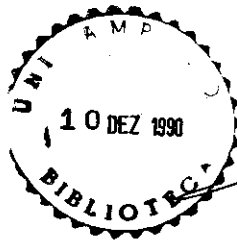


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

*"Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Adriana Vitorino Rossi e aprovado pela comissão julgadora."*



*Matthieu Tubino*

"ESTUDO DA REAÇÃO DE ZINCON COM  $Zn^{2+}$  E  $Cu^{2+}$

ADRIANA VITORINO ROSSI

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. MATTHIEU TUBINO



TESE-R736E

CAMPINAS - 1990

QUANDO SE TRILHA UM CAMINHO,  
A IMPORTANTE DECISÃO DE COMEÇAR  
JÁ FOI TOMADA.

RESTA CONSEGUIR A FORÇA PARA SEGUIR ADIANTE.  
FALTA O APOIO PARA NÃO DESISTIR.  
É PRECISO ENCONTRAR ESPERANÇA, OBJETIVO  
E TER MUITO AMOR.

QUANDO SE COMPLETA UM CAMINHO,  
A GRANDE PROVA QUE É LUTAR  
PARECE JÁ ESTAR VENCIDA.

RESTA UMA ALEGRIA INFINITA.  
FALTAM PALAVRAS PARA TANTOS AGRADECIMENTOS.  
É PRECISO ACREDITAR, REFLETIR  
E RETOMAR O CAMINHAR.

UM CAMINHO É SÓ UMA PARTE DO CAMINHO

dedico a minha mãe e a meu pai,  
simplesmente por tudo.

## PREFÁCIO

COBINCO, COBRINCO, ZIMBRE, BREZIN ou quem sabe, ...ZINCOBI

.....

Se um alquimista descobrisse, após árduas pesquisas, um elemento químico novo, oriundo da mistura de zinco e cobre, certamente procuraria um nome para dar-lhe.

No trabalho realizado, que resultou na tese aqui apresentada, embora não se tenha descoberto nenhum elemento novo, se a algum se houvesse chegado, numa hipótese imaginosa, talvez, UNICÂMPIO ou UNICAMPIUM, fosse um bom nome,...ou BARÃO GERALDÔNIO, quem sabe.

Este último, inclusive, seria o único nome da tabela periódica a ter sobrenome, no que, pela originalidade, seríamos invejados pelo resto dos Químicos do mundo...!

.....

Fica acima a imaginação e começa abaixo a realidade.

.....

A Adriana começou a trabalhar conosco, em Iniciação Científica, enquanto fazia seu curso de Graduação em Química, na UNICAMP. Desde logo mostrou interesse, dedicação, persistência e capacidade de trabalho.

O primeiro problema que enfrentou, como tema de trabalho, foi estudar o mecanismo da hidrólise ácida do cátion complexo bis(2,2'-bipiridina)cobre(I). Esperávamos que esta reação apresentasse um comportamento bastante simples. A verdade, porém, é que esta espécie não demonstrou, dentro das condições estudadas, a mínima tendência à dissociação. Mostrou-se, contudo, extremamente sensível ao oxigênio, com o qual reage por mecanismo bastante complexo. Em lugar de abandonar o sistema, a Adriana persistiu até o fim, tendo logrado obter um conjunto

de resultados que, ao nosso ver, levaram à uma boa visualização do processo mecanístico da reação.

Por ocasião do início do trabalho de Mestrado, propusemos a idéia de tentar a determinação conjunta de cobre e zinco, com Zincon. Parecia um trabalho pouco sofisticado no que se relaciona com o sistema químico, sendo, o mais difícil, o tratamento de ordem matemática.

Novamente, porém, os resultados mostraram um comportamento bem diferente do esperado pois, no caso das misturas das soluções de cobre e zinco, a reação conjunta não corresponde ( Surpresa ! ) à resultante das reações individuais. O sistema mostrou-se bem complicado. Aí valeu muito a persistência e a capacidade de trabalho da mestranda.

A quantidade desenvolvida de trabalho foi grande, sendo que, o que é mostrado nesta Tese reflete apenas uma parte. Também, o número de informações aparentemente novas e, portanto, não encontradas na literatura, é significativo. Destacamos, entre elas, o fato de misturas de cobre e zinco se comportarem como de espécie única e a obtenção de bandas, na região do Infravermelho Próximo, possivelmente de água coordenada ao cátion.

É provável, ao nosso ver, que esta Tese sirva como uma contribuição significativa ao entendimento de mecanismos de reações químicas em solução, incluindo, aí, as de nível bioquímico.

.....

Para o professor é sempre uma grande satisfação verificar uma tal qualidade de resultados, obtidos por pós graduandos que trabalham em seu grupo de pesquisa.

Matthieu Tubino

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushiken e ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pela atenção e pelas sugestões dadas no decorrer do trabalho.

- Ao Prof. Dr. Celso Davanzo, pelas valiosas discussões sobre espectroscopia de infravermelho.

- Ao "Claudinho", pela montagem do circuito do fotodiodo.

- À Helena, que colaborou para a obtenção dos espectros no infravermelho próximo.

- Aos funcionários do Instituto de Química que, de alguma forma, colaboraram com a realização deste trabalho.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico ( CNPQ ) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior ( CAPES ), pelas bolsas de Mestrado concedidas.

- À Coordenação de Área de Circuito Integrado de Microondas ( CACIM ) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento ( CPqD ) da TELEBRAS, pela concessão de horário para o término deste trabalho e pelo coleguismo do pessoal.

- Aos amigos "Molli", Giselle, Sonia, Marília, Flávio, Mário, Marcos, Márcia e Ivan, pelos "papos" científicos ou não que foram tão importantes para que eu conseguisse continuar sempre, até o fim.

- À Beth, um agradecimento especial pela "infinita" ajuda que me deu o tempo todo, dando palpites na parte experimental, nos cálculos, na redação... e outro agradecimento pela "força" e pela amizade... e outro pelos mil favores que me prestou.

- Ao Tubino, Prof. Dr. Matthieu Tubino, o maior agradecimento especial que possa existir, por tudo. ( Tomara que essas palavras certas, que eu não consigo achar para me expressar adequadamente, cheguem até você. )

- A todos, citados aqui ou não, eternamente, OBRIGADA.

( e chega de lágrimas. )

## ÍNDICE

### CAPÍTULO I : RESUMO

I.1 Resumo.....	01
I.2 Summary.....	03
I.3 Escolha do sistema estudado.....	05

### CAPÍTULO II : INTRODUÇÃO

II.1 Cinética em Química Analítica.....	07
II.2 Métodos de velocidade de reação diferencial.....	10
II.3 Técnicas cinéticas de fluxo.....	12
II.3.1 Método do fluxo contínuo.....	12
II.3.2 Métodos de fluxo acelerado e fluxo interrompido (stopped-flow).....	14
II.4 Cobre e zinco.....	16
II.4.1 A importância do cobre.....	16
II.4.2 A importância do zinco.....	17
II.4.3 A importância de Cu e Zn.....	19
II.4.4 A determinação de Cu e Zn.....	20
II.5 Interações entre cátions metálicos.....	21
II.5.1 íons metálicos em solução.....	21
II.5.2 íons metálicos complexos.....	23
II.5.3 Reações de formação de complexos.....	25
II.5.4 Complexos de Cu (II).....	27
II.5.5 Complexos de Zn (II).....	29
II.6 O reagente Zincon.....	31



### CAPÍTULO III : PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Material.....	35
III.1.1 Equipamento de fluxo interrompido.....	36
III.1.1.1 Sistema de injeção simultânea.....	37
III.1.1.2 Fonte de luz.....	40
III.1.1.3 Guias de luz.....	41
III.1.1.4 Banho termostaticado.....	41
III.1.1.5 Cella de reação.....	42
III.1.1.6 Detector.....	43
III.1.1.7 Interfaceamento com o microcomputador.....	46
III.2 Preparo das soluções.....	47
III.2.1 Solução padrão de cobre.....	47
III.2.2 Solução padrão de zinco.....	47
III.2.3 Soluções de misturas de cobre e zinco.....	48
III.2.4 Soluções utilizadas para a obtenção de espectros na região do infravermelho próximo.....	48
III.2.5 Solução tampão de Clark-Lubs.....	49
III.2.6 Soluções de Zincon.....	49
III.3 Espectros na região do visível.....	49
III.4 Cinéticas.....	55
III.4.1 Descrição.....	55
III.4.2 Parâmetros dos experimentos.....	55
III.4.3 Experimentos cinéticos.....	56
III.5 Espectros na região do infravermelho próximo.....	59

## CAPÍTULO IV : CÁLCULOS E RESULTADOS

IV.1 Cálculo do coeficientes de absorvidade molar.....	61
IV.2 Cálculo das velocidades iniciais das reações (tabelas e gráficos).....	62

## CAPÍTULO V : DISCUSSÃO

V.1 Equipamento de fluxo interrompido.....	78
V.2 A reação de formação de complexos de Zinco com $Zn^{+2}$ e $Cu^{+2}$ .....	81
V.3 Sequência de estudos desenvolvidos.....	82
V.4 Proposta para o mecanismo da reação.....	87

## CAPÍTULO VI : CONCLUSÃO

VI Conclusão.....	97
-------------------	----

## CAPÍTULO VII : REFERÊNCIAS

VII Referências.....	99
----------------------	----

## CAPÍTULO VIII : ANEXOS

VIII.1 Anexo 1 - Programa STOP2.VELOCIDADE.....	107
---	-----

## I - RESUMO

### I.1 - Resumo

O estudo cinético da reação de formação de complexos de  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e misturas equimolares de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  com Zincon, em solução aquosa tamponada em pH 9,0, constitui a essência deste trabalho.

As misturas equimolares de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  reagem com o Zincon como se fossem, aparentemente, uma única espécie, não sendo possível distinguir, neste caso, a formação dos complexos separadamente. A sequência das velocidades de reação, nas condições citadas, é um aspecto interessante pois foge da sequência normalmente esperada. O  $Zn^{+2}$  reage mais rapidamente com Zincon que  $Cu^{+2}$ , nas mesmas concentrações, e as misturas apresentam velocidades intermediárias em relação às das soluções dos metais individuais.

O método cinético de fluxo interrompido foi aplicado para o estudo das reações após a adaptação de um equipamento originalmente desenvolvido em nosso laboratório, que foi aperfeiçoado com a utilização de um sistema de detecção com fotodiodo e interfaceamento com microcomputador.

Os dados experimentais incluem cinéticas monitoradas a 610 nm e espectros das soluções na região do visível e infravermelho próximo. Tudo indica que haja interações entre os cátions metálicos em solução aquosa e que existam unidades binucleares ( ou polinucleares ) dos complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ . Para a formação dos complexos de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  com Zincon ( a estequiometria é 1:1 ), pode-se supor a existência de um intermediário, de meia vida muito curta, em baixa concentração, cuja formação comandaria o processo da reação.

A proposta inicial deste trabalho era o desenvolvimento de um método de análise simultânea de misturas através do método cinético de fluxo interrompido, com alta velocidade analítica e possibilidade de automação. Porém, o sistema químico escolhido apresentou comportamento cinético muito peculiar, desviando, portanto, o enfoque do trabalho.

O comportamento dos complexos de Zinco com  $Zn^{+2}$ , Zinco com  $Cu^{+2}$  e Zinco com misturas equimolares de  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  envolve situações que se aproximam, aparentemente e de forma simplificada, a sistemas biológicos.

Zinco e cobre são elementos que, além de todas as inúmeras aplicações, desempenham importantes papéis em processo metabólicos, cuja elucidação pode ser facilitada com informações sobre mecanismos de reações de formação de complexos de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ .

## I.2 - Summary

The study of the reactions of  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  and  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  equimolar mixtures with Zincon, in buffered aqueous solution in pH 9.0, is the essence of this study.

The  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  equimolar mixtures react, apparently, with Zincon like an only species. It is not possible to distinguish, in this case, the formation of the individual complexes. In these conditions, the reaction rate sequence is an interesting aspect because it differs from the expected one.  $Zn^{+2}$  reacts with Zincon faster than  $Cu^{+2}$  does, in the same concentrations, and the mixtures have intermediary reaction rates, in comparison with the solutions of the alone metals.

The stopped-flow method was used for the study of the kinetics and mechanism of the reaction. The equipment was an adaptation of another one, originally developed in our laboratory. This equipment was improved with a photodiode detection system and a microcomputer interfacement.

The experimental data comprises kinetics monitored at 610 nm and visible and near infrared spectra. They denote that there are interactions among the metallic cations in aqueous solution and binuclear ( or polinuclear ) Zincon complexes with  $Zn^{+2}$  and  $Cu^{+2}$ .

It can be supposed that the formation of the complexes of  $Zn^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  with Zincon ( 1:1 stoichiometry ) is preceded by an intermediate which has a very small half life and that is formed in very low concentration.

The initial aim of this study was the development of a simultaneous analysis method for mixtures of analytes, using the stopped-flow technique that would permit short analysis time and automation. However the chosen reaction system showed a peculiar and unexpected kinetic behavior and it changed the focus of the study.

Zincon and  $Zn^{+2}$ , Zincon and  $Cu^{+2}$  and Zincon and  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  equimolar mixtures complexes show peculiar kinetics that seems to reproduce, in a simplified form, biological systems. Zinc II and copper II take part of important metabolic processes whose understanding could be cleared with informations about  $Zn^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  complexes formation mechanisms.

### I.3 - ESCOLHA DO SISTEMA ESTUDADO

A idéia inicial a ser desenvolvida neste projeto era a aplicação da técnica de fluxo interrompido para a análise simultânea de misturas. Partia-se do princípio que se duas espécies reagem com um mesmo reagente em velocidades diferentes, esta diferença de velocidades, dentro de certos limites, pode ser detectada e em conjunto com parâmetros cinéticos como  $k$  (constante de velocidade de reação) e a própria lei de velocidade de reação, pode-se chegar aos valores das concentrações iniciais dos componentes da mistura sem separação prévia.

Buscava-se, então, desenvolver um método de análise simultânea de misturas empregando a técnica cinética de fluxo interrompido. Portanto, deveria ser escolhido um sistema de reações rápidas pois, do contrário, o método não seria prático.

A reação de formação de complexos entre Zincon e  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  tem sido largamente usada na Química Analítica e é bastante rápida, visualmente instantânea. Esses dados e as informações de Cadore e Baccan <sup>(54)</sup> de seu "estudo espectrofotométrico de zinco e cobre com Zincon em sistemas de análise por injeção de fluxo" incentivaram a escolha do citado sistema para o presente estudo.

A falta de dados, sobre o mecanismo envolvido na formação dos complexos de Zincon, serviu, desde o início, como um desafio adicional ao projeto. Partindo-se para o desenvolvimento analítico do projeto, não se esperava comportamento tão peculiar da mistura de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  em reação com Zincon. Este fato desviou o direcionamento do

trabalho pois conclui-se que a análise simultânea de misturas de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , através da técnica cinética de fluxo interrompido, nas condições estabelecidas, usando Zincon, é inviável, já que a mistura reage com velocidade única.

Ficou claro, contudo, que a técnica de fluxo interrompido pode ser aplicada para a determinação quantitativa de  $Zn^{+2}$  ou  $Cu^{+2}$ , separadamente, através da reação com Zincon, nas condições estudadas. Trata-se de um método muito simples que não envolve dados mecanísticos ou parâmetros cinéticos.

Para análise quantitativa, os dados obtidos devem ser manipulados de forma que seja obtida a concentração do produto. Ao invés de se utilizarem os dados para o cálculo da velocidade inicial, um programa muito simples pode manipulá-los para a obtenção da concentração "final" do produto da reação. Curvas de calibração podem ser obtidas a partir dos resultados correspondentes às concentrações. Este tratamento, no entanto, não é mostrado nesta tese, tendo-se concentrado esforços no aspecto mecanístico, que se mostrou bastante trabalhoso.



## II - INTRODUÇÃO

### II.1 - Cinética em Química Analítica <sup>(1-8)</sup>

Houve um período, no qual o conceito de equilíbrio de reações químicas foi bastante explorado em Química Analítica. Nesta época, quase a totalidade da metodologia analítica envolvia a gravimetria e a titrimetria. A introdução de metodologia nova fundamentada em conceitos diferentes encontrava, portanto, uma série de obstáculos para sua aceitação por parte dos químicos analíticos. Talvez uma posição muito rígida, de alguns setores da Química Analítica, tenha retardado a descoberta do potencial analítico da cinética.

A aplicação das chamadas análises catalíticas revelou grandes vantagens em comparação com técnicas convencionais, iniciando, assim, a assimilação, ainda que involuntária, de conceitos cinéticos na Química Analítica.

Avanços na área de Química Eletroanalítica (principalmente na polarografia) e espectroscopia analítica (na região do ultravioleta e do visível) apontaram para as potencialidades da aplicação de cinética em problemas de Química Analítica. Desde então, fim dos anos 30, o conceito de cinética de reação e a idéia de obtenção de dados analíticos sob condições dinâmicas propagaram-se.

O desenvolvimento de instrumentação eletrônica para processamento de sinais temporais, de forma confiável, no início dos anos 60, com a advento dos amplificadores operacionais, abriu grandes espaços para a aplicação do raciocínio e das medidas cinéticas em Química Analítica.

Historicamente, a mais antiga aplicação de cinética para obtenção de resultados analíticos é representada pelo trabalho de Guyard, que, em 1876, propôs um método para determinação de vanádio através de seu efeito catalítico na oxidação de anilina por cloreto de potássio. (78, 79)

Mais tarde, a cinética foi incorporada no arsenal da Química Analítica, no fim da década de 30, quando Sandell e Kolthoff<sup>(9)</sup> definiram condições específicas para a determinação de iodeto através de um método cinético de tempo variável. Este trabalho foi o resultado do estudo do potencial analítico da ação catalítica de iodeto na oxidação de arsênio III com cério IV<sup>(10)</sup>.

Atualmente, há grande diversidade de métodos catalíticos, cujos estudos têm sido crescentes desde a década de 50. As determinações catalíticas são os métodos analíticos, baseados em cinética ( métodos cinético-analíticos ), mais largamente usados. Nesta categoria incluem-se os métodos de catálise enzimática.

Outra grande classe de métodos cinético-analíticos é representada pelos métodos de velocidade de reação diferencial. Geralmente, esses métodos empregam reações não catalisadas e não se aplicam à determinação de concentrações ultrabaixas, da ordem de traços.

A aplicação dos métodos catalíticos e, em menor escala,

dos métodos de velocidade diferencial, foi crescendo a partir da metade da década de 60. Nesta época, a evolução dos dispositivos eletrônicos de precisão serviu para superar alguns obstáculos à aceitação dos métodos cinético-analíticos, pois o tempo deixou de ser uma variável de medição tão complexa. Na década de 70, estes métodos foram se consolidando e, no final dos anos 80, já constituíam uma classe de metodologia analítica em crescente desenvolvimento. Entretanto, ainda não se observa sua aplicação significativa em problemas práticos ou rotineiros, com exceção dos métodos de catálise enzimática.

Como em qualquer metodologia, há aspectos pouco favoráveis destes métodos. Estes problemas, apesar de totalmente superados nos dias de hoje, servem como obstáculos a sua implantação. São eles: necessidade de medidas de tempo precisas, necessidade de controle rigoroso das condições do sistema e dos parâmetros que afetam a velocidade da reação e, a aplicação de tratamentos matemáticos, às vezes, sofisticados.

Convém salientar alguns aspectos atrativos destes métodos, para que se possa avaliar seu potencial. São eles: boa sensibilidade (extrema sensibilidade no caso dos métodos catalíticos); alta velocidade de análise, em grande parte dos métodos; boa seletividade; capacidade para análise direta de misturas; minimização de interferências e viabilidade para automação.

De acordo com o tipo de reação empregada, os métodos cinético-analíticos podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos.

Entre os sistemas homogêneos, estão incluídos:

- a) métodos catalíticos, envolvendo i) métodos que utilizam enzimas em solução e ii) métodos não-enzimáticos que empregam, principalmente, reações de oxi-redução catalisadas por íons metálicos;
- b) métodos de velocidade de reação não catalisada, englobando determinações de um único componente e determinações de multicomponentes ( método da velocidade de reação diferencial ).

Entre os sistemas heterogêneos destacam-se os métodos cinéticos baseados em reações de eletrodo e os métodos enzimáticos que empregam enzimas imobilizadas.

## **II.2 - Métodos de velocidade de reação diferencial <sup>(1)</sup>**

O surgimento da metodologia de velocidade diferencial data da metade da década de 40. Tratava-se da manipulação das equações de velocidade de reação, para a obtenção de valores de concentração de, pelo menos duas espécies numa mistura, sem separação prévia através de métodos gravimétricos. O princípio básico é a interpretação analítica de dados experimentais obtidos quando um composto reage, com uma mistura de dois ou mais componentes, a velocidades consideravelmente diferentes, de modo que alguma propriedade relacionada com a concentração possa ser medida <sup>(1)</sup>.

Os métodos de velocidade diferencial podem ser agrupados em duas classes, de acordo com o tipo de aproximação usada nos cálculos. São: a) os métodos baseados em estimativas gráficas e, b) os métodos baseados em cálculos matemáticos. De acordo com a escala de concentração dos reagentes e da ordem de reação, há métodos específicos, mais adequados a cada condição.

De modo geral, os métodos de velocidade diferencial não são direcionados para determinações de concentrações muito baixas, apesar do potencial que pode ser desenvolvido. A maioria das reações empregadas não são catalisadas. As condições para determinação de mais de uma espécie, simultaneamente, são difíceis de estabelecer. Talvez este seja o fator responsável pelo volume relativamente pequeno de publicações nesta área, apesar da grande perspectiva de aplicação.

Além de servirem como solução para certas análises problemáticas, os métodos de velocidade de reação diferencial representam uma boa opção para a aceleração do ritmo de certas análises. Boa parte dos métodos diferenciais são aplicados a sistemas que reagem rapidamente. Deve-se notar que, caso não haja maiores problemas com o sistema, as reações rápidas são preferidas por óbvias questões de praticidade.

A técnica cinética de fluxo interrompido ( do inglês, "stopped-flow" ) tem características que favorecem sua utilização em experimentos analíticos com reações rápidas, que são de grande interesse. Esta técnica, especialmente quando associada a um computador, representa grandes avanços, pois a utilização do computador permite a leitura e manipulação de centenas de dados de um único experimento, minimizando erros que afetariam os resultados. A automação é bastante viável e surge como resultado consequente do estabelecimento das condições ideais da técnica para um dado sistema.

## II.3 - Técnicas cinéticas de fluxo <sup>(12)</sup>

Os primeiros métodos desenvolvidos para a medida direta de reações rápidas já empregavam técnicas de fluxo. Essas técnicas foram introduzidas em 1923 quando Hartridge e Roughton <sup>(13)</sup> utilizaram-nas como forma de estudo de processos bioquímicos em líquidos. Procedimento paralelo foi seguido por Paneth <sup>(14)</sup>, em 1929, no estabelecimento da existência e reatividade de radicais gasosos livres. Apesar da subsequente introdução de técnicas mais sofisticadas, as técnicas de fluxo continuam em uso até os dias de hoje.

### II.3.1 - Método do fluxo contínuo

Esta é a forma mais simples de técnica de fluxo. Dois fluidos, que reagem espontaneamente, são misturados num tubo e passam a percorrê-lo com velocidade constante, ou seja, é estabelecido um fluxo. Desde que ocorra reação durante o fluxo, as concentrações em diferentes posições do tubo correspondem a diferentes tempos de reação. Desta forma, não é necessário que se trabalhe com tempo real e as medidas podem ser feitas mais comodamente.

Uma grande desvantagem deste método é o grande volume de fluidos consumido. Isto raramente é problema para sistemas gasosos, mas torna-se crítico no caso de reações bioquímicas, onde a quantidade de material biologicamente ativo puro disponível, geralmente, é muito pequena. Por esta razão, o desenvolvimento deste método para sistemas líquidos difere dos sistemas gasosos.

A detecção espectrofotométrica é comumente usada com este método e medidas de condutividade também podem ser aplicadas. Foi, também, elaborada a prática de monitoração da reação através da liberação de calor, que é medida através de termistor móvel alocado no centro do tubo.

Além da aplicação deste método para estudos cinéticos, o conceito da injeção de amostra em fluxo contínuo foi associado ao registro constante de resultados, a partir da década de 50. Isto representou o passo inicial de uma sequência de trabalhos de desenvolvimento da "Análise por Injeção de Fluxo" ( FIA, do inglês: Flow Injection Analysis ).<sup>(80, 84)</sup>

O método FIA consiste na inserção de amostras líquidas em um fluxo contínuo não segmentado com subsequente detecção do analito. Velocidades analíticas de 100 amostras por hora com precisão melhor que 1% são facilmente obtidas. Este método de automação caracteriza-se por envolver processos químicos comumente simples, com reações suficientemente rápidas para serem compatíveis com a velocidade analítica, aparelhagem barata, simplicidade de operação e facilidade de obtenção de resultados.

Um sistema FIA é composto, essencialmente, de:

- 1) unidade de propulsão para estabelecimento de fluxo contínuo de vazão estável;
- 2) sistema de injeção para introdução da amostra;
- 3) bobina de reação; e
- 4) cela de reação incorporada a um instrumento de medida (colorímetro, potenciômetro, etc) que traduz o sinal contínuo a um registrador ou microprocessador.

### II.3.2 - Métodos de fluxo acelerado e fluxo interrompido (STOPPED-FLOW)

A técnica de fluxo contínuo caracteriza-se por ser um método de estado estacionário e o tempo de resposta do detector não é muito importante, permitindo que técnicas lentas de detecção sejam usadas. Se a técnica de detecção apresenta tempo de resposta adequado, medidas de tempo real podem ser feitas, e isso significa que o consumo de reagentes pode ser diminuído.

Numa primeira alternativa, surge o método do fluxo acelerado. Neste caso, pode-se acompanhar a variação da concentração dos reagentes através de observações que não correspondem diretamente ao tempo real, pois a característica deste método é o aumento constante do fluxo dos fluidos durante o experimento. A variação do fluxo deve, portanto, ser controlada e avaliada para que se possa fazer a conversão adequada dos dados obtidos.

Esta técnica é grandemente superada pela técnica do fluxo interrompido, na qual, inicialmente se estabelece o fluxo estável das soluções reagentes e então interrompe-se-o bruscamente para posterior monitoração das variações das concentrações das espécies, na cela de reação. É preciso que se estabeleça o fluxo rápido inicial para assegurar mistura adequada dos reagentes sem que a reação ocorra significativamente; este fluxo deve ser brusca e efetivamente interrompido a fim de evitar que se observe simplesmente a mistura dos reagentes, sem reação efetiva.

