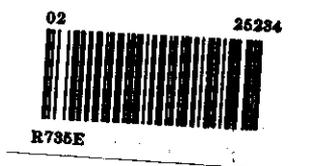


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudos Cinéticos das Reações de PAR com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e  
Estudos de Espectroscopia de ATR de Soluções Aquosas de Sais:  
Investigação sobre a Influência da Organização de Soluções Aquosas  
em Reações Químicas.**



**AUTORA: ADRIANA VITORINO ROSSI**

**ORIENTADOR: - PROF. DR. MATTHIEU TUBINO**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. CELSO LILYSSES. DAVANZO**

**1995**



95/12/04/1032

UNIDADE	IQ		
N.º CHAMADA	UNICAMP		
R735e			
Ex.			
COMBO BC/	25234		
PROC.	433195		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	08/08/95		
N.º CPD			

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Rossi, Adriana Vitorino  
R735e Estudos cinéticos de PAR com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e estudos de espectroscopia de ATR de soluções aquosas de sais : investigação sobre a influência da organização de soluções aquosas em reações químicas / Adriana Vitorino Rossi. -- Campinas, [SP : s.n.], 1995.

Orientadores: Matthieu Tubino, Celso Ulysses Davanzo.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química.

I. Solução aquosa. 2. Sais. 3. Estudos cinéticos. 4. Espectroscopia no infravermelho I. Tubino, Matthieu. II. Celso Ulysses Davanzo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

*A natureza é exatamente simples, se conseguirmos encará-la de modo apropriado...*

*O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem. Mas o homem sábio é um criador de valores que não existem e ele faz existir.*

*A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está, por assim dizer, morto, e tem os olhos extintos.*

*Não basta ensinar ao homem um especialidade. Porque se tornará uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que se adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.*

*Albert Einstein*

*Enquanto a "tese" é só um idéia distante, a gente nem dá muito valor para tanta gente que cruza nosso caminho para nos tomar melhores. Às vezes, com isso, desperdiçamos oportunidades raras... Quando chega o "fim da tese", a gente começa a perceber que o trabalho é fruto de intensas colaborações, dos mais diversos tipos, das mais diferentes pessoas, em todos os aspectos. Sendo "Doutora", nunca poderei esquecer que só venci porque estava entre tantas pessoas especiais, dispostas a me ajudar. Tomara que, um dia, eu possa retribuir-lhes, de alguma forma, tudo isso que recebi e me fez melhor. Tomara que como "Doutora" eu possa contribuir para melhorar muitas coisas para muita gente. Afinal, de que vale aprender, senão para fazer da vida algo melhor?*

Meus agradecimentos a:

☺ - Tubino.

O Prof. Dr. Matthieu Tubino ensinou-me com a humildade mais nobre que existe, que um bom profissional é um ser humano que se forma com estudo, dedicação e moral. Agradecerei, a cada dia, exercendo Química, que aprendi com este Mestre. Agradecerei, a cada dia, vivendo com certos preceitos que aprendi com este amigo.

☺ - Celso.

O Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo mostrou-me que a magia de ensinar está na descoberta de tudo mais que ainda se tem para aprender. É bom contar com cientistas competentes, de mente aberta e dispostos a aprender e ensinar.

☺ - Jarbas.

O Prof. Jarbas José Rohwedder foi um amigo incansável que me iniciou na "arte" da circuitaria e programação. Sem ele, "meu" sistema de Stopped-Flow certamente ainda seria idéia. Que bom ter alguém tão sensacional para brigar comigo por qualquer bobagem. Que é?...

☺ - Beth.

A Maria Elisabeth Afonso de Magalhães estava sempre ali, companheira de laboratório, vizinha de escrivadinha, sócia de muita neurose e ansiedade. Obrigada por sua serenidade, dedicação e companheirismo. Tomara que todas as suas previsões sejam verdadeiras.

☺ - Billy e Paulo.

Esses dois "meninos", técnicos do laboratório, são de inegável competência profissional. Mas, ainda bem que também são bons amigos, divertidos e prestativos. Eles tiveram papel de destaque na "fita da minha tese".

☺ - Ronei, Ivo e Célio

Os professores do Grupo de Automação do Instituto de Química contribuíram muito na resolução de problemas de ordem técnica, durante meu trabalho. Deram sugestões muito importantes. E também foram divertidos, implicantes e muito amigos.

☺ - Minha mãe e meu pai

Mãe é algo que não se explica, eu vivo reclamando da minha, a Verinha. Mas, todo dia, reconheço que ela é a minha grande força para ir adiante. Neste final de tese então... Se não fosse ela, pelo menos minha saúde teria acabado. Meu pai, Seu Élio, é sério, fala pouco, mas é o porto seguro onde sei que posso ficar.

☺ - Angelo

Angelo Antônio dos Santos é o meu namorado, que não é da área de exatas e me acompanhou nestes caminhos mais nebulosos da Química com carinho, apoio moral e, sobretudo, paciência, muita paciência... Prometo tentar dar mais valor aos assuntos jurídicos em retribuição a toda sua dedicação ao meu desenvolvimento profissional.

☺ - Cida, Prof. Bertan, Lorena, Solange, Bell Maretti, Fernando, Eduardo, Fábio, Margarete e Maurice.

Colegas de laboratório, com quem se partilha o dia-a-dia, com quem se aprende coisas da vida, piadinhas, ciência, com quem se chora mágoas, para quem se pede favores muito loucos. Obrigada.

☺ - Mário, Seu Nelson, Dona Yara, Paula, Ruth, Manoel, Rose, Toninho, Bel...

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho: o pessoal das oficinas, da biblioteca, do xerox ...

☺ - Lízia, Cláudia, Eموke, Ana, Flávio, Lucila e Julinho

Gente de fora da UNICAMP não entende muito bem o assunto da tese, o aspecto científico. Essa gente entende muito bem que todas as pessoas precisam de apoio, de camaradagem, de uns toques... Ainda bem que eles me ajudaram.

☺ - FAPESP e CNPq

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelas bolsas de estudo.

☺ - Prof. Dr. Fernando Galembeck

Pela utilização de equipamentos de seu laboratório para realização de medidas de densidade, da parte experimental deste trabalho.

☺ - Prof. Dr. Jorge Ivan Cisneros, do Instituto de Física da UNICAMP

Pela utilização de equipamentos de seu laboratório para obtenção de espectros no infravermelho próximo, da parte experimental deste trabalho.

*Dedico este trabalho  
a minha mãe Vera,  
a meu pai Elio  
e ao Angelo.*

## RESUMO

Em essência, este trabalho surgiu a partir de estudos cinéticos de formação de complexos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com ZINCON. Observou-se, então, que misturas equimolares desses cátions reagem como uma espécie única. Índícios desse comportamento intrigante, também, são sugeridos através de informações obtidas em espectros no infravermelho das soluções aquosas dos cátions e espectros no visível de soluções dos complexos. Provavelmente, há algum tipo de interação sutil entre os cátions em solução, cujos efeitos podem ser observados no comportamento cinético dessas soluções.

Muito pode ser cogitado em função da extensão desse tipo de interação entre os cátions. Do ponto de vista analítico, pode-se considerar que uma melhor compreensão das interações de cátions em solução é uma ferramenta importante em estudos sobre interferentes em análises. No aspecto biológico, deve-se lembrar que há muitos sistemas metabólicos vitais relacionados com sutis misturas de cátions envolvidos em processos enzimáticos de competição/antagonismo, atuando, inclusive, a nível de manutenção do sistema imunológico. Suscintamente, a proposta é a utilização de dados espectrais na região do infravermelho de soluções aquosas de sais, que trazem informações sobre a "estrutura" das soluções num estudo comparativo com a cinética e o mecanismo de reação de íons de metais de transição com ligantes de uso analítico, buscando informações que possam ser extrapoladas para situações práticas.

Foram estudadas as cinéticas de formação de alguns complexos de PAR, 4-(2-Piridilazo)resorcinol com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  através da técnica de fluxo interrompido (Stopped-Flow). Para isso, foi construído um equipamento de fluxo interrompido, a partir de encaixes do laboratório, interfaceado com um microcomputador tipo IBM/PC-386, com um programa escrito em linguagem QuickBasic versão 4.5. Atualmente, o sistema está em plenas condições operacionais, podendo, inclusive como já se planeja, ser adaptado para aplicações analíticas. Foram determinadas as constantes de velocidade das reações, deduzidas de primeira ordem, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Também foi observado que as misturas de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  também reagem com PAR como se fossem uma única espécie.

Paralelamente, foram desenvolvidos estudos de espectroscopia de ATR de água e soluções aquosas e espectroscopia no infravermelho próximo de soluções de cátions metálicos, buscando informações sobre a estrutura organizacional das soluções aquosas. Através de variações espectrais, foi possível identificar diferenças no estado de agregação das moléculas de água nas soluções, que levam a propostas sobre a organização das moléculas de água nas soluções iônicas. Essa organização é reflexo de interações entre as moléculas de água, que são alteradas pela presença de íons em solução. Essas interações, podem estar relacionadas com o comportamento cinético das soluções estudadas.

## ABSTRACT

Spectroscopic and kinetic studies were developed to investigate the effect of organization of aqueous solutions in chemical reactions.

Total internal reflection spectroscopy were applied to perform infrared spectra using a Nicolet 520-FTIR spectrometer and a micro CIRCLE<sup>®</sup> cell with ZnSe rod. Infrared spectra of the following species were studied: H<sub>2</sub>O and HDO at various temperatures, 0.9135 mol/L aqueous solutions of alkaline and earth alkaline chlorides, 1.00 mol/l aqueous solutions of MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaCl CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, 0.50mol/L aqueous solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 0.02 to 1.02 mol/L aqueous solutions of CuSO<sub>4</sub> e ZnSO<sub>4</sub>. The spectral data show that two different class of water molecules can be proposed, according of their agregation level in liquid state: "free water" and "bond water". The temperature changes the agregation of water molecules in liquid state, changing the populations of these classes. The ions also modifies the agregation, cations create a new class of water molecules that interacts directly with them. All these interactions can be responsible for some chemical behavior.

The kinetic of reactions of complexation of PAR with Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>+Zn<sup>2+</sup> mixtures were studied using stopped-flow technique. The instrument were built in our laboratory with some old device and a interface to a IBM/PC-386 compatible microcomputer. The reactions were monitored spectrophotometrically at 500 nm and 25.0±0.1°C. This complexation is a second order reaction, first order with respect to PAR and metallic cation concentrations. The equimolar mixtures of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> have a proper konstant. The interactions of the ions and the water molecules of the solutions on the organizational structure can be contributing for this unusual behavior. The reactions should be more easily understood considering solvated ions groups. In this case, different cations of a mixture can form a solvated ion group with proper characteristics, even chemical kinetics.

The interactions among the species in aqueous solutions are detectable by infrared measurements. The kinetics of mixtures complexation seems to reflect the effect of these interactions. This can be used as a model to help understand the effects of various cations present in important metabolic processes, when complexes take part.

## ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução.....	01
------------------------------	----

PARTE 1 - ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS
------------------------------------

---



---

**Capítulo 2**

2- Argumentação Teórica.....	04
2.1 - Espectroscopia de soluções .....	05
2.2 - Espectroscopia de ATR .....	07
2.3 - CIRCLE <sup>®</sup> cell .....	10
2.4 - Espectros obtidos com a CIRCLE <sup>®</sup> cell .....	12
2.5 - Variações espectrais.....	14

---



---

**Capítulo 3**

3 -Seção Experimental.....	16
3.1 - Reagentes .....	16
3.2 - Medidas de densidade .....	16
3.3 - Medidas de índice de refração .....	16
3.4 - Espectros.....	17
3.4.1 - Espectros no infravermelho próximo.....	17
3.4.2 - Espectros no infravermelho .....	18
3.4.2.1 - Estudo do efeito da variação da temperatura nos espectros de H <sub>2</sub> O e HDO.....	18
3.4.2.2 - Estudo do efeito dos cátions no espectro de H <sub>2</sub> O.....	18
3.4.2.3 - Estudo do efeito dos ânions nos espectros de H <sub>2</sub> O e HDO.....	18

---



---

**Capítulo 4**

4 - Dados Obtidos .....	19
4.1 - Medidas de densidade e fatores de correção dos espectros.....	19
4.2 - Medidas de índice de refração .....	19
4.3 - Espectros.....	21
4.3.1 - Espectros no infravermelho próximo .....	21
4.3.2 - Espectros no infravermelho.....	27
4.3.2.1 - Estudo do efeito da variação da temperatura nos espectros de H <sub>2</sub> O e HDO.....	27
4.3.2.2 - Estudo do efeito da presença dos cátions no espectro de H <sub>2</sub> O.....	33
4.3.2.3 - Estudo do efeito dos cátions Cu <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> no espectro de H <sub>2</sub> O.....	37
4.3.2.4 - Estudo do efeito dos ânions SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e Cl nos espectros de H <sub>2</sub> O e HDO .....	39

**Capítulo 5**

<b>5- Discussão</b> .....	<b>43</b>
5.1 - <i>Caráter absorvedor da água e de soluções aquosas no infravermelho</i> .....	43
5.2 - <i>Justificativa para o conjunto de experimentos realizados</i> .....	44
5.3 - <i>Variações espectrais e interações moleculares</i> .....	46
5.4 - <i>Estudo do efeito da variação da temperatura nos espectros de H<sub>2</sub>O e HDO</i> .....	49
5.5 - <i>Estudo do efeito dos íons no espectro de H<sub>2</sub>O</i> .....	53

**Capítulo 6**

<b>6- Conclusão</b> .....	<b>61</b>
6.1 - <i>Espectroscopia no infravermelho para água</i> .....	61
6.2 - <i>Efeito de íons na estrutura organizacional de soluções aquosas</i> .....	61
6.3 - <i>Considerações finais</i> .....	61

<b>PARTE 2 - ESTUDOS CINÉTICOS</b>
------------------------------------

**Capítulo 7**

<b>7 - Fundamentos Teóricos</b> .....	<b>62</b>
7.1 - <i>A técnica de "Stopped-Flow"</i> .....	62
7.2 - <i>O ligante utilizado</i> .....	62

**Capítulo 8**

<b>8 - Parte Experimental</b> .....	<b>65</b>
8.1 - <i>Reagentes</i> .....	65
8.2 - <i>Desenvolvimento do sistema de Stopped-Flow</i> .....	65
8.2.1 - <i>Equipamento de injeção simultânea de reagentes</i> .....	66
8.2.2 - <i>Cela de Reação</i> .....	67
8.2.3 - <i>Fonte de radiação monocromática e dispositivo de detecção</i> .....	68
8.2.4 - <i>Interface</i> .....	68
8.3 - <i>Desempenho do sistema de Stopped-Flow</i> .....	69
8.3 - <i>Caracterização dos complexos</i> .....	70
8.5 - <i>Experimentos cinéticos</i> .....	72

---

**Capítulo 9**

<b>9 - Resultados obtidos</b> .....	<b>73</b>
9.1 - Avaliação do sistema montado .....	73
9.2 - Caracterização dos complexos .....	74
9.3 - Experimentos cinéticos .....	77
9.3.1 - Formação de complexos de $\text{Cu}^{2+}$ .....	79
9.3.1.1 - Reações de $\text{CuCl}_2$ .....	79
9.3.1.2 - Reações de $\text{CuSO}_4$ .....	80
9.3.2 - Formação de complexos de $\text{Zn}^{2+}$ .....	81
9.3.2.1 - Reações de $\text{ZnCl}_2$ .....	81
9.3.2.2 - Reações de $\text{ZnSO}_4$ .....	82
9.3.3 - Formação de complexos com misturas de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	83
9.3.3.1 - Reações de misturas de $\text{CuCl}_2$ e $\text{ZnCl}_2$ .....	83
9.3.3.2 - Reações de misturas de $\text{CuSO}_4$ e $\text{ZnCl}_2$ .....	84
9.3.3.3 - Reações de misturas de $\text{CuCl}_2$ e $\text{ZnSO}_4$ .....	85
9.3.3.4 - Reações de misturas de $\text{CuSO}_4$ e $\text{ZnSO}_4$ .....	86

---

**Capítulo 10**

<b>10 - Discussão sobre aspectos cinéticos</b> .....	<b>95</b>
10.1 - Considerações cinéticas .....	95
10.2 - Proposta mecanística .....	97
10.3 - Efeito da composição das soluções na cinética da reação .....	98

---

**Capítulo 11**

<b>11 - Conclusões sobre aspectos cinéticos</b> .....	<b>101</b>
11.1 - A técnica de Stopped-Flow .....	101
11.2 - A reação de PAR com cátions $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	101

---

**Capítulo 12**

<b>12 - Conclusão global</b> .....	<b>102</b>
------------------------------------	------------

---

<b>Referências</b> .....	<b>104</b>
--------------------------	------------

---

<b>Apêndice 1</b> .....	<b>107</b>
-------------------------	------------

## 1 - INTRODUÇÃO

Mecanismos de reações químicas representam importantes ferramentas para o entendimento e controle dos processos químicos. Porém, os estudos mecanísticos parecem ter assumido o significado de estudo árduo e, às vezes, distanciado da aplicabilidade imediata. Isso talvez seja justificado pelas imensas dificuldades inerentes a esse tipo de trabalho, onde questões de ordem instrumental, aliadas a dados experimentais de interpretação pouco óbvia, representam enormes desafios, por vezes, desencorajadores. Embora despretenciosamente, pretendemos demonstrar a relevância dos estudos cinéticos no sentido global, até mesmo filosófico, como contribuição singela porém efetiva para a consolidação de conceitos e extrapolação de novas idéias, férteis para o aprimoramento da Química.

Apenas para tentar direcionar o raciocínio, limitemo-nos a duas situações, dentre as inúmeras, nas quais a compreensão do mecanismo reacional é muito importante: os processos de interferência em análises químicas e as reações metabólicas dos organismos vivos, onde cátions metálicos tomam parte. É óbvio que o conhecimento das etapas de reação nesses casos permite o controle e a otimização dos processos envolvidos.

Em Química Analítica, pode-se minimizar interferências, aumentar seletividade, desenvolver métodos cinéticos de análise, considerando, previamente, o mecanismo das reações envolvidas.

