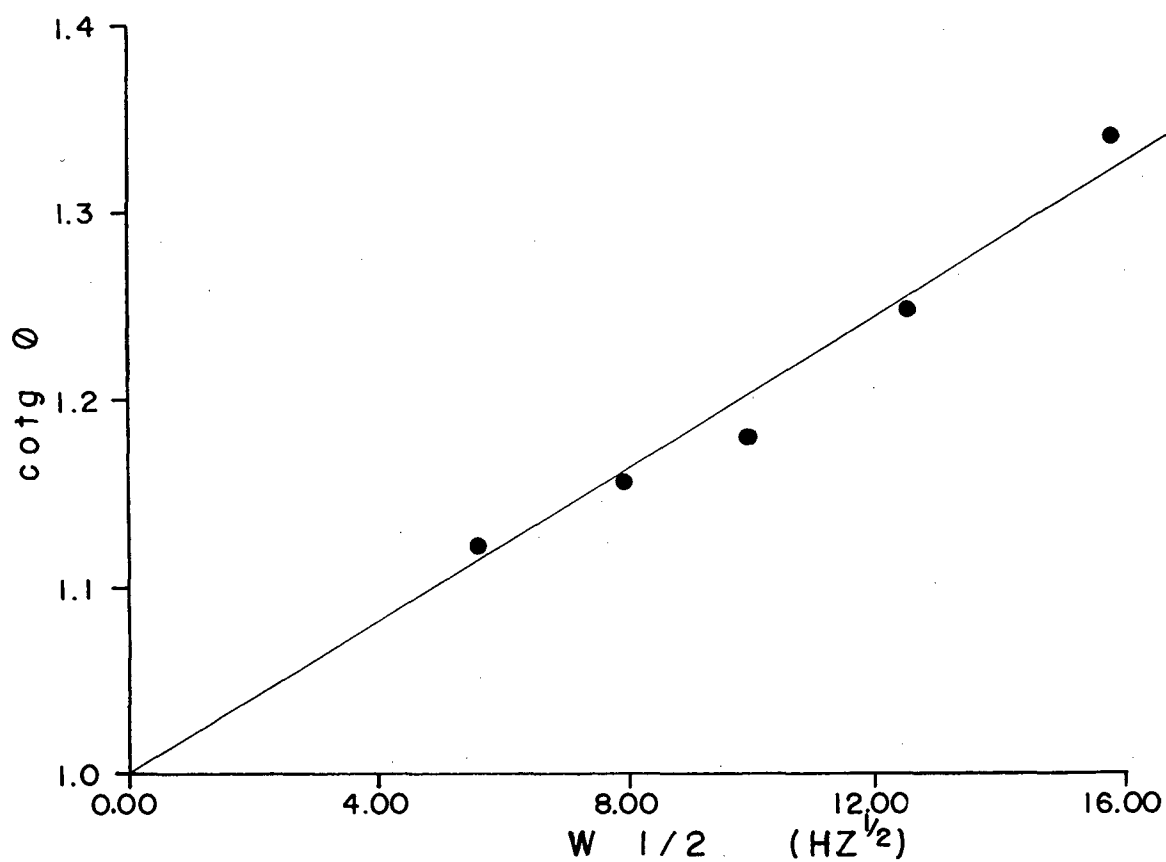


Figura 21. Gráfico representativo da cotangente do ângulo de fase ( $\cotg \theta$ ) versus a raiz quadrada da frequência aplicada ( $\omega^{1/2}$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C .