A seguir, um esquema clássico do equipamento de fluxo interrompido:



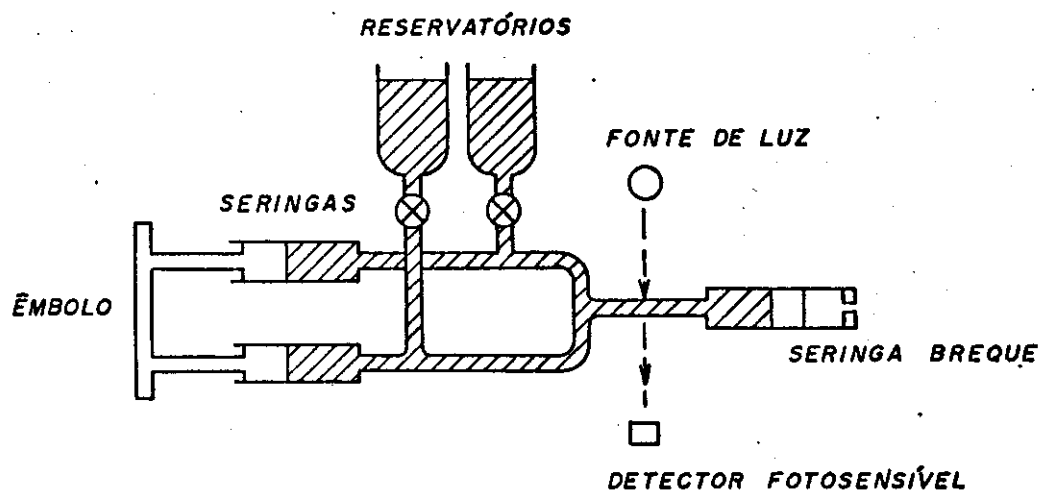


Figura II.1 Esquema clássico de um equipamento de fluxo interrompido

Já existem equipamentos de fluxo interrompido padronizados, sendo esta uma das poucas técnicas cinéticas para reações rápidas com instrumentação comercial disponível.

Normalmente, emprega-se a espectrofotometria para detecção e intensifica-se o uso de detectores fotosensíveis com tempo de resposta cada vez menor, para que sejam viabilizados estudos de reações cada vez mais rápidas. Atualmente, pode-se trabalhar com tempos de reação da ordem de milisegundos. Além de detectores adequados, o acoplamento do equipamento de fluxo interrompido a um computador é essencial para trabalhos com reações dessa ordem de velocidade.

No contexto histórico, o fluxo interrompido foi introduzido na Química Analítica nos anos 70, quando o sistema de mistura de fluxo interrompido passou a ser utilizado. Nesta mesma época, houve grande avanço na área de instrumentação eletrônica e intensificou-se o desenvolvimento dos sistemas computadorizados, contornando dificuldades relacionadas com a sofisticação e velocidade dos tratamentos matemáticos e o grande volume de dados.

## II.4 - Cobre e Zinco <sup>(15-24)</sup>

### II.4.1 - A importância do cobre

O cobre é um elemento de transição, largamente distribuído pela Terra, onde está presente em sulfetos, arsenetos, cloretos e carbonatos. Ele é extraído de minérios por via úmida e refinado por eletrólise; é um metal resistente, maleável e avermelhado, com alta condutividade térmica e elétrica. O cobre é usado em muitas ligas, como o latão, e é completamente miscível com ouro.

Este elemento reage com oxigênio e enxofre só a altas temperaturas, é atacado por halogênios mas não reage com ácidos não-oxidantes diluídos na ausência de ar. O cobre dissolve-se facilmente em ácido nítrico e ácido sulfúrico na presença de oxigênio, é solúvel em amônia e soluções de carbonato de amônio ou cianeto de potássio, na presença de oxigênio.

O cobre é um elemento normalmente presente em pequenas e constantes quantidades nos organismos animais. Geralmente, apresenta-se em maior concentração no fígado e em indivíduos jovens. Este elemento é componente de diversas enzimas com função oxidativa e participa dos processos de formação e manutenção do sistema nervoso central e do miocárdio. Algumas proteínas dos organismos animais combinam-se com o cobre. A hemoproteína é um complexo cobre-proteína presente nas células vermelhas do sangue; no plasma sanguíneo, encontra-se a ceruloplasmina, outro complexo cobre-proteína. A absorção de cobre pelo organismo humano ocorre, principalmente, pelo duodeno, sob formas diferentes que dependem do conteúdo intestinal na área de absorção e da forma de administração. Uma dieta com teor

excessivo de cobre provoca acúmulo do elemento nos tecidos, principalmente no fígado, que é capaz de armazená-lo, dentro de certos limites, sem provocar intoxicação. A deficiência de cobre provoca várias manifestações clínicas, sendo a mais importante, a anemia.

Grande parte do cobre da litosfera está combinado com enxofre, como sulfeto; certa quantidade aparece ligada a estrutura de outros minerais e de matéria orgânica. O cobre passa lentamente dos minerais para o solo, sendo fixado por colóides. Como é largamente distribuído pelas rochas ígneas, deficiências deste metal não são comuns em solos delas derivados, mas são frequentes em solos originados de sedimentos ricos em carbonato e sílica. Solos deficientes em cobre podem ser enriquecidos com fertilizantes que o contêm na forma orgânica ou inorgânica. O uso frequente de fertilizantes ou inseticidas à base de cobre pode provocar a contaminação das plantas, além de interferir na absorção de fósforo, ferro e outros micromutrientes.

Pode-se encontrar pequenas quantidades de cobre na gasolina, prejudicando a estabilidade do combustível pois é um pró-oxidante.

#### II.4.2 - A importância do zinco

O zinco não é um elemento abundante na Terra, mas é conhecido há muito tempo devido à facilidade de obtenção a partir de seus minérios. Ele ocorre em vários minerais, mas a fonte principal é a esfalerita (  $(ZnFe)S$  ) que ocorre, comumente com galena (  $PbS$  ).

Este elemento reage rapidamente com ácidos, dissolve-se em bases forte (formam-se íons zincato, comumente descritos como  $ZnO_2^{-2}$ ); reage com oxigênio dando óxido e forma muitas ligas, como o latão.

O zinco é um dos mais importantes metais com função biológica. Mais de 25 proteínas contendo zinco já foram identificadas, a maior parte, enzimas. É essencial para o crescimento dos tecidos animais, sendo parte integrante de diversas enzimas e cofatores. É um constituinte específico da enzima anidrase carbônica, que atua no equilíbrio ácido-base do organismo humano. Encontra-se distribuído no fígado, no pâncreas, na íris e coróide do olho, na medula óssea e no sangue. O zinco está envolvido no metabolismo de proteínas e ácido nucleico, sendo, portanto, fundamental no processo de multiplicação celular. A absorção ocorre, principalmente, pelo intestino delgado e é afetada pela quantidade e proporção de outros nutrientes presentes e pela forma química sob a qual é administrado. O excesso de zinco no organismo provoca a diminuição do nível de cobre no fígado, evitando o efeito tóxico deste último. Entretanto, se a concentração de cobre não for muito alta, o excesso de zinco provoca a deficiência de cobre e, conseqüentemente, anemia. Sintomas de deficiência de zinco são caracterizados, principalmente, por lesões na epiderme. A falta deste elemento no período de crescimento pode afetar as funções cerebrais.

Estudos mais recentes sobre a participação de zinco em processos metabólicos revelam sua relação com o sistema imunológico dos animais. Deficiências mínimas no organismo favorecem a redução dos níveis de timulina. A timulina, um complexo de zinco, é um hormônio do sistema imunológico necessário para a maturação de linfócitos T. É interessante citar que pacientes com AIDS apresentam baixos níveis de timulina e zinco. Alguns sintomas da AIDS assemelham-se a sintomas de séria deficiência de zinco, havendo relatos de efeitos benéficos da suplementação em dois pacientes aidéticos hospitalizados. Com esses

dados iniciais pode-se avaliar a relevância dos estudos do comportamento de complexos de zinco.

Os solos contêm traços de zinco, o qual ocorre em minerais, como cátion substituível. A disponibilidade de zinco em solos é maior em pH ácido. Este elemento é necessário, em baixo teor, para o crescimento das plantas, sendo adicionado como micronutriente em fertilizantes, quando constatada sua deficiência em solos ou plantas. O excesso de zinco pode ser tóxico para as plantas; esta toxidez pode ser corrigida por meio de calagem.

Compostos organometálicos de zinco são historicamente importantes pois foram os primeiros compostos organometálicos sintetizados. O dialquilditiofosfato de zinco, é usado em óleos lubrificantes como aditivo antioxidante para reduzir os desgastes internos em motores de automóveis.

#### II.4.3 - A importância de cobre e zinco

Alimentos marinhos, carnes e nozes são fontes ricas em zinco e cobre. Alimentos pobres em zinco são frutas cítricas, óleos vegetais e açúcar. Alimentos pobres em cobre são açúcar e mel. Considerando que as maiores fontes de zinco e cobre para os seres vivos são os alimentos e bebidas, sua determinação nessas matrizes é de grande interesse.

A análise destes elementos em solos, plantas e fertilizantes está associada a importância de sua presença a nível de traços. Seu papel na fisiologia animal e vegetal é matéria de muitos estudos. O cobre e o zinco são elementos necessários à vida de plantas e animais.

Cobre e zinco podem estar presentes como impurezas em águas naturais, industriais ou residuais, provenientes da zincagem das tubulações de cobre ou da adição de polifosfatos, principalmente de zinco, para minimizar a corrosão dos tubos.

O cobre está presente, geralmente em pequenas quantidades, nas águas superficiais e subterrâneas. Nas formas de cloreto, nitrato e sulfato, é muito solúvel, ao contrário do que acontece sob as formas de carbonato, hidróxido, óxido e sulfeto. Altas concentrações de cobre dão sabor desagradável à água. Sais de zinco como cloreto e sulfato são solúveis em água; outros, como carbonato e sulfeto, além do óxido e hidróxido, são insolúveis. O sabor da água é mais alterado pela presença de zinco sob a forma de sulfato.

Além do conhecido efeito tóxico, a ação benéfica de cobre e zinco em várias doenças tem sido muito estudada, tanto do ponto de vista cinético, para elucidar mecanismos, como no aspecto analítico, já que é importante ter-se métodos simples e rápidos para a determinação destes metais em semelhantes materiais.

#### II.4.4 - A determinação de cobre e zinco

Vários métodos para determinação de cobre e zinco, em diferentes matrizes foram desenvolvidos. Os mais comuns são os métodos espectrofotométricos (25-27), os polarográficos (28,29) e os métodos colorimétricos (30,31).

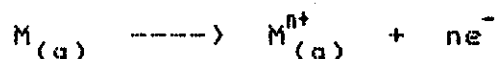
A determinação de cobre em plantas e solos pode ser feita com dietilditiocarbamato de sódio (31,32), com ditizona (33,34) ou com cuproína (35), porém envolve reação de extração e é susceptível à interferência de outros metais.

A determinação de zinco em rochas e material biológico é feita com ditizona <sup>(28,30,36)</sup> em pH de 6,0 a 9,5 e também com o reagente  $\alpha$ -naftiltiocarbazona <sup>(37,38)</sup> em pH 8,0 a 10,0. Outros métodos utilizando reagentes como 1(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) foram propostos, mas a sensibilidade é inferior àquela obtida com o método da ditizona. Além disso, estes reagentes formam complexos coloridos com outros metais, particularmente níquel, cobalto, ferro, mercúrio e chumbo, e são envolvidas etapas de extração para concentrar os complexos.

## II.5 - Interações de íons metálicos

### II.5.1 - íons metálicos em solução <sup>(40)</sup>

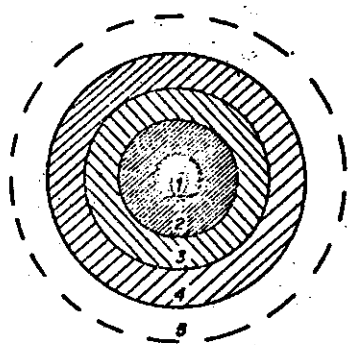
A ionização de todos os elementos metálicos é um processo endotérmico,



portanto, a formação de cátions metálicos gasosos é, sempre, um processo energeticamente desfavorável. Quanto mais baixa a energia de ionização, maiores as chances do elemento formar cátions e exibir características metálicas. O aspecto desfavorável do processo de ionização em fase gasosa pode ser compensado, em maior ou menor extensão, pela solvatação do íon quando este é transferido para uma solução.

Muitas propriedades dos íons metálicos em solução dependem da carga e do tamanho do íon. A carga de um íon metálico isolado é integral e óbvia, mas o seu tamanho é mais difícil de estabelecer, sendo este assunto discutido, extensivamente, há décadas.

O ambiente de um cátion em solução aquosa pode ser representado através da sobreposição de diversas esferas de solvatação, cujas constituições variam de acordo com sua proximidade do íon metálico. No caso de soluções muito diluídas, esta representação pode ser ilustrada da seguinte forma:



- 1 - cátion metálico
- 2 - esfera de solvatação primária
- 3 - esfera de solvatação secundária
- 4 - zona de falha
- 5 - solvente

Figura II.2 - O ambiente de um cátion em solução

Considerando-se o íon metálico como uma esfera, pode-se assumir a esfera de solvatação primária como a mais interna. Esta contém moléculas de solvente, geralmente seis moléculas de água, no caso de soluções aquosas, interagindo ou ligadas diretamente com o cátion.

A próxima esfera é a região de solvatação secundária. Aqui o cátion sofre a influência externa das moléculas de solvente. No caso de soluções aquosas, essa influência e o efeito eletrófilo do cátion, sobre as moléculas de hidratação primária, favorecem a formação de pontes de hidrogênio com as moléculas de hidratação secundária. O volume desta esfera de solvatação varia bastante com a natureza do cátion, sendo maior para cátions pequenos com carga alta e, menor ou pouco significativa para os grandes cátions monovalentes.



A região desordenada, ou zona de falha, necessariamente, separa as regiões ordenadas de solvatação de uma outra região diferentemente "ordenada", que é o volume de solvente propriamente dito. A extensão desta região de falha depende das propriedades do cátion envolvido.

As regiões 3, 4 e 5 apresentam diferenças quase imperceptíveis. Entre as regiões 2 e 3, apesar da grande similaridade, a distinção, às vezes, pode ser feita e demonstrada. Para alguns cátions com carga alta e raio relativamente pequeno, a velocidade de troca de moléculas de solvatação entre a região 2 e as demais é suficientemente lenta para que se possa fazer uma distinção física, utilizando, por exemplo, a espectroscopia de R.M.N.. O cromo III, um exemplo de caso extremo, apresenta velocidade de troca de moléculas de água, da esfera de solvatação primária (coordenação) para outras esferas, tão baixa, que cátions solvatados contendo diferentes proporções de solvente podem ser isolados e caracterizados.

#### II.5.2 - íons metálicos complexos <sup>(41,42)</sup>

Um complexo metálico consiste de um íon ou átomo metálico central ligado a um grupo de outros íons ou moléculas circundantes através de ligações covalentes coordenadas. A carga total do complexo pode ser positiva, negativa ou zero.

Uma unidade do complexo metálico tende a reter sua identidade em soluções e em determinadas reações, particularmente aquelas envolvendo troca de íons ( no caso de complexos carregados ). Desta forma, soluções aquosas de  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  são resistentes a HCl

concentrado e quente, e trocam todo  $\text{Cl}^-$  com  $\text{AgNO}_3$ ; nem  $\text{Cl}^-$  nem  $\text{NO}_3^-$  fazem parte da unidade do complexo.

As moléculas ou íons ligados ao metal são chamados ligantes. A ligação metal-ligante, geralmente é tida como ligação coordenada, a qual se caracteriza pelo compartilhamento de pares de elétrons provenientes de um único átomo ou íon.

Um tipo especial de complexo é o quelato. Trata-se de um composto de coordenação no qual o elemento metálico central liga-se a dois ou mais átomos de um ou mais ligantes formando anéis heterocíclicos, de modo que o elemento metálico central faça parte de cada anel.

Alguns quelantes, ligantes que formam quelatos, mais comuns, como o ácido etilenodiaminotetraacético, EDTA, são usados em titulações na área de Química Analítica e servem também para a remoção de íons de soluções e solos.

Há também quelatos metálicos de grande importância biológica, presentes em sistemas metabólicos, como o complexo ferro-hemoglobina e o complexo magnésio-clorofila. Existem ainda quelatos com aplicação medicinal, empregados contra bactérias Gram-positivas, fungos e viroses.

Os quelatos constituem um tema bastante extenso e interessante. Novas aplicações práticas destes compostos têm surgido e, a compreensão de processos metabólicos tem sido facilitada através do estudo de suas reações. As perspectivas de aplicação dos resultados de estudos de quelatos tornam o tema bastante significativo.

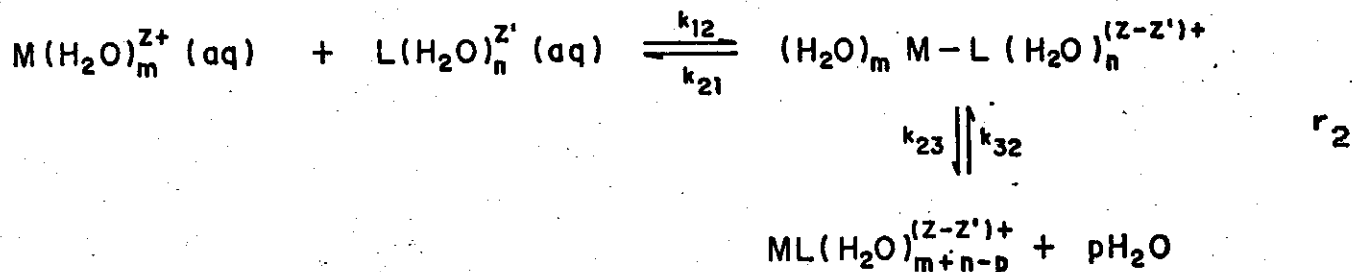
### II.5.3 - Reações de formação de complexos (43,44)

O deslocamento de uma molécula de solvente, ligada a um íon metálico, por outra molécula ou íon, que pode ser a mesma (troca de solvente) ou diferente (formação de complexo) é uma das reações fundamentais dos íons metálicos em solução. Algumas reações são etapas intermediárias importantes em muitos processos de oxi-redução de esfera interna, que envolvem um passo de substituição inicial; catálise por íons metálicos geralmente envolvem um passo de substituição parcial de um íon solvatado. Em sistemas biológicos, a substituição parcial ou completa de um íon metálico solvatado é característica de funções metaloenzimáticas ou coenzimáticas. De forma indireta, os processos de substituição podem ser importantes, por exemplo, quando íons metálicos são transportados através de membranas lipoproteicas. A membrana contendo grupos com grande potencial de coordenação pode ser comparada a um ligante polidentado gigante, praticamente imóvel, e o íon metálico movimenta-se de um sítio de coordenação ou grupo de sítios para outr(s).

A cinética de formação de complexos quelatos com metais de transição em solução aquosa tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos desde a década de 50. Surgiram várias propostas para o mecanismo de reação de substituição de ligante num aqua-cátion, ou seja, a formação de complexos metálicos em solução aquosa,



Merece destaque o mecanismo proposto por Eigen <sup>(45)</sup>, baseado numa reação via associação de esfera externa entre o ligante e o íon metálico:



Os resultados de muitos estudos cinéticos sugerem que a velocidade de formação de complexos é fortemente dependente da natureza do metal sendo, também, afetada por outros fatores, como a natureza e o número de ligantes presentes, a carga das espécies reagentes, o solvente e efeitos estéricos.

Com relação à natureza do metal, há uma importante observação: em boa parte dos sistemas, a constante de velocidade de troca de solvente é semelhante à constante de velocidade de formação dos complexos. Isto sugere que o passo determinante destas reações deve ser muito semelhante. Extrapolando esta informação, generalizou-se que a etapa determinante de uma reação de formação de complexo, em solução aquosa, é representada pela saída de uma molécula de água da esfera de solvatação do íon, na maioria dos casos

No caso de quelatos, o fechamento do anel é, de modo geral, muito rápido quando comparado com a velocidade de formação da primeira ligação metal-ligante, a qual, por sua vez, é controlada pela saída de uma molécula de solvente do aqua-íon metálico.

Entretanto, há exceções a esta regra segundo a qual a velocidade de formação de complexos é determinada pela velocidade de troca de moléculas de água entre a esfera de solvatação do cátion e a

solução. Entre estes casos estão os complexos formados com deslocamento de prótons do ligante <sup>(46)</sup>, os complexos ternários <sup>(47)</sup> e alguns complexos formados com ligantes menos simples, dentre outros.

Atualmente, há trabalhos que trazem mecanismos mais elaborados, ajustados a observações experimentais pouco convencionais. Alguns sistemas apresentam comportamento cinético diferente do padrão e constituem, então, objetos de estudos interessantes.

#### II.5.4 - Complexos de Cobre II <sup>(24,48)</sup>

O cátion bivalente é a forma iônica mais importante para o cobre. A maior parte dos compostos de cobre I é facilmente oxidada a cobre II sendo muito difícil a oxidação até cobre III. Devido à configuração  $d^9$ , o cobre II apresenta distorção causada pelo efeito Jahn-Teller.

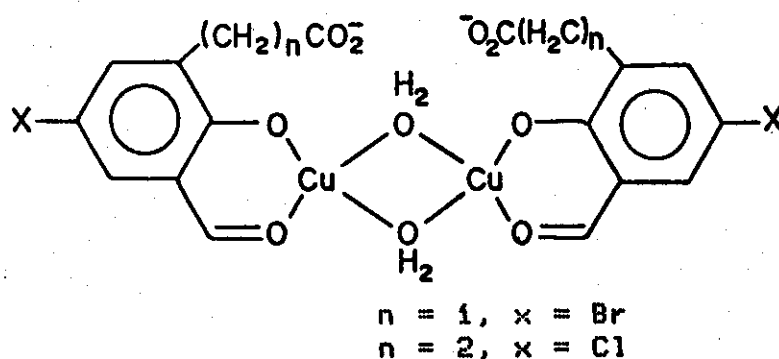
O aqua-íon cobre II, normalmente, é descrito como  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ , embora haja algumas divergências quanto ao número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  coordenadas. No cátion hexacoordenado, deve-se observar que duas moléculas de água estão mais distantes do átomo metálico que as outras moléculas. A adição de ligantes a soluções aquosas de cobre II proporciona a formação de complexos pelo sucessivo deslocamento de moléculas de água de solvatação.

Ligantes multidentados que se coordenam através de oxigênio ou nitrogênio, como aminoácidos, formam complexos cúpricos, em geral, com estruturas pouco convencionais. Estas espécies demonstram a complexidade da química de coordenação do cobre II, cuja análise é vital para a elaboração do presente trabalho.

Complexos polinucleares, envolvendo ligantes monodentados e polidentados, podem ocorrer em casos onde um ligante ligado ao íon metálico ainda pode doar outro par de elétrons. Isso acontece quando o átomo coordenado ainda tem pares de elétrons não compartilhados, ou quando o número de grupos doadores do ligante é maior que o número máximo de coordenação do íon central, ou quando o arranjo espacial do ligante impede sua coordenação completa com um mesmo íon metálico.

Como exemplo de complexos polinucleares de cobre II podem ser citadas as tradicionais soluções azuis formadas pela adição de tartarato a soluções de cobre II; formam-se complexos monoméricos, diméricos e poliméricos em diferentes valores de pH. Os complexos com haletos caracterizam-se pelas diferentes estequiometrias e apresentam espécies polinucleares com haletos funcionando como pontes entre os núcleos metálicos. O complexo formado entre cobre II e adenina também é binuclear e ilustra um caso de ponte entre monômeros feita através do próprio ligante. Cobre II e carboxilatos formam complexos diméricos onde além do ligante estar coordenado com os dois centros metálicos, servindo como ponte, há também ligação metálica entre os dois cátions.

Outro tipo de complexo polinuclear apresenta átomos de oxigênio funcionando como pontes entre os núcleos. Pode ser oxigênio fenólico, ou do grupo hidroxila, ou de moléculas de água, ou oxigênio alcoólico desprotonado. Na sequência, um exemplo:



Deve-se considerar, também, a existência de complexos polinucleares de cobre II com outros cátions metálicos, os complexos mistos, principalmente com zinco II, como por exemplo complexos de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  com X-aminoácido-salicilaldeído (onde o amino ácido pode ser glicina, alanina e fenilglicina, e  $X = \text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ ).

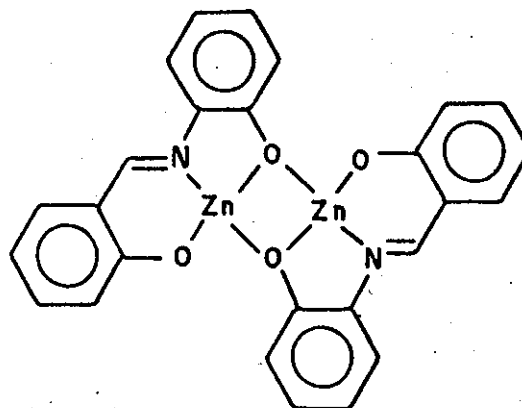
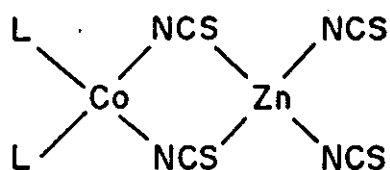
Outro caso a ser citado refere-se a uma porfirina de zinco poder formar uma ligação covalente com uma porfirina de cobre através de ligação peptídica. Além disso, um estudo de complexos mistos formados pela interação de metais com aspargina, mostrou que boa parte da aspargina do sangue coordena-se igualmente com  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ .

#### II.5.5 - Complexos de Zinco II (24,48)

A forma iônica do zinco é um cátion bivalente, de configuração  $d^{10}$ , apresentando distorção tetraédrica, em alguns casos.

O aqua-íon de zinco II,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ , é ácido e soluções aquosas de Zn II são hidrolisadas. O Zn II forma complexos com haletos, amônia e ditiocarbamatos e certos compostos sulfurados característicos aceleradores da vulcanização de borracha.

Há uma série extensa de complexos de zinco II com os mais variados ligantes, que têm sido exhaustivamente estudados diante da importância aplicativa das informações obtidas. Encontram-se exemplos de complexos polinucleares de zinco II e complexos mistos de zinco II e outros metais como cobre, cobalto, níquel e mercúrio, alguns representados a seguir:



L = 2-aminopiridina ou 3-cianopiridina

Como já foi citado, o zinco é um dos metais de maior importância biológica, participando de muitos processos metabólicos que, geralmente, envolvem reações com complexos. Vem daí o interesse no estudo dos complexos de zinco II, já que valiosas informações podem ser aplicadas na compreensão de importantes processos bioquímicos. O estudo de complexos de zinco com aminoácidos tem crescido diante da perspectiva de entendimento de mecanismos enzimáticos através dos resultados obtidos.

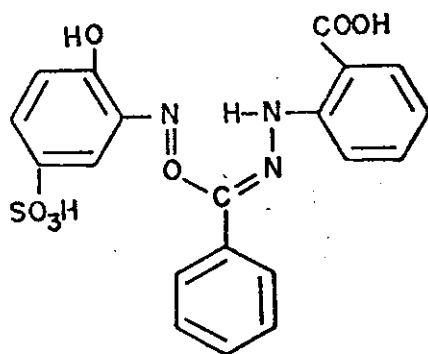
Outro ponto de interesse é representado pelo estudo de complexos de zinco (e outros metais, como cobre II) com porfirinas, que são agentes quelantes coloridos derivados do pirrol. O sistema porfirina é importante porque forma as unidades básicas da hemoglobina e da clorofila <sup>(49)</sup>, portanto é fácil avaliar a importância das informações obtidas a partir desses estudos, as quais são fundamentais para a elucidação de processos vitais como a respiração e a fotossíntese.



## II.6 - O Reagente ZINCON <sup>(50,53)</sup>

Estudando a reatividade de compostos orgânicos com íons inorgânicos, Yoe e Rush verificaram que o composto ZINCON (ácido o-[1-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-3-fenil-5-formazano] benzóico) forma um precipitado azul em presença de zinco, reagindo também com cobre, cobalto e níquel. A formação de precipitado não é observada a altas diluições, mas a solução apresenta coloração azul. A reação é rápida em solução alcalina do reagente.