No aspecto biológico, a presença e a ação simultânea de vários metabólitos, dentre eles cátions metálicos, regulam o bom funcionamento e a manutenção dos organismos. Neste caso, informações mecanísticas precisas podem elucidar os processos bioquímicos, de forma que se otimizem os processos de manutenção da saúde. Mais uma vez, nota-se a relação entre a química da vida e uma área pouco biológica da Química, como a Química Analítica, ainda que sutilmente. E não se pode esquecer que foram sutilezas desse tipo que estimularam Williams<sup>1</sup> no desenvolvimento de atividades que, hoje, concretizam a bio-inorgânica, uma área relativamente nova, de reconhecida importância.

Cátions metálicos complexados com certos reagentes analíticos podem representar modelos simples e adequados para o estudo de compostos de ação metabólica. Por exemplo, complexos de ferro II com porfirinas para o estudo da hemoglobina<sup>2</sup>, complexos de cobalto II com SALEN<sup>#</sup> para o estudo do processo de transporte de oxigênio<sup>3</sup>, complexos de magnésio com EGTA<sup>##</sup> para o estudo da associação de Mg<sup>2+</sup> com ATP<sup>4</sup>, etc.. O estudo cinético de sistemas com esses

---

<sup>#</sup> SALEN é a denominação comercial para o composto N,N'-bis(salicilideno)etileno diamina.

<sup>##</sup> EGTA é a abreviação usual do nome do ácido etilenobis(oxietilenonitrilo) tetracético.

quelantes revela uma série de informações valiosas para a compreensão dos sistemas reais.

Usualmente, os estudos cinéticos se atêm a reações de espécies isoladas, embora grande parte dos sistemas químicos envolvam misturas de espécies reagentes. Supõe-se, muitas vezes, que cada espécie segue seu mecanismo independentemente da presença de outra espécie.

Tentando aproximar a questão que despertou nosso interesse para esse trabalho, são necessárias algumas reflexões. Por exemplo, em métodos analíticos, a ação de interferentes pode ser considerada proporcional à sua concentração? A absorvância de uma mistura é sempre a soma matemática da absorvância de cada componente da mistura? Num estudo anterior<sup>5</sup> com complexos de ZINCON<sup>#</sup> com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  pode ser observado que a absorvância, no visível, de uma mistura equimolar dos complexos é menor que a absorvância prevista, considerando-se os complexos de cada cátion separadamente, mantidas todas as demais condições constantes.

Também, não parece muito óbvia a explicação dos mecanismos de antagonismo entre certos cátions metálicos nos processos metabólicos. Por que o excesso de zinco no organismo humano provoca a diminuição do nível de cobre no fígado, evitando o efeito tóxico deste último<sup>6</sup>? É claro que há uma grande série de reações envolvidas. Cátions de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e metais de transição desempenham funções muito importantes para as células. Portanto, é essencial que, em todos os compartimentos celulares e em seus ambientes em organismos multicelulares, seja mantido um nível fixo controlado das concentrações desses cátions. Este mecanismo de controle, que funciona mais ou menos como um tampão, é conhecido por homeostase e apresenta aspectos surpreendentes<sup>1</sup>.

Há muitas indagações, muitos pontos a serem esclarecidos para que se consiga compreender um pouco mais da intrincada química da vida... Mas, o presente trabalho tem pretensões humildes. Buscamos informações sobre prováveis interações efetivas entre cátions metálicos, em solução aquosa, que possam servir para explicar etapas de mecanismos de formação de complexos, presentes nos métodos analíticos ou nos processos metabólicos. Não se trata de uma tarefa das mais simples pois é muito mais abrangente do que se possa imaginar. Envereda-se por áreas onde há polêmica devido à sutileza das interações químicas envolvidas.

A presente proposta foi o cruzamento de dados cinéticos de formação de complexos com dados espectroscópicos de soluções aquosas, buscando propor um mecanismo de reação que leve em consideração a estrutura organizacional<sup>##</sup> da solução como fator relevante. Nesse sentido, questões relacionadas com a estrutura

---

<sup>#</sup> ZINCON é o nome comercial do ligante ácido o-[1-(2-hidroxi-5-sulfopenil)-3-fenil-5-formazano] benzóico, muito usado para determinação de zinco e cobre.

<sup>##</sup> A expressão "estrutura organizacional" corresponde ao termo "estruturaração", de uso mais comum.

organizacional da água líquida são discutidas para a proposição de um modelo estrutural coerente e simplificado.

Os dados espectrais permitem que se proponha um modelo para a estrutura organizacional das moléculas de água em soluções com cátions metálicos. Sugere-se a influência dessa estrutura nos mecanismos de formação de complexos.

De forma sucinta, o trabalho pode ser descrito com o estudo das reações de formação de complexos de  $Zn^{2+}$ , de  $Cu^{2+}$  e de misturas equimolares de  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  com PAR 4-(2-Piridilazo)Resorcinol através da técnica cinética de fluxo interrompido (Stopped-Flow #). Paralelamente, foram realizados estudos dos espectros no infravermelho de água, água deuterada e soluções aquosas de cátions metálicos de alcalinos, alcalinos terrosos,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , obtidos através da técnica de reflexão interna total atenuada, ATR ##. Espectros de soluções aquosas no infravermelho próximo também foram estudados.

Deve ser enfatizado que o estudo espectroscópico deste trabalho tem caráter semi-quantitativo devido à inviabilidade de aplicação de tratamentos matemáticos sofisticados aos dados experimentais. Os espectros no infravermelho obtidos com um espectrômetro Nicolet 520-FTIR, consistem em arquivos de dados incompatíveis com o padrão IBM-PC. Os programas compatíveis, disponíveis, apresentam recursos limitados ###.

Na prática, duas frentes, bastante distintas, foram desenvolvidas neste estudo. Trata-se de áreas aparentemente independentes, que são mais facilmente compreendidas com leituras separadas. Para facilitar o entendimento, o trabalho será apresentado em duas partes, descritas e discutidas separadamente, a saber:

Parte 1 - Estudos Espectroscópicos

Parte 2 - Estudos Cinéticos

---

# Como a expressão inglesa "Stopped-Flow" é bastante usual, será utilizada no texto, substituindo a expressão, em português, "Fluxo Interrompido" que é menos conhecida.

## "ATR" também já é um termo largamente empregado no Brasil, que representa as iniciais da expressão inglesa "Attenuated Total Reflection". Este termo será correntemente usado neste texto.

### Infelizmente, não foi possível utilizar os arquivos de dados em programas para IBM-PC pois a formatação é incompatível. A digitalização dos espectros obtidos também não é praticável, tendo em vista seu perfil bastante irregular, como pode ser observado nas Figuras 4.7, 4.10 e 4.13, onde são apresentados. A digitalização, neste caso, certamente, traria alterações significativas aos dados obtidos.

***Parte 1***

***Estudios Espectroscópicos***

## 2 - ARGUMENTAÇÃO TEÓRICA

Água, íons em soluções aquosas... Poucas coisas devem ser mais presentes no dia-a-dia das pessoas, na organização de ecossistemas, nos fenômenos da vida...

Diferentes modelos descrevendo a estrutura da água, o solvente da natureza <sup>7</sup>, vêm sendo desenvolvidos há muitos anos. O assunto chega até aos jornais, como pode ser observado em um pequeno artigo do jornal *A Folha de São Paulo* <sup>8</sup>. Em meados de 1994, havia a manchete "Equipe revela como a água se organiza". Tratava-se de um breve comentário, um tanto exagerado obviamente, sobre o artigo de Pribble e Zwier <sup>9</sup>, que traz evidências espectroscópicas de estruturas não cíclicas do tipo  $(H_2O)_n$ , onde  $n$  varia de 1 a 7, para soluções aquosas de benzeno. Tanto estudo e ainda tanta controvérsia. Talvez mais um caso, como tantos outros, onde a trivialidade não é sinônimo de simplicidade. Talvez mais um caso, como alguns outros importantes, onde a genialidade da natureza transcende a racionalização do ser humano.

Sem dúvida, a água constitui o sistema químico mais estudado. Mas, apesar disso, a água líquida ainda está longe de ser satisfatoriamente descrita a nível da organização molecular e continua fascinando novas gerações de químicos <sup>10</sup>. Isto reflete a dificuldade de se encontrar uma descrição estrutural que justifique o comportamento dinâmico da formação das ligações-H <sup>#</sup> da água, isto é, a capacidade de moléculas de água formarem estruturas de caráter coletivo.

Os modelos para a estrutura da água podem ser classificados em duas classes principais: modelos de mistura e modelos contínuos <sup>11,12</sup>. Nos primeiros, há indicações de equilíbrio de espécies discretas misturadas, que diferem por arranjos estruturais específicos <sup>6</sup>. Os segundos, como o nome sugere, consideram que as moléculas de água estão completamente ligadas através de ligações-H numa rede contínua, onde as distorções dessas ligações resultam numa distribuição contínua dos seus comprimentos, ângulos e energias <sup>13</sup>.

As soluções aquosas, em especial as iônicas, estão intensamente presentes, das mais variadas formas, marcando presença nos mais diversos segmentos do universo humano. A solvatação de íons é um processo significativo para a estabilidade e reatividade das soluções iônicas, podendo, muitas vezes, ditar a cinética de processos de eletrodo e afetar a mobilidade de íons em sistemas biológicos. Pode-se aferir, a partir daí, que solvatação de íons é um tema de grande interesse, embora, como pode ser constatado, muito complicado <sup>14</sup>. O estudo das interações de íons com moléculas de solvente em solução permite elucidar a

---

<sup>#</sup> Para efeitos de simplificação, o termo ligações-H será utilizado sempre que se fizer referência a ligações Hidrogênio ou pontes de Hidrogênio.

solvatação dos íons e isso pode ser feito empregando-se técnicas das mais variadas, de métodos condutométricos a espectroscopia, dependendo do aspecto de interesse do fenômeno: número de solvatação, simetria e estrutura organizacional das espécies <sup>15</sup>.

Na década de 50, a espectroscopia vibracional foi incorporada ao arsenal de métodos para estudo da solvatação de íons e vem sendo usada até os dias de hoje. É fato que a espectroscopia no infravermelho pode ser considerada como a técnica mais poderosa para o estudo do caráter das ligações-H em água líquida. Mas, apesar disso, em 1991, Maréchal <sup>16</sup> mostrou que esta técnica praticamente não era usada pelos químicos na investigação da estrutura da água. A principal razão para isto é a forte absorção de radiação pela água, resultando bandas largas, que proíbem a obtenção de informações estruturais quantitativas e confiáveis nesta região, com técnicas convencionais no infravermelho <sup>10</sup>.

O advento dos espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier, os conhecidos espectrômetros FTIR<sup>#</sup>, e o desenvolvimento de novas técnicas de amostragem, como a espectroscopia de ATR, tornaram a espectroscopia no infravermelho ainda mais potente para estudos desse tipo <sup>17-19</sup>, viabilizando a obtenção de espectros de alta qualidade nesta região.

Deve-se acrescentar que, além do desenvolvimento instrumental, houve, paralelamente, o aprimoramento de novas técnicas de tratamento analítico de dados, como descrevem Liang e seus colaboradores <sup>20</sup>. Isto favorece, ainda mais, a utilização da espectroscopia no infravermelho para estudos da estrutura da água líquida, embora sejam requeridos programas matemáticos específicos e, evidentemente, compatibilidade de comunicação de dados obtidos com esses programas.

## **2.1 - Espectroscopia de soluções**

Burger <sup>21</sup> demonstrou que o solvente tem papel muito importante na termodinâmica e cinética de sistemas iônicos não-aquosos. Nestes casos, as velocidades de reação geralmente relacionam-se com a força da ligação íon-solvente, estudada através de efeitos do íon no espectro vibracional do solvente <sup>22</sup>.

---

<sup>#</sup> FTIR já é um termo consagrado, que representa as iniciais da expressão em inglês Fourier Transform Infrared, e será utilizado no texto sempre que se fizer referência à expressão correspondente em português: Infravermelho com Transformada de Fourier.

Há vários trabalhos voltados para sistemas envolvidos em processos de eletrodo. Há, também, grande interesse na determinação de estruturas dos hidratos mais simples de  $H^+$  e  $OH^-$ . Este é um problema muito importante já que esses íons determinam as propriedades físico-químicas da maioria das soluções ácidas e básicas <sup>23</sup>. Em 1949, Gore e seus colaboradores <sup>24</sup> demonstraram a grande utilidade dos espectros no infravermelho de materiais em solução aquosa, apesar das dificuldades instrumentais da época, em função da intensa absorção da água nesta região do espectro. A partir daí, grandes esforços foram aplicados para superar as dificuldades deste tipo de estudo, acarretando, assim, o desenvolvimento de novas técnicas no infravermelho <sup>25</sup>.

Na década de 70, surgiram os primeiros estudos sobre a ligação íon-solvente em soluções de vários eletrólitos em diferentes solventes não-aquosos <sup>25</sup>. Nesta época, também, ocorreu a introdução dos espectrômetros FTIR, o que, em conjunto com o desenvolvimento de técnicas de amostragem mais incrementadas, tornou toda a faixa no infravermelho acessível para estudos na presença de água <sup>26</sup>. Atualmente, há grande interesse na observação de efeitos das interações da água com espécies dissolvidas de interesse biológico (ânions, cátions ou compostos orgânicos) <sup>27</sup>. Também deve-se citar o interesse no estudo de variações no espectro da água para a elaboração de modelos para a estrutura organizacional da água líquida <sup>13</sup>.

A observação das interações da água com espécies dissolvidas, através de variações no espectro no infravermelho da água, é possível mas não representa tarefa das mais simples. Alguns trabalhos foram desenvolvidos com a utilização de diferentes técnicas, como espectroscopia de reflexão interna <sup>26</sup> e medidas de reflectância de incidência normal com análise de Kramers-Kronig <sup>28</sup>.

Tomas Hirschfield e Peter R. Griffiths são responsáveis pela divulgação de importantes inovações em espectroscopia no infravermelho, inclusive com a avaliação crítica do desempenho dessas inovações. Alguns de seus trabalhos, como o estudo de fenômenos de superfície em espectroscopia de ATR <sup>29</sup> e a apresentação de critérios para avaliação de espectros digitais <sup>30</sup> representam relevantes contribuições para a orientação deste presente trabalho, onde soluções aquosas foram intensamente estudadas por espectroscopia de ATR.

A crescente evolução das técnicas de amostragem aliada à expansão do uso dos espectrômetros FTIR com todo arsenal computacional disponível, representam grandes avanços na espectroscopia no infravermelho. Porém, todos esses recursos introduzidos dão origem a preocupações com a interpretação dos espectros assim obtidos. Os tratamentos matemáticos dos sinais, dos quais resultam os espectros podem tornar-se, em alguns casos, complicados a ponto de surgirem "artefatos matemáticos" que podem mascarar as verdadeiras informações espectrais. Esse tipo de "engano", fruto das inovações tecnológicas da espectroscopia, pode levar a

interpretações de espectros irreais <sup>29,30</sup>. Atualmente, técnicas de tratamento analítico de dados, como o método dos mínimos quadrados parciais, PLS (do inglês, Partial-least-square regression), podem ser utilizadas para diminuir as chances de engano causados por esses artefatos matemáticos <sup>20</sup>.

## **2.2 - Espectroscopia de ATR #**

A espectroscopia de ATR, também conhecida como espectroscopia de reflexão interna, IRS (do inglês: Internal Reflection Spectroscopy) é uma técnica de amostragem para infravermelho, muito versátil que viabiliza a rotina de análise de materiais altamente absorventes, como a água, e materiais pouco espessos, para os quais a espectroscopia de transmissão não é eficiente. Alguns materiais são analisados por ATR com mínima ou nenhuma preparação de amostragem <sup>31-33</sup>, o que a torna uma técnica bastante rápida.

A história da espectroscopia de ATR teve sua origem no século XVIII, na obra de Isaac Newton <sup>35</sup>, com "luz visível". Nessa época, trabalhando com um conjunto de um meio com índice de refração menor em contato com outro meio com índice de refração maior, Newton observou um campo evanescente, no qual uma onda de propagação de radiação sofre reflexão interna total <sup>35</sup>.

Apesar disso, o fenômeno de reflexão interna só passou a ser aplicado em espectroscopia no infravermelho em 1960, a partir do desenvolvimento pioneiro dos trabalhos de Harrick <sup>36,37</sup> e Fahrenfort <sup>38</sup>. Ambos autores descreveram os princípios teóricos da técnica de forma detalhada e sugeriram várias aplicações, muitas das quais rapidamente confirmadas com sucesso. Partiram do princípio observado que, sob certas circunstâncias, a radiação infravermelha incidente num prisma de material transparente ao infravermelho e com alto índice de refração - cristal de ATR, é totalmente refletida internamente. Cria-se um efeito chamado onda evanescente, que

---

# Cabe aqui um breve comentário de esclarecimento sobre a denominação desta técnica. A sigla ATR é largamente usada como abreviação da expressão, em inglês, Attenuated Total Reflection <sup>32</sup>, a qual pode ser traduzida para o português como Reflexão Total Atenuada. Inclusive, a sigla é utilizada neste trabalho, sempre que se fizer referência à técnica presentemente descrita, por óbvias razões de simplificação da redação, como já foi citado.

Fabricantes de equipamentos e acessórios para infravermelho adotam terminologia própria que acaba sendo utilizada como sinônimo da expressão original, como se descreve a seguir, para evitar qualquer confusão. Os catálogos da SpectraTech, fabricante de acessórios para infravermelho, trazem ATR como abreviação da expressão Attenuated Total Internal Reflectance <sup>31,33</sup>. Já a Perkin Elmer, fabricante de equipamentos, utiliza a sigla MIR, como abreviação da expressão Multiple Internal Reflectance, fazendo referência à técnica de ATR <sup>34</sup>.

se propaga da superfície do cristal (meio com maior índice de refração) para a superfície da amostra (meio com menor índice de refração), mantida em contato com o cristal # . Evidentemente, o cristal de ATR deve ser compatível com a amostra, isto é, não deve reagir nem ser solubilizado pelo contato com a mesma <sup>36-38</sup>.