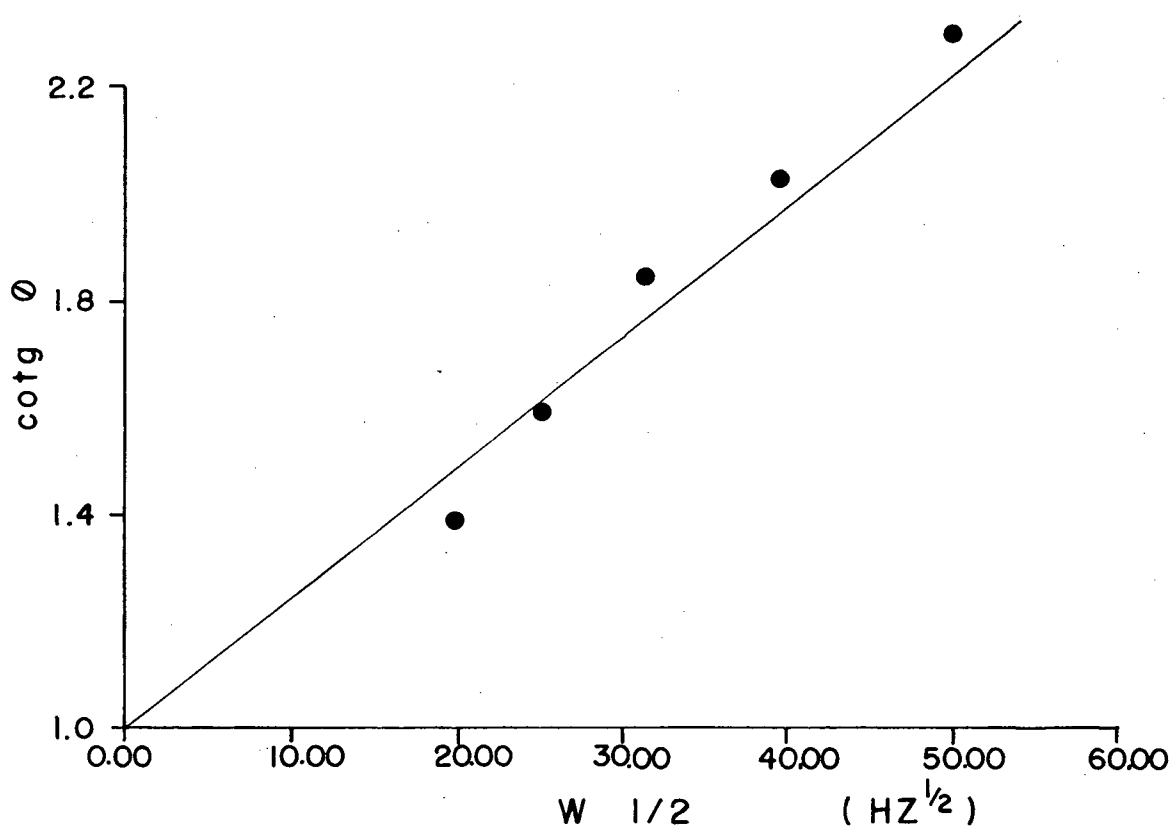


Figura 22. Gráfico representativo da cotangente do ângulo de fase ( $\cotg\theta$ ) versus a raiz quadrada da frequência aplicada ( $\omega^{1/2}$ ) no potencial de equilíbrio para o complexo  $\text{Co}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_2$  em água e 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, em eletrodo de platina versus ESC, à 25 °C .

### 3.1.6. Cálculo das Constantes Heterogêneas de Transferência de Elétrons Corrigidas, $k_{imp}^{cor}$ , da Impedância de AC.

Os valores das constantes heterogêneas de transferência de elétrons observadas obtidas por Impedância de AC,  $k_{imp}^{obs}$ , da mesma maneira que as constantes heterogêneas de transferência de elétrons observadas,  $k_s^{obs}$ , determinadas por Voltametria Cíclica, precisam ser corrigidas para a queda do potencial através da dupla camada. Para o cálculo destes valores procedeu-se da mesma maneira como descrito no item 3.1.4, utilizando-se os dados empregados nos cálculos de  $k_s^{cor}$  para o cálculo da constante de transferência de elétrons corrigidas,  $k_{imp}^{obs}$ , obtidas por Impedância de AC, substituindo-se, obviamente, os valores de  $k_s^{obs}$  por  $k_{imp}^{obs}$ . Isto é possível tendo em vista que foi utilizado para obtenção das medidas de Impedância de AC o mesmo sistema de eletrodo/eletrolito/solvente utilizado nas medidas de Voltametria Cíclica. Estes valores estão colocados na tabela 9.

Analisando os dados das tabelas 7 e 9 observamos que os valores das constantes de transferência de elétrons observadas e as respectivas constantes corrigidas, obtidas por Voltametria Cíclica e Impedância de AC, apresentaram uma boa correlação entre elas.



Tabela 8. Resultado das constantes de transferência de elétronsaparentes,  $k_{s,imp}^{obs}$ , obtidas por impedância de AC para os complexos  $M(tpen)^{2+}$ .

Complexo	$k_{s,imp}^{obs}$ cm. s <sup>-1</sup> x 10 <sup>2</sup>
[Fe(Tpen)] <sup>2+/3+</sup>	4.92
[Co(Tpen)] <sup>2+/3+</sup>	4.59
[Cu(Tpen)] <sup>2+/1+</sup>	----

Dados obtidos em eletrodo de disco de platina com área de 0.0201 cm<sup>2</sup>, concentração de  $M(tpen)^{2+}$  = 1 mM, eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, em água, eletrodo auxiliar fio de platina e eletrodo de referência ESC, á 25 °C.

Tabela 9. Valores das constantes de transferências de elétrons corrigidas,  $k_{s,imp}^{cor}$ , obtidas por Impedância de AC para os complexos  $M(tpen)^{2+}$ .

Complexo	$\sigma_s$ $\mu C. cm^{-2}$	$\phi_2$ V	$k_{s,imp}^{obs}$ $cm. s^{-1}$ $\times 10^2$	$k_{s,imp}^{cor}$ $cm. s^{-1}$ $\times 10^2$
$[Fe(tpen)]^{2+/3+}$	12.65	0.055	4.92	90.6
$[Co(tpen)]^{2+/3+}$	1.45	0.010	4.59	7.8
$[Cu(tpen)]^{2+/3+}$	- 25.33	- 0.042		

Dados obtidos em eletrodo de disco de platina com área de  $0.0201 \text{ cm}^2$ , concentração  $M(tpen)^{2+} = 1 \text{ mM}$ , eletrólito suporte  $Na_2SO_4$   $0.05 \text{ M}$ , em água, eletrodo auxiliar fio de platina e eletrodo de referência ESC, á  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.1.7 - Cálculo das Constantes de Transferência de Elétrons Pelo Modelo Matemático de Marcus e Hush ( $k_s^{\text{calc}}$ )

Na literatura existem modelos matemáticos que possibilitam o cálculo da constante de transferência de elétrons. Com o objetivo de comparar os valores das constantes de velocidade de transferência de elétrons obtidas com o uso das técnicas de Voltametria Cíclica e de Impedância de AC foram feitos os cálculos das constantes de transferências utilizando-se o modelo de Marcus e Hush <sup>1,43,44</sup>.