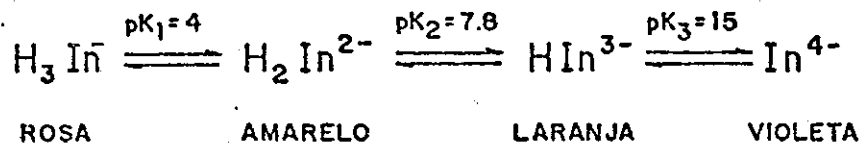
O Zincon apresenta-se, geralmente, na forma de sal monossódico ( $C_{20}H_{15}N_4NaO_6S$ ), o qual apresenta três hidrogênios ácidos: um carboxílico (-COOH), um fenólico (-OH) e um da amina secundária (=NH).



ZINCON

O Zincon apresenta absorção máxima em 470 nm, sendo um derivado dos compostos de formazano. Estes compostos são preparados pelo acoplamento de composto de diazônio com aldeídoarilhidrazona.

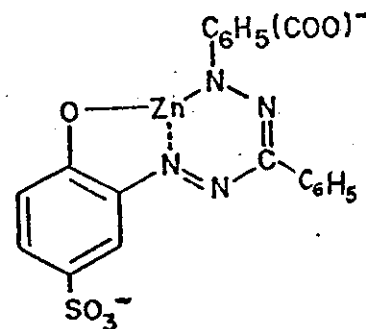
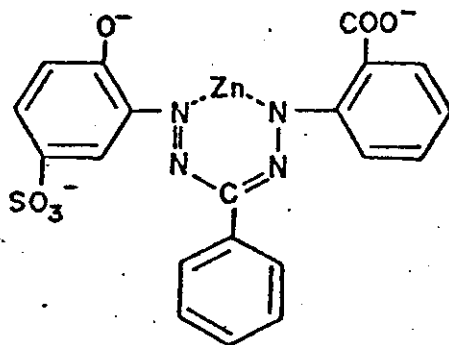
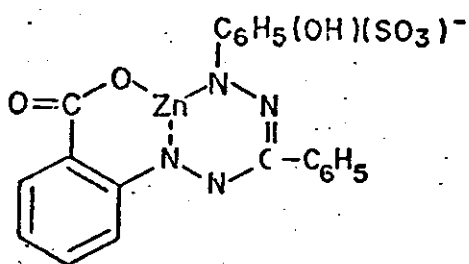
A instabilidade do reagente tornou difícil as tentativas de estudar suas propriedades ácido-básicas. Apesar disso, foi feito o estudo das constantes de equilíbrio.



O hidrogênio carboxílico é perdido em pH próximo de 4; em pH mais baixo, o reagente é decomposto com facilidade. As formas mono e di-protonadas existem em pH de 5,9 a 10,0. A forma desprotonada só ocorre em meio fortemente alcalino.

O uso do Zincon permite a determinação dos metais zinco e cobre, um na presença do outro, devido à diferença de estabilidade dos complexos destes metais em função do pH. O complexo de zinco é estável no intervalo de pH de 8,5 a 9,5, enquanto o complexo de cobre é estável em pH de 5,0 a 9,5.

O complexo zinco-Zincon pode ser representado estruturalmente por uma das fórmulas a seguir:



O trabalho de Yoe e Rush despertou grande interesse e, a partir de então, diversas publicações têm sido feitas utilizando o Zincon para a determinação de zinco, cobre e outros metais, através das mais diversas técnicas. O levantamento bibliográfico de Cadore traz uma boa coletânea destes trabalhos <sup>(54)</sup>.

Inicialmente, o Zincon passou a ser utilizado como indicador em titulações com EDTA, substituindo o Negro de Eriocromo T <sup>(55)</sup>. Depois, sua utilização permitiu a titulação de cálcio na presença de magnésio com EGTA <sup>(52,56)</sup>.

Para a titulação direta de mercúrio II com EDTA em meio ácido, foi utilizado Zincon como indicador enquanto os complexos Hg(II)-Zincon e Zn-Zincon foram os indicados em titulações de chumbo, cádmio e cálcio na presença de EDTA <sup>(57)</sup>. Morris <sup>(58)</sup> estudou o comportamento do reagente Zincon em presença de mercúrio concluindo sua viabilidade para a detecção e determinação colorimétrica do complexo mercúrico.

O reagente Zincon foi usado para a determinação de zinco em diversos materiais como alimentos, águas e óleos lubrificantes. <sup>(59-61)</sup>

Dosal e colaboradores <sup>(62)</sup>, investigaram o sistema cobre-Zincon. Foi feito um estudo da melhor solução-tampão, encontrando-se que  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{HClO}_4$  é o melhor meio para a reação, quando a absorvância aumenta em pH de 1 a 5, mantendo-se, a partir daí, praticamente constante até pH 10,5. Um estudo estequiométrico do complexo mostrou uma relação metal:ligante de 1:1. O sistema obedece a lei de Beer no intervalo de concentração de 0,2 a 2,5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

Como o Zincon não é um reagente específico para zinco ou cobre, é necessária a separação dos íons interferentes; o que se faz geralmente, com o uso de resinas de troca iônica <sup>(63-68)</sup>.

Outra forma de eliminação de interferentes foi desenvolvida através de processos de extração com solvente. Há uma série de trabalhos, onde são empregadas as mais diversas combinações de agente complexante e solvente extrator <sup>(54)</sup>.

McCall e seus colaboradores <sup>(69)</sup> determinaram zinco e cobre, sequencialmente em tecidos animais, usando Zincon como reagente colorimétrico e EDTA para destruir o complexo zinco-Zincon. Este complexo tem absorção máxima em 620 nm, enquanto a do complexo cobre-Zincon é máxima em 595 nm. Em 610 nm, ambos apresentam a mesma absorbância. Desta forma, mede-se a absorbância referente aos dois complexos, neste comprimento de onda e, em seguida, pela adição de EDTA, o complexo zinco-Zincon é destruído, podendo-se medir a absorbância do complexo cobre-Zincon. O zinco é determinado pela diferença das medidas feitas. Esta idéia foi incrementada por Cadore <sup>(54)</sup> que empregou diversos sistemas reversos de análise por injeção de fluxo para a determinação de cobre e zinco com Zincon.

Ridder e Margerum <sup>(70)</sup> empregaram a reação de dissociação de complexos de Zincon com zinco, cádmio, mercúrio e cobre numa análise simultânea desses elementos através de métodos cinéticos simultâneos, usando um minicomputador acoplado a um espectrofotômetro com sistema de fluxo interrompido. Trata-se de um trabalho interessante que ilustra o desenvolvimento de métodos cinético-analíticos.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 - Material

- Espectrofotômetro Zeiss DMR-21, usado para a obtenção dos espectros das soluções de Zincon, de complexo de cobre-Zincon, zinco-Zincon e (cobre+zinco)-Zincon, na região de visível; foram usadas celas de quartzo de 1,00 e 0,50 cm de caminho óptico.

- Espectrofotômetro Varian Cary-2300, usado para a obtenção dos espectros das soluções de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e misturas de  $\text{CuSO}_4$  com  $\text{ZnSO}_4$ , na região do infravermelho próximo; foram usadas celas de quartzo de 0,10 cm de caminho óptico.

- pHmetro Micronal B-375 com eletrodo combinado de vidro calomelano.

- Microcomputador Microengenho 2e, Spectrum (SCOPUS), de 8 bits, usado para coleta de dados e elaboração de cálculos.

- Conversor analógico-digital Anamed AM-13\* de 12 bits, velocidade 20  $\mu\text{s}$ /ponto.

- Monocromador de um espectrofotômetro Beckman DU-2400, empregado com lâmpada halógena de 55 W e 12 V, alimentada por uma fonte estabilizada de corrente contínua, para a obtenção de radiação monocromática para os experiments com o equipamento de fluxo interrompido.

- Equipamento de fluxo interrompido, cuja descrição detalhada é dada a seguir.

\* ANAMED - Indústria e Comércio Importação e Exportação  
Rua Vergueiro, 3630 - Vila Mariana - CEP 04102 São Paulo  
fone (011)572-1106

### III.1.1 - Equipamento de fluxo interrompido

O equipamento de fluxo interrompido utilizado neste projeto foi construído em laboratório. Trata-se do desenvolvimento do trabalho inicial de Tubino <sup>(71)</sup>, que a partir de improvisações com dispositivos comuns de laboratório ou de simples construção, elaborou um equipamento de fluxo interrompido funcional e de baixo custo. A proposta original passou por uma série de adaptações elaboradas neste trabalho, encontrando-se, agora, em plenas condições operacionais. <sup>(72)</sup>

O aparelho descrito, a seguir, é, na realidade, um aperfeiçoamento do anterior <sup>(71)</sup>. A parte de injeção foi pouquíssimo modificada pois mostrou-se muito adequada. O sistema de detecção foi modificado e simplificado, pois no lugar de um espectrofotômetro, usou-se um resistor (LDR) ou um diodo fotossensíveis.

Na sequência, o esquema ilustrativo do equipamento que é, basicamente, constituído por:

- 1 - sistema de injeção simultânea;
- 2 - fonte de luz;
- 3 - guias de luz;
- 4 - banho termostaticado;
- 5 - cela de reação;
- 6 - detector;
- 7 - interfaceamento com microcomputador.

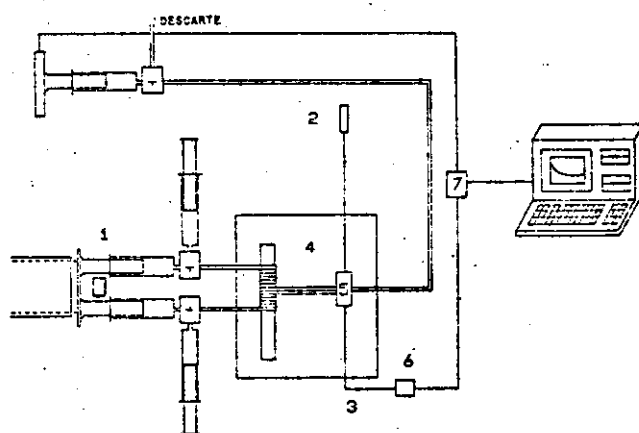
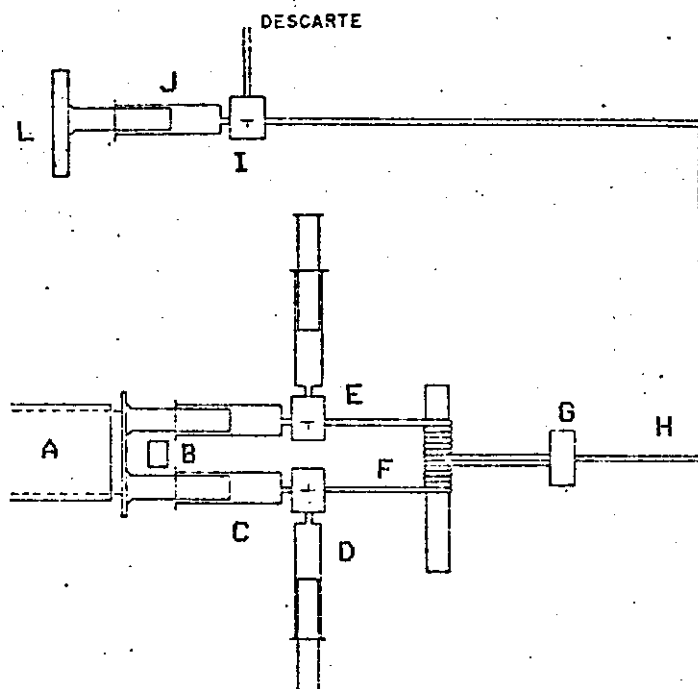


Figura III.1- Esquema ilustrativo do equipamento de fluxo interrompido

### III.1.1.1 - Sistema de injeção simultânea

O sistema de injeção de reagentes utilizado neste equipamento é constituído de seringas de vidro e torneiras de Teflon\* arranjados de acordo com o esquema abaixo, fixos num suporte de madeira.



- A - êmbolo impulsionado manualmente ou por ar comprimido (71);
- B - anteparo de madeira que segura o êmbolo depois que a seringa J é preenchida;
- C - seringas de vidro de 5 ml, para a transferência de reagentes para a cela de reação;
- D - seringas de vidro de 10 ml, reservatórios de reagentes;
- E - torneiras de Teflon\* de 3 vias;
- F - tubos de polietileno (  $\varnothing = 1,0$  mm, comprimento = 50 cm ), funcionam como bobinas para termostatização dos reagentes;
- G - cela de reação ( que será descrita em outro tópico )
- H - tubo de polietileno (  $\varnothing = 1,0$  mm, comprimento = 50 cm ), para a conexão da cela de reação com a torneira J;
- I - torneira de Teflon\* de 3 vias;
- J - seringa de vidro de 5 ml que funciona como breque;
- L - interruptor.

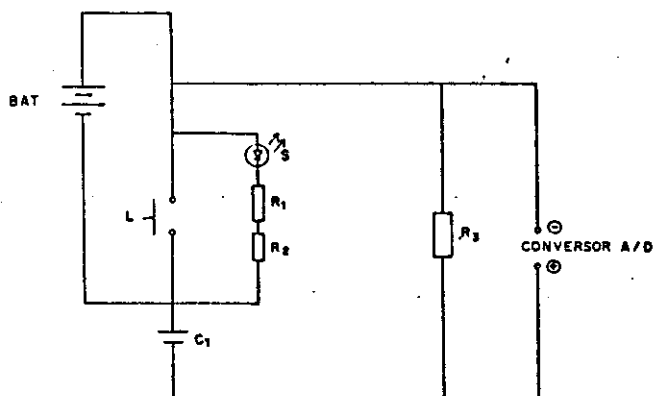
Figura III.2 - Esquema do sistema de injeção simultânea

\* Teflon é marca registrada da DUPONT

O funcionamento do sistema não é muito complicado e pode ser explicado da seguinte forma:

As torneiras de Teflon, E, confeccionadas nas oficinas do Instituto de Química da UNICAMP, transferem as soluções das seringas D para as seringas de injeção, C.

O movimento do êmbolo, A, acionado por ar comprimido, empurra as seringas C, injetando solução no sistema que vai de G, até J. Quando J está com o volume adequado de solução, o êmbolo atinge o anteparo B de modo que não haja pressão adicional sobre C; mas o ar comprimido continua acionado para evitar o retorno do fluxo das soluções. Neste mesmo instante, J pressiona o interruptor L, que é um dispositivo simples, cuja qualidade a ser observada é a máxima sensibilidade de chaveamento ao ser pressionado. Pressionando-se o interruptor, o sistema de aquisição de dados do microcomputador é disparado através do gatilho do conversor A/D - ANAMED AM13. Na seqüência, o esquema da ligação que permite este acoplamento:



BAT 3 pilhas de 1,5 V  
em série

L interruptor

$R_1$  resistor 100 ohm

$R_2$  resistor 210 ohm

$R_3$  resistor 1 kohm

$C_1$  capacitor 0,022 F / 600 V

S LED

Figura III.3- Esquema do circuito do gatilho do conversor A/D

O LED só serve para mostrar quando o circuito está chaveado com o conversor, a fim de facilitar a visualização de alguma falha; o LED aceso significa que o chaveamento não está acionado.



Deve-se ressaltar que o circuito anteriormente descrito é necessário para a adequada interação do interruptor, que ao ser pressionado, dispara o mecanismo de coleta de dados pelo microcomputador, através da placa de conversão analógico-digital.

As posições do anteparo B e da seringa J foram cuidadosamente ajustadas de forma que, após o deslocamento do êmbolo A, o volume de soluções injetado é suficiente para preencher todo sistema, deslocando a seringa breque até o ponto exato onde pressiona o interruptor L.

Os tubos de polietileno, F, têm comprimento suficiente para que ocorra a termostatização das soluções reagentes, antes de atingirem a cela de reação. Isto garante que a mistura reacional já esteja em equilíbrio térmico no início da coleta de dados, minimizando problemas relacionados com variação da temperatura.

Um detalhe de grande importância, observado durante o período de aperfeiçoamento do equipamento, é o controle de vazamentos em todo sistema. Não pode haver pontos de diferenciamento de pressão para que seja possível satisfazer as condições básicas da técnica de fluxo interrompido, já citadas na introdução. No caso de vazamentos, o volume da mistura reacional na cela acaba variando, prejudicando a leitura. Quando o problema são pontos de pressão diferenciada, pode haver pulsação da mistura contida na cela. Para evitar esses problemas, todas as conexões foram cuidadosamente revestidas com fita de Teflon; usaram-se seringas de vidro com encaixe esmerilhado (sem utilização de lubrificantes para evitar a contaminação das soluções) e o posicionamento das mesmas foi adequadamente alinhado para permitir o movimento livre e uniforme dos êmbolos.

### III.1.1.2 - Fonte de luz

A fonte luminosa, com emissão na região do visível, é uma lâmpada halógena de 55 W e 12 V ( usada em faróis de carro ), a qual mostrou-se adequada.

Para a monocromação, utilizou-se o monocromador de um antigo espectrofotômetro Beckman DU-2400.

A estabilidade da radiação foi um ponto bastante crítico neste trabalho. Alguns problemas de estabilidade da fonte luminosa chegavam a impedir as leituras. Por outro lado, flutuações ou interferências da rede elétrica eram facilmente captadas pelo detector. Para minimizar as flutuações da intensidade da lâmpada e para diminuir a interferência da rede no detector, inicialmente, foi usada uma bateria de 12 V, para a alimentação da fonte de luz mas, devido aos longos períodos de utilização contínua (como tempo de estabilização inicial da lâmpada), esta ficava frequentemente descarregada.

Decidiu-se, então, utilizar uma fonte de corrente contínua de 12 V e 10 A, (Itamarason GT-510), com estabilizador automático de voltagem Micronal B-321. A eliminação de ruídos devidos à flutuação da rede e interferências só foi satisfatoriamente obtida após o aterramento de todas as partes do equipamento; mesmo assim foi necessária a instalação de um novo fio-terra no laboratório para um resultado eficaz.

### III.1.1.3 - Guias de luz

Neste equipamento de fluxo interrompido, há distâncias consideráveis (cerca de 50 cm) entre a fonte de radiação monocromática, a cela de reação e o detector, num percurso não linear. Além disso, a necessidade de termostatização da cela de reação com a utilização de um banho termostatizado, implica num obstáculo adicional, já que, assim, parte da trajetória do feixe luminoso se encontra sob a água.

Para montar o percurso óptico, levando a radiação monocromática da fonte luminosa até a cela de reação (radiação inicial incidente) e, da cela até o detector (radiação transmitida), foram usados feixes de fibras ópticas (guias ópticas). Os terminais foram cuidadosamente ajustados nas áreas de interesse, de modo que não foram observadas perdas muito grandes de radiação em qualquer superfície de junção.

Testes iniciais mostraram que a introdução das fibras ópticas não representava diminuição proibitiva da luminosidade que alcança o detector devido a possíveis perdas de sinal, ou seja, perda de radiação ao longo do percurso óptico, principalmente nas superfícies de junção, no caso quatro. A utilização da lâmpada halógena, de radiação bastante intensa, também contribuiu para que esta questão não afetasse a obtenção de resultados satisfatórios.

### III.1.1.4 - Banho termostatizado

Como o método do fluxo interrompido é uma técnica cinética, a termostatização do sistema em estudo é fundamental para a reprodutibilidade dos resultados.

No equipamento empregado neste trabalho, a cela de reação e os tubos de polietileno que servem como serpentina para termostatização prévia são facilmente manipuláveis. Por questões de óbvia simplicidade, estes dispositivos foram mergulhados em água termostatizada.

Trata-se de um banho termostatizado, montado em nosso laboratório, que mostrou constância de  $\pm 0,03$  °C na região de 25 °C, sob temperatura da sala controlada em  $25 \pm 2$  °C.

Cerca de 8 litros de água são contidos num recipiente plástico, sendo constantemente agitados por borbulhamento através de uma "bombinha de aquário" - compressor de ar Beta Silente, que atua na homogeneização da temperatura da água e no resfriamento da mesma. Inicialmente, o recipiente era de amianto, mas foi trocado para facilitar a manipulação do banho.

Um termomêtro de contato funciona como sensor de temperatura. Ele está ligado a um relê <sup>(75)</sup> que, por sua vez, está ligado a uma lâmpada de 200 W e 120 V que se encontra mergulhada, parcialmente, na água. Assim, quando a água está esfriando, o circuito é chaveado de forma que a lâmpada acenda e aqueça a água, restabelecendo a temperatura do banho.

#### III.1.1.5 - Cela de reação

Utilizou-se uma cela de reação de Teflon, com janelas de vidro, capacidade aproximada de 35  $\mu$ l e caminho óptico de 0,10cm,

cujo esquema é dado por Tubino <sup>(71)</sup>. A cela foi, cuidadosamente, vedada com Teflon; os feixes de fibras ópticas foram encaixados com massa para calafetar e, todo conjunto foi revestido com plástico preto grosso para evitar interferências luminosas externas. Todo conjunto ficava mergulhado no banho termostaticado durante os experimentos.

Um importante detalhe foi observado ao se posicionar a cela no banho. Foi montado um suporte de metal simples, para que a cela ficasse numa posição fixa, de modo que se observasse a entrada de soluções na direção horizontal e, a saída, na ascendente vertical.

A figura, a seguir, ilustra o posicionamento da cela onde foram obtidos os melhores resultados, talvez devido ao movimento interno de solução.

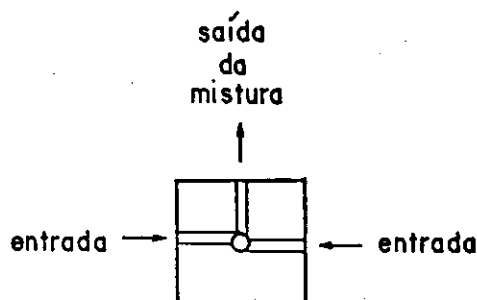
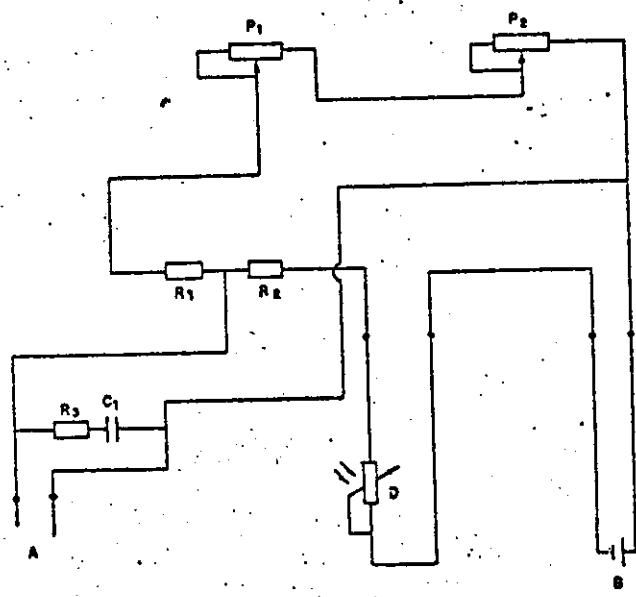


Figura III.4 - Posicionamento da cela de reação

#### III.1.1.6 - Detector

Para a detecção da luz, e monitoração das reações, foram utilizados dois sistemas. O primeiro, mais lento, mas suficientemente rápido para sistemas que reagem totalmente em até cerca de 1 s, está baseado num resistor fotossensível, LDR. O circuito, de enorme simplicidade, pode ser visto a seguir:



- $P_1$  potenciômetro linear 3 kohm
- $P_2$  potenciômetro linear 100 kohm
- $R_1$  resistor 270 ohm
- $R_2$  resistor 100 ohm
- $R_3$  resistor 560 ohm
- D detector LDR
- $C_1$  capacitor 1000 pF
- A conexão para o micro
- B bateria de 5 V

Figura III.5 - Esquema do circuito do detector LDR

Infelizmente, não possuímos a especificação do fabricante do LDR utilizado, mas sua resistência, quando totalmente iluminado, é da ordem de 20 ohm, enquanto que, no escuro, esta sobe para mais de 20 Mohm. É necessário procurar uma região de luminosidade (para cada comprimento de onda) onde a resposta seja função da concentração. Isto pode ser feito através do ajuste da fenda de luz. Normalmente, não é difícil obter esta condição.

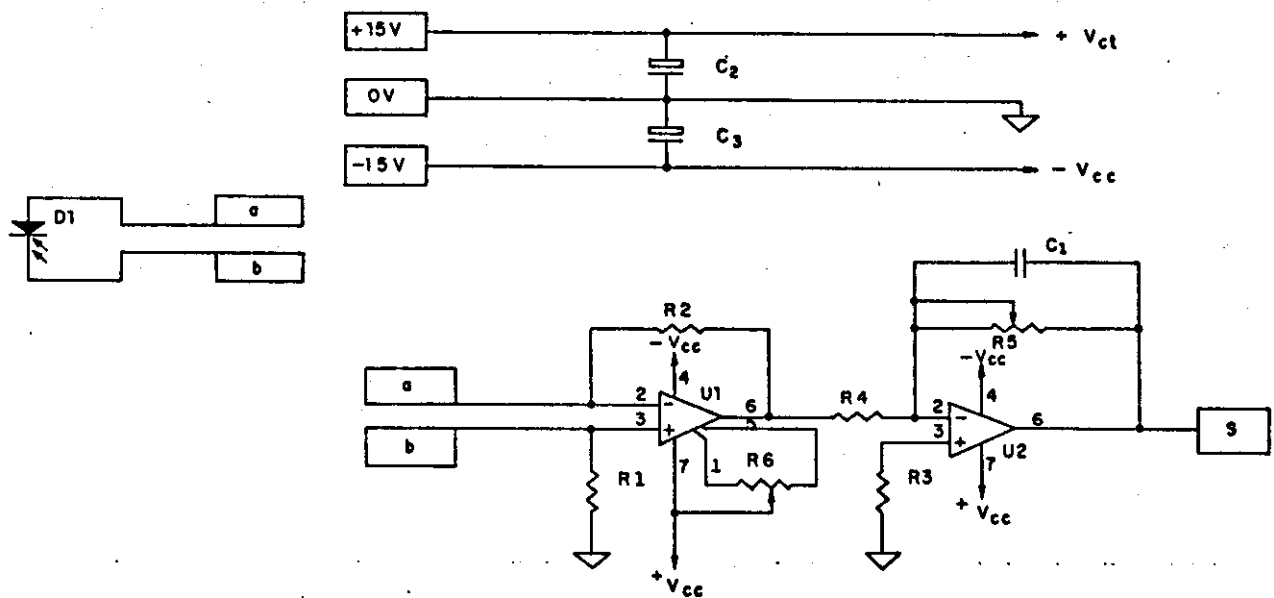
Sobre o sistema aplica-se uma tensão de aproximadamente 5 V, vindos de uma bateria alcalina.

Mede-se a variação do potencial do LDR. Quando iluminado, a queda de voltagem ocorre nas resistências (potenciômetros) colocadas em série. No caso, estas eram de, aproximadamente, 103 kohm, no total. Ajustes podem ser feitos pela variação destas resistências. A medida que o LDR é menos iluminado, a sua resistência vai aumentando e, portanto, a queda de potencial passa a ocorrer aí, em lugar da outra

resistência que, nesta altura, é desprezível perante os megohms do LDR.

O segundo sistema de detecção é baseado num fotodiodo HP-5082-4205 <sup>(76)</sup> de grande estabilidade, baixo ruído e excelente velocidade de resposta (da ordem de nanosegundos). No entanto, sem dúvida, há no mercado nacional outros diodos que servem igualmente.