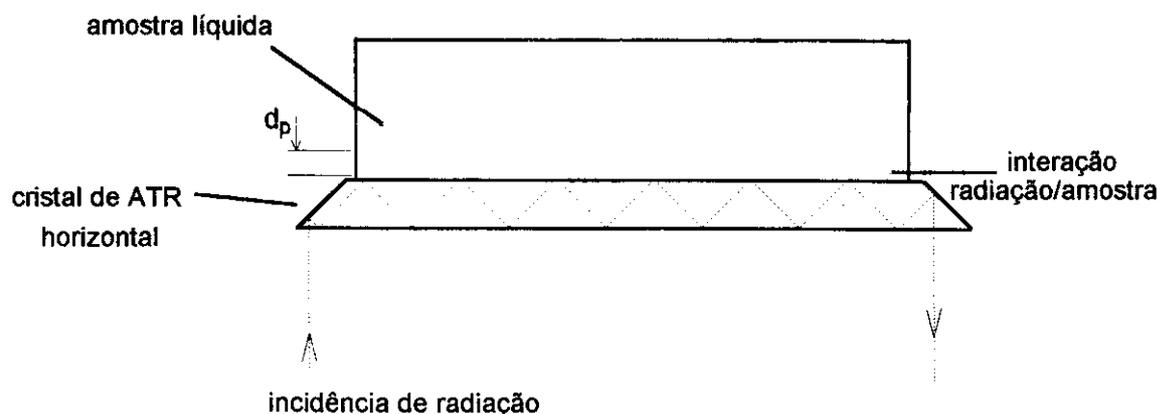


Figura 2.1 - Ilustração da interação da radiação com a amostra em espectroscopia de ATR

A condição essencial para que ocorra o fenômeno da reflexão interna é que o ângulo de incidência da radiação,  $\theta$ , deve ser maior que o ângulo crítico,  $\theta_c$ , que é função dos índices de refração da amostra e do cristal de ATR <sup>32</sup>.

$$\theta > \theta_c = \text{sen}^{-1} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \quad \text{Equação 2.1}$$

$n_1$  = índice de refração do cristal,  $n_2$  = índice de refração da amostra <sup>32</sup>

A intensidade da onda evanescente decai exponencialmente com a distância ou profundidade de penetração, que é da ordem de poucos micrometros. A profundidade de penetração,  $d_p$ , é a distância na interface cristal/amostra, onde a intensidade da onda evanescente decai a cerca de 37%, representada na Figura 2.1. Numa analogia com a técnica espectroscópica onde a radiação atravessa a amostra,  $d_p$  pode ser considerada como o caminho ótico. A Equação 2.2 descreve  $d_p$  <sup>32</sup>.

# Esse é o princípio de fundamentação da técnica, porém seu efeito é de difícil compreensão. Wendlandt e Hecht descrevem o fenômeno de forma interessante: "O caminho da radiação no meio de menor índice de refração não pode ser traçado, já que não há propagação de radiação neste meio. A penetração neste meio, todavia, é uma realidade <sup>39</sup>.

$$d_p = \frac{\lambda}{2n_1\pi\sqrt{\text{sen}^2\theta - n_{21}^2}} \quad \text{Equação 2.2}$$

$\lambda$  = comprimento de onda,  $n_1$  = índice de refração do cristal,  $\theta$  = ângulo de incidência,  
 $n_{21}$  = razão entre os índices de refração da amostra e do cristal

Como  $d_p$  é um valor muito pequeno, pode-se dizer que a técnica de ATR não é afetada pela espessura de amostras sólidas, sendo ideal para estudos de filmes superficiais, revestimentos, polímeros. Além disso, viabiliza-se, assim o estudo de materiais absorventes na região do infravermelho, como a água, de forma simplificada. Em regiões do infravermelho onde a amostra, sólida ou líquida, absorve energia, a onda evanescente interage com a amostra e o espectro é obtido <sup>35-37, 40</sup>.

Neste caso, pode-se falar em Reflectância, **R** (ou %R), como a razão entre a intensidade incidente,  $I_o$ , e a radiação refletida,  $I$  <sup>32</sup>

$$R = \frac{I}{I_o} \quad \text{Equação 2.3}$$

Quando a reflexão é total,  $I = I_o$  e  $R = 1$ . Por analogia ao caso de transmissão, para o qual:

$$T = e^{-\alpha d} \quad \text{Equação 2.4}$$

$T$  = transmitância,  $\alpha$  = coeficiente de absorção da amostra, dado em  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $d$  = espessura da amostra <sup>32</sup>

associa-se para o caso de ATR, para fracos absorvedores:

$$R = e^{-\alpha d_e} \quad \text{Equação 2.5}$$

$d_e$  = espessura efetiva <sup>32</sup>.

A espessura da amostra percorrida pela radiação em incidência normal, técnica de transmissão de radiação, tem por analogia, na técnica de reflexão, o valor de espessura efetiva,  $d_e$ . Este valor,  $d_e$ , é a espessura do filme de amostra que daria a mesma absorbância para transmissão de radiação com incidência normal <sup>32</sup>.

O coeficiente de absorção,  $\alpha$ , é característico da amostra. Trata-se do mesmo valor, tanto para transmissão como para ATR.  $\alpha$ , dado em  $\text{cm}^{-1}$ , é descrito por Harrick e du Pre <sup>40</sup> como:

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda}$$

Equação 2.6

$n$  = índice de refração,  $k$  = índice de atenuação,  $\lambda$  = comprimento de onda

$\alpha$  e  $k$  podem ser entendidos como valores relacionados a  $\epsilon$ , o coeficiente de absorção molar dos materiais, considerando-se a lei de Beer-Lambert <sup>41</sup>, onde:

$$T = 10^{-\epsilon l C}$$

Equação 2.7

$l$  = espessura da amostra ou caminho ótico, dado em cm;  $C$  = concentração, em mol/L <sup>41</sup>

Pelas equações matemáticas apresentadas, pode ser observado que o índice de refração da amostra,  $n$ , é uma variável na definição dos valores de transmitância e, obviamente, absorvância, em ATR.  $n$  é característico da amostra, portanto para diversas soluções com diferentes concentrações pode-se esperar variação em  $n$ , que também varia com a temperatura e o comprimento de onda.

### 2.3 - CIRCLE<sup>®</sup> cell #

A CIRCLE<sup>®</sup> cell, do inglês, Cylindrical Internal Reflectance Cell for Liquid Evaluation, é um acessório de ATR patenteado pela Spectra-Tech <sup>42</sup>. Trata-se de uma cela ótica cilíndrica de reflectância interna, ideal para amostras líquidas, devido ao formato <sup>33</sup>.

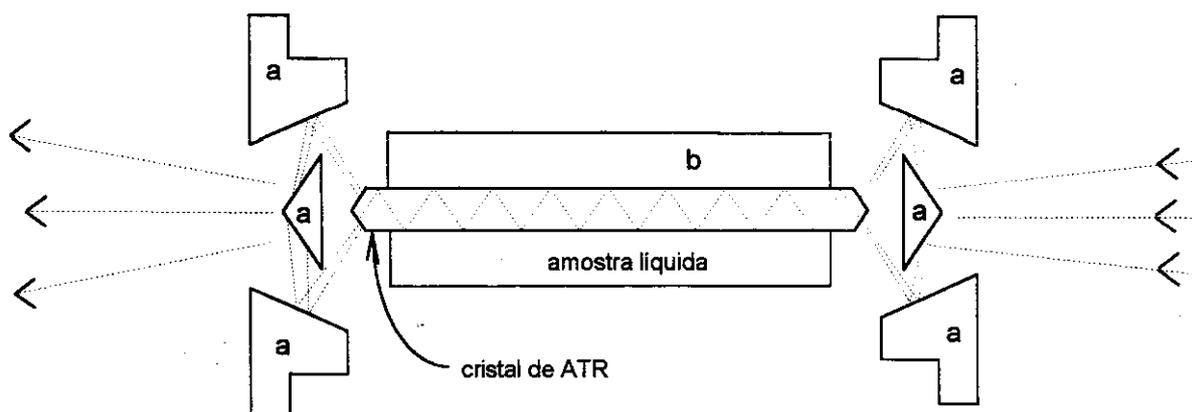


Figura 2.2 - Representação esquemática da CIRCLE<sup>®</sup> cell. a) conjunto de lentes espelhadas para focalizar a radiação, b) corpo da cela (bote aberto) que é preenchido por amostra líquida

# Como não há termo oficial conhecido, em português, a expressão inglesa CIRCLE<sup>®</sup> cell será utilizada sempre que se fizer referência a cela presentemente descrita

Existem várias opções de acessórios para adequar a CIRCLE<sup>®</sup> cell aos mais variados propósitos, permitindo termostatização, fluxo e utilização de pequenos volumes de amostra. A cela utilizada neste trabalho é uma micro CIRCLE<sup>®</sup> cell, que permite a obtenção de espectros com cerca de 1 ml de amostra. Usando a cela para fluxo, os espectros podem ser obtidos com cerca de 25  $\mu$ l de amostra <sup>33</sup>.

O cristal de ATR adequado para trabalhos com a CIRCLE<sup>®</sup> cell é um elemento ótico cilíndrico que deve ser compatível com a amostra, de acordo com suas propriedades descritivas. É fato constatado neste trabalho, que, também, devem ser observadas as possibilidades de interação da amostra com o material do corpo da cela, normalmente aço, com geração de produtos agressivos ao cristal. Geralmente, são utilizados cristais de ZnS ou ZnSe, para trabalho com amostras aquosas <sup>#</sup>. A Tabela 2.1 apresenta propriedades desses cristais, que justificam sua adequação ao uso proposto <sup>33</sup>.

Tabela 2.1 - Propriedades de alguns cristais de ATR <sup>33</sup>

Material	Faixa de Trabalho (cm <sup>-1</sup> )	Índice de refração (em 1000 cm <sup>-1</sup> )	Solubilidade (em água)	Agentes de Limpeza	Características
ZnSe	20.000 a 650	2,4	insolúvel	água, acetona	resistente a vários solventes, levemente solúvel em ácidos e bases fortes ou concentrados
ZnS	17.000 a 850	2,2	insolúvel	água, acetona, álcool	pode ser atacado por fortes agentes oxidantes e ácidos

<sup>#</sup> Em nossos experimentos com soluções aquosas iônicas, sem termostatização, foi utilizada cela com corpo de Teflon<sup>®</sup>, construída nas oficinas do Instituto de Química da UNICAMP, a partir do modelo original do fabricante. A substituição foi feita após a constatação de que algumas soluções, como CuCl<sub>2</sub>, reagem com o aço do corpo da cela. O produto resultante penetra na microfissuras do cristal de ZnSe ou ZnS, formando um depósito escuro. Com isso, a qualidade dos espectros obtidos é consideravelmente prejudicada.

## 2.4 - Espectros obtidos com a CIRCLE<sup>®</sup> cell

O estudo atencioso de alguns espectros obtidos inicialmente com a CIRCLE<sup>®</sup> cell, em paralelo com pesquisas bibliográficas, apontou um interessante aspecto na interpretação quantitativa dos mesmos.

Já foi demonstrado que as medidas de ATR dependem do índice de refração da amostra, que afeta diretamente a profundidade de penetração,  $d_p$ . É importante determinar se essa influência é significativa, a ponto de alterar os valores de absorvância, porque serão estudados, de forma comparativa, espectros de diversas soluções em diferentes concentrações.

Como se pretende estudar as alterações no espectro da água, causadas pela presença de íons em solução, é importante considerar dados espectrais de mesmas populações de espécies ativas, ou seja, moléculas de água.

Quando se trabalha com o método de transmissão de radiação através da amostra, o caminho ótico é constante. Diferenças de concentração refletem em diferentes populações de moléculas de água. Para contornar essa diferença, pode-se fazer correções através da razão entre as concentrações. Com tudo isso, é possível que sejam obtidas informações espectrais relacionadas com mesmas populações de moléculas de água, a partir de soluções diferentes em concentrações diferentes.

Num acessório de ATR, onde não ocorre transmissão da radiação, algumas considerações devem ser feitas para que se estabeleça a igualdade de populações amostradas a partir de soluções diferentes.

Foi observado que o índice de refração,  $n$ , de todas as soluções estudadas varia entre 1,36 e 1,33, sendo este último valor, muito próximo do índice de refração da água pura. O Apêndice 1 e a Tabela 4.1 trazem os dados experimentais obtidos. Considerando que  $n$  afeta diretamente a profundidade de penetração,  $d_p$ , definida pela Equação 2.2, pode-se estimar a variação máxima em  $d_p$  causada pelos valores extremos de  $n$  citados acima. Substituindo os valores de  $n$ , na referida equação, tem-se para soluções diluídas,  $n_{solução} \sim n_{água} \sim 1,33$  e, portanto:

$$\frac{d_{p_{sol.dil.}}}{d_{p_{água}}} = 1,00$$

Equação 2.8

Quando a solução é concentrada,  $n_{solução} \sim 1,36$  e, portanto:

$$\frac{d_{p_{\text{sol.conc.}}}}{d_{p_{\text{água}}}} = 1,04$$

Equação 2.9

Observa-se que as diferenças de  $n$  resultam em variações de  $d_p$  em cerca de 4%. Outros fatores, porém, ainda devem ser avaliados.

Pela Lei de Beer:  $Abs = \varepsilon \times b \times C$

Equação 2.10

onde:  $Abs$  = absorvância,  $\varepsilon$  = coeficiente de absorvidade,  $b$  = caminho ótico e  $C$  = concentração

Trabalhando com ATR, faz-se a aproximação  $b \sim d_p$ .

Para avaliar o efeito da concentração, considerando os casos extremos de  $n$ , com valor máximo de  $d_p$ , a Equação 2.10 pode ser substituída como se descreve a seguir.

$$Abs_{\text{água}}^{\text{solução}} = \varepsilon_{\text{água}} \cdot d_p^{\text{solução}} \cdot C_{\text{água}}^{\text{solução}}$$

$$Abs_{\text{água}}^{\text{água}} = \varepsilon_{\text{água}} \cdot d_p^{\text{água}} \cdot C_{\text{água}}^{\text{água}}$$

$$Abs_{\text{água}}^{\text{solução}} - Abs_{\text{água}}^{\text{água}} = \varepsilon_{\text{água}} \cdot d_p^{\text{água}} (1,04 \cdot C_{\text{água}}^{\text{solução}} - C_{\text{água}}^{\text{água}})$$

Equação 2.11

A razão entre as concentrações de moléculas de água na solução e na água pura dá o fator  $F$ , deduzido a partir das densidades das soluções. Na seqüência, apresenta-se a série de equações empregadas na dedução de  $F$ , onde  $\rho$  representa densidade,  $m$  representa massa e  $V$  representa volume.

$$\rho_{\text{solução}} = \frac{m_{\text{água}_{\text{solução}}} + m_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}, \quad \rho_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{V_{\text{água}}}$$

Num mesmo volume, representando a área de amostragem, à temperatura constante, tem-se:

$$m_{\text{solução}} = m_{\text{água}_{\text{solução}}} + m_{\text{soluto}}, \text{ portanto: } m_{\text{água}_{\text{solução}}} = m_{\text{solução}} - m_{\text{soluto}}.$$

Lembrando que a massa de uma substância é diretamente proporcional ao número de moles presentes, tem-se que a relação entre as massas é a relação entre o número de moles, o que é o fator de correção,  $F$ .

$$F = \frac{m_{\text{água solução}}}{m_{\text{água}}} = \frac{n_{\text{água solução}}}{n_{\text{água}}} \quad \text{Equação 2.12}$$

Na Equação 2.12,  $n_{\text{água solução}}$  representa o número de moles de moléculas de água num certo volume da solução e  $n_{\text{água}}$  representa o número de moles de moléculas de água num mesmo volume de água pura. Através dos valores das densidades das soluções e da água pura pode-se calcular  $F$  para cada solução, sendo esses resultados apresentados na Tabela 4.1.

Considerando o caso extremo de variação da densidade, tem-se que:

$$C_{\text{água}}^{\text{água}} \sim 1,04 \cdot C_{\text{água}}^{\text{solução}} \quad \text{Equação 2.13}$$

Substituindo a Equação 2.13 na Equação 2.11, observa-se que o efeito do índice de refração é compensado pelo efeito da concentração da solução. Desta forma, para se efetuar diferenças entre espectros, resultando nas variações espectrais de interesse, nenhuma correção significativa se faz necessária quando se emprega ATR para as soluções estudadas. Valores altos de  $n$  implicam em maior  $d_p$ , refletindo em maior área de amostragem. Porém,  $n$  é alto para soluções com densidades altas, o que significa menor número de moléculas de água na região de amostragem. Quando  $d_p$  aumenta, o número de espécies ativas amostradas é menor porque a densidade é alta, de tal forma que as variações são compensadas.

## 2.5 - Variações espectrais

O desenvolvimento da proposta de observação de variações no espectro da água causada por interações com outras espécies em solução implica no estudo dos espectros levando-se em consideração as frequências de absorção e, principalmente, intensidades de absorção. Portanto, devem-se considerar, para

efeitos de comparação, espectros que representam as interações da mesma população de espécies ativas, no caso, moléculas de água. Na prática, isso é obtido quando se faz a diferença entre o espectro da solução e o espectro da água pura, desde que se considerem o mesmo número de moléculas de água. Nestes casos, valores de absorção negativos, bastante comuns nesses estudos, podem ser explicados de forma simples.

$$\text{variação espectral} \quad \neq \quad \text{espectro da solução} \quad - \quad \text{espectro da água}$$

Quando se desconta o espectro da água pura do espectro de uma solução aquosa, deve-se considerar que as populações de moléculas de água absorventes são iguais nos dois casos. Mas, na prática, usando métodos de transmissão de radiação, isso nem sempre é verdadeiro pois a variação da concentração das soluções resulta em variações consideráveis em suas densidades. Sethna, Pinkley e Williams <sup>28</sup>, estudando a influência de íons cúpricos no espectro no infravermelho da água, também raciocinaram desta forma. A fim de estudar o efeito de solutos iônicos no espectro da água, consideraram a diferença entre o espectro da solução e o espectro da água corrigido por um fator  $\underline{a}$ , que representa a razão entre a concentração molar da água na solução e na água pura. Ou seja, representa, simplesmente, a razão entre a densidade de moléculas de água na solução e na água pura.

Usando uma cela com volume de amostra constante, deve-se ponderar sobre o efeito da variação da densidade das soluções. Soluções com densidades diferentes, têm massas diferentes e, conseqüentemente, número de moléculas diferentes representando a população de espécies ativas na região de amostragem. Como já foi citado, para corrigir essa diferença, foi deduzido um fator de correção,  $F$ , a partir das densidades das soluções.