Segundo a teoria de Marcus e Hush o valor da constante de transferência de elétrons pode ser determinado usando a equação 3.8:

$$k_s^{\text{calc}} = A \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad 3.8$$

onde:

- A = fator pré-exponencial
- $\Delta G^\ddagger$  = Energia de Ativação de Gibbs
- R = Constantes universal dos gases
- T = Temperatura

A energia de ativação de Gibbs,  $\Delta G^\ddagger$ , é determinada pela soma das contribuições das energias de reorganização de esfera interna,  $\Delta G_{\text{in}}^\ddagger$ , e de reorganização de esfera externa,  $\Delta G_{\text{ex}}^\ddagger$ :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{in}}^\ddagger + \Delta G_{\text{ex}}^\ddagger$$

A barreira de energia de esfera interna pode ser calculada pela equação 3.9

$$\Delta G_{in}^{\#} = n [ 0.5 \cdot f_i (\Delta a/2)^2 ] \quad 3.9$$

onde:

n = número de ligações

f<sub>i</sub> = média ponderada das constantes de força vibracionais

Δa = diferença entre os comprimentos de ligação metal-ligante das espécies oxidadas e reduzidas

O valor de f<sub>i</sub> é dado pelas constantes de força f<sub>II</sub> e f<sub>III</sub> das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente, dos complexos metálicos, da seguinte maneira:

$$f_i = f_{II} \cdot f_{III} / f_{II} + f_{III}$$

A contribuição da barreira de energia de esfera externa, ΔG<sub>ex</sub><sup>#</sup>, para energia de ativação de Gibbs é dada pela equação 3.10

$$\Delta G_{ex}^{\#} = e^2/8 ( 1/a - 1/r ) ( 1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s ) \quad 3.10$$

onde:

e = carga do elétron

a = raio da espécie reagente

r = 2 vezes a distância entre a espécie reagente e a superfície do eletrodo

ε<sub>op</sub> = constante dielétrica do meio

ε<sub>s</sub> = constante ótica do meio

O fator pré-exponencial A é dado pela equação 3.11

$$A = K_o \cdot \nu_n \quad 3.11$$

onde:

$K_o$  = constante de equilíbrio para a formação do complexo precursor

$\nu_n$  = fator de frequência nuclear

Com o auxílio das equações acima foi possível determinar os valores de  $k_s^{\text{calc}}$  para os complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ .

Na literatura existem poucos trabalhos relativos a determinação das estruturas dos complexos de metais de transição com o ligante Tpen.

Um dos parâmetros importantes para o cálculo de  $k_s^{\text{calc}}$  é o raio das espécies reagentes. Para a sua determinação utilizou-se os valores das densidades de cada complexo, obtidas dos dados cristalográficos, e a equação 3.12<sup>7</sup>.

$$a = [ 4 M/d.n.\pi.3 ]^{1/3} \quad 3.12$$

onde:

a = raio da espécie em cm

M = massa molecular em g

d = densidade  $\text{g.cm}^{-3}$  9,45

n = número de Avogadro

A estrutura cristalina do complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  foi determinada por Toftlund et alli<sup>47</sup>. Segundo Toftlund à 25 °C o

complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  apresenta-se totalmente na forma de baixo spin ( $t_{2g}^6$ ). O complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+}$  não possui resolvida a sua estrutura cristalina, mas por analogia com o sistema  $\text{Fe}(\text{phen})^{3+/2+}$ <sup>46</sup>, que encontra-se na forma de baixo spin, é esperado que a diferença entre os comprimentos das ligações metal-ligante ( $\Delta a$ ) das espécies  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+}$  seja próxima de zero, assumindo-se, no entanto, que não ocorra mudança de spin, ou seja, que o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+}$  esteja também na forma de baixo spin ( $t_{2g}^5$ ).