O circuito para operação linear foi montado por Claudemir Lúcio do Lago, de acordo com as indicações do fabricante, num esquema especialmente elaborado para este trabalho, que pode ser visto a seguir <sup>(75)</sup>:



$R_1$  e  $R_2$  resistor 2 Mohm

$R_3$  resistor 3,9 kohm

$R_4$  resistor 4,7 kohm

$R_5$  Trimpot 47 kohm

$R_6$  Trimpot 20 kohm

$C_1$  capacitor de poliéster 100 nF

$C_2$  e  $C_3$  cap. tântalo 10 uF 25 F

$U_1$  amplificador operacional LF356N

$U_2$  amplificador operacional CA741  $D_1$  fotodiodo HP-5082-4205

Figura III.6 - Esquema do circuito para operação linear do fotodiodo

Os resultados do presente trabalho foram obtidos com o sistema de detecção com fotodiodo, que se mostrou mais sensível que o sistema com LDR, permitindo a leitura de sinais com variações mínimas de potencial.

### III.1.1.7 - Interfaceamento do detector com o microcomputador

Uma das mais importantes modificações da versão original de Tubino <sup>(71)</sup> é o acoplamento a um computador de uso pessoal, de 8 bits, através de placa de conversão analógico-digital, permitindo uma excelente monitoração das reações, além de abrir espaço para a futura automação do sistema.

A conversão analógico-digital é feita pelo conversor Anamed-AM13 e o microcomputador utilizado é da linha Apple.

O interfaceamento foi simples, toda parte eletrônica foi comprada da Anamed e é bastante prática. Quando pressionado, o interruptor L, do sistema de injeção, dispara o gatilho do conversor A/D para o início da coleta de dados obtidos pelo microcomputador.

Os programas de trabalho, já disponíveis <sup>(75)</sup>, foram escritos parte em ASSEMBLER, parte em BASIC e se mostraram bastante adequados, servindo para o estabelecimento dos parâmetros dos experimentos, como: sensibilidade, intervalo de leitura e número de medidas. Estes programas servem também para a coleta e registro dos dados e construção das curvas experimentais.



### III.2 - Preparo das soluções

#### III.2.1 - Solução padrão de cobre II

Preparada a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  P.A.

Foram dissolvidos 0,9847 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 250 ml de água destilada. A padronização desta solução foi feita do seguinte modo (73). A 25 ml da solução de cobre II foram adicionados 3,0 g de KI e 5 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%; deixou-se a mistura em repouso por 5 minutos. Titulou-se o iodo liberado com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01979 N, adicionando-se 3 ml de solução de amido (74) próximo ao ponto final da titulação, a qual prosseguiu até o desaparecimento da coloração azul.

Este procedimento foi efetuado em triplicata, encontrando-se o valor da concentração da solução de cobre II,  $(1,557 \pm 0,005) \cdot 10^{-2}$  M.

As demais soluções de cobre foram feitas por diluição desta solução, adicionando-se KCl P.A. em quantidade suficiente para obter solução 1,0 M deste sal.

#### III.2.2 - Solução padrão de zinco

Preparada a partir de zinco metálico granulado P.A.

1,0000 g de zinco metálico lavado com 50 ml de HCl P.A. 2% e seco em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 20 minutos, foi dissolvido com 10 ml de HCl 1:1  $\text{H}_2\text{O}$  e aquecido até a secagem completa da solução. O sal resultante foi dissolvido em 1 litro de água destilada, obtendo-se uma solução de zinco II  $(1,530 \pm 0,001) \cdot 10^{-2}$  M.

As demais soluções de zinco foram feitas por diluição desta solução, adicionando-se KCl P.A. suficiente para obter solução 1,0 M deste sal.

### III.2.3 - Soluções de misturas de cobre e zinco

Preparadas a partir de diluições de misturas adequadas das soluções anteriores, adicionando KCl P.A. em quantidade suficiente para obter solução 1,0 M deste sal.

### III.2.4 - Soluções utilizadas para a obtenção de espectros na região do infravermelho próximo

#### III.2.4.1 - Solução de $\text{Cu}^{+2}$ $5,00 \cdot 10^{-2}$ M

Preparada a partir de 0,6238 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  P.A. que foram dissolvidos em 50 ml de água destilada.

#### III.2.4.2 - Solução de $\text{Zn}^{+2}$ $5,00 \cdot 10^{-2}$ M

Preparada a partir de 0,7188 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  P.A. que foram dissolvidos em 50 ml de água destilada.

#### III.2.4.3 - Solução de $\text{Na}^+$ $5,00 \cdot 10^{-2}$ M

Preparada a partir de 0,3551 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  P.A anidro que foram dissolvidos em 100 ml de água destilada.

#### III.2.4.4 - Solução de $\text{Cu}^{+2}$ $2,50 \cdot 10^{-2}$ M e $\text{Zn}^{+2}$ $2,50 \cdot 10^{-2}$ M

Preparada a partir de 0,3119 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  P.A. e 0,3594 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  P.A. que foram dissolvidos em 50 ml de água destilada.

#### III.2.4.5 - Solução de $\text{Cu}^{+2}$ $5,0 \cdot 10^{-2}$ M em $\text{D}_2\text{O}$

Preparada a partir de 0,0111 g de  $\text{CuSO}_4$  anidro P.A., previamente seco em estufa a  $350^\circ\text{C}$  por uma hora e meia, que foram dissolvidos em 28 gotas de  $\text{D}_2\text{O}$  99,8% (cerca de 1,4 ml).

### III.2.5 - Solução tampão de Clark-Lubs pH 9,0

Preparada a partir de solução de  $H_3BO_3$  0,10 M em KCl 1,0 M e NaOH 0,10 M, segundo procedimento recomendado por Clark-Lubs (73).

### III.2.6 - Soluções de Zincon

Todas as soluções de Zincon foram preparadas diariamente para evitar problemas de decomposição do reagente. O procedimento seguido era de dissolução da quantidade adequada de Zincon (sal dissódico de Zincon,  $C_{20}H_{14}N_4Na_2O_6S$ , P.A (Fluka AG)), em solução tampão de Clark-Lubs de pH 9,0, adicionando-se KCl P.A. em quantidade suficiente para obter solução 1,0 M deste sal.

### III.3 - Espectros na região do visível

Com efeito de simplificação, a palavra Zincon pode ser substituída por L. Algumas abreviações passarão a ser utilizadas: i = inicial; f = final; r = que reage; M = metal; C = concentração

$$C_f = C_i - C_r; [Zn^{+2}] + [Cu^{+2}] = [M]$$

Os espectros foram obtidos a partir de soluções recém preparadas, cujas composições são descritas a seguir, com a indicação do espectro correspondente. Todas as soluções foram preparadas com solução tampão de Clark-Lubs de pH 9,0, descrita em III.2.5.

Considerou-se a formação de complexos do tipo ML.

Equipamento utilizado: espectrofotômetro Carl Zeiss DMR-21

velocidade = 120 nm/min

1 ) solução de Zincon

$$[L] = 7,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[KCl] = 1,0 \text{ M}$$

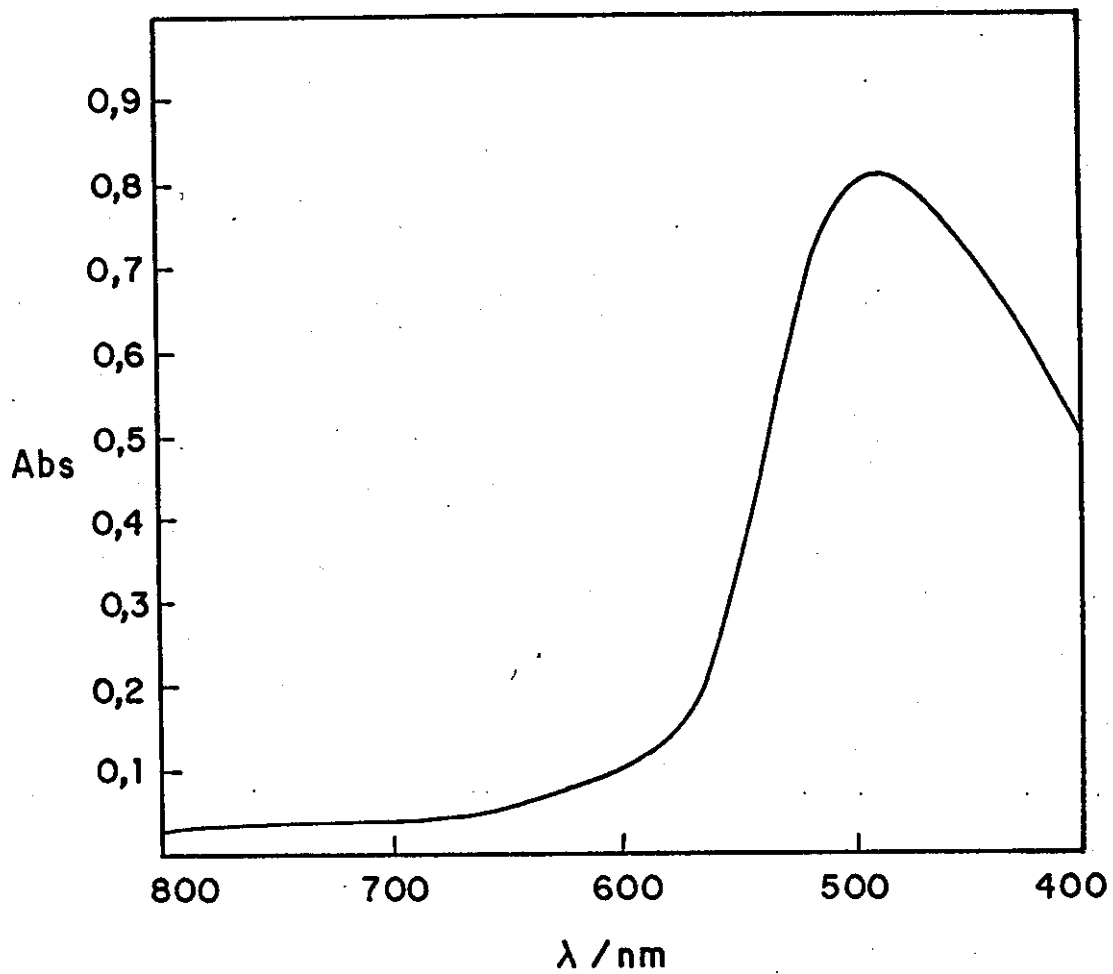


Figura III.7 - Espectro eletrônico na região do visível da solução 1 de Zincon  
cela de 1,00 cm de caminho óptico

2 ) solução de ZnL

$$[\text{Zn}^{+2}]_i = 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{L}]_i = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{L}]_f = 3,66 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$$

proporção de reagentes = Zn 1:2,2 L

3 ) solução de CuL

$$[\text{Cu}^{+2}]_i = 3,08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{L}]_i = 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ M}; [\text{L}]_f = 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$$

proporção de reagentes = Cu 1:2,2 L

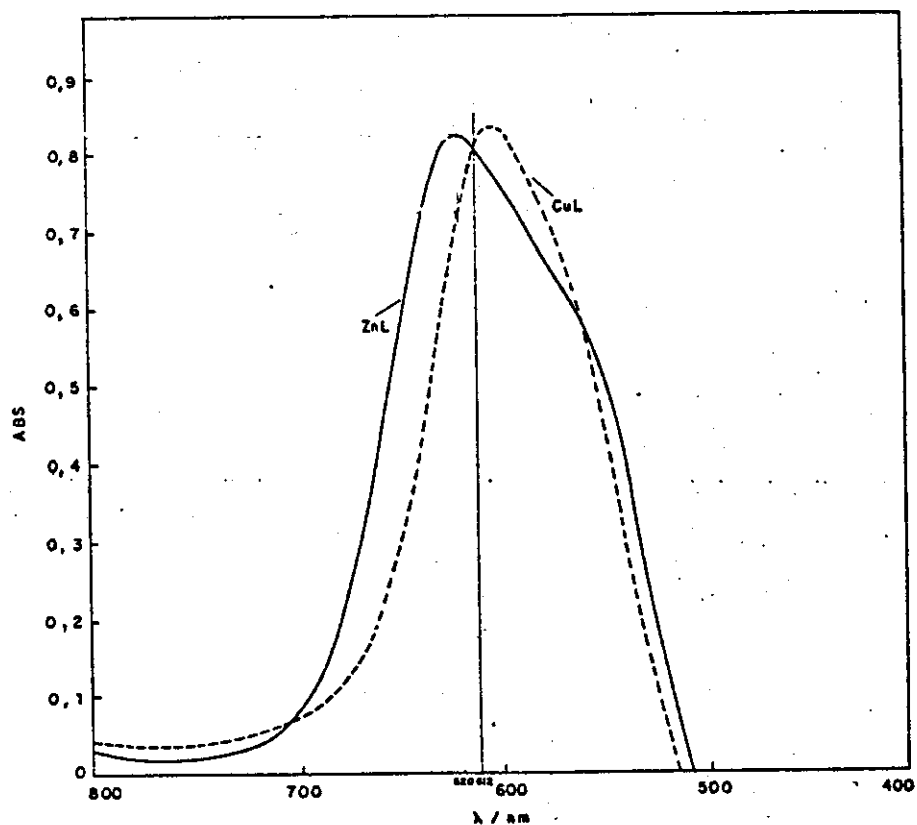


Figura III.8 - Espectros eletrônicos das seguintes soluções:  
solução 2 (—) e da solução 3 (----)  
cela de 1,00 cm de caminho óptico

4 ) solução de mistura de ZnL e CuL

$$[\text{Zn}^{+2}]_i = 3,03.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_i = 3,08.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{M}]_i = 6,11.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{L}]_i = 6,69.10^{-5} \text{ M}; [\text{L}]_f = 0,58.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$$

proporção de reagentes = M 1:1,1 L

5 ) solução de ZnL e CuL

$$[\text{Zn}^{+2}]_i = 3,03.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{+2}]_i = 3,08.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{M}]_i = 6,11.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{L}]_i = 13,38.10^{-5} \text{ M}; [\text{L}]_f = 7,27.10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$$

proporção de reagentes = M 1:2,2 L

Os espectros das soluções de misturas de cobre e zinco com Zincon foram obtidos em duas condições; uma, empregando solução de Zincon como branco e, outra, empregando água como branco, a fim de se observar algum dado adicional.

Na sequência, os espectros destas soluções, com as respectivas indicações dos brancos. Inclui-se o traçado esperado do espectro da solução de mistura dos cátions, considerando que seriam formados complexos independentes e sem interação; neste caso, seria observada a somatória dos espectros das soluções dos complexos individuais. O espectro traçado é a somatória dos espectros das soluções 2 e 3.

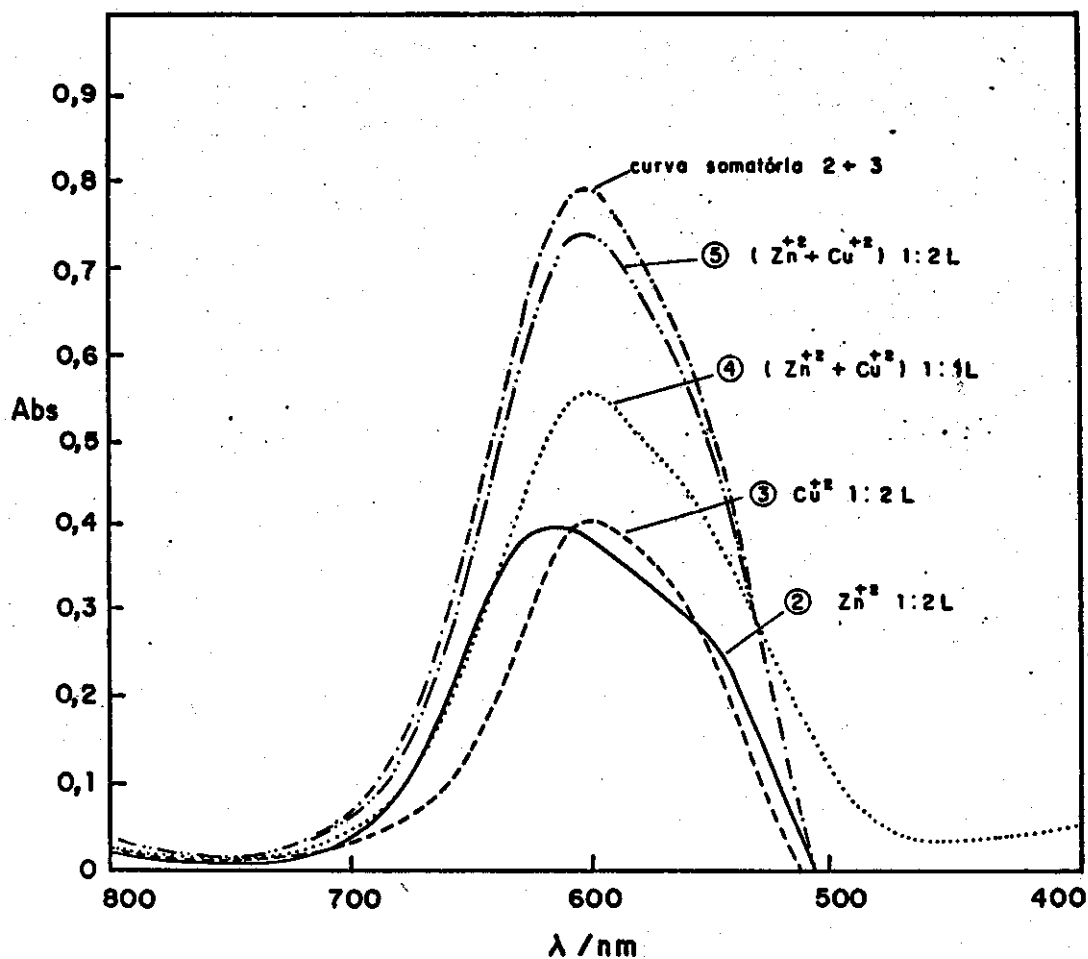


Figura III.9. - Espectros eletrônicos das seguintes soluções de  $\text{Zn}^{+2}$  e/ou  $\text{Cu}^{+2}$  com Zincon:  
 solução 2 (—), solução 3 (----)  
 solução 4 (.....), solução 5 (- - - - -)  
 (- - - -) espectro esperado para a solução 5  
 branco - solução 1 (Zincon)  
 cela de 0,50 cm de caminho óptico

OBS.: Descrição das soluções nas páginas 51 e 52.

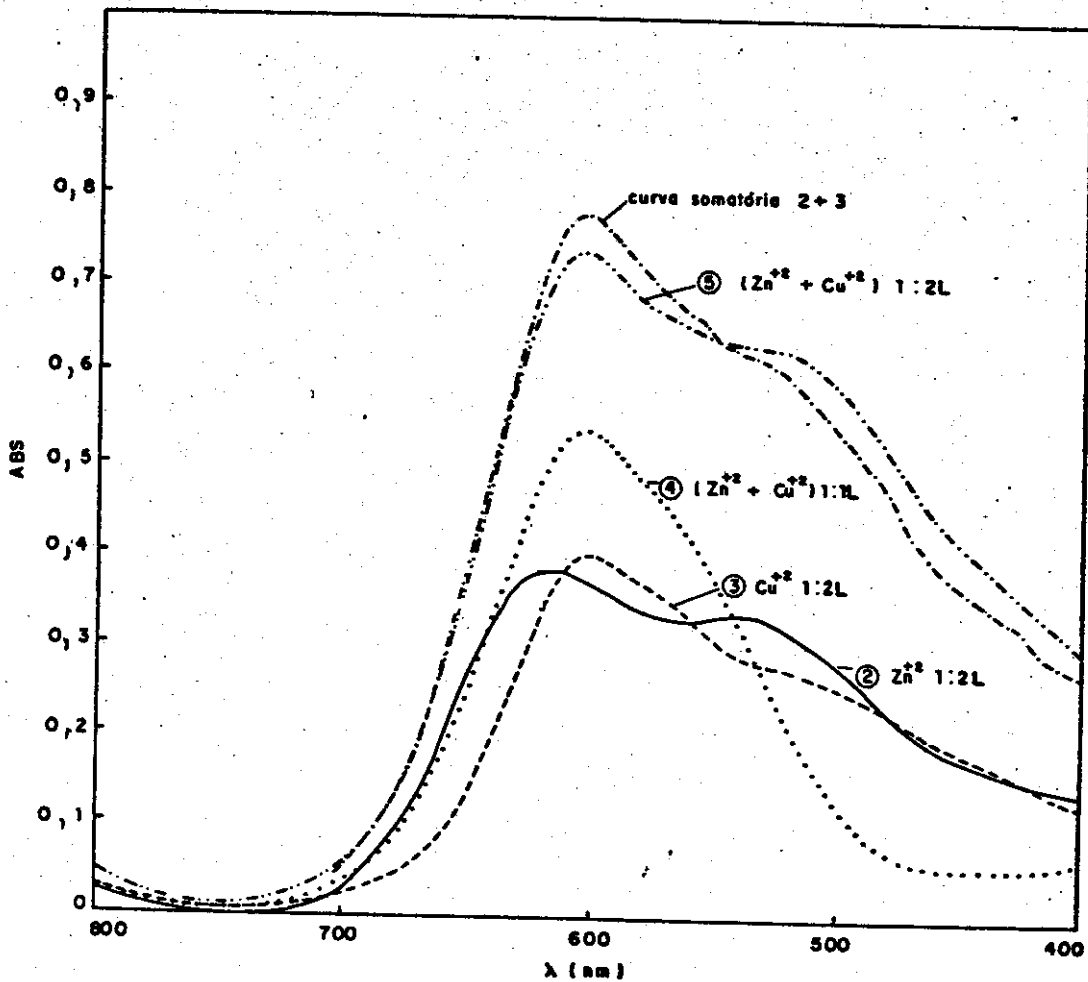


Figura III.10 - Espectros eletrônicos das seguintes soluções de  $Zn^{+2}$  e/ou  $Cu^{+2}$  com Zincon:  
 solução 2 (—), solução 3 (----)  
 solução 4 (.....), solução 5 (-.-.-.)  
 (-.-.-.) espectro esperado para a solução 5  
 branco - água destilada  
 cela de 0,50 cm de caminho óptico

OBS.: Descrição das soluções nas páginas 51 e 52.



### III.4 - CINÉTICAS

#### III.4.1 - Descrição

Os experimentos para o estudo da cinética das reações foram realizados no equipamento de fluxo interrompido acoplado a um microcomputador, conforme descrição anterior.

O programa de trabalho <sup>(75)</sup> "sistema de aquisição de dados por computador", serve para o estabelecimento dos parâmetros utilizados na coleta de dados dos experimentos; a saber:

- 1) sensibilidade: relaciona a grandeza da variação de potencial do circuito detector com valores digitais compatíveis;
- 2) intervalo de medidas: tempo entre duas medidas consecutivas;
- 3) número de medidas.

Este programa também permite o armazenamento de dados sob a forma de arquivos de valores digitais e a construção de curvas de variação de potencial com o tempo, as quais permitem avaliar visualmente a ocorrência de algum problema durante as leituras, como interferências na rede elétrica ou perda de sinal, que são refletidas em irregularidades nas curvas.

#### III.4.2 - Parâmetros dos experimentos

Foi realizada uma série de testes visando a determinação de dados iniciais sobre a reação de Zinco com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , com as soluções anteriormente descritas. Buscava-se determinar o tempo médio que a reação levava para se completar e a faixa de variação de transmitância durante a reação para que fossem estabelecidos parâmetros otimizados para a coleta de dados.

O resultado destes testes levou ao estabelecimento dos seguintes parâmetros para a coleta de dados dos experimentos:

- 1) sensibilidade = 500 mV
- 2) intervalo de medidas = 5 ms
- 3) número de medidas por cinética = 241

### III.4.3 - Experimentos Cinéticos

Os experimentos realizados foram bastante simples. As seringas reservatório D eram preenchidas com as soluções reagentes descritas em III.1.1; uma seringa com solução de Zincon e a outra com solução de metal. Daí, as soluções eram transferidas para as seringas de injeção, B. Através do movimento do êmbolo A, as soluções eram introduzidas no sistema para a termostatização. Posteriormente, fazia-se a injeção efetiva. Quando a mistura atingia a cela de reação monitorava-se as variações de voltagem que eram, em seguida, digitalizadas pelo conversor A/D. Nas injeções efetivas, o microcomputador acoplado estava preparado com o programa "Coleta", para coleta de dados. O acionamento do sistema de aquisição de dados era automático, e simultâneo com o preenchimento completo da cela de reação.

Após a coleta de dados, obtinha-se, imediatamente, uma curva na tela do microcomputador, mostrando a variação da voltagem (proporcional à transmitância) com relação ao tempo. Seu perfil permitia avaliar a ocorrência de algum problema durante a coleta de dados, como quedas de voltagem na rede, interferências elétricas de

outros equipamentos, bolhas na cela de reação, etc. Tais problemas são acusados pelo aparecimento de irregularidades na curva.

Na sequência, um exemplo do tipo de curva obtida através do programa de trabalho que além de mostrá-la na tela, permite sua impressão:

GRAFICO DO ARQUIVO 2052

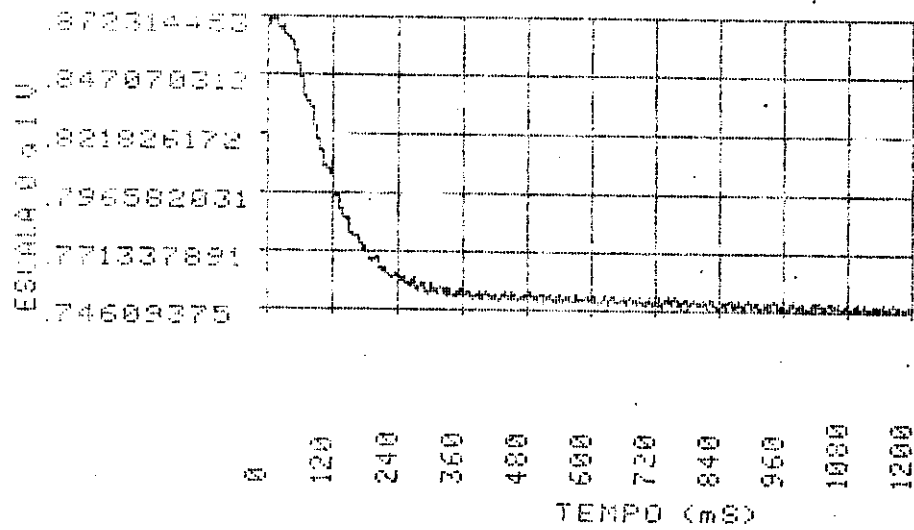


Figura III.11 - Exemplo de curva experimental ( voltagem x tempo )  
obtida através do programa  
"sistema de aquisição de dados por computador"

Quando se observava algum tipo de irregularidade que não se pudesse atribuir ao comportamento peculiar do sistema, o experimento era descartado e, em seguida, repetido.

Todos os experimentos foram realizados empregando-se radiação com 610 nm de comprimento de onda. Este valor corresponde ao ponto isobéstico dos complexos de Zincon com zinco e cobre, conforme pode ser visto nos espectros da figura III.8, página 51.