Sendo assim, usando-se transmissão de radiação, quando a referência é o ar, tem-se que a variação espectral é o espectro de interesse, que é obtido através da diferença:

$$\text{variação espectral} \quad = \quad \text{espectro da solução} \quad - \quad ( F \times \text{espectro da água} )$$

## 3 - SEÇÃO EXPERIMENTAL

### 3.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas por dissolução de reagentes de grau analítico com água destilada obtida em destilador de vidro. Quando não se tratava de padrões primários, as soluções obtidas foram padronizadas de acordo com métodos volumétricos convencionais <sup>41</sup>, com exceção das soluções de RbCl e CsCl. Estas soluções não foram padronizadas devido às pequenas quantidades disponíveis desses sais. Na preparação das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , com concentração da ordem de 1,0 mol/L foram utilizadas cerca de três gotas de HCl concentrado para cada 500 mL de água destilada para evitar a hidrólise dos cátions. As soluções de cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com concentração 0,9135 mol/L, utilizadas para obtenção de espectros, foram preparadas em concentração um pouco superior. Desta forma, por diluição adequada em frascos calibrados, foram obtidas várias soluções de mesma concentração, que também foram utilizadas para medidas de densidade. As soluções com água deuterada foram obtidas a partir de  $\text{D}_2\text{O}$  99,8% (Bayer).

### 3.2 - Medidas de Densidade

Através das medidas de densidade das soluções, obtêm-se os fatores de correção que devem ser aplicados ao se efetuar a subtração de espectros.

As densidades de soluções aquosas de concentração 0,9135 mol/L foram medidas em duplicata, utilizando-se o densímetro PAAR DMA 602 (período = 2K), com cela PAAR DAM 60, registrador ECB RG101 (2 V e 6 cm/h), a  $25,00 \pm 0,03$  °C e 713 mmHg. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.

### 3.3 - Medidas de Índice de Refração

Como já foi citado, as absorções de radiação infravermelha em espectroscopia de ATR são função, também, do índice de refração,  $n$ , da amostra, sendo essa propriedade variável com concentração, temperatura e comprimento de onda.

É sabido que  $n$  varia com o comprimento de onda. A variação é muito pequena na faixa do visível e infravermelho próximo mas começa a ser significativa na região do infravermelho, onde efetivamente há interesse, no presente trabalho.

Não há disponibilidade instrumental para medidas de  $n$  na região de interesse, porém, a partir de dados da literatura e valores experimentais na faixa do visível, pode-se estimar sua variação, considerando valores experimentais obtidos de diversas soluções em diferentes concentrações, como é apresentado no capítulo 5, seção 5.1.

Portanto, foram medidos os índices de refração das soluções utilizadas para obtenção dos espectros em  $22,0 \pm 0,1$  °C, temperatura média de obtenção dos espectros. Para estudar a influência da temperatura e da concentração no valor do índice de refração, foi realizada uma série de medidas de índices de refração. Variou-se a temperatura entre 18,0 e 26,0 °C e utilizaram-se soluções diferentes em diversas concentrações, variando de 0,02 a 1,00 mol/L.

Foi utilizado um refratômetro Abbe com lâmpada de tungstênio e prismas termostatizados por circulação de água de um banho termostatizado MKG-Lauda RCS-6. Todas as medidas foram feitas em triplicata, apresentando-se os valores médios com desvios médios de  $\pm 0,0002$  na Tabela 4.1 e no Apêndice 1.

### **3.4 - Espectros #**

Apesar da espectroscopia de ATR ser adequada a esse tipo de estudo, os primeiros espectros obtidos apresentavam muito ruído. Provavelmente, ainda faltava habilidade prática para aplicação da técnica, inclusive no que se relaciona à limpeza do cristal de ATR. Para estudar o mesmo fenômeno através de outro método, foi tentado o estudo dessas mesmas soluções no infravermelho próximo, usando técnicas de transmissão. Evidentemente, nesta região também acabam surgindo problemas, principalmente no caso de soluções de  $\text{Cu}^{2+}$ , onde a absorção eletrônica do cátion já passa a ser significativa, afetando a interpretação do espectro vibracional. Posteriormente, a técnica de ATR passou a ser aplicada de forma mais satisfatória, com maior habilidade. Desta forma, foi possível obter resultados conclusivos a partir dos próprios espectros no infravermelho de boa qualidade e em concordância com os espectros no infravermelho próximo.

#### 3.4.1 - Espectros no infravermelho próximo.

Foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 9 uv-visible-nir e celas Hellma de quartzo com caminho ótico de 1,0 mm, considerando-se a cela vazia com ar como referência. As medidas foram feitas em sala climatizada a  $20 \pm 2$  °C.

Foram obtidos espectros no infravermelho de soluções aquosas de LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  e  $\text{BaCl}_2$  em concentrações de 0,9135 mol/L.

---

# Neste trabalho foram estudados espectros de absorção na região do infravermelho e do infravermelho próximo. A região do infravermelho, ou infravermelho médio, corresponde a radiação com números de onda entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . A região do infravermelho próximo corresponde a radiação com comprimentos de onda entre 900 e 2500 nm, ou seja, números de onda acima de 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 - Espectros no infravermelho

Foi utilizado um espectrômetro Nicolet 520-FTIR, equipado com detetor DTGS # e uma micro CIRCLE<sup>®</sup> cell com cristal de ZnSe. Os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com co-adição de 512 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Foi feita a razão entre os espectros obtidos contra a referência, considerada como a cela com ar. As medidas foram feitas em sala termostatizada a 18±3°C, com umidade relativa de 54±6%. Durante a acumulação de dados, o sistema era mantido sob baixo fluxo de ar seco. Entre a obtenção dos espectros, procedia-se a um período de purga do sistema, com ar seco, durante cerca de 10 min, antes de iniciar a acumulação de dados.

#### *3.4.2.1 - Estudo do efeito da variação da temperatura nos espectros de H<sub>2</sub>O e HDO*

Foram obtidos espectros de H<sub>2</sub>O e HDO (solução 10% de D<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>O), numa micro CIRCLE<sup>®</sup> cell termostatizada com um termostato MKG-Lauda RCS-6, em temperaturas de 5,0 a 55,0°C, com intervalos de 5,0±0,1°C. Antes do início da aquisição de dados, esperava-se uma hora para garantir a termostatização do sistema. A variação espectral foi obtida fazendo-se a diferença entre o espectro obtido numa dada temperatura e o espectro obtido em 20°C.

Utilizou-se solução 10% de D<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>O (grande proporção de H<sub>2</sub>O) para garantir a formação efetiva de HDO no equilíbrio, para evitar a presença de D<sub>2</sub>O que, traria dificuldades de interpretação do espectro pois seriam observadas de bandas de absorção adicionais, características de D<sub>2</sub>O.

#### *3.4.2.2 - Estudo do efeito dos cátions no espectro de H<sub>2</sub>O*

Foram obtidos espectros no infravermelho de soluções aquosas de NaCl, LiCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> 0,9135 mol/L, CuCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub> 1,00 mol/L, CuSO<sub>4</sub> e ZnSO<sub>4</sub> em concentrações de 0,02 a 1,02 mol/L. A variação espectral foi obtida pela diferença entre o espectro da solução e o espectro da água pura.

#### *3.4.2.3 - Estudo do efeito dos ânions nos espectros de H<sub>2</sub>O e HDO*

Foram obtidos espectros no infravermelho de soluções aquosas de CuCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub> 1 mol/L, ZnCl<sub>2</sub> e ZnSO<sub>4</sub> 1,00 mol/L, NaCl 1,00 mol/L e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 mol/L, e soluções de MgCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub> 1,0 mol/L em HDO (D<sub>2</sub>O 10% em H<sub>2</sub>O). A variação espectral foi obtida fazendo-se a diferença entre o espectro da solução e o espectro da água pura. No caso das soluções de MgCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub> a variação espectral foi obtida pela diferença entre o espectro da solução e o espectro de HDO.

---

# DTGS, do inglês: Deuterated Triglycine Sulphate

## 4 - DADOS OBTIDOS

### 4.1 - Medidas de densidade e fatores de correção dos espectros

Tabela 4.1 - Densidades e F de soluções aquosas dos sais em concentração de 0,9135 mol/L, a 22,00±0,03°C

SAL	densidade * (g× mL <sup>-1</sup> )	F
LiCl	1,018437	0,9826
NaCl	1,032163	0,9817
KCl	1,038228	0,9730
RbCl	1,076119	0,9685
CsCl	1,113926	0,9630
MgCl <sub>2</sub>	1,066696	0,9826
CaCl <sub>2</sub>	1,077468	0,9790
SrCl <sub>2</sub>	1,119073	0,9771
BaCl <sub>2</sub>	1,159014	0,9717

\* valores médios de duas medidas com desvios de ±0,003%

### 4.2 - Medidas de índice de refração

Dentro da disponibilidade instrumental, a determinação de  $n$  das soluções estudadas demonstra que o efeito da temperatura e da concentração, ou mesmo a diferença de composição de soluções não altera significativamente os valores de  $n$ , nos casos estudados. Ocorre um aumento máximo de cerca de 2,2% em  $n$ , comparando-se com o valor de  $n$  da água pura a 18,0 °C.

Tendo em vista que o efeito do índice de refração compensa o efeito da variação da densidade das soluções, como foi demonstrado na página 14, apresentam-se na sequência apenas alguns valores experimentais obtidos. Deve-se citar que o índice de refração medido varia entre 1,33 e 1,36 para as diferentes soluções estudadas, em concentrações de 0,02 a 1,00 mol/L entre 18,0 e 26,0 °C. A apresentação completa de todos os resultados, neste ponto, não acrescentaria informações significativas, sendo, portanto, suprimidas sem prejuízo para a compreensão do trabalho apresentado. Evidentemente, estes dados experimentais

obtidos podem ser consultados para confirmação do que foi comentado. No Apêndice 1, todos os valores de índice de refração obtidos são apresentados.

Tabela 4.2 - Índice de refração (luz visível - lâmpada de tungstênio) de soluções medidos a  $22,0 \pm 0,1$  °C

Solução	Concentração	Índice de refração *
	mol×L <sup>-1</sup>	
CuSO <sub>4</sub>	0,50	1,3470
CuSO <sub>4</sub>	1,00	1,3600
ZnSO <sub>4</sub>	0,50	1,3471
ZnSO <sub>4</sub>	1,00	1,3593
CuSO <sub>4</sub> + ZnSO <sub>4</sub>	1,00	1,3596
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	1,3434
MgSO <sub>4</sub>	1,00	1,3554
LiCl	0,11	1,3338
LiCl	1,00	1,3416
NaCl	0,10	1,3340
NaCl	1,00	1,3427
KCl	0,10	1,3341
KCl	1,00	1,3426
MgCl <sub>2</sub>	0,10	1,3353
MgCl <sub>2</sub>	1,00	1,3552
CaCl <sub>2</sub>	0,10	1,3380
CaCl <sub>2</sub>	1,00	1,3569
SrCl <sub>2</sub>	0,10	1,3356
SrCl <sub>2</sub>	1,00	1,3596
BaCl <sub>2</sub>	0,10	1,3358
BaCl <sub>2</sub>	1,00	1,3620
CuCl <sub>2</sub>	0,50	1,3358
CuCl <sub>2</sub>	1,00	1,3613
ZnCl <sub>2</sub>	0,50	1,3356
ZnCl <sub>2</sub>	1,00	1,3560

\* valores médios com desvios médios de  $\pm 0,0002$

### 4.3 - Espectros

#### 4.3.1 - Espectros no infravermelho próximo

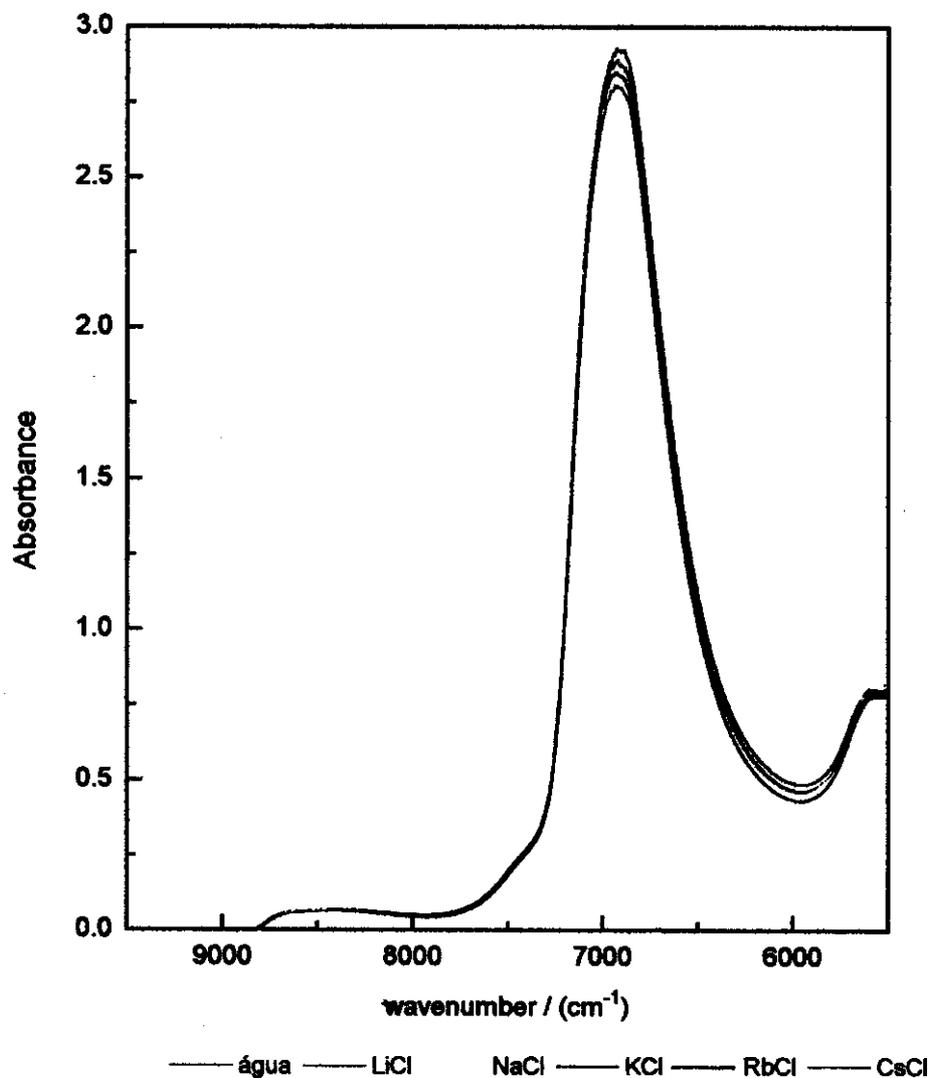


Figura 4.1 - Espectros no infravermelho próximo de  $H_2O$  e soluções aquosas de  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$  e  $CsCl$  com concentração  $0,9135 \text{ mol/L}$ . Foi usada cela de quartzo com caminho ótico de  $1,0 \text{ mm}$ , considerando-se a cela com ar como referência.

Observa-se que os espectros são muito semelhantes, tornando impraticável obter informações de forma direta. Faz-se necessário trabalhar com a diferença matemática entre os espectros para visualização da variação espectral eventualmente existente. Isto ocorre para todos os espectros da água e das soluções estudadas, tanto no infravermelho como no infravermelho próximo.

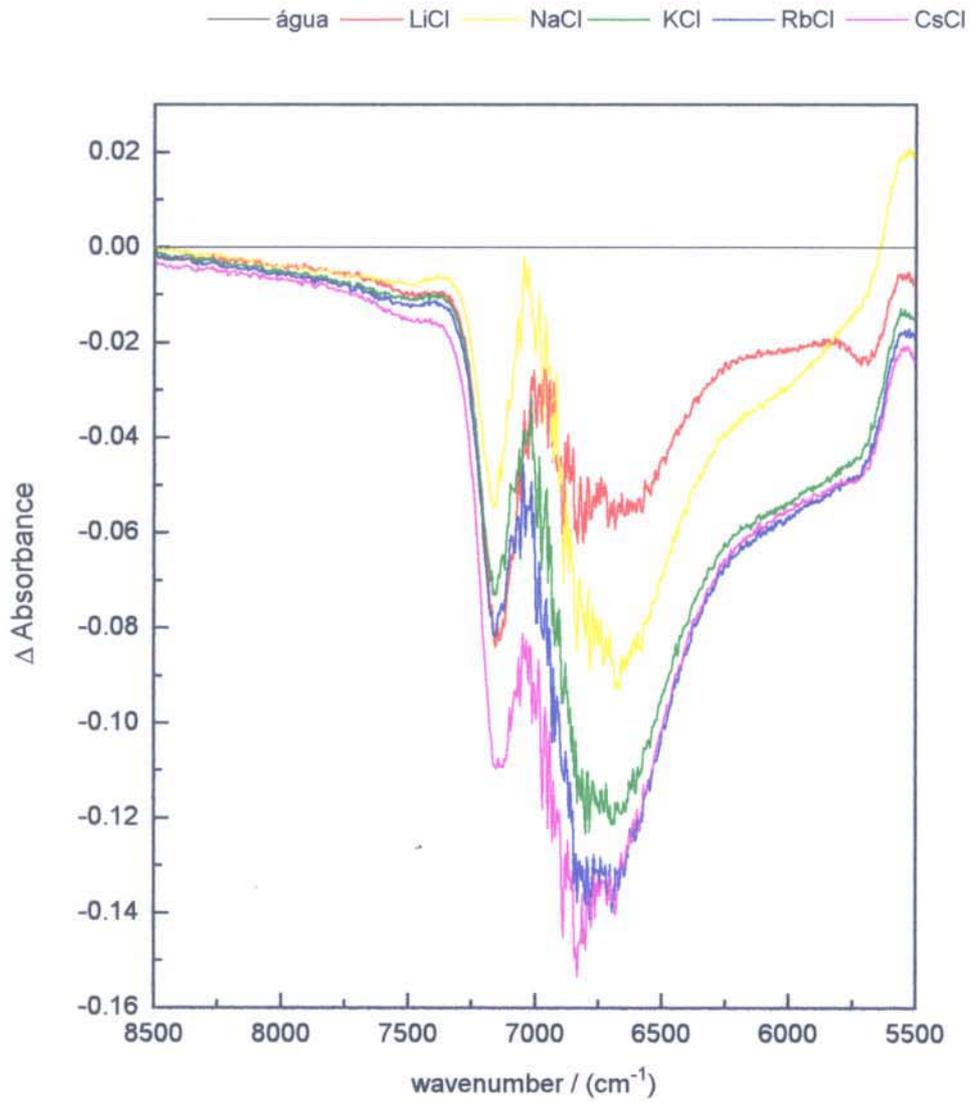


Figura 4.2 - Variações no espectro no infravermelho próximo de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions em solução, obtidas pela diferença entre os espectros apresentados na Figura 4.1

$\text{Variação espectral} = \text{Espectro da solução} - \text{Espectro da água}$
--

Soluções aquosas LiCl, NaCl, KCl, RbCl e CsCl com concentração 0,9135 mol/L.