Todavia, ao contrário dos complexos de  $\text{Fe}(\text{phen})_3$ , onde existem seis átomos de nitrogênio piridínico ligados diretamente ao átomo central, nos complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})$  dois destes nitrogênios são substituídos por nitrogênios de aminas, que espera-se estejam menos fortemente ligados que os nitrogênios dos grupos piridina, tendo em vista que uma piridina é mais básica que uma amina. Podemos supor, ainda, que o ligante tpen possui uma estrutura menos rígida que o ligante phen quando complexado. Talvez estes fatos contribuam para uma maior influência da carga do metal na mudança dos comprimentos de ligação metal-ligante, quando mudados os estados de oxidação do metal nos complexos de  $\text{Fe}(\text{tpen})$ . É de se esperar, portanto, que a diferença entre as distâncias metal-ligante das espécies oxidadas e reduzidas do sistema  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+/2+}$  sejam um pouco maiores que para o sistema  $\text{Fe}(\text{phen})^{3+/2+}$ . Uma completa determinação da estrutura do complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+}$  nos fornecerá dados importantes acerca das mudanças estruturais que possam ocorrer quando passamos de Fe(II) para Fe(III).

Para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  obteve-se um raio (a) de  $5.544 \times 10^{-8}$  cm (5.544 Å). Para efeitos de cálculos admitiu-se que a diferença entre os comprimentos de ligação para a dupla  $\text{Fe}(\text{tpen})^{3+/2+}$  seja igual a zero. Os valores das constantes de forças foram assumidas como sendo os mesmos dos complexos de  $\text{Co}(\text{bpy})_3$ <sup>46</sup>, ou seja,  $f_{\text{II}} = 244 \text{ N.m}^{-1}$  e  $f_{\text{III}} = 128 \text{ N.m}^{-1}$ , assumindo, ainda,  $K_o = 6.0 \times 10^{-9}$  cm,  $\nu_n = 9.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $r = 1.4 \text{ nm}$ <sup>35</sup>. Os valores de  $\epsilon_{\text{op}}$  e  $\epsilon_s$  para o solvente utilizado (água) possui os valores de 1.79 e 79, respectivamente. Os valores dos parâmetros encontrados para o sistema  $\text{Fe}(\text{fpen})^{3+/2+}$  estão colocados na tabela 10.

Para o complexo de  $\text{Co}(\text{Tpen})^{2+}$ , cuja estrutura não foi ainda determinada, os dados cristalográficos foram obtidos do trabalho de Douglas e Mandel<sup>9</sup> que determinaram a estrutura do complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})(\text{ClO}_4)_3$ . Como a diferença entre os raios das espécies oxidadas e reduzidas é pequena podemos fazer esta comparação. Foi obtido um raio de  $5.765 \times 10^{-8}$  cm (5.765 Å). A diferença de ligação entre as espécies oxidadas e reduzidas e os valores de  $f_{\text{II}}$  e  $f_{\text{III}}$  foram usadas as mesmas do sistema  $\text{Co}(\text{bpy})^{3+/2+}$ <sup>46,48</sup>, que são 0.19 Å,  $128 \text{ N.m}^{-1}$  e  $244 \text{ N.m}^{-1}$ , respectivamente. Usando os valores de  $K_o = 6.0 \times 10^{-9}$ ,  $\nu_n = 9.2 \times 10^{12}$ ,  $r = 1.4 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{op}} = 1.78$  e  $\epsilon_s = 79$ , foram determinados os parâmetros referentes ao sistema  $\text{Co}(\text{Tpen})^{3+/2+}$ . Esses valores estão colocados na tabela 10.

Baseado em dados de espectroscopia de IV Andereg et al<sup>29</sup>

propuseram que no complexo de  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  o ligante Tpen está pentacoordenado possuindo um grupo piridil não ligado ao átomo central. Não existe na literatura qualquer estrutura determinada para cobre(II) Tpen . O único complexo encontrado na literatura refere-se a um binuclear de Cu(I) com Tpen<sup>13</sup>.

Para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  o valor da constante de transferência de elétrons calculado pelo modelo da Marcus e Hush está em perfeita concordância com os valores obtidos experimentalmente por Voltametria Cíclica e Impedância de AC . Para o complexo de  $\text{Fe}(\text{tpen})$  houve uma diferença da ordem de  $10^4$  entre os valores experimentais e o calculado. Talvez parte desta diferença possa ser atribuída a algumas considerações feitas para o cálculo das constantes de transferência pelo método de Marcus e Hush . Este fato deve ser melhor estudado posteriormente.



Tabela 10. Valores de  $k_s^{\text{calc}}$  e parâmetros para os complexos de  $M(\text{tpen})^{2+}$  onde  $M = \text{Fe}$  e  $\text{Co}$ .

complexo	$\Delta G_{\text{in}}^{\#}$ K. J. mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{\text{ex}}^{\#}$ K. J. mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^{\#}$ K. J. mol <sup>-1</sup>	A cm. s <sup>-1</sup> $\times 10^{-4}$	$k_s^{\text{calc}}$ cm. s <sup>-1</sup>
$[\text{Fe}(\text{tpen})]^{3+/2+}$	$\approx 0.000$	10.39	10.39	5.52	837.1
$[\text{Co}(\text{tpen})]^{3+/2+}$	27.38	6.84	34.22	5.52	0.017