Para fins de determinação dos parâmetros cinéticos do sistema em estudo, foram realizados experimentos de reação de Zincon com  $Zn^{+2}$ , Zincon com  $Cu^{+2}$  e Zincon com misturas equimolares de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  em três séries distintas:

a) com concentração de metal variando entre  $3,80 \cdot 10^{-6}$  e  $1,94 \cdot 10^{-5}$  M e concentração de Zincon constante de  $5,16 \cdot 10^{-5}$  M, para o estudo da influência do metal na velocidade da reação;

b) com concentração de metal constante de  $1,50 \cdot 10^{-5}$  M e concentração de Zincon variando entre  $9,30 \cdot 10^{-6}$  e  $2,06 \cdot 10^{-4}$  M, para o estudo da influência do Zincon na velocidade da reação;

c) com concentração de metal variando entre  $7,60 \cdot 10^{-6}$  e  $2,34 \cdot 10^{-5}$  M e concentração de Zincon também variando entre  $1,54 \cdot 10^{-4}$  e  $4,63 \cdot 10^{-4}$  M, de forma a manter constante a proporção metal:ligante, para o estudo da influência da concentração do sistema na velocidade da reação.

Todos os experimentos de cada série foram realizados com 5 repetições, descontando os experimentos descartados, visando a avaliação estatística dos resultados.

### III.5 - Espectros na região do infravermelho próximo

Apos a realização de uma série de cálculos com os dados cinéticos obtidos, algumas hipóteses foram surgindo, dentre elas a de que numa mistura de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , os cátions, em solução aquosa, apresentam algum tipo de interação, uma vez que esta mistura reage em velocidade intermediária em relação aos cátions em soluções distintas. Para investigação dessa possibilidade foram obtidos espectros na região do infravermelho próximo, entre 1200 e 1870 nm (entre 8300 e 5300  $\text{cm}^{-1}$ ) com as soluções descritas na seção III.2.4, página 48.

Foi escolhida esta faixa de comprimento de onda, correspondente a faixa de 8300 a 5300  $\text{cm}^{-1}$ , devido à possibilidade da existência de uma banda fraca, nesta região corresponde à água coordenada aos cátions. Há várias possíveis combinações das frequências de absorção das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que podem corresponder a esta banda. Pode tratar-se do primeiro overtone ( $2\nu_1$ ) do alongamento simétrico da ligação O-H das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  da primeira esfera de solvatação dos cátions, ou do primeiro overtone ( $2\nu_3$ ) do alongamento assimétrico, ou ainda, de uma perturbação correspondente a  $\nu_1 + \nu_3$ , que segundo Herzberg representa uma banda de intensidade média ou até mesmo  $\nu_2 + \nu_3$  (81).

Como trata-se de soluções aquosas, pretendia-se observar se a coordenação das moléculas de água de solvatação dos diferentes cátions apresenta alguma diferença que possa ser observada através de variações de intensidade dessa banda, ou mesmo, algum tipo de deslocamento. Não foram feitos experimentos na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  para baixo por não se ter, à disposição, a cela adequada.

Para verificar se a banda observada corresponde a interações das moléculas de  $H_2O$ , foi feito o espectro da solução de  $Cu^{+2}$  em  $D_2O$ . Observou-se que, neste caso, não ocorre nenhuma absorção na faixa de comprimento de onda estudada. Isto é, as bandas observadas em solução de  $H_2O$  se deslocam para outros comprimentos de onda.

equipamento utilizado  
espectrofotômetro Cary 2300

velocidade = 10 nm/s

largura espectral =  
(auto ajuste) 2,42 nm

tempo de resposta = 10 s

ganho = 25,5

Celas de quartzo com 0,10 cm  
de caminho óptico

branco: água destilada

$Na_2SO_4$  :  $\lambda_{max} = 1537$  nm

demais soluções :  $\lambda_{max} = 1510$  nm

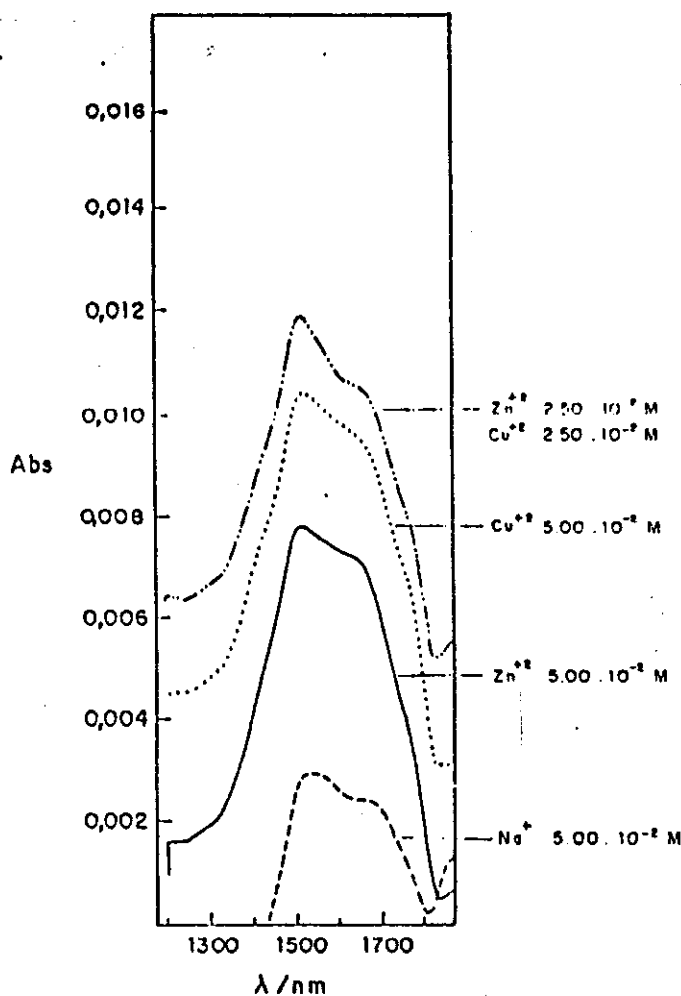


Figura III.12 - Espectros de infravermelho próximo de

(---) solução de  $Na_2SO_4$   $5,00 \cdot 10^{-2}$  M

(.....) solução de  $CuSO_4$   $5,00 \cdot 10^{-2}$  M

(—) solução de  $ZnSO_4$   $5,00 \cdot 10^{-2}$  M

(- · - · -) solução da mistura de  $CuSO_4$   $2,50 \cdot 10^{-2}$  M e  $ZnSO_4$   $2,50 \cdot 10^{-2}$  M

OBS.: Descrição das soluções na página 48

#### IV - CÁLCULOS E RESULTADOS

A fim de estabelecer a ordem da reação de formação dos complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , calculou-se a velocidade inicial da reação em cada cinética efetuada.

Os cálculos foram realizados através do programa STOP2.VELOCIDADE ( Anexo 1, página 107 ).

O programa foi escrito em BASIC e serve para calcular a velocidade inicial de reações através de dados relacionados com a formação do produto. Os dados digitais empregados são coletados através do, já citado, "Programa de aquisição de dados por computador". O STOP2.VELOCIDADE apresenta um sistema matemático para filtragem de ruídos através do método das médias móveis (85).

Além dos dados digitais, o programa STOP2.VELOCIDADE utiliza o coeficiente de absorvidade molar  $\epsilon$  do produto e o caminho óptico da cela de reação.

##### IV.1 - Determinação dos coeficientes de absorvidade molar dos complexos

Por definição:  $A = \epsilon \cdot b \cdot C$

onde  $A$  = absorbância  
 $\epsilon$  = coeficiente de absorvidade molar  
 $b$  = caminho óptico  
 $C$  = concentração molar (83)

Para a determinação dos coeficientes de absorvidade molar dos complexos foram utilizados os espectros da figura III.8, pág. 51 e da figura III.9, pág. 53, que foram obtidos nas mesmas condições experimentais ( pH e força iônica ) seguidas nas cinéticas.

A seguir, a tabela com os dados e resultados obtidos:

parâmetro	complexo	CuL	ZnL	CuZnL
A		0,816	0,816	0,743
b / cm		1,00	1,00	0,50
C / $10^{-5}$ M		3,08	3,05	6,11
$\epsilon / 10^{-4} (\text{M.cm})^{-1}$		2,65	2,67	2,43

TABELA IV.1.1 - Dados e resultados da determinação do coeficiente de absorvidade molar dos complexos, considerando proporção metal/ligante = 1 para  $\lambda = 610 \text{ nm}$

#### IV.2 - Cálculo das velocidades iniciais das reações

Seja a reação:  $A + B \rightarrow P$ ,

P é o produto da reação cuja concentração é proporcional aos sinais medidos. Neste caso, P corresponde aos complexos de Zinco.

A velocidade de formação de P, representada por  $v$ , é dada pela variação da concentração molar de P,  $d[P]$ , num intervalo de tempo  $dt$ . O cálculo baseado nas variações iniciais de  $[P]$  com o tempo dá a velocidade inicial da reação,  $v_i$ , que é o termo mais adequado para as interpretações cinéticas.

$$v = d[P] / dt = v_i \approx \Delta [P] / \Delta t$$

Os dados de formação do produto da reação são obtidos em função do tempo, originando a curva descrita na figura III.11 (pág. 57). Trata-se de uma sequência de valores digitais proporcionais à  $[P]$  em diferentes tempos de reação; ou seja, uma curva ( $[P] \times t$ ).



A porção inicial da curva apresenta linearidade e a inclinação corresponde à  $\Delta[CP] / \Delta t$ , ou seja, à velocidade de formação do produto. A 1ª derivada dessa curva é  $d[CP] / dt$  e, para valores iniciais de tempo, corresponde à velocidade inicial da reação.

O programa STOP2.VELOCIDADE faz basicamente essa derivada e inclui, além do sistema de conversão dos dados digitais, o filtro de ruídos - método das médias móveis. Permite, também, variar o tamanho dos intervalos de pontos considerados. Esses artifícios minimizam eventuais problemas decorrentes de flutuação dos sinais.

Os resultados são descritos nas tabelas IV.2.3 a IV.2.11.

OBS.: Para agilizar a compreensão das tabelas de resultados de velocidades iniciais das reações, deve-se observar a sequência dos experimentos, descrita na página 58.

Há duas séries distintas de experimentos e resultados para reação de Zinco com  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e misturas equimolares de  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$ .

SÉRIE	[L]	[M]	PROPORÇÃO M : L
A	constante	variável	variável
B	variável	constante	variável
C	variável	variável	constante

TABELA IV.2.2 - Tabela das séries de experimentos

SÉRIE	TABELA
A para $Zn^{+2}$	IV.2.3
A para $Cu^{+2}$	IV.2.4
A para mistura $Zn^{+2}/Cu^{+2}$	IV.2.5
B para $Zn^{+2}$	IV.2.6
B para $Zn^{+2}$	IV.2.7
B para mistura $Zn^{+2}/Cu^{+2}$	IV.2.8
C para $Zn^{+2}$	IV.2.9
C para $Cu^{+2}$	IV.2.10
C para mistura $Zn^{+2}/Cu^{+2}$	IV.2.11

TABELA IV.2.2 - Descrição simplificada do conteúdo das tabelas de resultados.

*Legenda válida para as tabelas IV.2.3 a IV.2.11:*

- (1) na coluna "cinética" aparecem os nomes dos arquivos de dados do experimento;
- (2)  $r$  representa o coeficiente de regressão linear do cálculo da velocidade;
- (3)  $\bar{v}_i$  é a velocidade inicial média calculada a partir de cada conjunto de valores de  $v_i$ ;
- (4)  $s$  é a estimativa do desvio padrão;
- (5)  $d$  é a estimativa do desvio padrão relativo ( $d = s/\bar{v}_i \cdot 100$ )

TABELA IV.2.3 - Velocidades iniciais das reações

Série A para  $Zn^{+2}$  $[Zn^{+2}]$  variável $[L] = 5,160 \cdot 10^{-5} M$ , constante

proporção M : L variável

vide legenda pág. 64

vide figura IV.1

$\frac{[Zn^{+2}]}{10^{-5} M}$	M : L	cinética	$\frac{v_i}{10^{-2} M \cdot s^{-1}}$	r	$\frac{\bar{v}_i \pm s}{10^{-2} M \cdot s^{-1}}$	d %
0,381	1:13,5	ZM51	9,6	0,9975	$9,6 \pm 0,5$	5,3
		ZM52	10,0	0,9978		
		ZM53	10,0	0,9974		
		ZM54	8,8	0,9974		
		ZM55	9,5	0,9980		
0,762	1:6,8	ZU51	17,0	0,9990	$17,2 \pm 0,4$	2,5
		ZU52	17,1	0,9991		
		ZU53	16,8	0,9985		
		ZU54	17,1	0,9985		
		ZU55	17,9	0,9991		
1,140	1:4,5	ZB51	24,1	0,9980	$24,1 \pm 1,7$	6,8
		ZB52	24,4	0,9994		
		ZB53	23,7	0,9988		
		ZB54	21,7	0,9992		
		ZB55	26,4	0,9991		
1,520	1:3,5	ZD51	32,4	0,9991	$33,4 \pm 1,2$	3,7
		ZD52	34,6	0,9990		
		ZD53	33,1	0,9993		
		ZD54	32,2	0,9994		
		ZD55	34,9	0,9992		
1,900	1:2,7	ZE51	35,1	0,9981	$33,8 \pm 2,5$	7,4
		ZE52	30,4	0,9976		
		ZE53	32,6	0,9996		
		ZE54	34,0	0,9995		
		ZE55	37,0	0,9996		

TABELA IV.2.4 - Velocidades iniciais das reações

Série A para  $\text{Cu}^{+2}$  $[\text{Cu}^{+2}]$  variável $[\text{L}] = 5,160 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , constante

proporção M : L variável

vide legenda pág. 64

vide figura IV.1

$[\text{Cu}^{+2}]$ $10^{-5} \text{ M}$	M : L	cinética	$v_i$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	d %
0,388	1:13,3	CM51	4,3	0,9826	$4,4 \pm 0,3$	6,9
		CM52	4,4	0,9897		
		CM53	3,9	0,9889		
		CM54	4,6	0,9893		
		CM55	4,7	0,9892		
0,775	1:6,6	CU51	7,3	0,9958	$7,6 \pm 1,7$	21
		CU53	8,4	0,9967		
		CU54	9,3	0,9954		
		CU55	5,5	0,9924		
1,160	1:4,4	CB51	9,4	0,9951	$11,9 \pm 1,5$	12
		CB52	13,4	0,9975		
		CB53	11,9	0,9968		
		CB54	12,5	0,9976		
		CB55	12,3	0,9976		
1,550	1:3,2	CD51	19,3	0,9986	$19,3 \pm 1,0$	5,5
		CD52	19,1	0,9988		
		CD53	18,1	0,9991		
		CD54	21,1	0,9990		
		CD55	19,1	0,9989		
1,940	1:2,7	CE51	18,7	0,9976	$18,2 \pm 0,5$	2,8
		CE52	18,2	0,9986		
		CE53	18,4	0,9987		
		CE54	18,0	0,9971		
		CE55	17,4	0,9959		

TABELA IV.2.5 - Velocidades iniciais das reações

Série A - para mistura equimolar  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$

$$[\text{M}]_t = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Zn}^{+2}]$$

$[\text{Cu}^{+2}]$  e  $[\text{Zn}^{+2}]$  variáveis.

$[\text{L}] = 5,160 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , constante

proporção M : L variável

vide legenda pág. 64

vide figura IV.1

$[\text{Zn}^{+2}]$	$[\text{Cu}^{+2}]$	$[\text{M}]_t$	M : L	cinética	$v_i$	r	$\bar{v}_i \pm s$	d
$10^{-5} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M}$	$10^{-5} \text{ M}$			$10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$		$10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	%
0,381	0,388	0,769	1:6,7	MM51	13,6	0,9958	$12,8 \pm 1,5$	11
				MM52	13,3	0,9969		
				MM53	10,2	0,9959		
				MM54	13,1	0,9983		
				MM55	13,9	0,9974		
0,762	0,775	1,537	1:3,4	MU51	26,7	0,9967	$26,9 \pm 0,3$	1,3
				MU52	27,0	0,9977		
				MU53	27,3	0,9981		
				MU54	26,5	0,9980		
				MU55	27,3	0,9986		
1,140	1,160	2,300	1:2,2	MB51	33,7	0,9974	$34,5 \pm 1,2$	3,6
				MB52	36,0	0,9973		
				MB53	34,4	0,9991		
				MB54	33,0	0,9995		
				MB55	35,5	0,9979		

TABELA IV.2.6 - Velocidades iniciais das reações

Série B para  $Zn^{+2}$   
 $[Zn^{+2}] = 1,520 \cdot 10^{-5}$ , constante  
 $[L]$  variável  
 proporção M : L variável

vide legenda pág. 64  
 vide figura IV.2

[L] $10^{-5}$ M	M : L	cinética	$v_i$ $10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>	d %
0,925	1:0,6	Z81	9,7	0,9997	8,1 ± 0,9	11
		Z82	7,9	0,9991		
		Z83	7,8	0,9996		
		Z84	7,7	0,9995		
		Z85	7,5	0,9996		
1,850	1:1,2	Z71	24,3	0,9995	24,2 ± 0,8	3,5
		Z72	24,9	0,9980		
		Z73	22,8	0,9997		
		Z74	24,8	0,9981		
		Z75	24,5	0,9992		
3,050	1:2,0	Z61	30,4	0,9994	34,6 ± 2,4	6,9
		Z62	35,4	0,9997		
		Z63	35,3	0,9992		
		Z64	36,1	0,9992		
		Z65	36,0	0,9991		
4,15	1:2,7	Z51	36,1	0,9997	33,7 ± 2,2	6,5
		Z52	30,9	0,9994		
		Z53	32,0	0,9994		
		Z54	34,8	0,9994		
		Z55	34,8	0,9995		
5,250	1:3,4	Z41	37,4	0,9993	34,5 ± 2,3	6,7
		Z42	32,7	0,9996		
		Z43	33,6	0,9995		
		Z44	32,3	0,9995		
		Z45	36,4	0,9996		
6,900	1:4,5	Z31	35,7	0,9996	34,6 ± 0,9	2,6
		Z32	33,6	0,9996		
		Z33	33,8	0,9988		
		Z34	34,4	0,9980		
		Z35	35,4	0,9995		
10,30	1:6,8	Z21	33,1	0,9985	30,2 ± 1,9	6,5
		Z22	30,2	0,9985		
		Z23	30,7	0,9991		
		Z24	28,4	0,9988		
		Z25	28,3	0,9980		
20,65	1:13,6	Z11	22,0	0,9980	22,3 ± 0,4	2,0
		Z12	22,3	0,9970		
		Z13	22,2	0,9986		
		Z14	23,0	0,9970		
		Z15	22,0	0,9967		

TABELA IV.2.7 - Velocidades iniciais das reações

vide legenda pág. 64  
vide figura IV.2

Série B para  $\text{Cu}^{+2}$   
 $[\text{Cu}^{+2}] = 1,550 \cdot 10^{-5}$ , constante  
 $[\text{L}]$  variável  
 proporção M : L variável

[L] $10^{-5}$ M	M : L	cinética	$v_i$ $10^{-2} \text{M.s}^{-1}$	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2} \text{M.s}^{-1}$	d %
0,925	1:0,6	C81	6,3	0,9992	$4,6 \pm 1,6$	35
		C82	2,6	0,9931		
		C83	4,1	0,9908		
		C84	6,1	0,9993		
		C85	3,7	0,9976		
1,850	1:1,2	C71	10,0	0,9992	$8,8 \pm 0,9$	11
		C72	9,2	0,9987		
		C73	7,4	0,9995		
		C74	8,8	0,9988		
		C75	8,7	0,9970		
3,050	1:2,0	C61	18,0	0,9996	$17,7 \pm 1,5$	8,4
		C62	15,2	0,9992		
		C63	18,8	0,9993		
		C64	17,7	0,9997		
		C65	18,9	0,9995		
4,150	1:2,7	C51	15,3	0,9983	$16,1 \pm 0,6$	3,6
		C52	16,8	0,9987		
		C53	16,0	0,9984		
		C54	16,5	0,9987		
		C55	15,8	0,9985		
5,250	1:3,4	C41	15,8	0,9984	$16,3 \pm 0,9$	5,6
		C42	17,5	0,9989		
		C43	15,3	0,9980		
		C44	16,9	0,9980		
		C45	15,9	0,9989		
6,900	1:4,4	C31	15,9	0,9978	$16,2 \pm 1,0$	6,0
		C32	16,3	0,9960		
		C33	14,7	0,9979		
		C34	17,4	0,9970		
		C35	16,4	0,9983		
10,30	1:6,6	C21	13,7	0,9969	$14,6 \pm 1,1$	7,5
		C22	15,4	0,9976		
		C23	16,1	0,9986		
		C24	13,6	0,9960		
		C25	14,2	0,9980		
20,65	1:13,3	C11	10,7	0,9934	$11,2 \pm 0,7$	6,5
		C12	12,3	0,9961		
		C13	10,4	0,9960		
		C14	11,1	0,9925		
		C15	11,4	0,9946		

TABELA IV.2.8 - Velocidades iniciais das reações  
Série B para mistura equimolar de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$   
 $[\text{M}]_t = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Zn}^{+2}]$

vide legenda pág 64

$$[\text{Zn}^{+2}] = 0,760 \cdot 10^{-5} \text{ M e } [\text{Cu}^{+2}] = 0,775 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

vide figura IV.2

[L] variável  
proporção M : L variável

[L] $10^{-5} \text{ M}$	M : L	cinética	$v_i$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	d %
0,925	1:0,6	M81	4,5	0,9980	$4,9 \pm 1,0$	20
		M82	5,6	0,9988		
		M83	6,1	0,9977		
		M84	4,7	0,9924		
		M85	3,6	0,9969		
1,850	1:1,2	M71	20,9	0,9979	$20,9 \pm 0,2$	0,9
		M72	20,7	0,9996		
		M73	20,9	0,9980		
		M74	21,2	0,9997		
		M75	20,9	0,9984		
3,050	1:2,0	M61	27,2	0,9978	$27,0 \pm 0,9$	3,2
		M63	27,4	0,9997		
		M64	25,8	0,9998		
		M65	27,7	0,9994		
4,150	1:2,7	M51	22,4	0,9988	$23,2 \pm 1,4$	6,0
		M52	25,4	0,9992		
		M53	23,0	0,9987		
		M54	21,8	0,9980		
		M55	23,5	0,9993		
5,250	1:3,4	M41	23,4	0,9989	$22,9 \pm 0,5$	2,4
		M42	23,1	0,9986		
		M43	22,5	0,9985		
		M44	23,2	0,9992		
		M45	22,1	0,9984		
6,900	1:4,5	M31	26,2	0,9991	$25,2 \pm 0,9$	3,5
		M32	25,5	0,9986		
		M33	25,2	0,9982		
		M34	23,7	0,9992		
		M35	25,4	0,9996		
10,30	1:6,7	M21	20,9	0,9978	$21,7 \pm 0,7$	3,2
		M22	22,4	0,9964		
		M23	21,2	0,9968		
		M24	22,4	0,9980		
		M25	21,6	0,9978		
20,65	1:13,4	M11	18,3	0,9975	$17,5 \pm 1,0$	6,0
		M12	16,1	0,9983		
		M13	17,8	0,9980		
		M14	16,6	0,9947		
		M15	18,4	0,9979		



TABELA IV.2.9 - Velocidades iniciais das reações

Série C para  $Zn^{+2}$  $[Zn^{+2}]$  variável $[L]$  variável

proporção M : L = 1 : 20 constante

vide legenda pág. 64

vide figuras IV.3 e IV.4

$[Zn^{+2}]$ $10^{-5}$ M	$[L]$ $10^{-5}$ M	cinética	$v_i$ $10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>	d %
0,762	15,45	ZP11	10,0	0,9949	9,4 $\pm$ 0,6	6,1
		ZP12	9,7	0,9938		
		ZP13	9,4	0,9954		
		ZP14	8,6	0,9951		
1,140	23,15	ZP151	13,9	0,9972	13,3 $\pm$ 0,6	4,9
		ZP152	13,6	0,9967		
		ZP153	13,9	0,9978		
		ZP154	12,7	0,9965		
		ZP155	12,6	0,9964		
1,520	30,60	CP21	13,8	0,9929	12,7 $\pm$ 1,0	7,6
		CP22	11,2	0,9874		
		CP23	13,2	0,9923		
		CP24	12,8	0,9907		
		CP25	12,6	0,9918		
1,900	38,55	ZP251	14,6	0,9932	16,2 $\pm$ 1,1	6,8
		ZP252	16,6	0,9950		
		ZP253	15,4	0,9945		
		ZP254	17,3	0,9953		
		ZP255	17,0	0,9956		
2,295	46,35	ZP31	19,0	0,9949	19,2 $\pm$ 0,7	3,7
		ZP32	18,6	0,9938		
		ZP33	19,1	0,9968		
		ZP34	18,8	0,9970		
		ZP35	20,4	0,9976		

TABELA IV.2.10 - Velocidades iniciais das reações

Série C para  $\text{Cu}^{+2}$  $[\text{Cu}^{+2}]$  variável $[\text{L}]$  variável

proporção M : L = 1 : 20 constante

vide legenda pág. 64

vide figuras IV.3 e IV.4

$[\text{Cu}^{+2}]$ $10^{-5} \text{ M}$	$[\text{L}]$ $10^{-5} \text{ M}$	cinética	$v_i$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	r	$\bar{v}_i \pm s$ $10^{-2} \text{ M.s}^{-1}$	d %
1,160	23,15	CP151	8,1	0,9936	$7,6 \pm 0,6$	7,2
		CP152	8,0	0,9908		
		CP153	7,7	0,9915		
		CP154	7,5	0,9912		
		CP155	6,7	0,9833		
1,550	30,60	CCP21	6,8	0,9737	$6,7 \pm 0,2$	3,0
		CCP23	6,5	0,9686		
		CCP24	6,9	0,9765		
		CCP25	6,8	0,9768		
1,940	38,55	CP251	7,7	0,9749	$8,0 \pm 0,3$	3,3
		CP252	8,2	0,9828		
		CP253	7,8	0,9785		
		CP254	8,2	0,9799		
		CP255	7,8	0,9775		
2,340	46,35	CP31	10,8	0,9908	$10,0 \pm 0,4$	4,4
		CP32	9,8	0,9906		
		CP33	9,8	0,9903		
		CP34	9,8	0,9901		
		CP35	10,0	0,9901		

TABELA IV.2.11 - Velocidades iniciais das reações

Série C - para mistura equimolar  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$

vide legenda pág. 64

$$[M]_t = [\text{Cu}^{+2}] + [\text{Zn}^{+2}]$$

vide figuras IV.3 e IV.4

$[\text{Cu}^{+2}]$  e  $[\text{Zn}^{+2}]$  variáveis

$[\text{L}]$  variável

proporção M : L = 1 : 20 constante

$[\text{Zn}^{+2}]$	$[\text{Cu}^{+2}]$	$[M]_t$	$[\text{L}]$	cinética	$v_i$	r	$\bar{v}_i \pm s$	d
$10^{-5}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-5}$ M		$10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>		$10^{-2}$ M.s <sup>-1</sup>	%
				MP21	14,1	0,9955		
				MP22	12,8	0,9961		
0,762	0,775	1,537	30,60	MP23	12,8	0,9930	$12,9 \pm 0,7$	5,6
				MP24	12,1	0,9950		
				MP25	12,8	0,9947		
				MP31	15,4	0,9942		
				MP32	15,6	0,9900		
1,140	1,160	2,300	46,35	MP33	13,2	0,9921	$15,0 \pm 1,1$	7,2
				MP34	16,0	0,9942		
				MP35	14,9	0,9918		

A partir dos valores de  $\bar{v}_i$ , para cada conjunto de variáveis ([M] e [L]) foram traçados os gráficos que se seguem, os quais servem para a observação do comportamento da reação em função da concentração dos reagentes. Essas informações foram aplicadas para o desenvolvimento da proposta do mecanismo da reação.