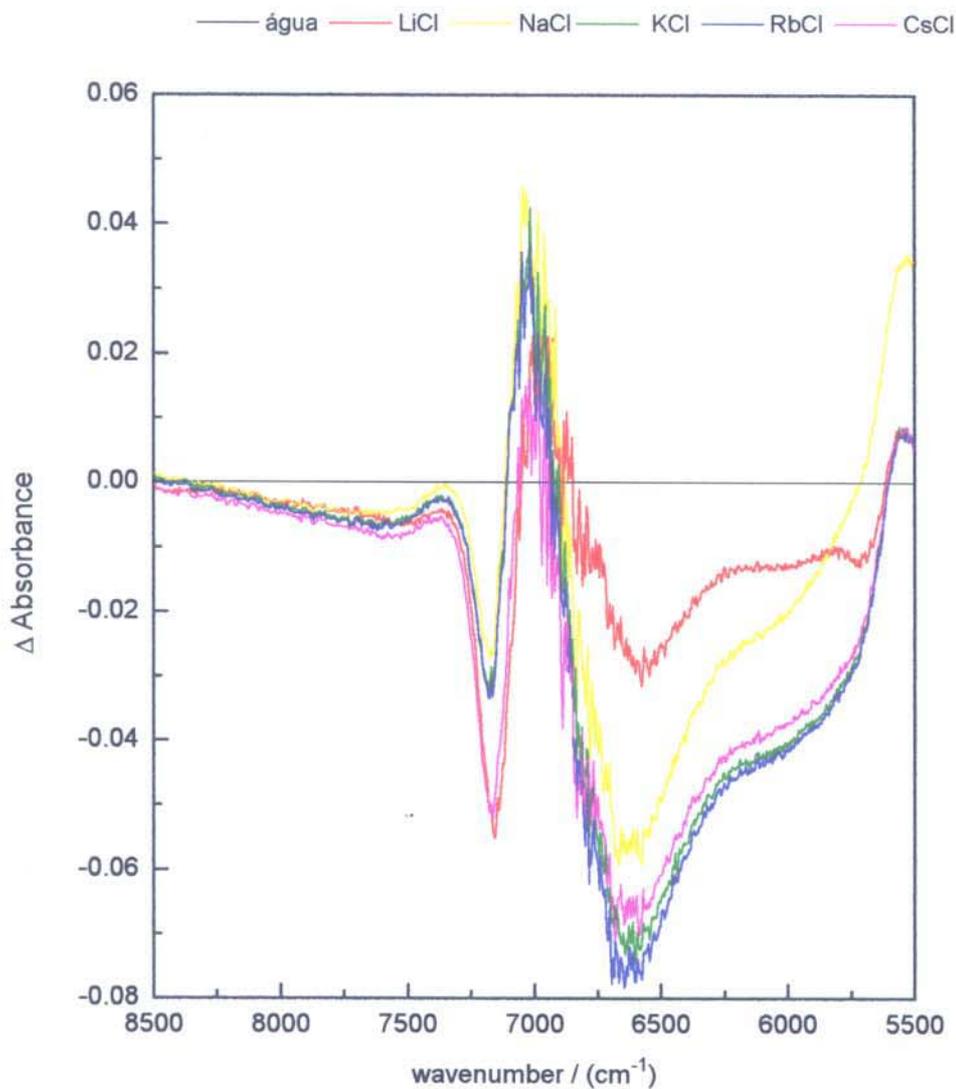


Figura 4.3 - Variações no espectro no infravermelho próximo de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions em solução, obtidas pela diferença entre os espectros apresentados na Figura 4.1, considerando a correção do espectro da água pelo fator **F**, característico de cada solução, deduzido na página 15 e apresentados na Tabela 4.1, página 19.

$\text{Variação espectral} = \text{Espectro da solução} - (\mathbf{F} \times \text{Espectro da água})$
--

Soluções aquosas LiCl, NaCl, KCl, RbCl e CsCl com concentração 0,9135 mol/L.

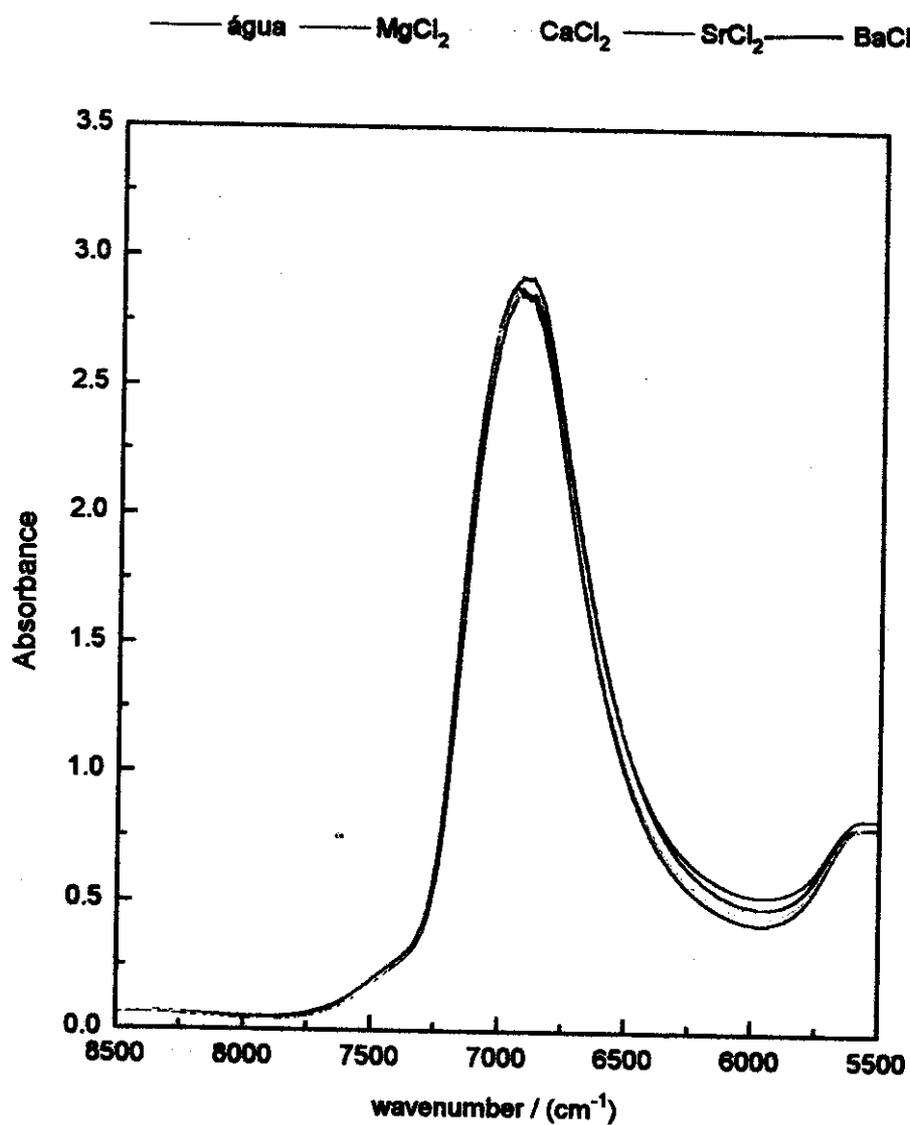


Figura 4.4 - Espectros no infravermelho próximo de H<sub>2</sub>O e soluções aquosas de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> com concentração 0,9135 mol/L. Foi usada cela de quartzo com caminho ótico de 1,0 mm, considerando-se a cela com ar como referência.

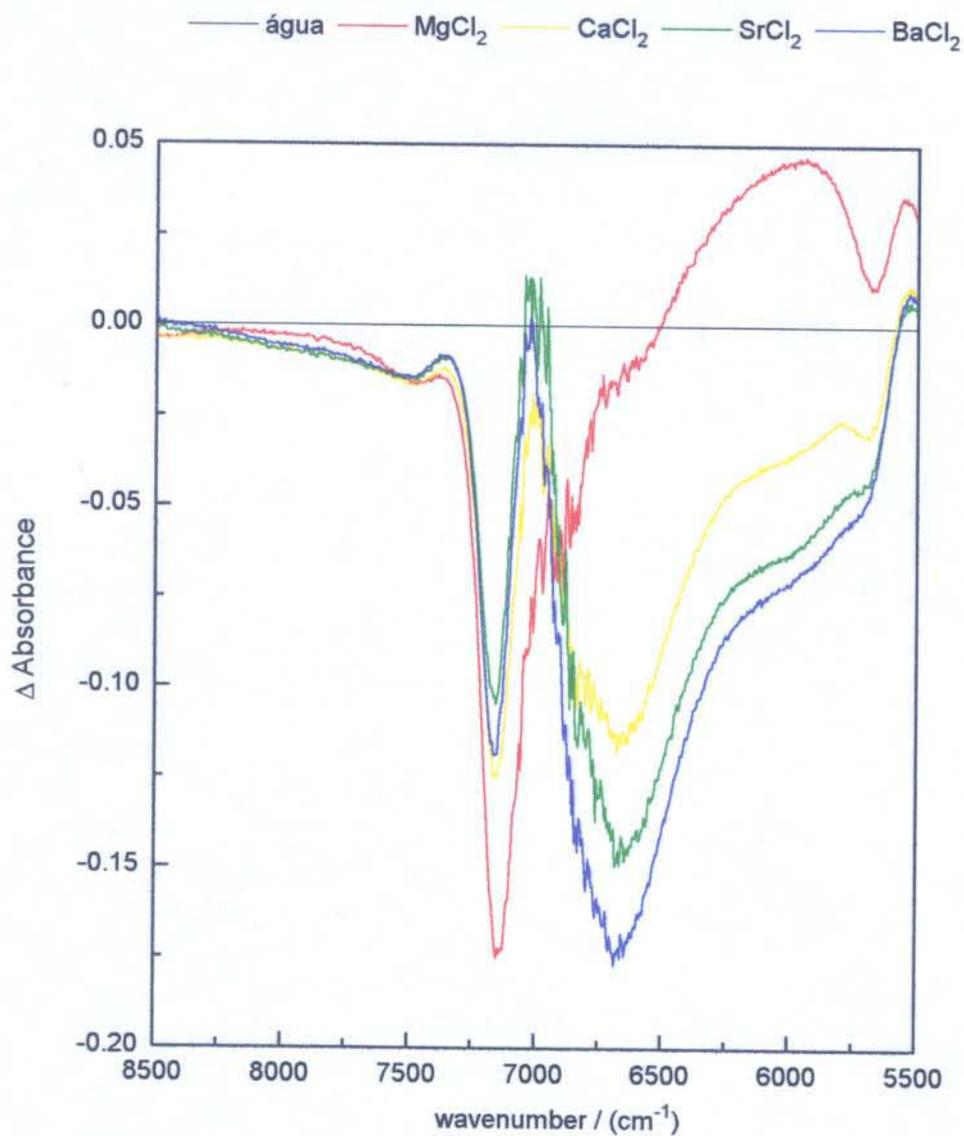


Figura 4.5 - Variações no espectro no infravermelho próximo de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions em solução, obtidas pela diferença entre os espectros apresentados na Figura 4.4

Varição espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
-------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> com concentração 0,9135 mol/L.

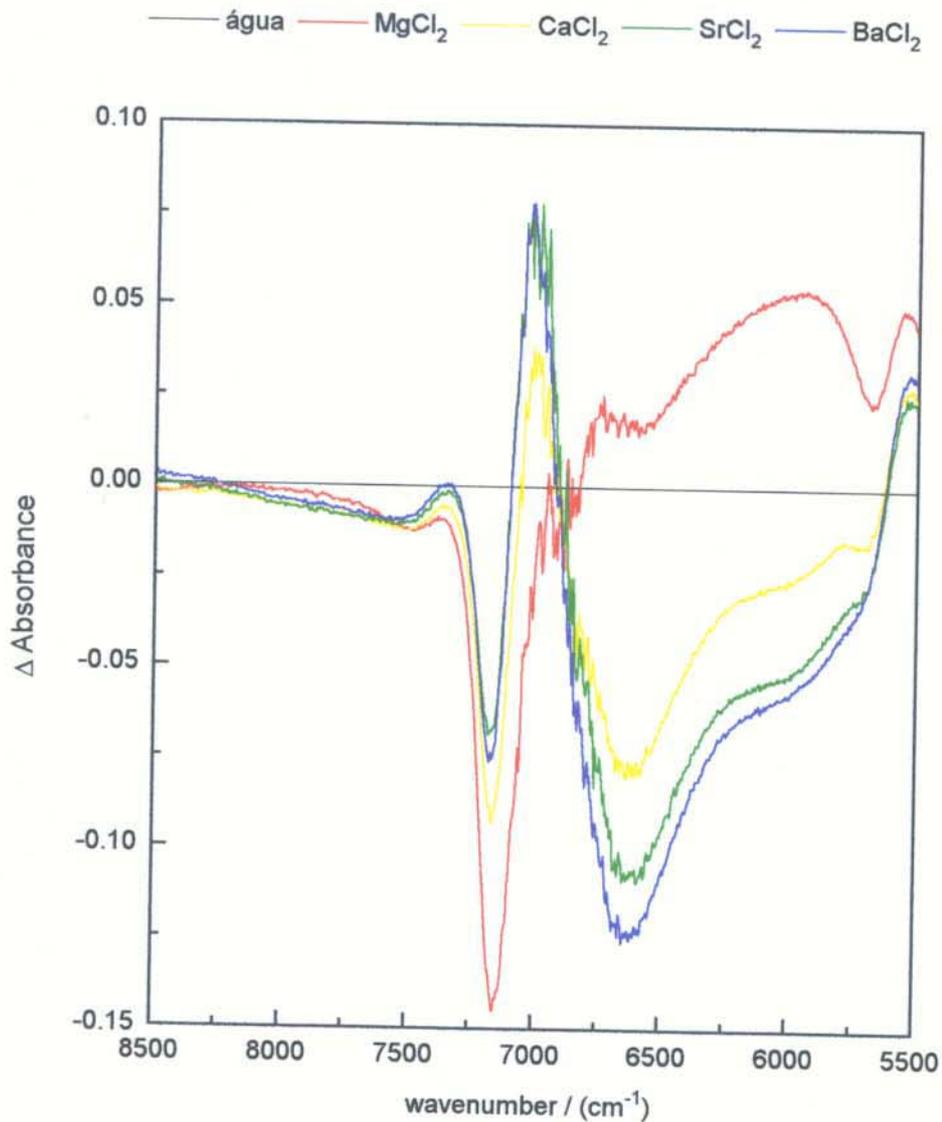


Figura 4.6 - Variações no espectro no infravermelho próximo de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions em solução, obtidas pela diferença entre os espectros apresentados na Figura 4.4, considerando a correção do espectro da água pelo fator **F**, característico de cada solução, deduzido na página 15 e apresentados na Tabela 4.1, página 19.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	( <b>F</b> x Espectro da água)
--------------------	---	---------------------	---	--------------------------------

Soluções aquosas de MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> e BaCl<sub>2</sub> com concentração 0,9135 mol/L.

### 4.3.2 - Espectros no infravermelho

#### 4.3.2.1 - Estudo do efeito da temperatura nos espectro de $H_2O$ e $HDO$ .

Tendo em vista que o espectro da água em várias temperaturas apresenta praticamente o mesmo perfil, apresentam-se aqui apenas três espectros originais, no sentido de facilitar a visualização dos dados. A apresentação de todos os espectros obtidos resultaria em sobreposição de curvas, impedindo a obtenção de informações de forma direta. Ressalta-se aqui que os espectros são apresentados na faixa de 4000 a 650  $cm^{-1}$  porque abaixo dessa frequência, o cristal de ATR utilizado, ZnSe, absorve fortemente a radiação infravermelha.

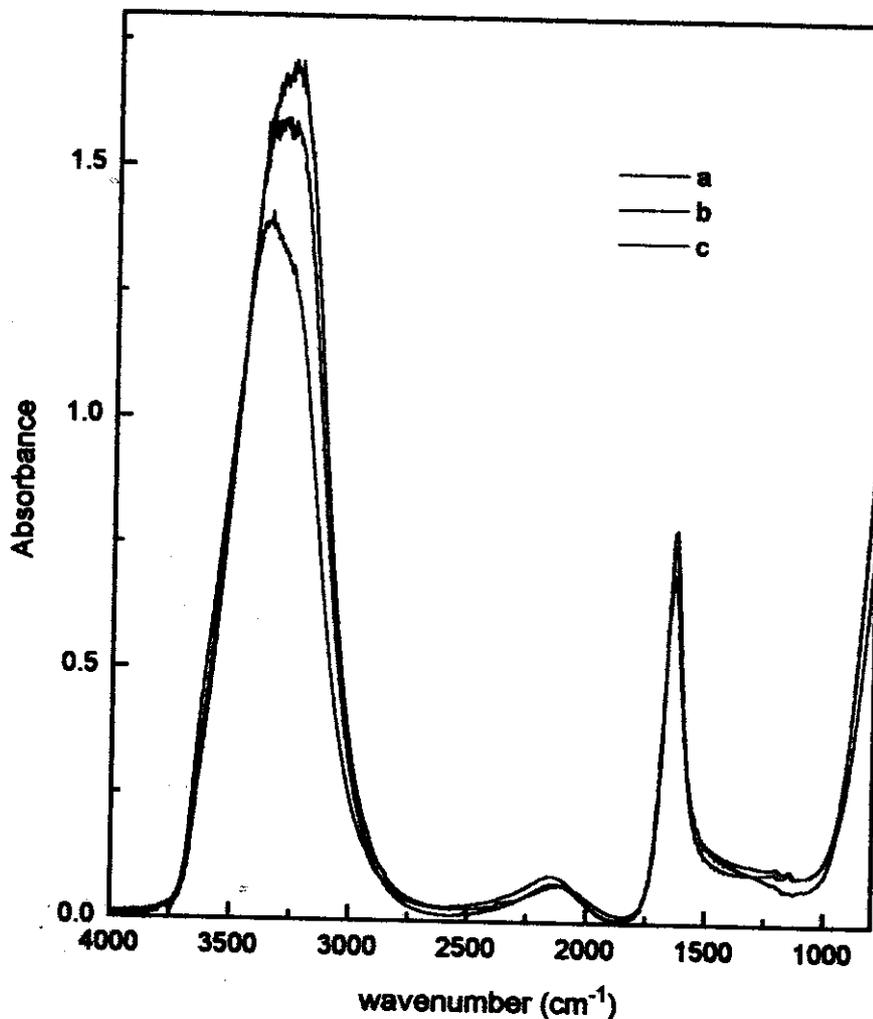


Figura 4.7 - Espectro no infravermelho de  $H_2O$  em diferentes temperaturas, usando micro CIRCLE<sup>®</sup> cell com cristal de ZnSe, considerando-se a cela com ar como referência. a) 5,0 °C, b) 55,0 °C e c) 20,0 °C.