### 3.1.8 - Determinação da Constante de Transferência Homogênea a partir das Constantes de Transferência Eletroquímica.

Muitos dados cinéticos têm sido examinados usando-se as relações de Marcus<sup>50,51</sup>. Essas relações predizem existir uma correlação entre a constante de velocidade para reações homogêneas de auto-troca e a correspondente velocidade de reações cruzadas e uma correlação entre as correspondentes reações homogêneas e heterogêneas (eletroquímica)<sup>50,51</sup>. Essas relações podem ser representadas pelas seguintes equações:

$$k_{12}^h = (k_{11}^h \cdot k_{22}^h \cdot K_{12} \cdot f)^{1/2}$$

sendo:  $f = (\ln K_{1/2})^2 / 4 (\ln(k_{11}^h \cdot k_{12}^h / Z_h^2))$

onde:

$k_{12}^h$  = constante de velocidade para reações homogêneas cruzadas

$k_{11}^h$  e  $k_{22}^h$  = constantes de velocidades para reações homogêneas de auto-troca

$K_{12}$  = constante de equilíbrio

$Z_h$  = frequência de colisão homogênea

e

$$k_{11}^e / Z_e = (k_{11}^h / Z_h)^{1/2}$$

onde:

$k_{11}^e$  = constante de velocidade eletroquímica correspondente a  $k_{11}^h$

$k_{11}$  = constante de velocidade de reação homogênea  
de auto-troca

$Z_e$  = Frequência de colisão eletroquímica (heterogênea)

$Z_h$  = frequência de colisão homogênea

Não existe na literatura qualquer estudo cinético para os complexos de metais de transição com o ligante tpen. Para os cálculos das constantes de auto-troca para os complexos  $M(\text{tpen})$ , utilizou-se as constantes de velocidades corrigidas determinadas pelos métodos eletroquímicos de Impedância de AC e Voltametria Cíclica. Os valores das frequências de colisão homogênea e eletroquímica podem ser calculadas a partir de considerações estatísticas de acordo com as equações 3.13 e 3.14<sup>50</sup>

$$Z_e = (k_b T / 2 \pi m)^{1/2} \quad 3.13$$

onde:

$k_b$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura

$m$  = massa do reagente

$$Z_h = N ( 8\pi k_b T m_r^{-1} )^{1/2} \times 10^{-3} r^2 \quad 3.14$$

onde:

$N$  = número de Avogadro

$k_b$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura

$m_r$  = massa reduzida do reagente

$r$  = distância entre os centros metálicos

Os valores absolutos de  $Z_e$  e  $Z_h$  são incertos, mas, no entanto, os valores relativos são suficientes para comparação das constantes de velocidades utilizando-se as relações de Marcus<sup>50</sup>.

Substituídos os valores das massas dos complexos de Fe(tpen), Co(tpen) e Cu(tpen) na equação 3.13, obteve-se os seguintes valores para as frequências de colisão :  $Z_e = 2.87 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ ,  $Z_e = 2.85 \times 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $Z_e = 2.84 \times 10^3$  para os complexos de Fe(tpen), Co(tpen) e Cu(tpen), respectivamente.

Como a razão de  $Z_e/Z_h$  é pouco afetada pela mudança da distância entre os centros metálicos das espécies, é possível estimar-se os valores de  $Z_h$ , assumindo um valor aproximado de  $10^7$  para a razão entre  $Z_e$  e  $Z_h$ <sup>50</sup>

Obteve-se os valores de  $Z_h = 2.87 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Z_h = 2.86 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $Z_h = 2.84 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , para os complexos de Fe(tpen), Co(tpen) e Cu(tpen), respectivamente.

Os valores estimados para as constantes de reações homogêneas de auto-troca ( $k_{11}^h$ ) para os complexos de metais com o ligante Tpen estão colocados na tabela 11..

Weaver<sup>41</sup> cita uma relação matemática derivada da relação de Marcus que relaciona os valores de  $k_{11}^e$  e  $k_{11}^h$ , esta relação é expressa pela equação 3.15.

$$\log ( k_{11}^e ) = \log [ Z_e / (Z_h^{1/2}) ] + 1/2 \log ( k_{11}^h ) \quad 3.15$$

A equação 3.15 nos indica que o plote de  $\log k_{11}^e$  vs  $\log k_{11}^h$  fornecerá uma reta com coeficiente angular igual a 0.50.

Cannon<sup>52</sup> apresenta um gráfico do plote de  $\log k_{11}^e$  vs  $\log k_{11}^h$  para vários sistemas metálicos, figura 23. Colocando-se os valores de  $\log k_{11}^e$  e  $\log k_{11}^h$  obtidos para os complexos de Fe(tpen), Co(tpen) e Cu(tpen) na figura 23, notamos que os valores estão próximos da reta teórica prevista pela equação 3.15.

Tabela 11. Valores estimados para as constantes de transferências de elétrons para reações homogêneas de auto-troca para os complexos de M(tpen), onde M = Fe, Co e Cu, a partir dos valores das constantes de transferências de elétrons corrigidas obtidas por medidas eletroquímicas.