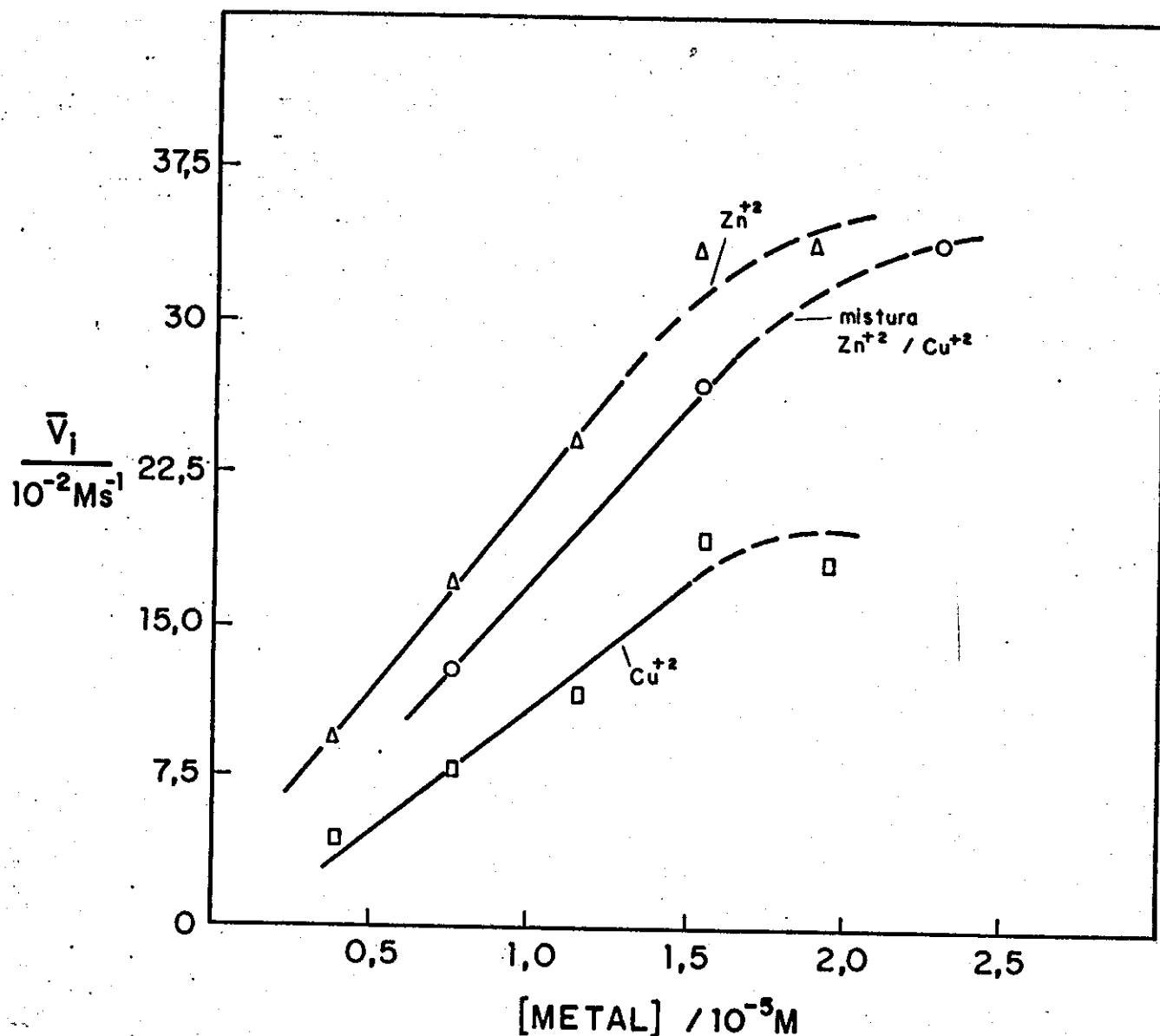


Figura IV.1 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $\bar{v}_i$ , em função da concentração de metal. Dados das tabelas IV.2.3 a IV.2.5.

[Zinco] =  $5,160 \cdot 10^{-5}$  M

Temperatura =  $25,00 \pm 0,03$  °C

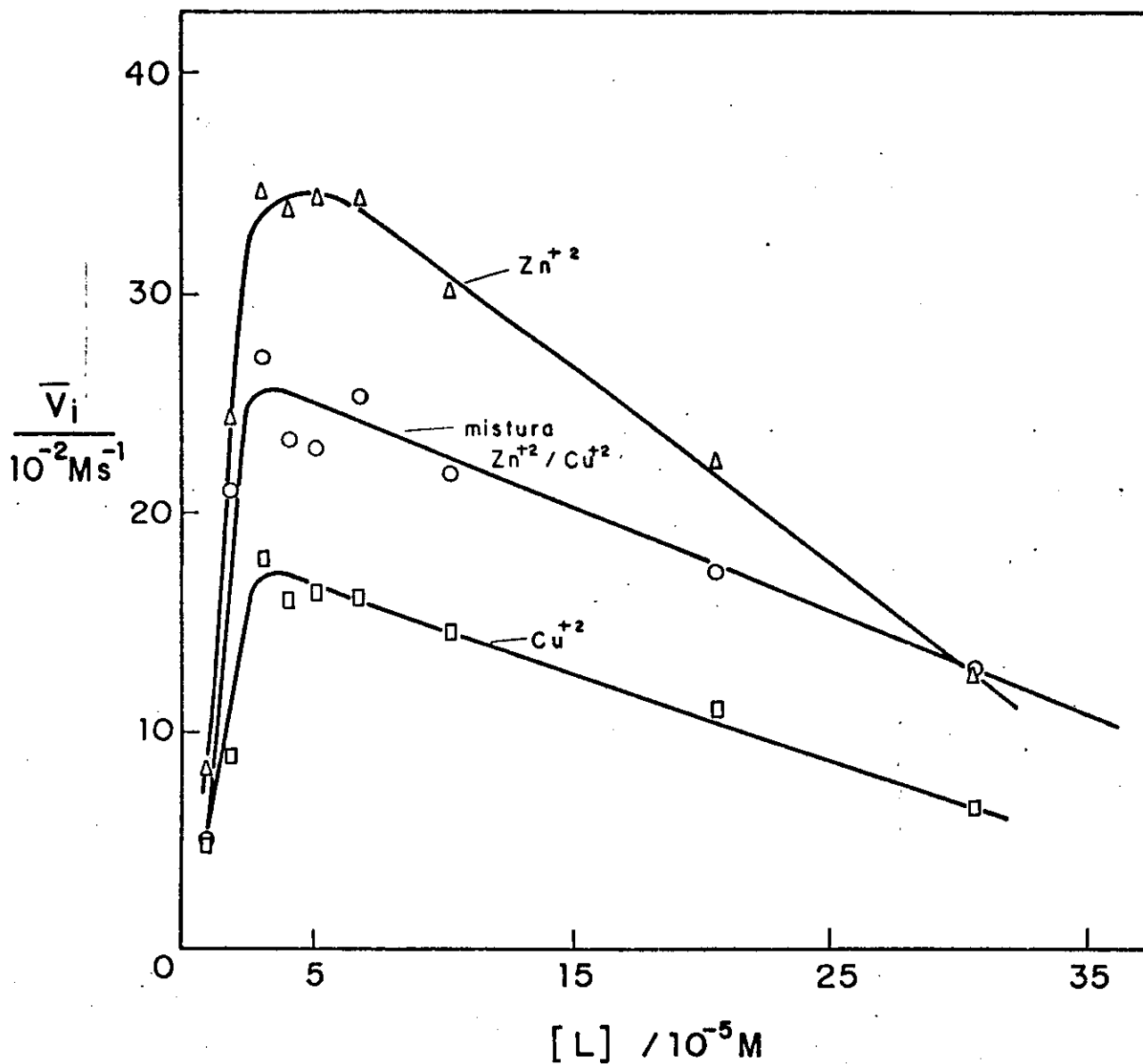


Figura IV.2 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $\bar{v}_i$ , em função da concentração de Zinco. Dados das tabelas IV.2.6 a IV.2.8

$$[\text{Zn}^{+2}] = 1,500 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad [\text{Cu}^{+2}] = 1,520 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{+2}] + [\text{Cu}^{+2}] = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ (mistura equimolar)}$$

$$\text{Temperatura} = 25,00 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}$$

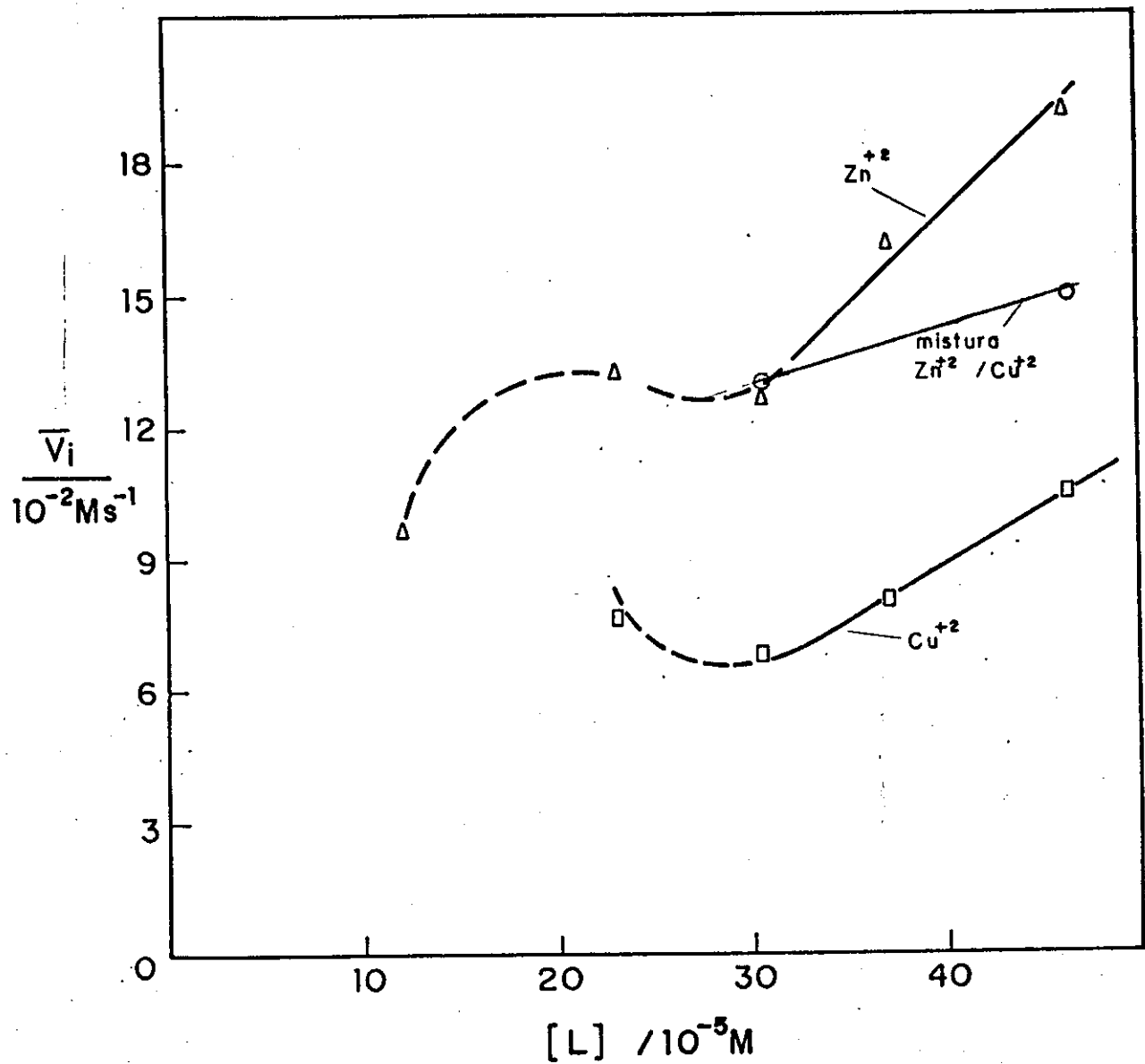


Figura IV.3 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $\bar{v}_i$ , em função da concentração de Zinco, variando a concentração de metal  
 proporção metal:ligante = 1:20 constante  
 Dados das tabelas IV.2.9 a IV.2.11

Temperatura =  $25,00 \pm 0,03$  °C

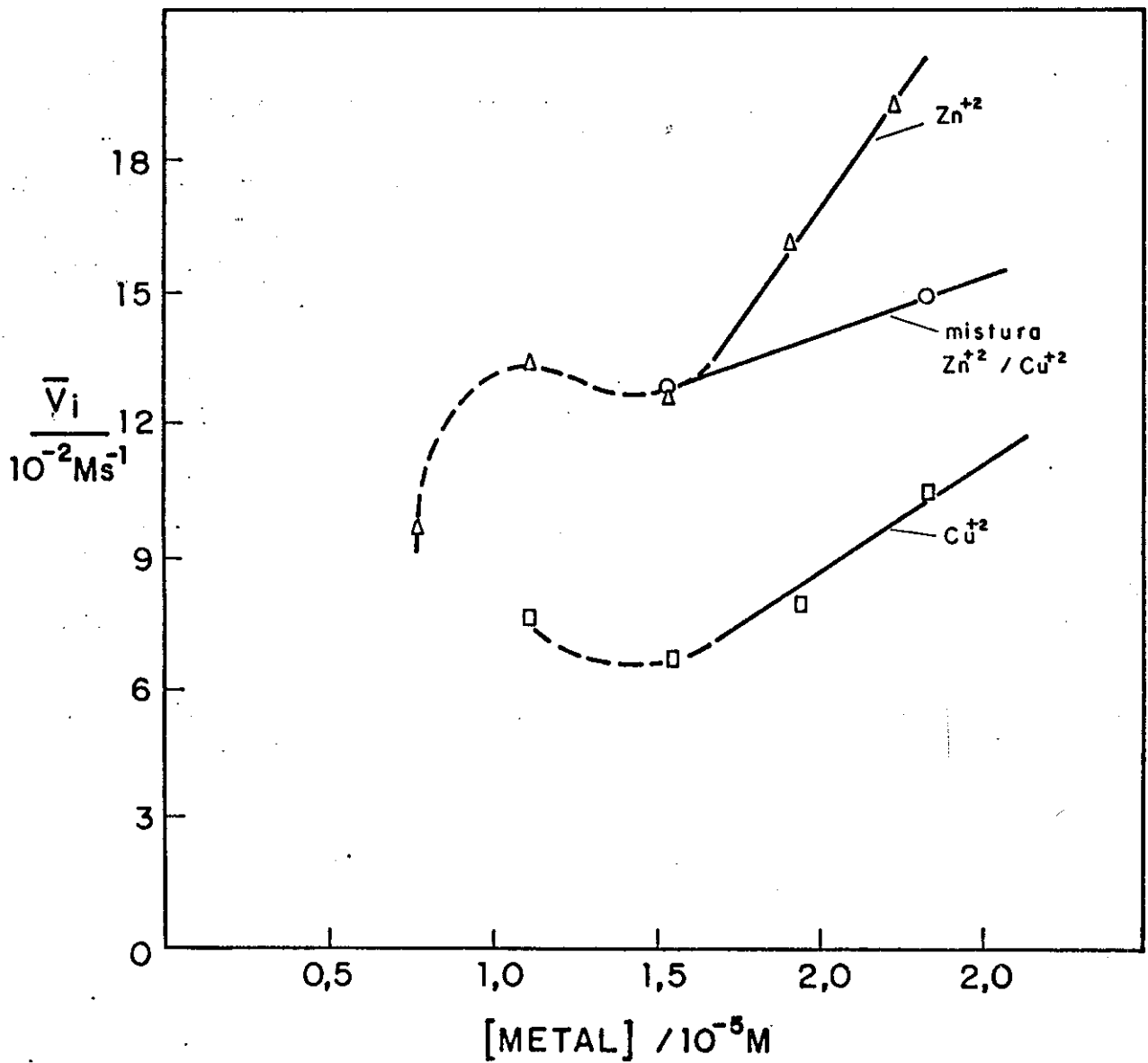


Figura IV.4 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $\bar{v}_i$ , em função da concentração de metal, variando a concentração de Zinco, proporção metal:ligante = 1:20 constante.  
Dados das tabelas IV.2.9 a IV.2.11

Temperatura =  $25,00 \pm 0,03$  °C

## V - DISCUSSÃO

O desenvolvimento deste projeto passou por diferentes etapas que merecem ser discutidas separadamente.

### V.1 - Equipamento de fluxo interrompido

Conforme foi descrito na parte experimental, o equipamento de fluxo interrompido empregado neste trabalho foi desenvolvido e adaptado em laboratório, tendo sido acoplado a um microcomputador Microengenho IIE, de 8 bits, através de uma interface A/D de 12 bits.

Do equipamento original proposto por Tubino <sup>(71)</sup>, chegou-se a uma versão modificada, mais versátil e com desempenho muito bom.

\* Como já foi citado em III.1.1.1, a parte de injeção foi pouco modificada. Acrescentou-se apenas o anteparo B, página 37, que resolveu de forma simples o problema de pulsos, na cela de reação, durante as medidas. Isto ocorria porque o êmbolo A continuava pressionando todo o sistema de injeção, provocando pulsação da solução, contida na cela de reação, que era detectada como variações irregulares das curvas cinéticas.

Com o anteparo B, o êmbolo A deixa de pressionar todo o sistema, eliminando-se o problema.

\* O sistema de detecção talvez represente a grande inovação do equipamento pois tratam-se de dispositivos simples, cujos desempenhos são bastante satisfatórios.

Foram descritos em III.1.1.6 dois sistemas de detecção. O primeiro é mais simples e baseia-se numa resistência fotossensível (LDR, do inglês: Light Dependent Resistency). Já o segundo é baseado



em um fotodiodo HP5082-4205.

Os sistemas de detecção propostos atendem ao pré-requisito da velocidade de resposta. O sistema com LDR é adequado para reações que se completam em até 1 s; com o fotodiodo, o sistema de detecção permite o estudo de reações que se completam em nanosegundos, isto é, muitíssimo mais rápidas que as usualmente medidas por fluxo interrompido. Portanto, como pode ser notado, a velocidade de resposta não foi fator decisivo para a escolha do sistema de detecção mais adequado.

Além da velocidade de resposta do detector, todo o conjunto do sistema de detecção deve apresentar características satisfatórias para a obtenção de medidas, tais como: estabilidade, sensibilidade e baixo nível de ruídos.

No estudo da formação de complexos de Zinco com  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e misturas de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , na faixa de concentração empregada, as variações de absorbância observadas durante as reações eram relativamente pequenas. Foi necessário conjugar alta sensibilidade com o máximo de estabilidade e menor nível de ruído.

O sistema com LDR permite que se atinja a sensibilidade necessária, mas o nível de ruído aumenta consideravelmente e a estabilidade é mínima. Surgem problemas de interferências de origens das mais variadas no sinal, que deixa de ser significativo. Foi impossível eliminar totalmente interferência da rede elétrica. Todo o equipamento foi aterrado; um novo "fio terra", de maior eficiência foi construído e estabilizadores de voltagem passaram a ser utilizados para toda alimentação elétrica. Nem com todos esses cuidados, a estabilidade do detector foi melhorada, nem o nível de ruídos caiu a patamares aceitáveis. Não foi possível fazer medidas coerentes com

este sistema de detecção que foi, portanto, abandonado neste projeto.

O sistema com fotodiodo foi testado, e com as mesmas condições de aterramento e estabilização da alimentação elétrica, mostrou-se eficaz. Os níveis de ruído baixaram a valores aceitáveis e o sinal mostrou estabilidade. Este bom desempenho pode ser comprovado pela observação das estimativas de desvio padrão relativos,  $d$  (legenda da página 64), das velocidades iniciais calculadas a partir dos dados obtidos pelo sistema detector com fotodiodo. São desvios muito razoáveis para experiências com fluxo interrompido e, principalmente, com um sistema de reações tão sutil como o estudado.

\* O interfaceamento do detector com o microcomputador, III.1.1.7, representa, sem dúvida, um aspecto altamente positivo do equipamento desenvolvido. Além da excelente monitoração das reações, abre espaço para a automação do equipamento.

Pela descrição do interfaceamento pode ser observada a simplicidade e praticidade do processo.

Convém salientar que se reconhece a limitação do conjunto devido à utilização de um microcomputador de apenas 8 bits e 128 Kbytes, em termos de capacidade de memória e velocidade de realização de tarefas. Obviamente, seria mais adequado optar por um microcomputador a linha PC, já que conversores A/D de 12 bits de boa qualidade, a preço razoável, são encontrados no mercado nacional para este tipo de equipamento. Quando a versão original de Tubino foi desenvolvida, época da aquisição dos dispositivos essenciais para a montagem do equipamento, a situação era diferente. Agora, durante o desenvolvimento do presente trabalho, limitações financeiras impediram que a opção por um novo microcomputador fosse aproveitada.

## V.2 - A reação de formação de complexos de Zincon com $Zn^{+2}$ e $Cu^{+2}$

Apesar de tratar-se de reação com extensa aplicação na Química Analítica, pouco ou nada se sabia sobre a cinética de formação dos complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ .

Por tratar-se de informações essenciais para o desenvolvimento do raciocínio mecanístico do processo, cabe aqui repetir que as misturas equimolares de  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  reagem com uma única velocidade, como se fosse uma única espécie, e, o complexo de  $Zn^{+2}$  com Zincon forma-se mais rapidamente que o de  $Cu^{+2}$ , em solução aquosa, e as misturas equimolares desses cátions têm velocidades intermediárias às das soluções individuais dos íons.

De modo geral, os estudos analíticos mais recentes que envolvem os complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  correspondem a aperfeiçoamentos metodológicos. Mas, seja na análise de misturas, seja na análise dos cátions separadamente, pouca ou nenhuma atenção é dada ao processo de formação dos complexos. Considera-se que os complexos são unidades independentes, mesmo no caso de misturas, comportando-se dentro dos modelos convencionais. Os resultados do presente trabalho indicam que essa simplicidade ou convencionalidade de comportamento é muito relativa.

Pode-se supor que o processo de formação dos complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  seja constituído por várias etapas que, inicialmente, envolvem interações pouco comuns entre as espécies reagentes e que, se observadas em seu tempo de ocorrência adequada, podem ser detectadas, acrescentando informações muito valiosas para a proposta de mecanismo para a reação.

### **V.3 - Sequência dos estudos desenvolvidos**

Após todo o trabalho de ajustes do equipamento de fluxo interrompido, para que se alcançasse bom desempenho, a próxima etapa desenvolvida foi a adequação do sistema químico escolhido.

As condições de reação foram escolhidas após uma série de testes em busca de reprodutibilidade e adequação ao sistema de medidas.

Já foi citado em II.6 (página 31), que a formação dos complexos de Zinco é influenciada pelo pH do meio. Alguns complexos formam-se em determinado valor de pH mas em outros, não. O complexo de Zinco com  $Zn^{+2}$  é um exemplo claro disto, só se forma na faixa de pH de 8,5 a 9,5. Já o complexo de Zinco com  $Cu^{+2}$  forma-se em valores de pH de 5,0 a 9,5.

No pH de trabalho escolhido,  $pH = 9,0$ , os dois complexos formam-se e são, relativamente, estáveis. Para a manutenção do pH foi escolhida a solução tampão de Clark-Lubs, constituída de NaOH,  $H_3BO_3$  e KCl dissolvidos em água. Foram consideradas as informações de Cadore (54) sobre as influências desfavoráveis de outras soluções tampão. Segundo a autora, a solução de Clark-Lubs oferece as melhores condições para a reação de formação dos complexos. Todas as soluções foram preparadas de modo que no final sempre foram obtidas soluções com concentração de KCl igual a 1,0 M, mantendo-se, assim, a força iônica constante.

Um detalhe experimental importante consiste no tamponamento das soluções de Zinco e nunca das soluções dos metais. As soluções de Zinco devem ser tamponadas para melhorar sua estabilidade. Se,

também, as soluções dos cátions forem tamponadas, a velocidade de formação dos complexos torna-se muito baixa, cerca de 15 vezes mais baixa que os valores obtidos nas condições de trabalho usadas. Provavelmente, isso ocorre devido a interações dos cátions com os constituintes da solução tampão, formando espécies diferenciadas que interagem com o Zinco mais lentamente.

Quando foram obtidos os espectros das soluções aquosas dos complexos de Zinco com  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e mistura equimolar de  $Cu^{+2}/Zn^{+2}$ , na região do visível, surgiu um dado muito interessante. Inicialmente os espectros serviriam para a caracterização da absorção dos complexos em função do comprimento de onda,  $\lambda$ , para a escolha do valor ideal de que seria usado para as experiências. Esse objetivo foi alcançado, obtendo-se boa concordância com os dados da literatura. Quanto ao coeficiente de absorvidade molar,  $\epsilon$ , foram encontrados valores que diferem um pouco dos encontrados por Ridder e Margerum<sup>(70)</sup>. Deve-se ressaltar que a composição das soluções de complexos utilizadas nos dois casos não são as mesmas, o que pode, portanto, justificar as diferenças observadas.

Foi interessante observar que o espectro da solução de complexo de Zinco com a mistura equimolar de  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  não corresponde à somatória dos espectros das soluções dos complexos de Zinco com  $Zn^{+2}$  e Zinco com  $Cu^{+2}$  separadamente, nas mesmas condições (concentração e proporção dos reagentes). A somatória dos espectros deveria coincidir com o espectro experimental da mistura se, realmente, os dois complexos, Zinco/ $Zn^{+2}$  e Zinco/ $Cu^{+2}$ , estivessem presentes de forma independente, como se considera na maioria dos trabalhos analíticos. Isso não ocorre; o espectro experimental da mistura mostra valores de absorção inferiores aos valores da somatória

e, pelos espectros da figura III.9 (página 53), observa-se que os valores de absorção aumentam com a diminuição da razão metal/ligante. Através dos espectros da figura III.10 (página 54), das mesmas soluções mas tendo água destilada como padrão de referência para absorbância, observa-se que a quantidade de Zinco livre na solução da mistura é maior que o esperado pela somatória. Essas informações sugerem que o complexo que se forma entre a mistura de  $Zn^{+2}$  com  $Cu^{+2}$  e Zinco envolve uma quantidade menor de Zinco do que se esperaria se os dois cátions formassem complexo independentemente. Este foi um indício de que o complexo de Zinco com a mistura equimolar de  $Zn^{+2}/Cu^{+2}$  apresenta algum tipo de interação entre os cátions.

Escolheu-se a velocidade inicial como parâmetro comparativo visto que os dados cinéticos não se encaixaram em modelos matemáticos para tratamento de reações de primeira, segunda, terceira ou quarta ordem com relação às espécies reagentes, em várias tentativas de combinações diferentes.

Paralelamente, os levantamentos bibliográficos realizados foram revelando exemplos de complexos binucleares e mistos de  $Cu^{+2}$  e  $Zn^{+2}$  que reforçam a idéia da interação entre os cátions, quando em misturas. Ao que tudo indica, o mecanismo envolve uma etapa onde íons  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , isoladamente ou misturados, em solução aquosa (KCl 1,0 M), apresentam algum tipo de interação a nível de esferas de solvatação, talvez através de pontes de  $H_2O$  e/ou  $OH^-$ .