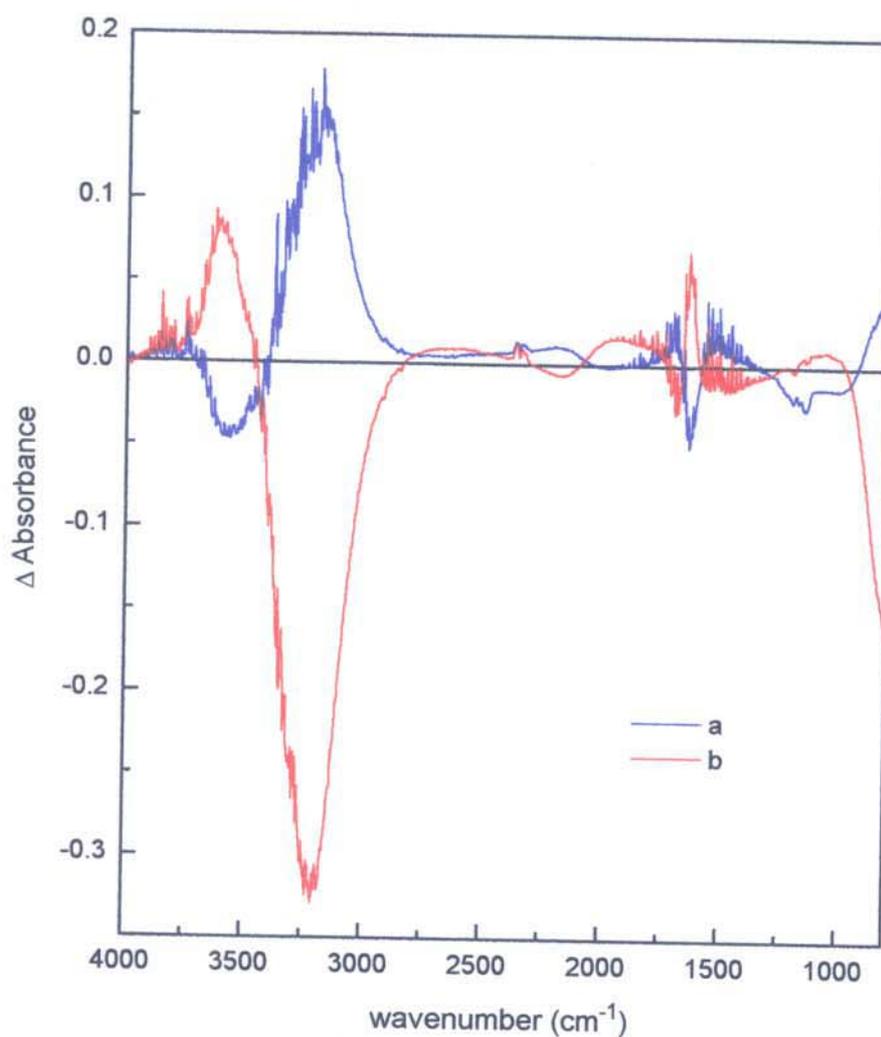


Figura 4.8 - Variações no espectro no infravermelho de  $H_2O$  causadas pelo efeito da temperatura, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos, apresentados na Figura 4.7, de acordo com a expressão abaixo,

$$\text{Variação espectral} = \text{Espectro de } H_2O \text{ numa dada temperatura} - \text{Espectro de } H_2O \text{ a } 20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

a)  $5,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , b)  $55,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

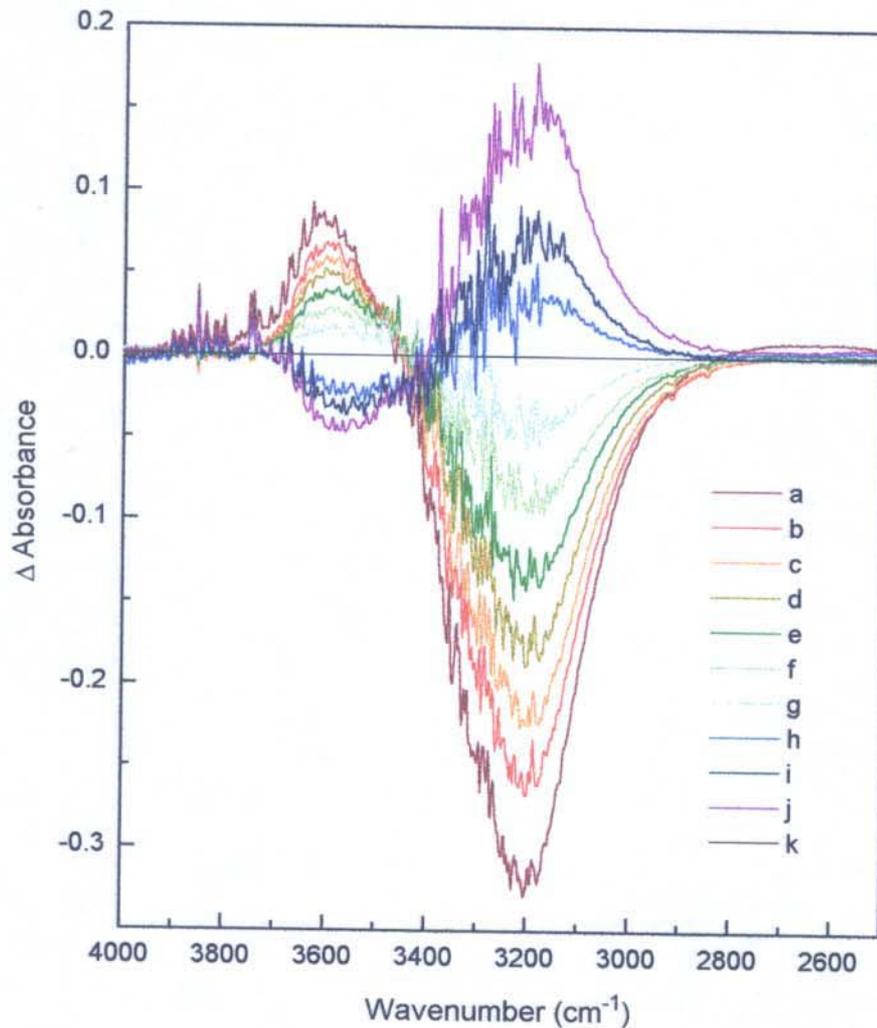


Figura 4.9 - Variações no espectro no infravermelho de  $\text{H}_2\text{O}$  causadas pelo efeito da temperatura, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos, alguns apresentados na Figura 4.7, de acordo com a expressão abaixo. Espectros obtidos entre as temperaturas de 5,0 a 55,0 °C.

Varição espectral = Espectro de  $\text{H}_2\text{O}$  numa dada temperatura - Espectro de  $\text{H}_2\text{O}$  a 20,0 °C

a) 55,0 °C, b) 50,0 °C, c) 45,0 °C, d) 40,0 °C, e) 35,0 °C, f) 30,0 °C, g) 25,0 °C, h) 15,0 °C, i) 10,0 °C, j) 5,0 °C e k) 20,0 °C,

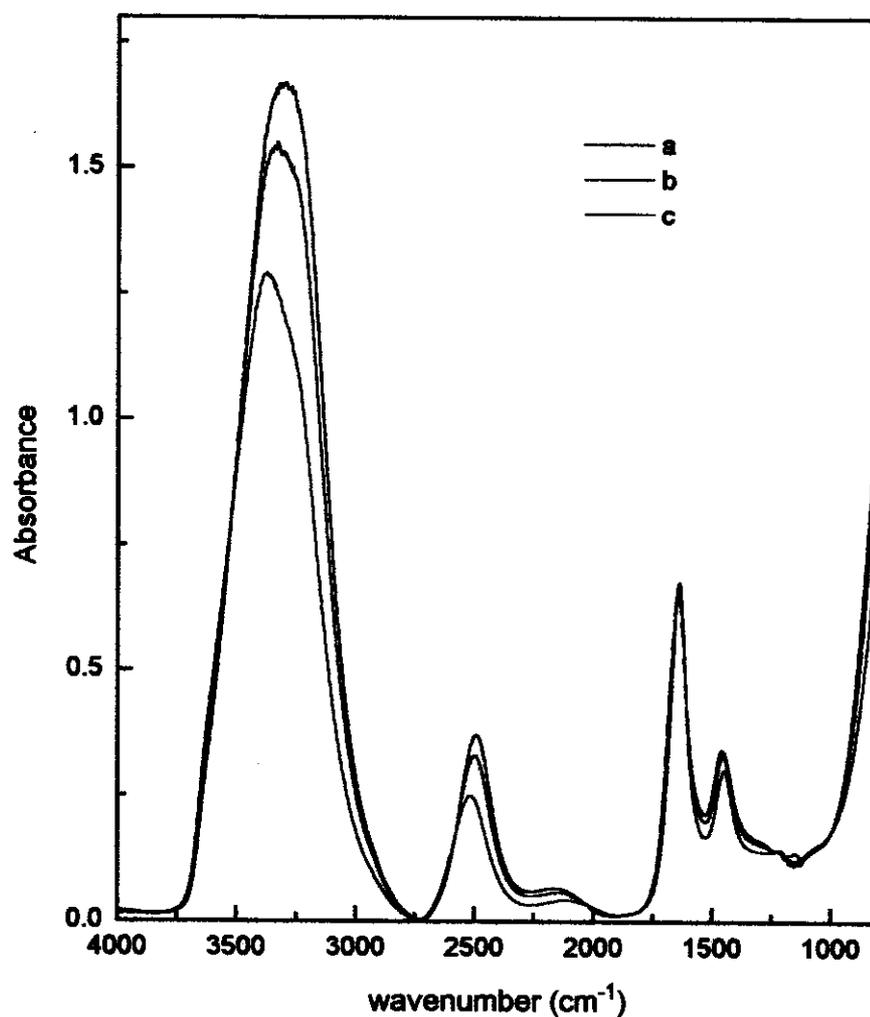


Figura 4.10 - Espectro no infravermelho de HDO (solução de 10% de D<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub>O) em diferentes temperaturas, usando micro CIRCLE<sup>®</sup> cell com cristal de ZnSe, considerando-se a cela com ar como referência. a) 5,0 °C, b) 55,0 °C e c) 20,0 °C.

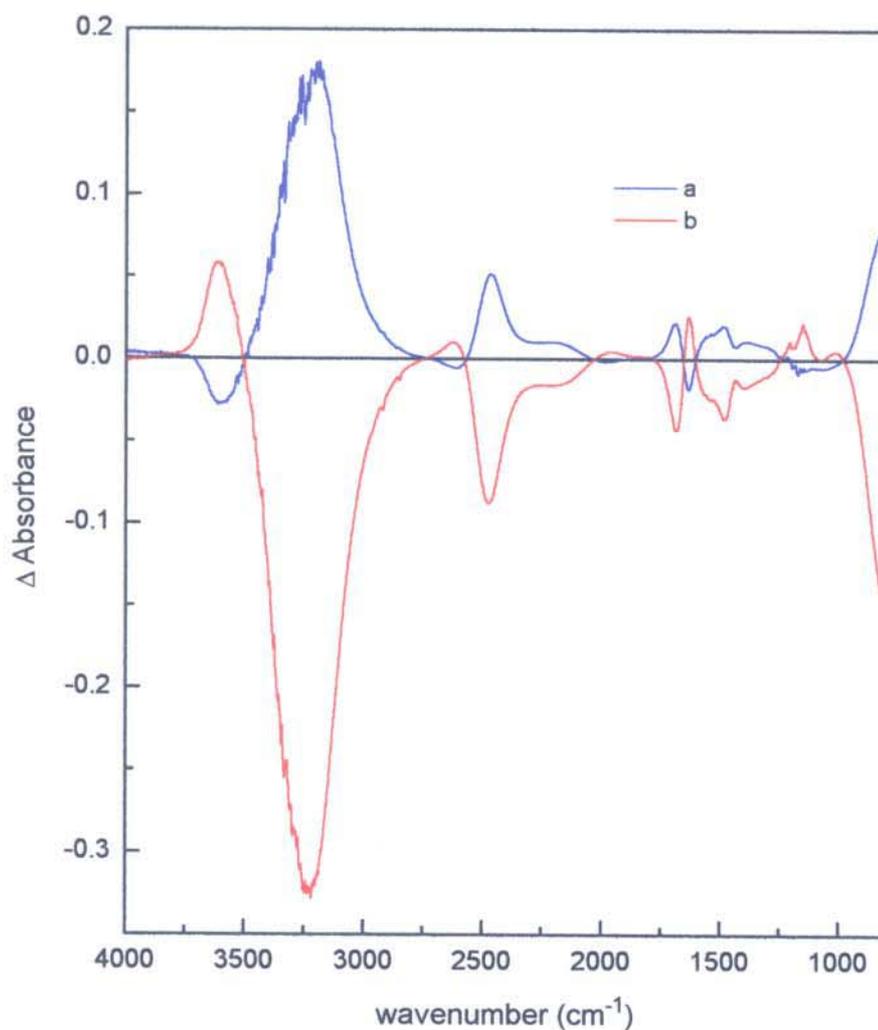


Figura 4.11 - Variações no espectro no infravermelho de HDO (solução de 10% de  $\text{D}_2\text{O}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ ) causadas pelo efeito da temperatura, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos, alguns apresentados na Figura 4.10, de acordo com a expressão abaixo,

$$\text{Variação espectral} = \text{Espectro de HDO numa dada temperatura} - \text{Espectro de HDO a } 20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

a) 5,0  $^\circ\text{C}$ , b) 55  $^\circ\text{C}$ .

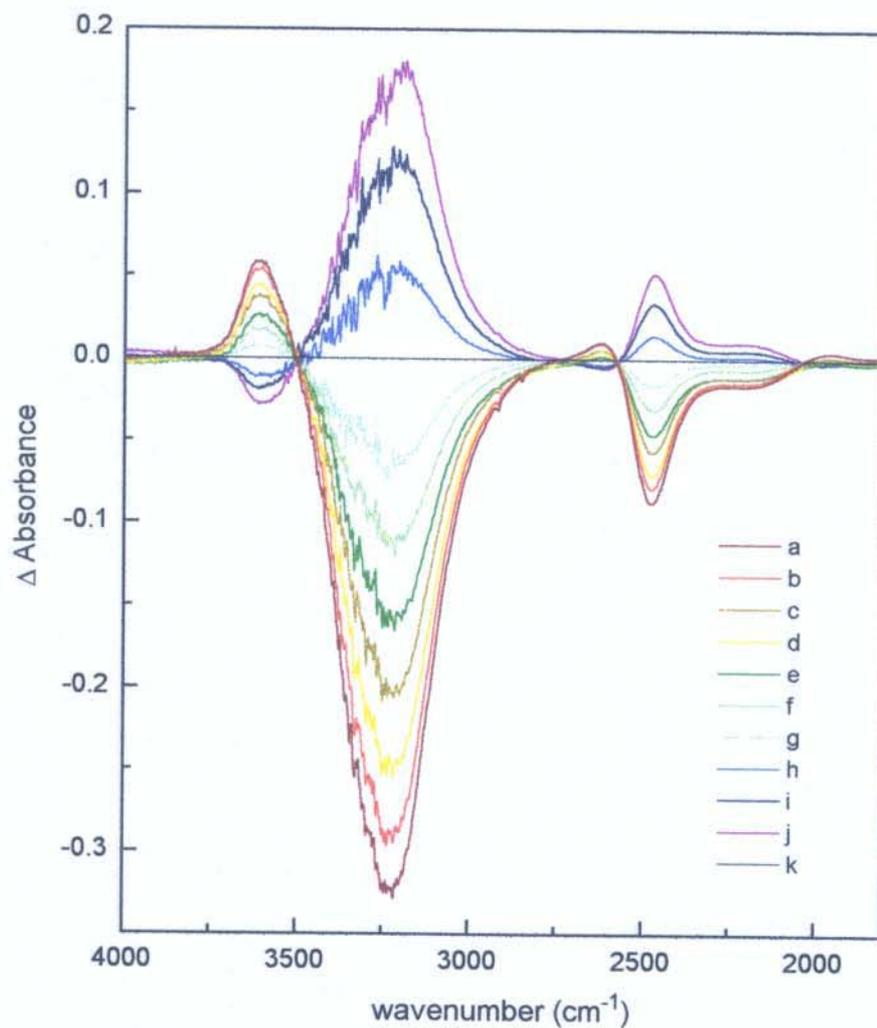


Figura 4.12 - Variações no espectro no infravermelho de HDO (solução de 10% de  $D_2O$  em  $H_2O$ ) causadas pelo efeito da temperatura, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos, alguns apresentados na Figura 4.10, de acordo com a expressão abaixo. Espectros obtidos entre as temperaturas de 5,0 a 55,0 °C.

$$\text{Variação espectral} = \text{Espectro de HDO numa dada temperatura} - \text{Espectro de HDO a } 20,0 \text{ °C}$$

a) 55,0 °C, b) 50,0 °C, c) 45,0 °C, d) 40,0 °C, e) 35,0 °C, f) 30,0 °C, g) 25,0 °C, h) 15,0 °C, i) 10,0 °C, j) 5,0 °C e k) 20,0 °C,

#### 4.3.2.2 - Estudo do efeito da presença dos cátions no espectro de $H_2O$

Tendo em vista a grande semelhança existente entre os espectros no infravermelho da água e das soluções aquosas estudadas, a apresentação de todos os espectros obtidos parece desnecessária. Ocorre muita sobreposição de curvas, o que tornaria a interpretação dos espectros de forma direta muito pouco produtiva. Na sequência são apresentados apenas o espectro da água e da solução aquosa de NaCl 0,9135 mol/L, ressaltando-se que os demais espectros estão disponíveis para consulta.