Sistema	$k_s^{cor^a}$ cm. s <sup>-1</sup> x 10 <sup>2</sup>	$k_{s_{imp}}^{cor^b}$ cm. s <sup>-1</sup> x 10 <sup>2</sup>	$k_{11cv}^h{}^c$ M <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>	$k_{11imp}^h{}^d$ M <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup>
Fe(Tpen) <sup>3+/2+</sup>	21.7	90.6	164.07	2860.00
Co(Tpen) <sup>3+/2+</sup>	7.7	7.8	20.73	20.73
Cu(Tpen) <sup>2+/1+</sup>	0.067	-----	1.6 x 10 <sup>-3</sup>	-----

a) valores corrigidos das constantes de transferência obtidas por Voltametria Cíclica, b) valores corrigidos das constantes de transferência obtidas por Impedância de AC, c) valores das constantes homogêneas de auto-troca assumindo  $k_s^{cor} = k_e^h$ , d) valores das constantes homogêneas de auto-troca assumindo  $k_{s_{imp}}^{cor} = k_e^h$ .

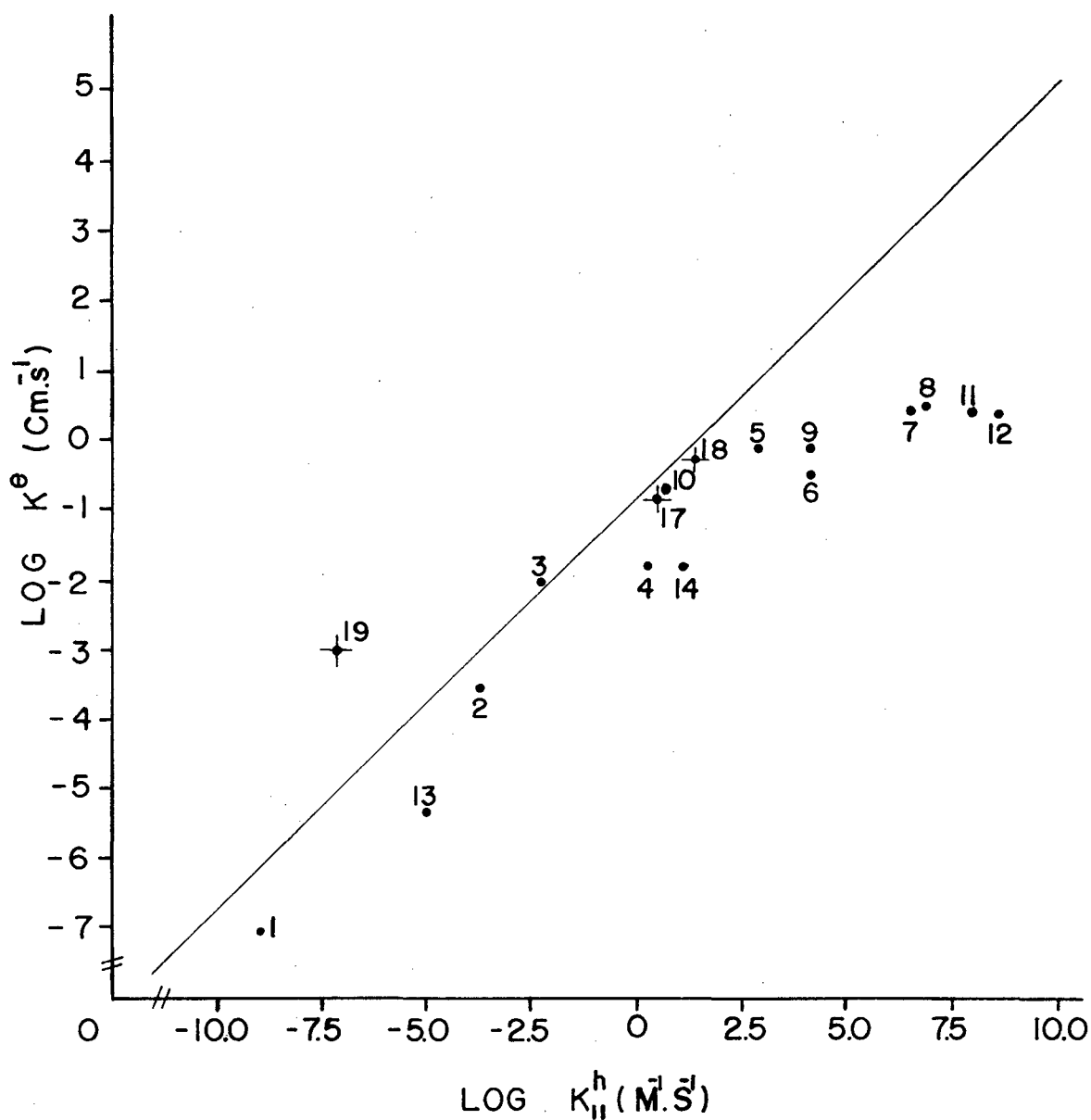


Figura 23. Gráfico de  $\log k^e$  versus  $\log k^h$ . 1)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ ; 2)  $\text{Eu}^{3+}$ ; 3)  $\text{V}^{3+}$ ; 4)  $\text{Fe}^{3+}$ ; 5)  $\text{MnO}_4^{2-}$ ; 6)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ ; 7)  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ ; 8)  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{3+}$ ; 9)  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ ; 10)  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$ ; 11)  $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ; 12) perylene; 13)  $\text{Cr}^{3+}$ ; 14)  $\text{UO}_2^{2+}$ ; 15)  $\text{Co}(\text{tacn})_2^{3+}$ ; 16)  $\text{Ni}(\text{tacn})_2^{3+}$ . Os valores experimentais dos complexos de  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{tpen})^{2+}$  e  $\text{Cu}(\text{tpen})^{2+}$  são representados pelos pontos 17, 18 e 19, respectivamente.