Para investigar essa possível interação entre os cátions,  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ , utilizou-se a espectroscopia de absorção no infravermelho próximo, obtendo-se os espectros da figura III.12 (página 60).

Foram feitos, inclusive, o espectro de uma solução de  $Na_2SO_4$

de mesma concentração para sanar qualquer dúvida a respeito de possíveis interações devido ao grupo sulfato e o espectro de uma solução de  $\text{CuSO}_4$  em  $\text{D}_2\text{O}$  para certificação de que a banda observada realmente corresponde a algum tipo de interação com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

A identificação da banda observada não é muito simples. Em primeiro lugar, deve-se citar que há pouca informação disponível na literatura consultada, sobre frequências de absorção, no IV, de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  coordenadas com cátions metálicos. Nada foi encontrado referente a interações em solução aquosa. Por essa razão, todo o raciocínio foi elaborado considerando-se as frequências publicadas na literatura, correspondentes a vibrações de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  isoladas ( fase líquida ou gasosa ). Em face disto, registra-se aqui um assunto de grande relevância e pouca informação que pode vir a ser objeto de um interessante estudo futuro.

O nível de pretensão do presente trabalho, limita-se à proposta das prováveis interações correspondentes à banda em questão, 1510 nm, que, na verdade, parece ser um conjunto de três bandas não resolvidas: 1510, 1670, 1760 nm. Pode tratar-se de  $2\nu_1$ , e/ou  $2\nu_3$ , e/ou  $\nu_1 + \nu_3$ , e/ou  $2\nu_2 + \nu_3$  (inclusive com perturbações mútuas), cujos valores de comprimento de onda, próximos de 1510 nm, reforçam a chance de correspondência.

Observa-se que a absorção da solução contendo sódio ( $\lambda_{\text{max}} = 1537 \text{ nm}; 6504 \text{ cm}^{-1}$ ) é menor que para as demais soluções. Também o  $\lambda_{\text{max}}$  corresponde a uma menor energia em relação aos demais espectros ( $\lambda_{\text{max}} = 1510 \text{ nm}; 6622 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nos espectros das soluções de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , observa-se o mesmo valor de  $\lambda_{\text{max}}$ , isto é, 1510 nm ( $6622 \text{ cm}^{-1}$ ), o que indicaria que a intensidade da interação metal-água deve ser aproximadamente a mesma.

nestes casos. Contudo, a intensidade da absorção (A) segue a ordem  $A_{ZnCu} < A_{Cu} = A_{Zn}$ , sugerindo diferente esfera de solvatação no caso de mistura. A princípio, se não houvesse interação entre os cátions, o espectro da mistura deveria ser igual entre os dois espectros das soluções distintas dos cátions metálicos. O resultado obtido reforça, portanto, a idéia da interação entre  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  na mistura, através de pontes de  $H_2O$  e/ou  $OH^-$ , ao nível das esferas de solvatação.

Deve-se acrescentar, ainda, as observações visuais sobre a estabilidade dos complexos de zinco e/ou cobre com Zincon. O complexo de zinco, depois de formado, dissocia-se totalmente em cerca de dois dias, o que se percebe pelo descoramento da solução. A solução do complexo de cobre não apresenta variação de cor ao longo de, pelo menos, uma semana. No caso da mistura cobre/zinco, a solução do complexo formado descora mais lentamente que a de zinco, não perdendo totalmente a cor. Estas observações reforçam a suposição da formação de complexo misto de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ .

Em face das observações acima, pode-se supor que:

- 1)  $Cu^{+2}$  e  $Zn^{+2}$ , quando em misturas equimolares, comportam-se como uma única espécie;
- 2)  $Cu^{+2}$  e  $Zn^{+2}$ , quando em misturas equimolares, reagem com Zincon dando complexos mistos.

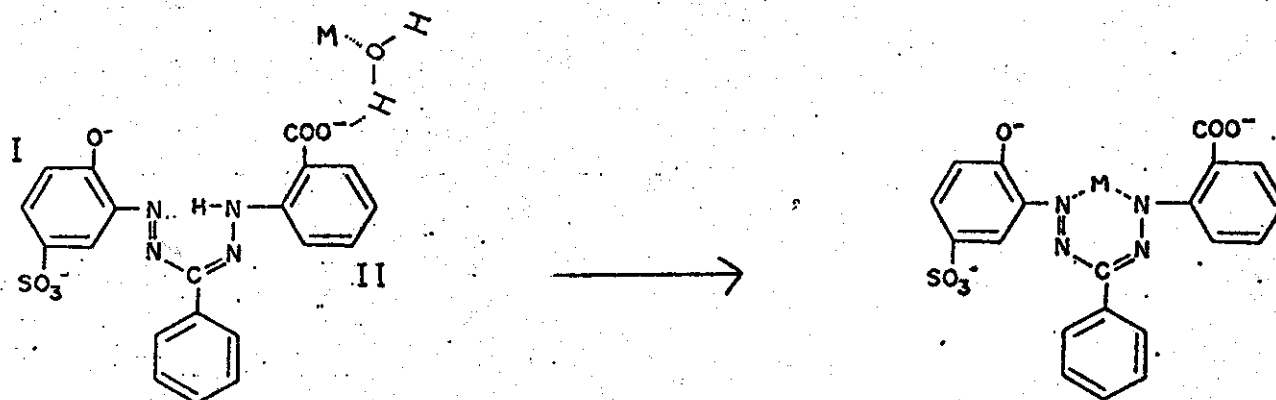


#### V.4 - Proposta de mecanismo para a reação

Considerando-se o conjunto de dados obtidos experimentalmente e de acordo com conceitos da literatura, foi elaborada uma proposta de mecanismo para a reação de formação de complexos de Zincon com  $Zn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ .

Um fator de maior importância é a consideração que se faz de que os cátions metálicos solvatados apresentam algum tipo de ligação fazendo com que reajam, pelo menos, aos pares. No caso de misturas, esses pares devem ser constituídos por cátions diferentes. Tais pares de cátions reagem com unidades de Zincon, inicialmente formando espécies intermediárias com mais de uma unidade de Zincon para cada cátion, constituindo uma interação a nível de esferas secundária de solvatação. Numa próxima etapa esses intermediários binucleares ( ou polinucleares ) finalmente passariam por uma alteração estrutural, com a coordenação efetiva de um ligante para cada cátion. Trata-se da etapa de fechamento do anel quelato onde o ligante inicialmente ligado por um dos seus três sítios de coordenação que contém oxigênio ( talvez o oxigênio do grupo carboxílico ) sofre movimentos de rotação em torno de algumas ligações de sua estrutura, posicionando-se para que ocorra a ligação metal-nitrogênio

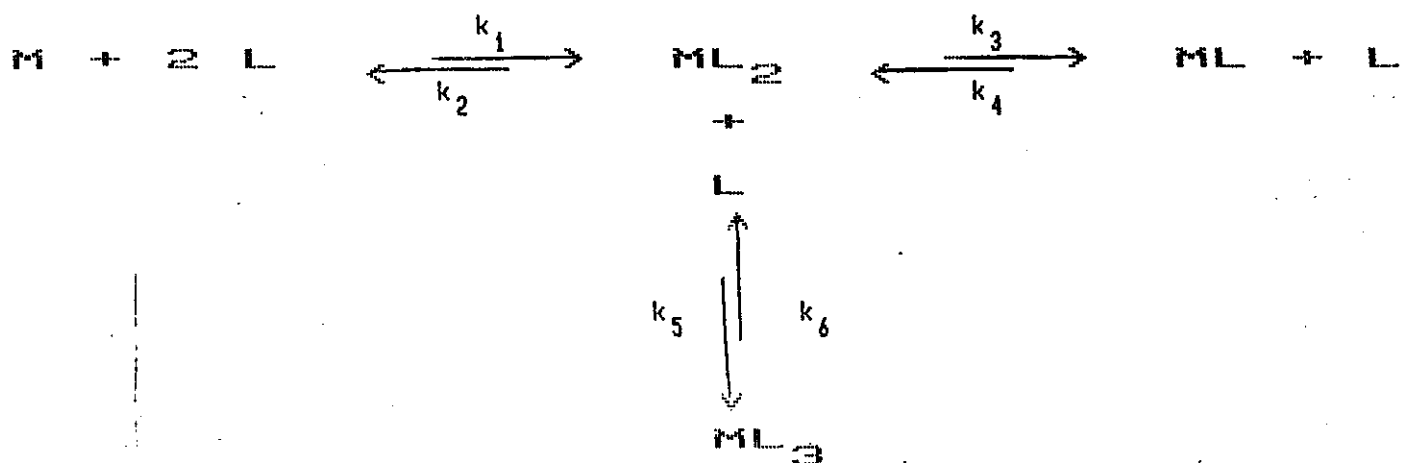
Pode-se fazer uma curiosa analogia deste mecanismo com um caranguejo alimentando-se. Os anéis I e II do esquema representado na sequência, podem ser comparados às "garras". O restante da molécula seria o corpo. Em primeiro lugar, um dos anéis ( I ou II ), ou ambos, "pinçariam" o metal ( "o alimento" ), que, a seguir seria introduzido na "boca" formada pelos nitrogênios.



Além dessa sequência que resulta no complexo propriamente dito, a espécie intermediária pode reagir com o excesso de Zinco formando uma outra espécie complexa que não é detectada nas condições das experiências. Sua formação, portanto, compete com a formação da espécie detectável, desfavorecendo, dessa forma, o andamento da reação.

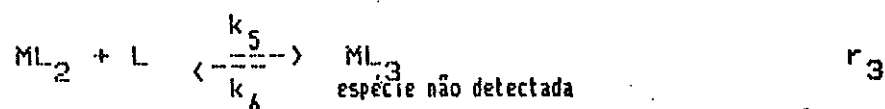
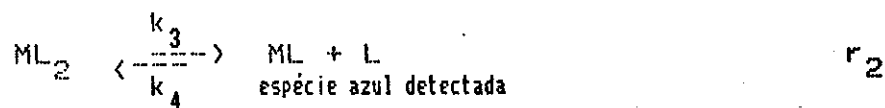
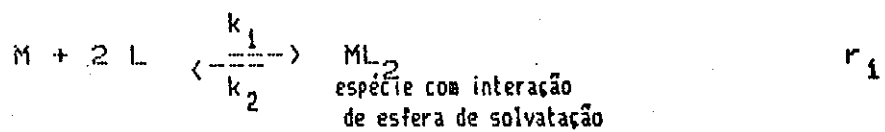
Para a representação do mecanismo, mostrada a seguir, preferiu-se apresentar os pares ( ou grupos ) de cátions, como um único cátion apenas, para simplificar a visualização das equações. Portanto deve-se considerar que cada M representa um par ( ou grupo ) de cátions e o número de unidades de Zinco é um múltiplo do número de cátions reais respectivos.

## MECANISMO PROPOSTO



onde: **M** = grupo de cátions  
**L** = Zincon

Ou seja:



Pode-se supor que a espécie ML detectada, que é polinuclear, passe para uma etapa posterior de "monomerização", chegando à forma característica de proporção estequiométrica metal 1 : 1 ligante sem interação entre os cátions. Mas essa etapa deve ser lenta demais para ser detectada nestes experimentos e além disso, a detecção só pode ocorrer se existir alguma diferença característica, por exemplo, espectral, entre as espécies polimérica e monomérica.

Em  $r_1$ , considera-se a interação inicial dos cátions solvatados com as unidades do ligante envolvendo a substituição das primeiras moléculas de água da esfera de solvatação dos cátions metálicos para a formação de ligações com o Zinco.

Devido à estrutura do Zinco, apenas suas posições com menor impedimento espacial devem formar essas ligações iniciais.

Os cátions já devem estar ligados aos pares através de algum tipo de ponte, provavelmente envolvendo moléculas de água da esfera de solvatação. Isto pode ser inferido a partir de informações obtidas a partir dos espectros da figura III.12, página 60.

Os grupos binucleares de cátions solvatados (inclua-se aqui a possibilidade de qualquer íon da solução constituinte do tampão, cloreto, por exemplo, participar da esfera de solvatação) apresentam várias posições para coordenação do ligante. Desta forma duas unidades de Zinco devem se coordenar. O número de ligantes inicialmente coordenados igual a 2 foi deduzido a partir de observações do comportamento linear da velocidade de formação dos complexos em faixas de concentração dos reagentes que correspondem à proporção de 2 ligantes para cada cátion metálico.

Esta etapa é rápida e não representa, portanto, a etapa determinante da velocidade da reação.

Em  $r_2$ , a espécie complexa intermediária,  $ML_2$ , sofre um rearranjo. Cada unidade de Zinco tende a coordenar todas as suas posições livres com os cátions. Cada ligante apresenta três posições para coordenação, sendo que na espécie  $ML_2$  apenas uma delas está ligada com o cátion.

Esta etapa representa a formação de anéis quelatos do Zinco, com os cátions metálicos, formando a espécie  $ML$ . Estão envolvidos processos de rotação do ligante em torno de ligações C-C a fim de se posicionar os sítios de coordenação em geometria coerente para a formação do anel. Trata-se de um passo lento, com velocidade detectável através dos experimentos de fluxo interrompido, representando a etapa determinante da velocidade da reação.

Quando há excesso de Zinco, a espécie  $ML_2$  reage formando a espécie  $ML_3$  através da coordenação de mais uma unidade de Zinco ( $r_3$ ). A espécie  $ML_3$  não é detectada nesses experimentos e já que para sua formação ocorre diminuição da concentração de  $ML_2$ , quando há excesso de Zinco e forma-se  $ML_3$ , a velocidade da reação global é desfavorecida.

Cada etapa do mecanismo corresponde a uma das etapas convencionais das reações de formação de complexos, tais como substituição das moléculas de água da esfera de solvatação e fechamento de anel quelato. A partir da análise isolada de cada etapa é possível compreender o envolvimento de vários fatores responsáveis pelo comportamento global tão pouco esperado do sistema.

Em  $r_1$ , observa-se a substituição das moléculas de água de solvatação pelo ligante. Normalmente, esta etapa é determinante para a

velocidade de formação dos complexos em solução aquosa. Em geral, a etapa subsequente, o fechamento do anel quelato, é mais rápida, no caso de anéis quelatos simples. Como a substituição das moléculas de água na primeira esfera de solvatação do  $\text{Cu}^{+2}$  é mais rápida que no caso de  $\text{Zn}^{+2}$ , seria esperado que o cobre reagisse mais rapidamente com Zincon que o zinco.

O Zincon apresenta estrutura bastante elaborada e o fechamento do anel implica em muitas rotações de ligações para o posicionamento adequado dos sítios de coordenação. Isto deve representar um fator muito importante para a formação do complexo, constituindo-se num processo mais lento que outros onde os anéis formam-se de maneira mais simples.

Com base nesse raciocínio, entende-se que, no caso dos complexos de Zincon, a etapa determinante da velocidade de reação é o fechamento do anel quelato, representado em  $r_2$ , e não a substituição das moléculas de água de solvatação. Assim, compreende-se que a ordem de velocidade de formação dos complexos de Zincon com  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  não seja a mesma ordem da velocidade de troca de moléculas de água de solvatação dos cátions. Trata-se de outro fenômeno, o fechamento do anel, provavelmente, dominando o processo e, portanto, outros fatores pouco elementares devem estar envolvidos, tornando-se mais difícil elaborar um raciocínio que permita prever a ordem de velocidade para diferentes cátions.

Para determinação da lei de velocidade da reação, admite-se estado estacionário para a espécie  $\text{ML}_2$ , e considera-se  $k_3 \gg k_4$  (vide mecanismo da página 89 )

$$v = \frac{d[ML]}{dt} = k_3[ML_2] - k_4[ML][CL]$$

Como  $k_4 \ll k_3$  e, no início,  $[ML] \approx 0$ ,

$$v = \frac{d[ML]}{dt} = k_3[ML_2] \quad (I)$$

$$\frac{d[ML_2]}{dt} = 0 = k_1[M][CL]^2 - k_2[ML_2] + k_4[ML][CL] + k_6[ML_3] - k_5[ML_2][CL] \quad (II)$$

$$[ML_2] = \frac{k_1[M][CL]^2 + k_6[ML_3]}{k_2 + k_3 + k_5[CL]} \quad (III)$$

Substituindo (III) em (I) :

$$v = k_3[ML_2] = k_3 \left[ \frac{k_1[M][CL]^2 + k_6[ML_3]}{k_2 + k_3 + k_5[CL]} \right]$$

obtem-se a equação da velocidade da reação

$$v = \underbrace{\frac{k_3}{k_2 + k_3 + k_5[CL]}}_A \underbrace{\left[ k_1[M][CL]^2 + k_6[ML_3] \right]}_B \quad (IV)$$

Pode-se observar que a equação da velocidade da reação (III) não é muito simples, e inclui até a ação da concentração de uma espécie  $ML_3$  que não é detectada.

Uma análise rápida da equação (IV) pode mostrar que para concentrações muito altas de Zinco a velocidade da reação é aproximadamente proporcional ao inverso dessa concentração, variando de forma quase linear, pois apenas a parte A da equação seria significativa. De fato isso pode ser observado através dos dados experimentais, na figura V.1 (abaixo) observa-se que para as concentrações mais altas de Zinco, quando a razão ligante/metalo é maior que 6, a velocidade varia linearmente com o inverso da concentração de Zinco.

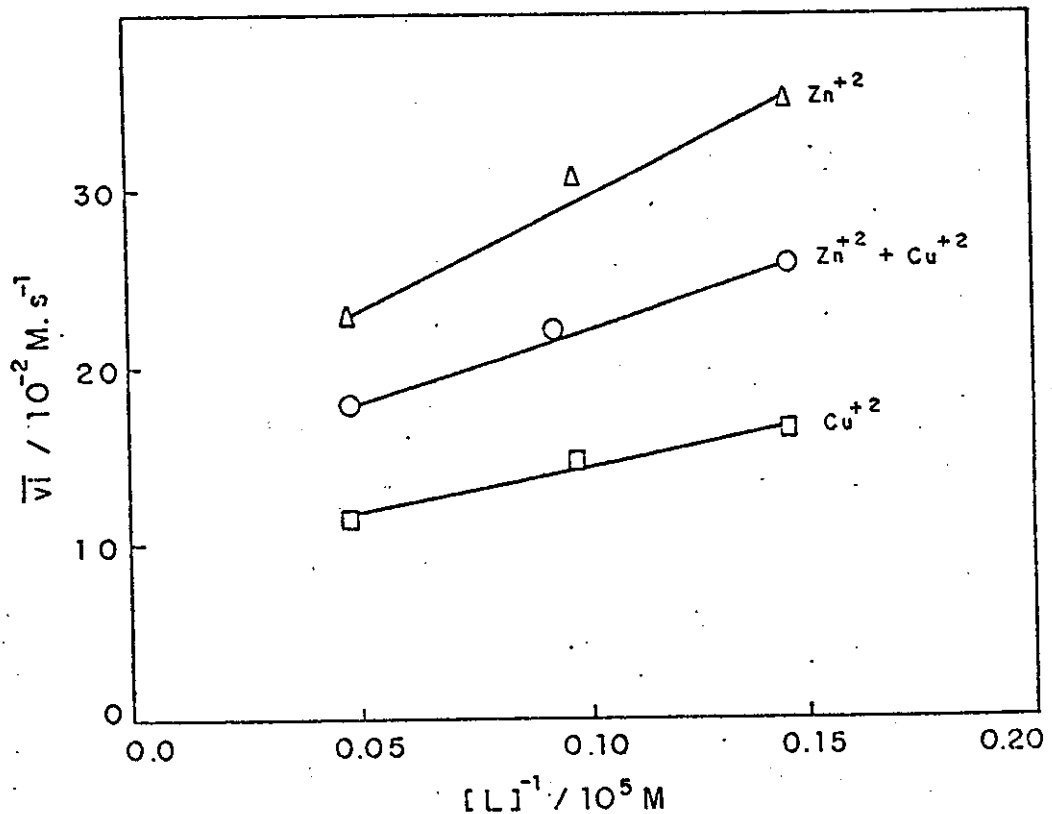


Figura V.1 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $v_i$ , com o inverso da concentração de Zinco. Tabelas IV.2.6 a IV.2.8

$$[\text{Zn}^{+2}] = 1,500 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = 1,520 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{+2}] + [\text{Cu}^{+2}] = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ M (mistura equimolar)}$$

$$\text{para } ([L] / [M]) > 6$$

$$\text{Temperatura} = 25,00 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Já para valores mais baixos de concentração de Zinco, a parte final da equação IV assume valores significativos, comparando-se, em ordem de grandeza, com a parte inicial. Sendo assim, não se espera que a velocidade da reação varie linearmente com o inverso da concentração de Zinco. De fato, isto também é observado, conforme mostra a figura V.2 (abaixo).

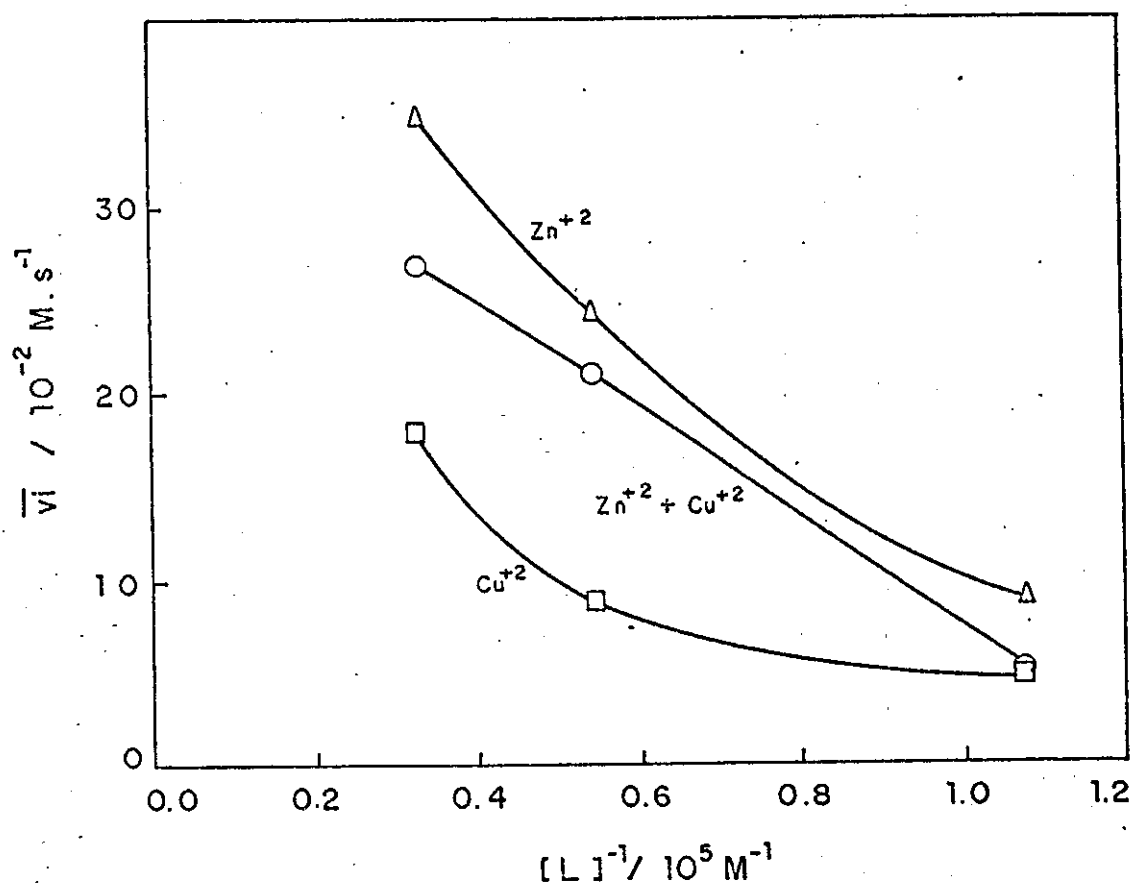


Figura V.2 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $v_i$ , com o inverso da concentração de Zinco. Tabelas IV.2.6 a IV.2.8

$$[\text{Zn}^{+2}] = 1,500 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = 1,520 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{+2}] + [\text{Cu}^{+2}] = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ M (mistura equimolar)}$$

$$\text{para } ([L] / [M]) < 6$$

$$\text{Temperatura} = 25,00 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A seguir, o gráfico da variação da velocidade inicial de reação com o inverso da concentração de Zinco para toda a faixa de concentração estudada, a fim de facilitar a visualização conjunta dos dois tipos de comportamento do sistema.

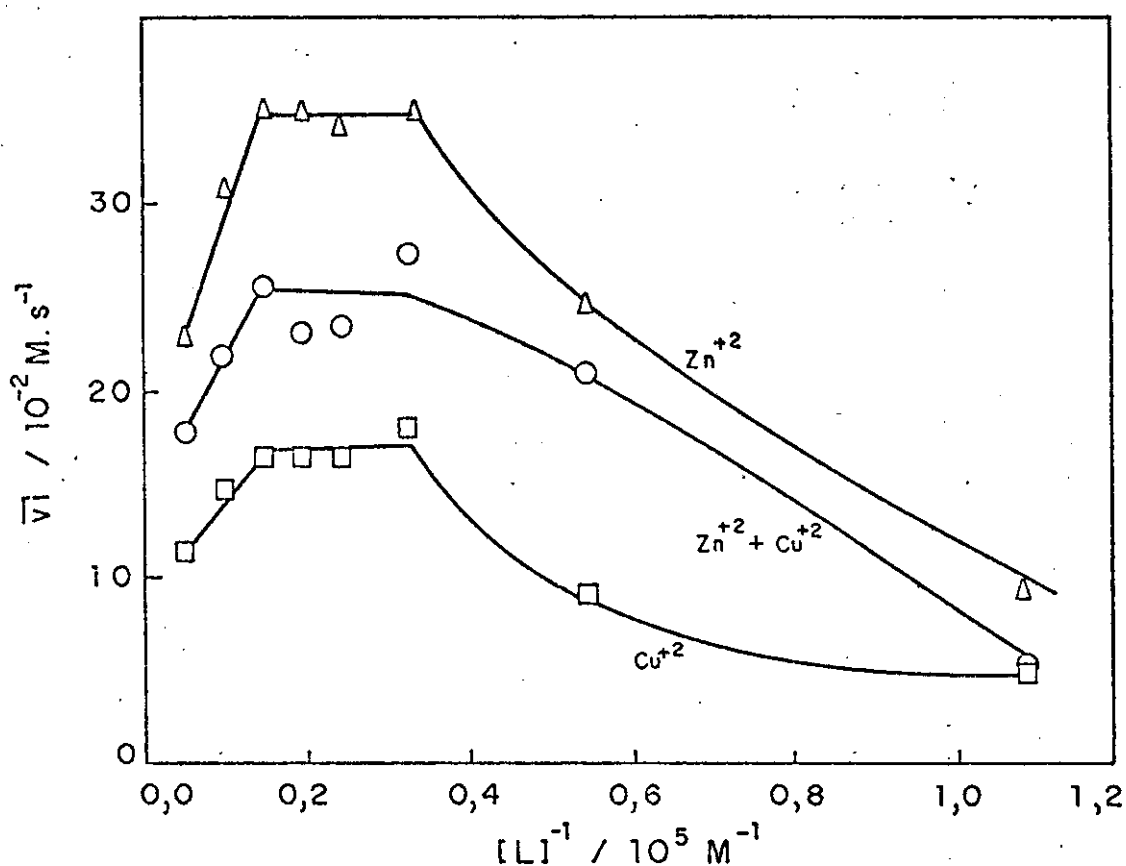


Figura V.2 - Gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $v_i$ , com o inverso da concentração de Zinco. Tabelas IV.2.6 a IV.2.8

$$[\text{Zn}^{+2}] = 1,500 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] = 1,520 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{+2}] + [\text{Cu}^{+2}] = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ M (mistura equimolar)}$$

$$\text{Temperatura} = 25,00 \pm 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A coerência dos dados experimentais obtidos com o mecanismo proposto, demonstra tratar-se de uma proposta bastante satisfatória.