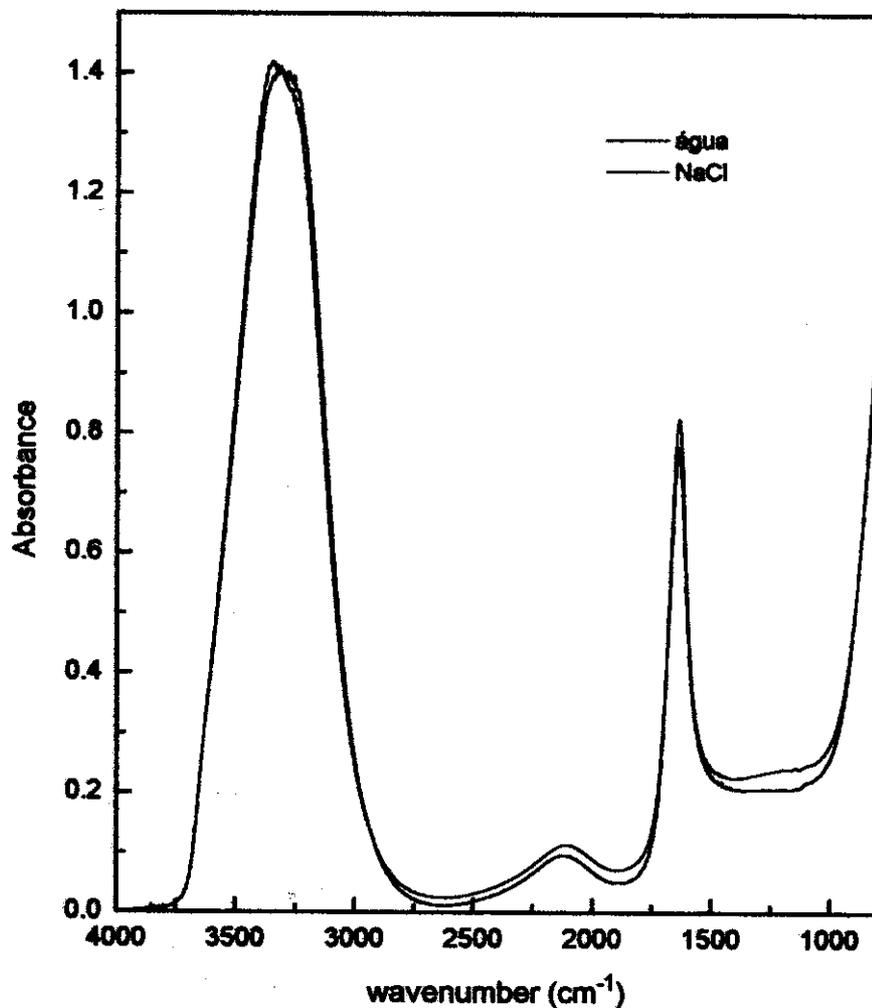


Figura 4.13 - Espectros no infravermelho de  $H_2O$  e soluções aquosas de NaCl 0,9135 mol/L. Foi usada micro CIRCLE<sup>®</sup> cell com cristal de ZnSe, considerando-se a cela com ar como referência.

Apenas para confirmar que a correção com o fator  $F$  não é significativa para os espectros no infravermelho, apresentam-se as variações espectrais causadas pela presença de NaCl em solução, obtidas com (I) e sem (II) essa correção. O perfil das curvas obtidas são muito similares, diferindo, discretamente, apenas em intensidade. Para os espectros no infravermelho próximo, as variações espectrais obtidas com e sem correção pelo fator  $F$  apresentam perfis significativamente diferentes.

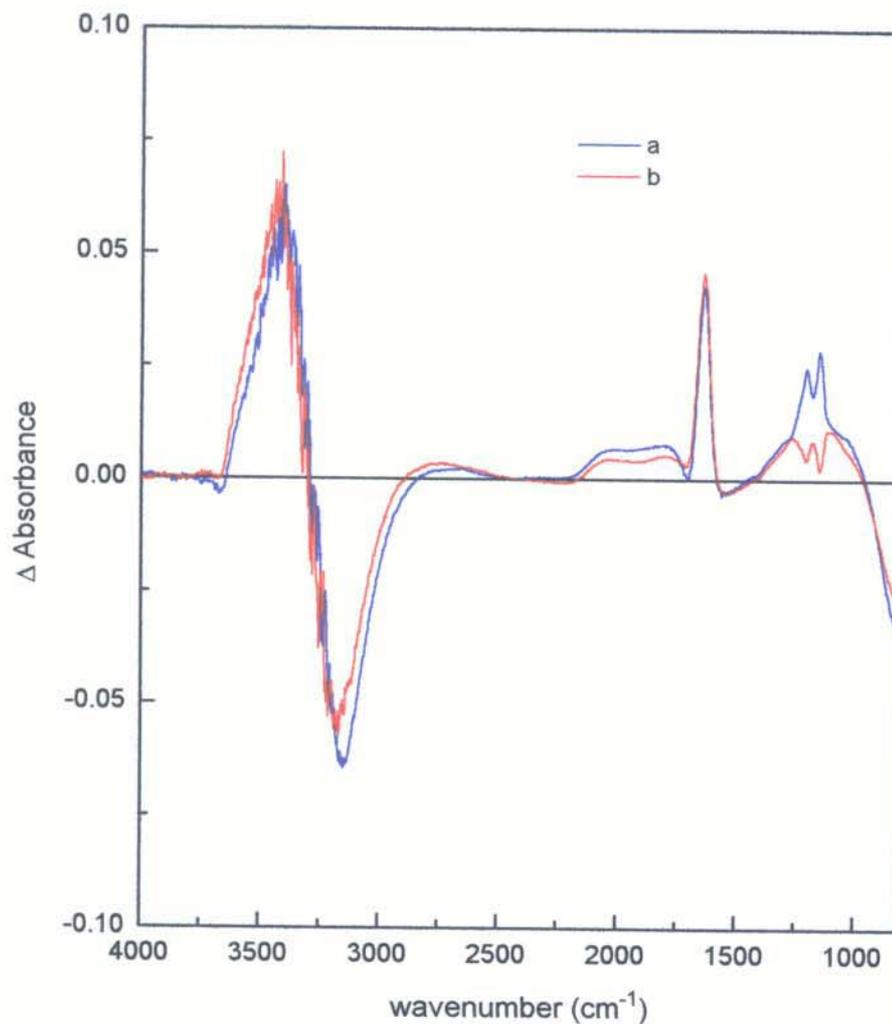


Figura 4.14 - Variações no espectro no infravermelho de  $H_2O$  causadas pela presença de cátions  $Na^+$  em solução  $0,9135 \text{ mol/L}$ , obtidas pelas diferenças entre os espectros apresentados na Figura 4.13. Considerando, em B, a correção do espectro da água pelo fator  $F$ , característico da solução, deduzido na página 15 e apresentado na Tabela 4.1, da página 19.

I	Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
---	--------------------	---	---------------------	---	------------------

II	Variação espectral	=	Espectro da solução	-	$(F \times \text{Espectro da água})$
----	--------------------	---	---------------------	---	--------------------------------------

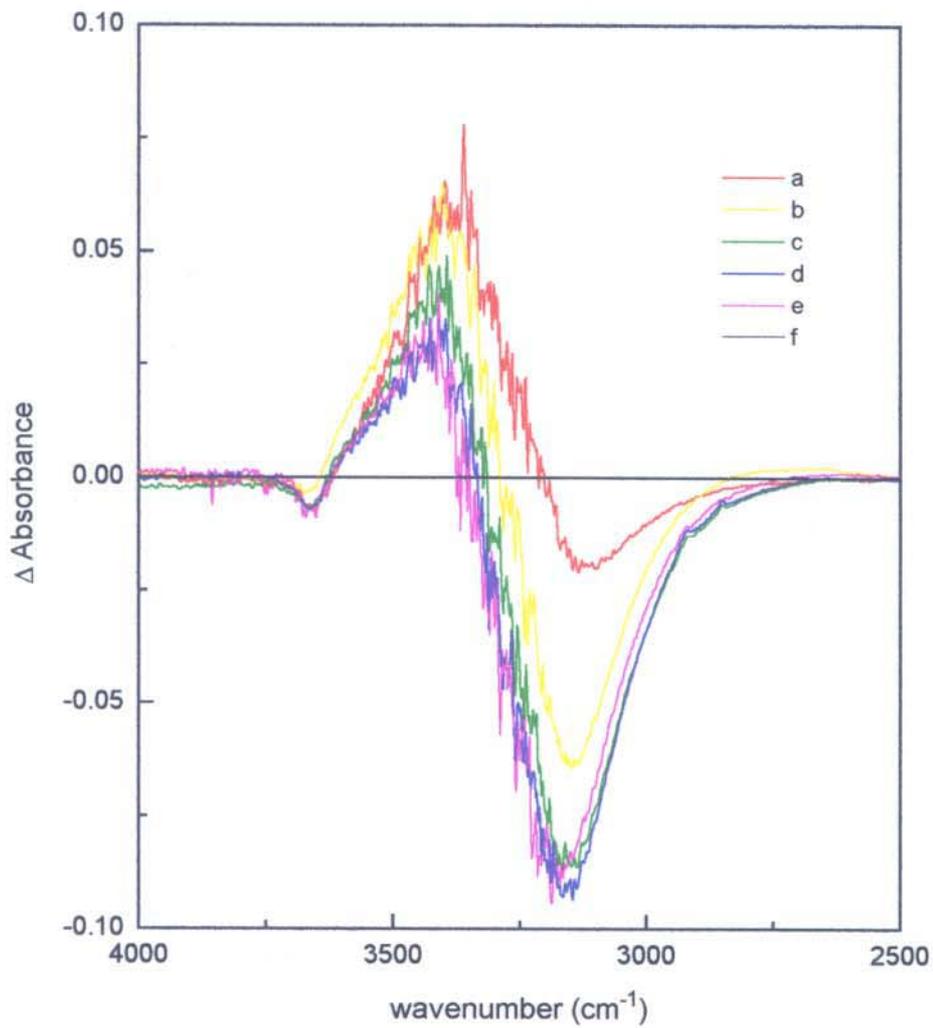


Figura 4.15 - Variações no espectro no infravermelho de  $\text{H}_2\text{O}$  causadas pela presença de cátions em solução, obtidas pela diferença entre os espectros, alguns apresentados na Figura 4.13

Varição espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
-------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas com concentração 0,9135 mol/L. a) LiCl, b) NaCl, c) KCl, d) RbCl, e) CsCl e f) água

#### 4.3.2.3 - Estudo do efeito dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ no espectro de $\text{H}_2\text{O}$

Como já foi citado, os espectros de  $\text{H}_2\text{O}$  e das soluções de cátions estudadas são muito semelhantes. Neste estudo, com soluções de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  em diversas concentrações, também não parece significativo apresentar os espectros originais obtidos pois ocorrem muitas sobreposições, que dificultam a interpretação. Por isso, na sequência apresentam-se as variações espectrais observadas.

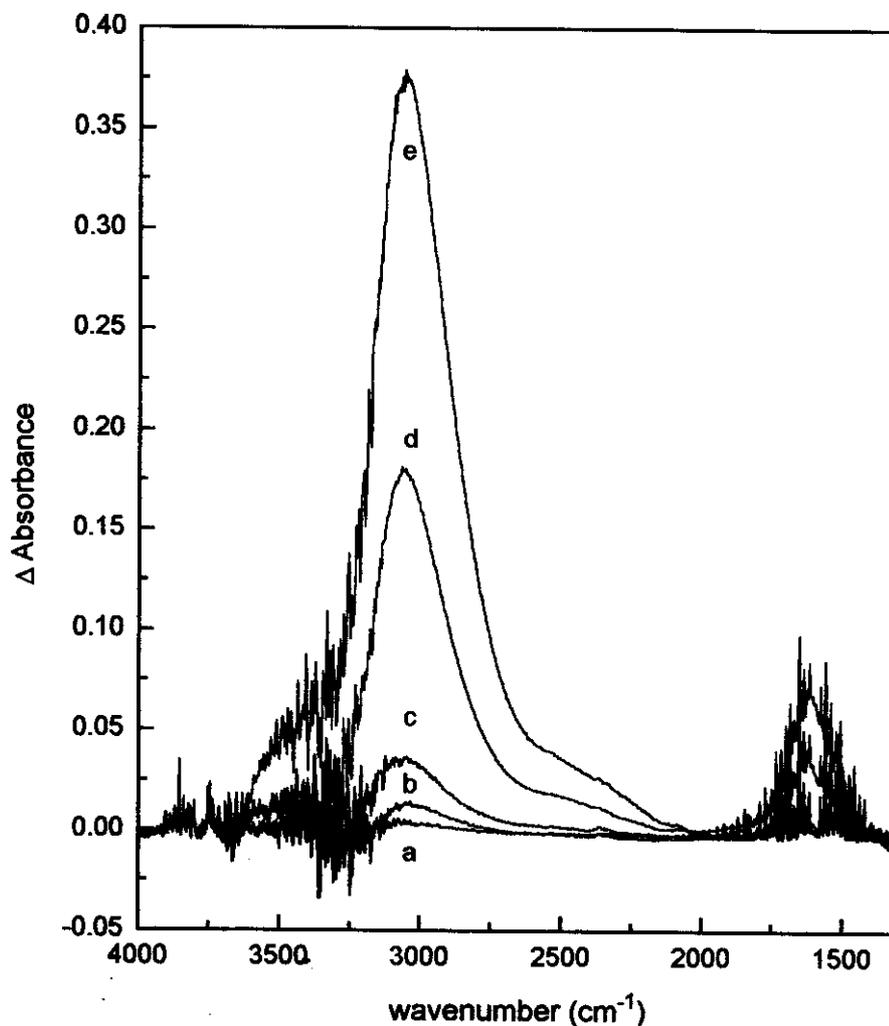


Figura 4.17 - Variações no espectro no infravermelho de  $\text{H}_2\text{O}$  causadas pela presença de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, em diferentes concentrações, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
--------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$ , a) 0,02 mol/L, b) 0,06 mol/L, c) 0,10 mol/L, d) 0,50 mol/L, e) 1,00 mol/L.

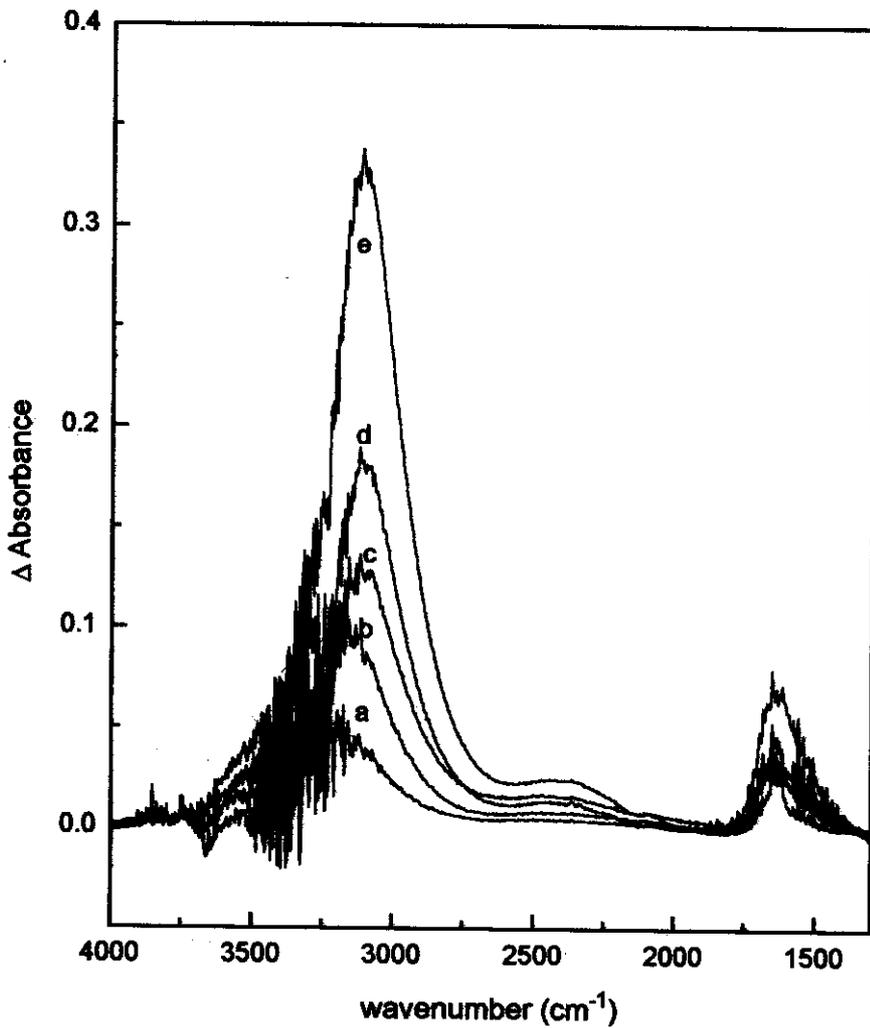


Figura 4.18 - Variações no espectro no infravermelho de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions Zn<sup>2+</sup> em solução, em diferentes concentrações, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
--------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas de ZnSO<sub>4</sub>, a) 0,08 mol/L, b) 0,20 mol/L, c) 0,41 mol/L, d) 0,61 mol/L, e) 1,02 mol/L.

#### 4.3.2.4 - Estudo do efeito dos ânions $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Cl}^-$ no espectro de $\text{H}_2\text{O}$ e $\text{HDO}$ .

Apenas para se ter uma noção do provável efeito dos ânions na estrutura organizacional da água líquida, foram estudados espectros de soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , com concentração 1,00 mol/L.