## PARTE IV

### CONCLUSÃO

Uma análise dos valores encontrados para as constantes de velocidade de transferência de elétrons corrigidas por Voltametria Cíclica e por Impedância de AC, pelo valor teórico predito pelo modelo de Marcus e Hush, e os valores correspondentes das reações homogênea de auto-troca, nos indicam uma boa correlação entre eles. Como era de se esperar, observamos uma maior velocidade de transferência do elétron para o sistema  $\text{Fe}(\text{Tpen})^{3+/2+}$  do que para o sistema  $\text{Co}(\text{Tpen})^{3+/2+}$  e uma velocidade menor para o sistema  $\text{Cu}(\text{Tpen})^{2+/1+}$ . Este comportamento é atribuído a barreira de Frank-Condon ser baixa para o sistema  $\text{Fe}(\text{Tpen})^{3+/2+}$ , pois a energia de reorganização de esfera interna é baixa, haja visto que os estados oxidados e reduzidos devem possuir aproximadamente o mesmo tamanho. Para o sistema  $\text{Co}(\text{Tpen})^{3+/2+}$  a menor velocidade é atribuída a uma maior contribuição da energia de reorganização de esfera interna. Para o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})$ , de acordo com os valores obtidos para as velocidades de transferência de elétrons, podemos supor que não ocorra mudança de spin quando passamos de  $\text{Co}(\text{II}) (d^7)$  para  $\text{Co}(\text{III}) (d^6)$ . De fato, as constantes homogêneas de auto-troca para o sistema  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  onde ocorre mudança de spin são extremamente menores que para o sistema  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$  spin baixo<sup>54</sup>. A baixa velocidade para o sistema  $\text{Cu}(\text{Tpen})$  por ser explicada devido a alta barreira de energia provocada pela forte



distorção estrutural patrocinada pelo efeito Jahn-Teller, já que cobre no estado de oxidação 2+ é um sistema  $d^9$  <sup>53,55</sup>.

Ao final do trabalho experimental podemos concluir que as técnicas de Voltametria Cíclica e Impedância de AC mostraram-se eficazes para a determinação das constantes de transferência de elétrons. Observamos que a dupla camada elétrica influencia de maneira significativa os valores das velocidades observadas de transferência eletroquímica do elétron. Este fato, entretanto, pode ser minimizado escolhendo sistemas de eletrólito/solvente que possuam o valor de pzc próximo do valor do potencial redox do complexo em estudo.

O valor da constante homogênea de auto-troca determinada por nossos experimentos (  $\sim 20.7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ) para o sistema  $\text{Co}(\text{tpen})^{3+/2+}$ , encontra-se em excelente concordância com os valores obtidos na literatura <sup>57</sup> (  $20.0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ) para o sistema  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ . Somando-se isso ao fato do complexo  $\text{Co}(\text{tpen})^{2+}$  possuir o potencial redox próximo do pzc, faz com que o complexo de  $\text{Co}(\text{tpen})$  sirva como um excelente sistema para o estudo da influência do solvente e da viscosidade sobre as velocidades de transferência do elétron, utilizando-se técnicas eletroquímicas.

Podemos sugerir novos experimentos como:

- Determinação da influência do solvente e da viscosidade sobre  $k^e$
- Determinação de  $k^e$  para uma série de complexos metálicos mudando-se o ligante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . ZUCKERMANN, J. J., Inorganic Reactions and Methods, vol 5, Salem, VCH Publishers Inc., 1986.
- 2 . TOBE, M. L., Inorganic Reaction Mechanism, London, Camelot Press, 1972.
- 3 . TAUBE, H., Eletron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution, London, Academic Press Inc., 1970.
- 4 . TAUBE, H., MYERS, H., RICH, R. L., J. Am. Chem. Soc, 75:4118, 1953.
- 5 . TAUBE, H., MYERS, H., J. Am. Chem. Soc., 76:2103, 1954.
- 6 . TURRO, N. J., Modern Molecular Photochemistry, California, The Benjamin/Cummings Publishing Co., 1978.
- 7 . CECCATO, A. Z., Tese Mestrado Universidade Federal de Santa Catarina
- 8 . SAHAMI, S., WEAVER, M. J., J. Eletroanal. Chem., 44, 1981.
- 9 . MANDEL, J. B., DOUGLAS, E., Inorg. Chem. Acta, 155:55, 1989.
10. ARSLAN, P., DIVIRGILIO, F., BELTRAME, R., TSIEN, R. Y., POZZAN, T., J. Biol. Chem., 260:2719, 1985.