## VI - CONCLUSÃO

Chegando ao final deste trabalho, é importante enfatizar todo o esforço aplicado no sentido de contornar as dificuldades enfrentadas. O próprio redirecionamento da proposta inicial do projeto é uma mostra disto. Porém, analisando-se o resultado final alcançado, revela-se a forma satisfatória com que tais dificuldades foram sendo superadas.

A essência do trabalho consiste na compreensão do comportamento dos cátions  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ , em solução aquosa, formando complexos. Aparentemente simples, este assunto apresenta muitos detalhes que vinham sendo pouco considerados em estudos afins e, neste trabalho, tiveram sua importância realçada, exigindo grande empenho para sua compreensão.

A interação de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  em solução aquosa, que foi detectada neste trabalho, é uma informação nova que pode representar uma boa ferramenta para auxiliar a elucidação de outros processos que envolvam a ação desses cátions, como, por exemplo, processos bioquímicos envolvendo enzimas.

O próprio mecanismo proposto pode inspirar a elaboração de mecanismos mais complicados que expliquem até alguns processos bioquímicos.

Apesar de se ter proposto um mecanismo provável para a reação de formação de complexos de Zinco com  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  em solução aquosa, inclusive definindo a equação de velocidade, não foi possível determinar os valores das constantes de velocidade observadas,  $k$ , que não é um termo simples, como se observa na equação IV ( página 93 ).

Um tratamento matemático bastante elaborado, realizado através de programas de computador, talvez permita o cálculo dos valores de  $k$  com os dados disponíveis. O tempo disponível foi um fator determinante para que esta etapa não fosse completada.

A expectativa final é de que os modestos frutos deste trabalho possam vir a representar importantes contribuições para estudos futuros.

## VII - REFERÊNCIAS

- 1- Mottola, H. A.; "Kinetics Aspects of Analytical Chemistry", New York, Wiley Interscience, c1988, ( Chemical Analyses vol 96 ) ✓<sup>ok</sup>
- 2- Greinke, R. A. & Mark Jr., H. B.; "Kinetics aspects of analytical chemistry", *Anal. Chem.*, 46, 413R (1974)
- 3- Mottola, H. A. & Mark Jr., H. B.; "Kinetics determinations and some kinetics aspects of analytical chemistry", *Anal. Chem.*, 54, 62R (1982)
- 4- Malmstadt, H. Y. et alii; "Automated reaction-rate methods of analyses", *Anal. Chem.*, 44, 26A (1972)
- 5- Malmstadt, H. Y. et alii; "Instruments for rate determinations", *Anal. Chem.*, 44, 79A (1972)
- 6- Ridder, G. M. & Margerum, D. W.; "Simultaneous kinetic analyses of multicomponent mixtures", *Anal. Chem.*, 49, 2090 (1977)
- 7- Mark Jr., H. B. & Rechnitz, G. A.; "Kinetics Aspects of Analytical Chemistry", New York, Interscience Publishers, c1968, (Chemical Analyses vol 24) ✓<sup>ok</sup>
- 8- Mark Jr., H. B.; "Development and publication of new methods in kinetic analyses", *Talanta*, 200, 257 (1973)
- 9- Sandell, E. B. & Kolthoff, I. M.; "Microdetermination of iodine by a catalytic method", *Mikrochim. Acta*, 1, 9 (1937)
- 10- Sandell, E. B. & Kolthoff, I. M.; "Chronometric catalytic method for the determination of micro quantities of iodine", *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1426 (1934)

11- Kolthoff, I. M. & Lee, T. S.; "Use of perbenzoic acid in analysis of insaturated compounds. II- Determination of external double in synthetic rubbers", *Polym. Sci*, 2, 200 (1947)

12- Bradley, J. M.; "Fast Reactions", Oxford, Claredron Press, c1975, cap 7

13 Hartridge, H. & Roughton, F. J. W.; "Method of measuring of the velocity of very rapid chemical reactions", *Proc. Roy. Soc. (London)*, 104, 376 (1923)

14- Paneth, F. A. & Hofeditz, W.; "Preparation of free methyl", *Ber.*, 62, 1335, (1929)

15- Andrighetto et alii; "As bases e os fundamentos da nutrição animal", São Paulo, Livraria Nobel, c1981, ( Nutrição Animal vol 1 )

16- Underwood, E. J.; "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", Academic Press, Inc., c1977, 4<sup>th</sup> ed

17- Bryce-Smith, D.; "Zinc deficiency- The negleted factor"; *Chemistry in Britain*, 8, 783, (1989)

18- Murphy, L. S. & Walsh, L. M.; "Correction of Micronutrients Deficiencies with Fertilizers" in Micronutrients in Agriculture, Soil Science Society of America, Wisconsin, Inc. Madison, c1972

19- Camargo, P. N. & Silva, O.; "Manual de Adubação Foliar", São Paulo, Editora Herba Ltda., c1975, 137

20 Platte, J. A. & Marcy, V. M.; "Photometric determination of zinc with zincon. Application to water containing heavy metals", *Anal. Chem.*, 31, 1226, (1959)

21- Batalha, B. H. L. & Parlatore, A. C.; "Controle da

Qualidade da Água para Consumo Humano", São Paulo, CETESB, c1977

22- Livingstone, J. K. & Lawson, N. D.; "Photometric determination of copper in gasoline", *Anal. Chem.*, 25, 1917, (1953)

23- Berman, E.; "Toxic Metals and Their Analysis", Hyden International Topics in Science, London, c1980

24- Cotton, F. A. & Wilkinson, G; "Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Text", New York, Wiley-Interscience Co, c1980, 4<sup>th</sup> ed, cap 19, 21

25- Allan, J. E.; "The determination of zinc in agricultural materials by atomic absorption spectrophotometry", *Analyst*, 86, 530, (1961)

26- David, D. J.; "Determination of zinc and other elements in plants by atomic absorption spectrophotometry", *Analyst*, 83, 655, (1958)

27- Kuroka, R. & Mochisuki, T.; "Continuous spectrophotometry determination of copper, nickel and zinc in copper base alloys by flow injection analysis", *Talanta*, 28, 389, (1981)

28 Jones, G. B.; "The polarographic determination of copper and zinc in plants and soils", *Anal. Chim. Acta*, 7, 578, (1952)

29- Menel, R. G. & Jackson, M. L.; "Determination of copper and zinc in soils or plants", *Anal. Chem.*, 23, 1861, (1951)

30- Cowling, H. & Miller, E. J.; "Determination of small amounts of zinc in plant material", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13, 145, (1941)

31- Forster, W. A.; "The determination of copper in plant material", *Analyst*, 78, 614, (1953)

32- Jewsbury, A.; "The determination of copper with sodium diethyldithiocarbamate in presence of nickel and other interfering elements", *Analyst*, 78, 363, (1953)

33- Claasen, A. & Bastings, L.; "The photometric determination of copper by extraction as the diethyldithiocarbamate. Interferences and their elimination", *Z. Anal. Chem.*, 153, 30, (1956)

34- Elliot, C. R. et alii; "The determination of copper in certains high alloys steels", *Analyst*, 84, 237, (1959)

35- Hoste, J. et alii; "Spectrophotometric determination of copper with cuproine", *Anal. Chim. Acta*, 9, 263, (1953)

36- Malmstrom, B. G. & Glick, D.; "Determination of zinc in millimicrogram quantities", *Anal. Chem.*, 23, 1699, (1951)

37- Cholak, J. et alii; "Determination of zinc in biological material", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 754, (1943)

38- Martin, A. E.; "Determination of zinc with special reference to separation from cobalt and copper", *Anal. Chem.*, 25, 1853, (1953)

39- Andrew, T. R. & Nichols, P. N. R.; "The photometric determination of zinc in nickel alloys for use in eletronic devices", *Analyst*, 90, 161, (1965)

40- Burgess, J.; "Metal ions in solution", Fakenhan, Ellis Horwood Ltd. Publishers, c1978, cap 1

41- Sutton, D.; "Eletronic Spectra of Transition Metal Complexes", London, McGraw-Hill, c1968, cap 1

42- "The Condensed Chemical Dictionary", New York, Van Nostrand Rinhold Co, c1971

43- Hubbard, C. D. & Pacheco; "The kinetics of reactions of



1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol with ions of nickel (II), copper (II) and zinc (II)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1373, (1977)

44- Hewkin, D. J. & Prince, R. H.; "The mechanism of octahedral complex formation by labile metal ions", *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 45, (1970)

45- Eigen, M.; "Fast elementary steps in reaction mechanisms", *Pure and Appl. Chem.*, **6**, 97, (1963)

46- Perlmutter-Hayman, B. & Shenan, R.; "The kinetics of reaction between copper (II) ions and tropaeolin O", *Isr. J. Chem.*, **13**, 247, (1975)

47- Roche, T. & Wilkins, R. G.; "Kinetics of reaction of copper (II) ion with a variety of ligands", *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5082, (1974)

48- "Inorganic Chemistry of The Transition Elements"; London, The Chemical Society, c1977. ( Specialist Periodical Report, vols 1-6 )

49- Allinger, N. L. et alii; "Química Orgânica", Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S/A, c1978, 2<sup>a</sup> edição, 692

50- Yoe, J. H. & Rush, R. M.; "A new colorimetric reagent for zinc", *Anal. Chim. Acta*, **6**, 526, (1952)

51- Yoe, J. H. & Rush, R. M.; "Colorimetric determination of zinc and copper with 2-carboxy-2'-hidroxy-5'-sulfoformazylbenzene", *Anal. Chem.*, **26**, 1345, (1954)

52- Sadek, F. S. et alii; "Visual EGTA titration of calcium in the presence of magnesium", *Talanta*, **2**, 38, (1958)

53- Winzinger, R. & Biro, V.; "Über formazulkomplexe . I", *Helv. Chim. Acta*, **32**, 901, (1949)

- 54- Cadore, S.; "Estudo da determinação espectrofotométrica de zinco e cobre com zincon em sistemas de análise por injeção de fluxo", Tese de Mestrado, orientador Prof. Dr. Nivaldo Baccan, Instituto de Química, UNICAMP, 1986
- 55- Kinnunen, J. & Merikanto, B.; "EDTA titrations using zincon as indicator", *Chemist Analyst*, 44, 50, (1955)
- 56- Ringbon, A. et alii; "A complexometric titration method for determining calcium in the presence of magnesium", *Anal. Chim. Acta*, 19, 525, (1958)
- 57- Singhal, G. K. & Tandon K. N.; "Studies on metallochromic indicators . II - Zincon and its mercury and zinc complexes as indicator in EDTA titration", *Talanta*, 14, 1351, (1967)
- 58- Morris, A. G.; "The use of zincon in the absorptiometric determination of mercury", *Analyst*, 82, 34, (1957)
- 59- Amati, A. & Minguzzi, A.; "Determination of certain elements added to feeds", *Industrie Agric*, 8, 249, (1970); *Analytical Abstract*, 22, abstract 2724, (1972)
- 60- Pande, S. P.; "Study on the determination of zinc in drinking water", *J. Indian Water Works Assoc.*, 12, 275, (1980); *Analytical Abstract*, 42, abstract 2H42, (1982)
- 61- Anand, K. S. et alii; "Determination of zinc in lubricating oils and lubricating oil concentrates"; *Z. Anal. Chem.*, 239, 33, (1968)
- 62- Dosal-Gomes, M. A. et alii; "Estudio espectrofotométrico de los complejos del reactivo zincon con algunos cationes metálicos", *An. Quim.*, 70, 515, (1974)
- 63- Yoshimura, K. et alii; "Ion exchanger colorimetry . III - Microdetermination of zinc in water", *Talanta*, 25, 579, (1978)

64- Yoshimura, K. et alii; "Ion exchanger colorimetry I - Microdetermination of chromium, iron, copper and cobalt in water"; *Talanta*, 26, 949, (1976)

65- Ivanov, K. & Maneva, D.; "Photometric method for determining zinc in wine", *Khranit Prom-st.*, 26, 23, (1977); *Analytical Abstract*, 35, abstract 2F42, (1978)

66- Jouret, C. & Bernard, P.; "Determination of zinc by means of zincon results for several wines", *Annis Falsif. Expert Chim.*, 60, 182, (1967); *Analytical Abstracts*, 16, abstract 977, (1979)

67- Maier, R. H. & Bullock, J. S.; "Determination of zinc in plant materials using ion exchange chromatography", *Anal. Chim. Acta*, 19, 354, (1958)

68- Pracht, L. E. & Jones, C. E.; "Collaborative study of zinc ion exchange method for the quantitative determination of zinc in fertilizers", *J. Ass. Off. Analyst Chem.*, 56, 846, (1973)

69- McCall, J. T. et alii; "Spectrophotometric determination of copper and zinc in animal tissues", *Anal. Chem.*, 30, 1345, (1958)

70- Ridder, G. M. & Margerum, D.; "Simultaneous kinetic analysis of multicomponent mixtures", *Anal. Chem.*, 49, 2090, (1977)

71- Tubino, M.; "Um stopped-flow de fácil construção: uma improvisação que dá certo.", *Quim. Nova*, 8, 324, (1985)

72- Rossi, A. V. & Tubino, M; comunicação enviada para publicação na *Quim. Nova*, em fase de correção.

73- Baccan, N et alii; "Química Analítica Quantitativa Elementar", São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda., publicado pela UNICAMP, c1979, 202

74- Assumpção, R. M. V. & Morita, T.; "Manual de soluções,

reagentes e solventes", São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, c1968, 272

75- Maiores informações podem ser dadas aos interessados.

76- Hewlett Packard, Pin Photodiodes Technical Data, May, (1985)

77- Nakamoto, K.; "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds", Wiley-Interscience Co., New York, c1986, 4<sup>th</sup> ed, chapter II

78- Guyard, A; *Chem. Zentralbl*, 10, (1876)

79- Witz, G & Osmond, F.; *Bull. Soc. Chim. France*, 45, 309, (1885)

80- Vacarcel, M. & Luque de Castro, M. D.; "Análisis por inyección en flujo", Editora Imprensa San Pablo, Córdoba, c1984

81- Herzberg, G.; "Molecular spectra and molecular structure: II - Infrared and raman spectra of polyatomic molecules", Littton Educational Publishers Inc., c1945, 280

82- Perez-Bendito, D & Silva, M.; "Kinetic methods in analytical chemistry", Ellis Howood Limited, Chichester, c1988, 31

83- Vogel, A. I.; "Análise inorgânica quantitativa", Ed. Guanabara Dois, c1981, 4<sup>a</sup> edição, 514

84- Stewart, K. K.; "Flow-injection analysis - A review of its early history", *Talanta*, 28, 789, (1981)

85- O método das médias móveis consiste na aplicação da fórmula descrita abaixo, que recalcula todos os valores do parâmetro considerado. Desta forma, obtém-se um novo conjunto de valores normalizados, minimizando a influência de flutuações aleatórias.

$$\bar{X}_n = \frac{1/2 X_{n-1} + X_n + 1/2 X_{n+1}}{2}$$



```

525 REM VELOCIDADE = v = dCMLJ/dt
537 REM
570 PRINT "ENTRE COM OS TEMPOS INICIAL E FINAL PARA EFEITO DE
CALCULO": PRINT "TEMPO INICIAL= ": INPUT INI: PRINT "TEM
PO FINAL= ": INPUT FIN
583 PRINT " DESEJA FILTRAGEM DE RUIDOS? (S) OU (N) "
586 INPUT P$: PRINT : PRINT " AGUARDE "
589 IF P$ = "S" THEN GOTO 7000
591 HOME : VTAB (10): HTAB (5)
593 FLASH : PRINT "*****CALCULANDO*****": NORMAL
595 PR# 1
597 PRINT : PRINT " CALCULO DA VELOCIDADE": PRINT "INICIANDO
EM ";INI;"MSEG": PRINT "TERMINANDO EM ";FIN;"MSEG"
598 PR# 0
600 INI = INI / D1 + 1:FIN = FIN / D1 + 1
610 IF TC < TZ THEN GOTO 673
650 FOR I = 1 TO NA
660 TRANS(I) = (AZ(I) - TZ) / (TC - TZ): IF TRANS(I) < = 0 THEN
TRANS(I) = 0.001
670 NEXT I
671 GOTO 680
673 FOR I = 1 TO NA
675 TRANS(I) = (AZ(I) - TZ) / (TC - TZ): IF TRANS(I) < = 0 THEN
TRANS(I) = 0.001
678 NEXT I
680 IF TRANS(I) < 0 THEN PRINT " TRANSMITANCIA NEGATIVA"
690 FOR I = 2 TO NA - 1
700 AB(I) = ( LOG (TRANS(I))) / ( - 2.302585093)
710 Y(I) = AB(I) / (E * BB)
712 REM
714 REM Y(I) = CONC DE M-L EM (I)
716 REM
740 SM = 0:STE = 0:SY = 0:TT = 0:YY = 0
742 NEXT I
744 FOR I = INI TO FIN
746 SM = SM + TE(I) * Y(I)
748 STE = STE + TE(I)
750 SY = SY + Y(I)
752 TT = TT + (TE(I) * TE(I))
754 YY = YY + (Y(I) * Y(I))
756 NEXT I:NN = FIN - INI + 1
758 EME = (SM - ((STE * SY) / NN)) / (TT - (STE ^ 2 / NN))
760 TS = SQR ((TT - ((STE * STE) / NN)))
762 YS = SQR ((YY - ((SY * SY) / NN)))
764 CREG = (EME * TS) / YS
766 C = SY / NN - (EME * (STE / NN))
855 HOME : PRINT "**** DESEJA LISTAR OS DADOS? **** (S) OU (N
) "
856 GET N$: IF N$ = "S" THEN GOSUB 10000
860 PR# 1
865 PRINT "-----"
870 PRINT "VELOCIDADE = ";EME;"M/MSEG"
890 PRINT "COEF LIN = ";C
891 PRINT "COEF. DE REGRESSAO (R) = ";CREG
892 PRINT "-----"
900 PR# 0
950 REM
951 REM PROGRAMA GRAFICO -- GRAFIC.BAS--
952 REM
953 PRINT : PRINT : PRINT "***** CONSTRUCAO DO GRAFICO *****"

```

```

*": PRINT : PRINT
1100 REM
1150 REM DA LINHA 1250 A LINHA 2200 OCORRE O CALCULO DA DIVI
SAO DO QUADRO
1200 REM
1210 FOR I = 1 TO NA
1220 DX(I) = D1 * (I - 1)
1230 NEXT I
1250 YI = Y(INI):YF = Y(FIN)
1259 PRINT
1260 PRINT "YI= ";YI;" YF= ";YF
1261 PRINT
1300 PRINT "ESCOLHA O ALTO DA ORDENADA": INPUT AO
1310 PRINT "ESCOLHA O BAIXO DA ORDENADA": INPUT BO
1350 FAIXA = ABS (BO - AO)
1650 DF = 192 / FAIXA
1700 FOR I = INI TO FIN
1750 YZ(I) = ABS ((Y(I) - AO) / FAIXA) * 192
1751 REM LOCALIZACAO DIGITAL DOS PONTOS NAS ORDENADAS
1800 NEXT I
1850 IF AO < 0 THEN GOTO 1950
1930 GOTO 2000
1950 AY = DF * ABS (AO): REM DADO PARA TRACADO DA LINHA ZERO

2000 REM
2001 REM TRACADO DAS ABCISSAS
2002 REM
2050 DZ = 280 / (DX(FIN) - DX(INI))
2051 REM A 2050 SE REFERE A INCREMENTO UNITARIO DE TEMPO
2100 FOR I = INI TO FIN
2150 XZ(I) = (DX(I) - DX(INI)) * DZ
2151 REM 2150 SE REFERE A LOCALIZACAO GRAFICA HORIZONTAL
2200 NEXT I
2250 REM
2300 REM TRACANDO GRAFICO
2350 REM
2360 PRINT "ENTRE COM A DIVISAO DAS ORDENADAS": INPUT YE
2370 PRINT "ENTRE COM A DIVISAO DAS ABCISSAS": INPUT XE
2400 PRINT CHR$(4);"PR#0"
2450 HGR2 : HCOLOR= 3
2500 H PLOT 0,0 TO 279,0 TO 279,191 TO 0,191 TO 0,0
2501 REM A 2500 E A CONSTRUCAO DO QUADRO
2550 EZ = XE * DZ
2600 EY = YE * DF
2651 REM A 2650 DE REFERE AO NUMERO DE INCREMENTOS NA ESCALA
Y
2701 REM A 2700 SE REFERE AO NUMERO DE INCREMENTOS NA ESCALA
X
2750 FOR I = 0 TO 191 STEP EY: H PLOT 279,I TO 277,I
2800 H PLOT 0,I TO 2,I: NEXT I
2850 FOR I = 0 TO 279 STEP EZ: H PLOT I,191 TO I,189
2900 H PLOT I,0 TO I,2: NEXT I
3000 FOR I = INI TO FIN
3100 YRD = YZ(I):VX = XZ(I)
3150 IF VX = 280 THEN VX = 279
3200 H PLOT VX,YRD
3210 VZ = VX - 1:VV = VX + 1:YT = YRD - 1:VS = YRD + 1
3220 IF VZ < 0 THEN VZ = 0
3230 IF VV > 279 THEN VV = 279
3240 IF YT < 0 THEN YT = 0

```

```

3250 IF VS > 191 THEN VS = 191
3260 H PLOT VZ,VS TO VV,VS TO VU,VY TO VZ,YT TO VZ,VS
3300 NEXT I
3700 Y1 = C + EME * (INI - 1) * D1
3800 Y2 = C + EME * (FIN - 1) * D1
3900 Y3 = ABS ((Y1 - A0) * DF)
4000 Y4 = ABS ((Y2 - A0) * DF)
4010 IF Y1 < B0 THEN GOTO 8000
4020 IF Y2 > A0 THEN GOTO 8000
4100 IF Y3 > 191 THEN Y3 = 191
4200 IF Y4 > 191 THEN Y4 = 191
4300 X1 = (FIN - INI) * D1 * DZ
4400 IF X1 > 279 THEN X1 = 279
4500 H PLOT 0,Y3 TO X1,Y4
4520 GET H$: TEXT : HOME
4550 PRINT "QUER IMPRIMIR O GRAFICO?(S)OU (N)"
4555 GET N$: IF N$ < > "S" THEN GOTO 6000
4560 PRINT
4600 PRINT CHR$(4); "PR#1"
4700 PRINT CHR$(9); "G2"
4800 PRINT CHR$(4); "PR#0"
5000 PR# 1: PRINT
5050 PRINT "          ESCALA DE Y= ",A0;" ATE ",B0;" IN
        ICIO EM CIMA"
6100 PRINT "          ESCALA DE TEMPO=",DX(INI);" ATE "
        ;DX(FIN)
5120 PRINT "          FILTRAGEM? ",P$
5130 PRINT "          ",NU;" FILTRAGENS ADICIONAIS"
5200 PR# 0
5300 PRINT : PRINT "GRAFICO PRONTO": PRINT "APERTE QQ TECLA P
        ARA CONTINUAR"
5350 GET G$
6000 HOME : PRINT "*****E AGORA DESEJA LISTAR OS DADOS? (S) O
        U (N)"
6010 GET N$: IF N$ = "S" THEN GOSUB 10000
6020 HOME : VTAB (10): PRINT "***** FIM *****"
        "*****": END
7000 REM SUBROTINA PARA FILTRAGEM DE VALORES DIGITAIS
7050 FOR I = 2 TO (CA - 1)
7060 F(I) = ((AX(I - 1) / 2) + AX(I) + (AX(I + 1) / 2)) / 2
7070 NEXT I
7075 PRINT : PRINT : PRINT
7080 PRINT "QUANTAS FILTRAGENS ADICIONAIS?"
7090 INPUT "TECLE O NUMERO DESEJADO ";NU
7093 PRINT : PRINT
7095 PRINT : PRINT "AGUARDE "
7100 IF NU = 0 THEN GOTO 7170
7110 FOR J = 1 TO NU
7130 X1 = F(I) / 2
7132 X2 = F(2)
7134 FOR I = 2 TO (CA - 1)
7136 NF = (X1 + X2 + F(I + 1) / 2) / 2
7138 X1 = F(I) / 2
7140 X2 = F(I + 1)
7142 F(I) = NF
7150 NEXT I
7160 NEXT J
7163 PRINT : PRINT
7170 HOME : PRINT "FILTRAGEM ENCERRADA": PRINT "TECLE QQ TEC
        LA PARA CONTINUAR": GET G$

```



```

7171 HOME : VTAB (10): HTAB (5)
7173 FLASH : PRINT "*****CALCULANDO*****": NORMAL
7175 PR# 1
7178 PRINT : PRINT "   CALCULO DA VELOCIDADE": PRINT "INICIAN
DO EM ";INI;"MSEG": PRINT "TERMINANDO EM ";FIN;"MSEG"
7180 PR# 0
7182 INI = INI / D1 + 1:FIN = FIN / D1 + 1
7190 IF TC < TZ THEN GOTO 7240
7200 FOR I = 1 TO NA
7210 TRANS(I) = (F(I) - TZ) / (TC - TZ)
7215 IF TRANS(I) < = 0 THEN TRANS(I) = 0.001
7220 NEXT I
7230 GOTO 680
7240 FOR I = 1 TO NA
7250 TRANS(I) = (F(I) - TZ) / (TC - TZ)
7255 IF TRANS(I) < = 0 THEN TRANS(I) = 0.001
7260 NEXT I
7270 GOTO 680
8000 REM . PARA REFAZER GRAFICO QUANDO SE COLOCOU FAIXA ERRADA

8010 TEXT : PRINT : PRINT : FLASH : PRINT " FAIXA DE ORDENADA
INADEQUADA": NORMAL
8015 PRINT " BAIXO DA ORDENADA DEVE SER MENOR QUE": PRINT Y1;
" E MENOR QUE ";YI
8090 PRINT
8115 PRINT " ALTO DA ORDENADA DEVE SER MAIOR QUE": PRINT Y2;
E MAIOR QUE ";YF
8117 PRINT : PRINT
8119 GOTO 1300
10000 REM SUBROTINA DE LISTAGEM DE DADOS
10270 PRINT " SELECIONE OS LIMITES DA LISTAGEM, EM TEMPOS"
10275 PRINT "INICIAR NO TEMPO = ": INPUT TIL
10280 PRINT "TERMINAR NO TEMPO = ": INPUT TFL
10300 PRINT "LISTAGEM COM IMPRESSAO?(S) OU (N)"
10310 GET W$: IF W$ < ) "S" THEN GOTO 10325
10320 PR# 1
10325 XX = TIL / D1 + 1:FF = TFL / D1 + 1
10330 PRINT "NO. TEMPO VALOR TRANSM ABSORB [ML]"
10340 FOR I = XX TO FF
10350 TZ = TRANS(I) * 1000:TT = TZ / 1000
10352 ABZ = AB(I) * 1000:AI = ABZ / 1000
10360 PRINT I; TAB( 5);TE(I); TAB( 11);AZ(I); TAB( 17);TT; TAB(
24);AI; TAB( 31);Y(I)
10370 NEXT I
10375 PRINT : PRINT "-----"
10378 PR# 0
10380 RETURN

```

J