11. DOROSHOW, J. H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 135:330, 1986.
12. LUZ, D., NEVES, A., FRANCO, C. V., VENCATO, I., MASCARENHAS, Y. P., em publicação no *J. Coord. Chem.*, 1992.
13. a) CHMIELEWSKI, P., CRZESCZUK, M., LATOS-GRAZYNSKY, L., LISOWSKI, J., *Inorg. Chem.*, 28:3546, 1989.  
b) GAGNÉ, R. R., KREH, R. P., DODGE, J. A., MARSH, R. E., McCOOL, L., *Inorg. Chem.*, 21:254, 1982.
14. MACDONALD, D. D., *Transient Techniques in Electrochemistry*, New York, Plenum Press, 1981.
15. KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R., *American Laboratory*, 29, 1982.
16. KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R., *J. Chem. Educ.*, 60:702, 1983.
17. KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, New York, Marcel Dekker, 1984.
18. MALOY, J. T., *J. Chem. Educ.*, 60:285, 1983.
19. TOWN, L. J., MACLAREN, F., DEWALD, H. D., *J. Chem. Educ.*, 68:352, 1991.
20. ADANS, R. N., *Electrochemistry at Solid Electrodes*, New York, Dekker, 1969.
21. PETRI, O., DAMASKIN, B., *Fundamentos de Eletroquímica Teórica*, Moscou, Mir, 1978.
22. BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods*, New York, Wiley, 1980.
23. BROCKIS, J. O'M., CONWAY, B. E., *Modern Aspects of Eletrochemistry*, Vol 8, London, Butterworths, 1973.

24. SOUZA, D., Tese Mestrado Universidade Federal de Santa Catarina, 1991.
25. POSADAS, D., Introduccion a la Electroquímica, New York, OEA, 1980.
26. DENARO, A. R., Fundamentos de Eletroquímica, São Paulo, Ed. Blucher, 1974.
27. MOORE, W. J., Físico-Química, vol 2, São Paulo, Ed. Blucher, 1976.
28. LINGENE, J. J., Electroanalytical Chemistry, New York, Intercience, 1953.
29. ANDEREGG, G., WENK, F., HUBMANN, E., PODDER, N. G., *Helv. Chim. Acta*, 60:123, 1970.
30. PERRIN, D. D., ARMAREGO, W. L. F., Purification of Laboratory Chemicals, New York, Pergamon Press, 1988.
31. CONWAY, B. E., ANGERTEIN-KOSLOWSKA, H., SHARP, W. B. A., CRIDDLE, E. E., *Analytical Chemistry*, 45:1331, 1973.
32. NICHOLSON, R. S., SHAIN, J., *J. Inorg. Chem.*, 36:706, 1964.
33. NICHOLSON, R. S., *J. Anal. Chem.*, 37:1351, 1965.
34. FORSHEY, P. A., KUWANA, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 20:696, 1981.
35. SCHULTZ, A., FENG, O., FRANKIN, A., *J. Electroanal. Chem.*, 20:107, 1988.
36. BARD, J. A., ZHANG, X., LEDDY, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 107:3719, 1985.
37. DELAHAY, P., Double Layer and Electrode Kinetics, New York, Wiley, 1965.
38. FRUMKIN, A. N., *Z. Phys. Chem.*, 121:1964, 1933.
39. GRAHME, D. C., *J. Chem. Phys.*, 21:1054, 1953.

40. BARD, J. A., YANG, H., ZHANG, X., J. Am. Chem. Soc., 109:1916, 1987.
41. WEAVER, M. J., Inorg. Chem., 15:1733, 1986.
42. WEAVER, M. J., CANNETT, T., Anal. Chem., 56:1444, 1984.
43. MARCUS, R. A., J. Phys. Chem., 43:679, 1965.
44. MARCUS, R. A., J. Phys. Chem., 67:853, 1963.
45. TOFLUND, H., CHANG, H., McCUSKER, J. M., WILSON, S. R., TRAUTWEIN, A. X., WINKLER, H., HENDRICKSON, D. N., J. Am. Chem. Soc., 112:6814, 1990.
46. WEAVER, M. J., HUPP, J. T., J. Phys. Chem., 89:2795, 1985.
47. WEAVER, M. J., MILNER, D. F., GENNETT, T., J. Phys. Chem., 89:2787, 1985.
48. WEISS, J., NUBER, B., WIEGHARDT, K., VENTUR, D., POMP, C., NEVES, A., KUPPERS, H., Inorg. Chem., 25:2400, 1986.
50. WEAVER, M. J., J. Phys. Chem., 84:568, 1980.
51. WEAVER, M. J., Mechanistic Aspects of Inorganic Reactions, Washington, ACS, 1982, p. 181.
52. CANNON, R. D., Eletron Transfer Reaction, Boston, Butterworths, 1980.
53. COTTON, F. A., WILKINSON, F. R. S. G., Advanced Inorganic Chemistry, New York, John Wiley, 1980.
54. FARINA, R., WILKINS, R. G., Inorg. Chem., 7:514, 1968.
55. HUHHEY, J. E., Inorganic Chemictry, New York, Harper, 1983.