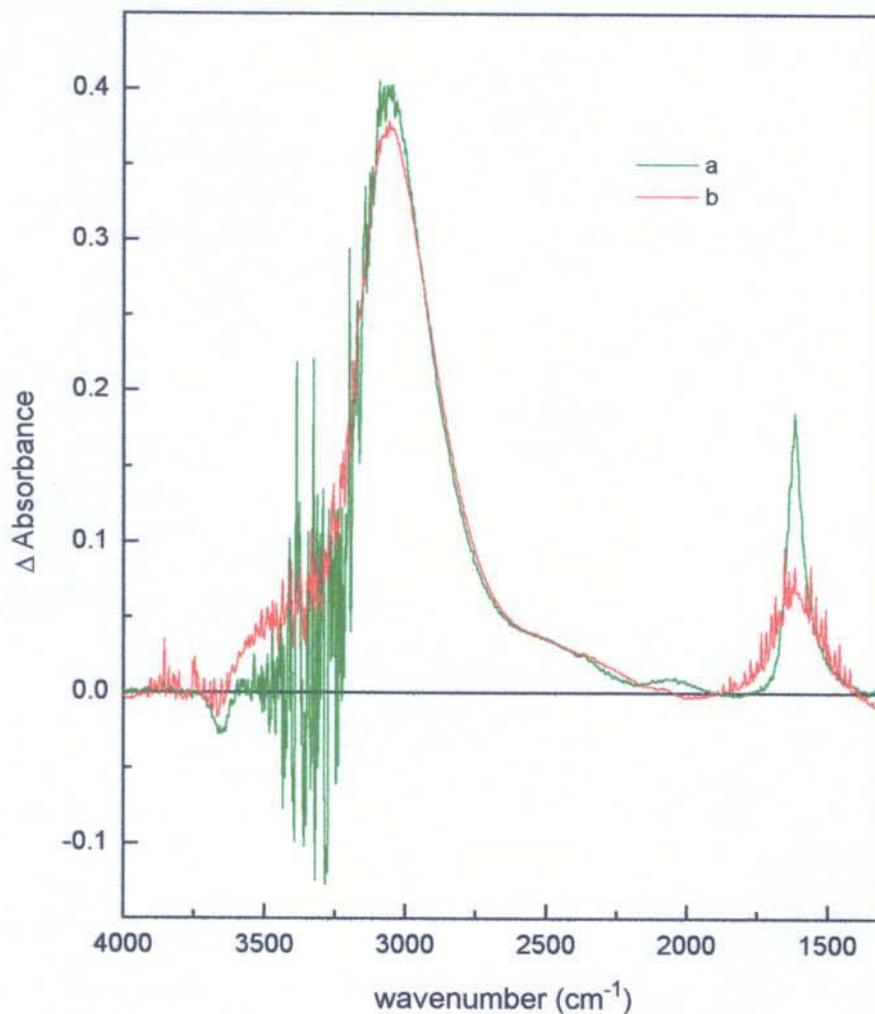


Figura 4.19 - Variações no espectro no infravermelho de  $\text{H}_2\text{O}$  causadas pela presença de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  em solução, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
--------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas 1,00 mol/L . a)  $\text{CuCl}_2$ , b)  $\text{CuSO}_4$ .

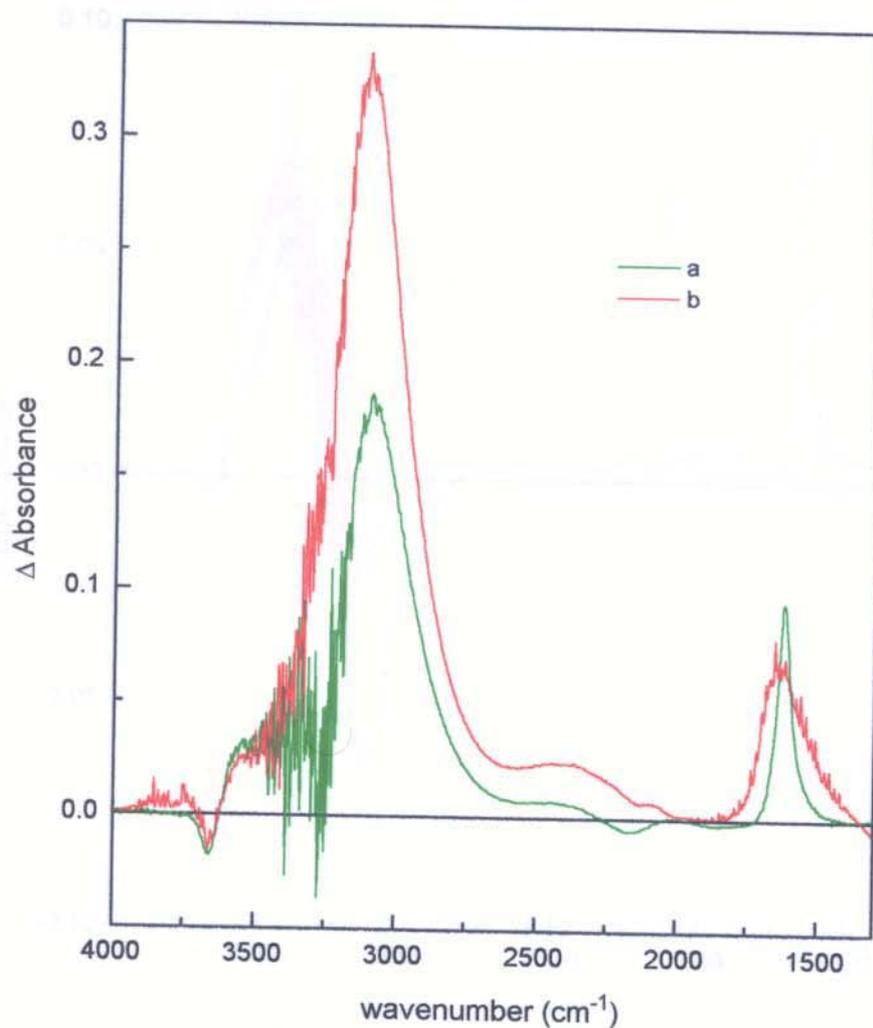


Figura 4.20 - Variações no espectro no infravermelho de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions Zn<sup>2+</sup> e ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> em solução, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
--------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas 1,00 mol/L . a) ZnCl<sub>2</sub>, b) ZnSO<sub>4</sub>

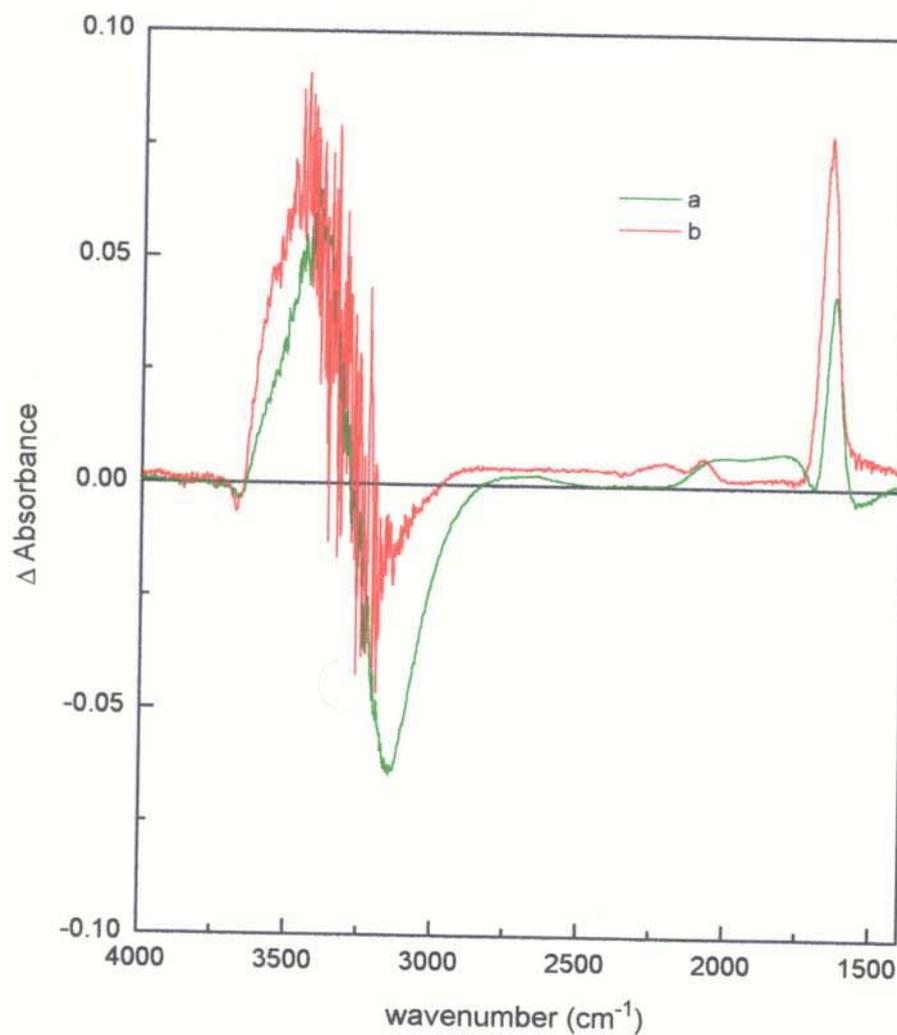


Figura 4.21 - Variações no espectro no infravermelho de H<sub>2</sub>O causadas pela presença de cátions Na<sup>+</sup> e ânions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> em solução, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Variação espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
--------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas . a) NaCl 1,00 mol/L, b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 mol/L

Ainda para verificar o efeito dos ânions na estrutura organizacional da água líquida, apresentam-se as variações causadas pela presença de  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgSO}_4$  no espectro de HDO, a partir dos espectros no infravermelho de soluções dos referidos sais em concentração 1,00 mol/L em HDO ( $\text{D}_2\text{O}$  10% em  $\text{H}_2\text{O}$ ).

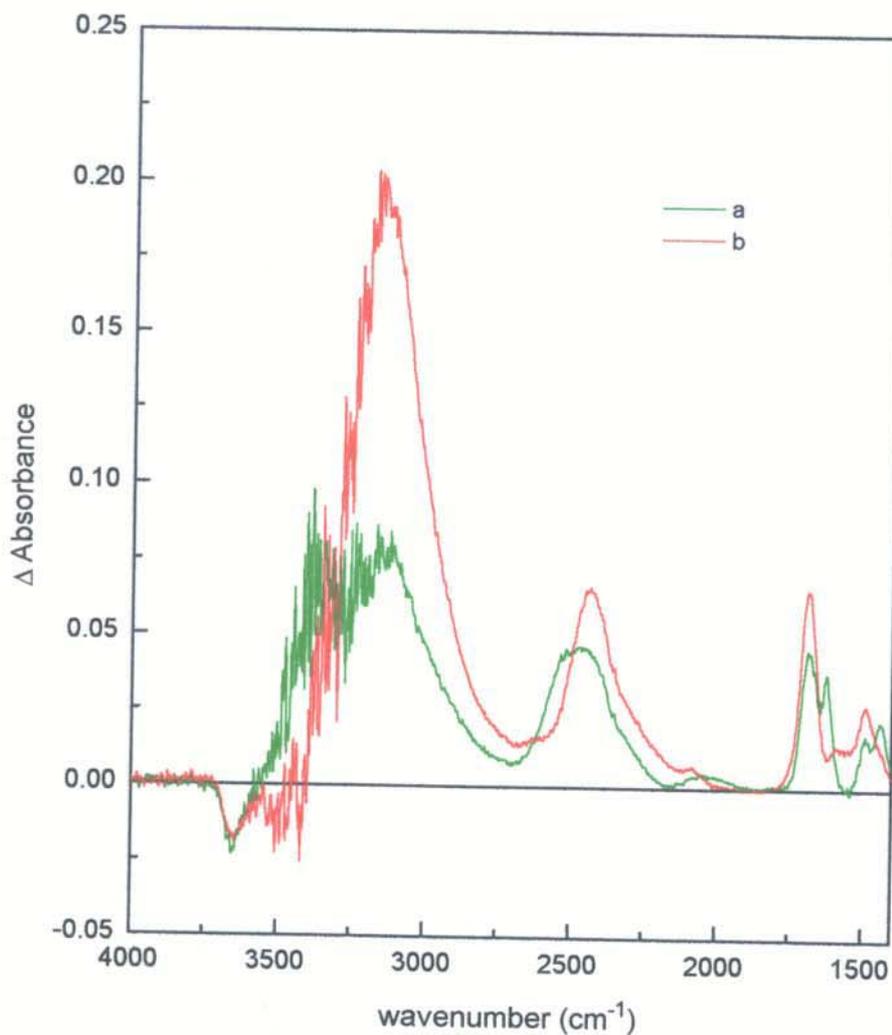


Figura 4.22 - Variações no espectro no infravermelho de HDO causadas pela presença de cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  em solução, obtidas pela diferença entre os espectros obtidos.

Varição espectral	=	Espectro da solução	-	Espectro da água
-------------------	---	---------------------	---	------------------

Soluções aquosas 1,00 mol/L . a)  $\text{MgCl}_2$ , b)  $\text{MgSO}_4$ .

## 5 - DISCUSSÃO

### 5.1 - Caráter absorvedor da água e de soluções aquosas no infravermelho

Antes de se iniciar qualquer análise das informações dos espectros no infravermelho obtidos, é preciso checar a validade das equações de ATR para a água e soluções aquosas estudadas.

Como já foi visto, a reflectância,  $R$ , para absorvedores fracos é dada por:

$$R = e^{-\alpha d_e}$$

Equação 2.5

$d_e$  = espessura efetiva <sup>30</sup>.

O coeficiente de absorção,  $\alpha$ , é característico da amostra e é definido como <sup>40</sup>:

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda}$$

Equação 2.6

$n$  = índice de refração,  $k$  = índice de atenuação,  $\lambda$  = comprimento de onda

Tanto o coeficiente de absorção,  $\alpha$ , como o índice de atenuação,  $k$ , que são característicos de cada material, e variam com a frequência. A análise desses parâmetros demonstra a validade das equações de ATR para determinado material. Considerando-se os aspectos físicos de ótica do fenômeno de reflexão interna total, pode-se considerar que essas equações são válidas quando:  $\alpha \leq 10^4$ , segundo Harrick <sup>43</sup>, e  $k \leq 0,1$ , de acordo com Flournoy <sup>44</sup>. Com esses valores, a reflexão interna total ocorre de forma efetiva.

Não foi possível obter, experimentalmente, os valores de  $\alpha$  e  $k$  para a água e as soluções estudadas. Porém, esses valores podem ser estimados a partir de dados disponíveis na literatura.

De acordo com Downing e Williams, entre 3385 e 3470  $\text{cm}^{-1}$ ,  $k$  para a água e algumas soluções iônicas é da ordem de 0,3 <sup>45</sup>.

Pela Equação 2.6, observa-se que  $\alpha$  pode ser obtido considerando-se o índice de refração do material no comprimento de onda de interesse, ou seja, na faixa do infravermelho correspondente à absorção.

Já foi citado que só foram obtidas medidas de índice de refração na região do visível, mas algumas estimativas podem ser feitas, levando-se em consideração alguns resultados descritos na literatura.

Rhine e seus colaboradores <sup>46</sup> apresentaram algumas constantes óticas para a água e algumas soluções no infravermelho. Em seu trabalho pode-se observar que  $n$  da água assume valores máximos entre 3200 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , da ordem de 1,51. Pode-se fazer uma extrapolação a partir dos dados experimentais, considerando-se  $n$  das soluções varie com a frequência de forma semelhante à variação de  $n$  da água em função da frequência. Os dados experimentais do presente trabalho, na região do visível, apontam que para as soluções estudadas,  $n$  varia entre 1,33 e 1,36. Supondo-se que essa variação seja proporcional no infravermelho, espera-se um valor máximo de para as soluções estudadas,  $n_{max} = 1,54$ .

Substituindo o valor máximo de  $n_{max} = 1,54$ ,  $k = 0,3$  na Equação 2.6 e considerando medidas no menor comprimento de onda correspondente à frequência # de absorção da água em 4000  $\text{cm}^{-1}$ , o valor máximo de  $\alpha$  pode ser estimado. Desta forma,  $\alpha = 2 \times 10^4$ .

Nota-se que o valor de  $\alpha$  é da ordem de grandeza que torna válidas as equações de ATR. O mesmo comentário pode ser feito para o valor de  $k$ . Isso indica que o tratamento matemático para ATR considerando fracos absorvedores pode ser aplicado para a água e soluções aquosas com relativa segurança de que a aproximação é válida. Todo aspecto numérico foi apresentado aqui para demonstrar que a consideração da água como fraco absorvedor para ATR, no infravermelho não é incoerente, apesar de seu reconhecido caráter altamente absorvente, quando se comparam outros materiais normalmente estudados por espectroscopia no infravermelho.

## **5.2 - Justificativa para o conjunto de experimentos realizados**

Buscamos informações espectrais na região do infravermelho, correspondentes a vibrações de moléculas de água em solução. Provavelmente, essas informações possam dar idéia da estrutura organizacional das soluções aquosas, o que traria importantes contribuições para a compreensão, por exemplo, de questões ligadas com a cinética de reação e a ação de interferentes.

As tentativas de utilização da micro CIRCLE<sup>®</sup> cell trouxeram alguns problemas ao cristal de ZnSe. Foram feitos vários testes para obtenção de espectros de diferentes soluções aquosas e observou-se que o aço utilizado no corpo da cela era de baixa qualidade e reagiu com solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$ . Houve a formação de resíduo escuro que penetrou nas microfissuras do cristal, diminuindo sua

---

# O termo frequência, que aparece correntemente neste texto associado à unidade  $\text{cm}^{-1}$ , é usado no lugar de número de onda.

transparência #. Nestas condições, a obtenção de espectros era impraticável pois mesmo com amplificação máxima e maior número de varreduras para acumulação de dados, a intensidade do sinal obtido era da ordem do ruído observado. Diante da impossibilidade de obtenção dos espectros na região do infravermelho, optou-se por tentar um estudo similar, com espectros no infravermelho próximo. Paralelamente, procedeu-se a uma série de testes para recuperação do cristal para eventual retomada do trabalho ##. Felizmente foi possível recuperar parcialmente o cristal de ZnSe e, posteriormente, o estudo no infravermelho foi retomado, permitindo a obtenção de interessantes resultados.

Para o estudo dos espectros na região do infravermelho próximo, há a necessidade de correção dos espectros com o fator  $F$ , antes de se efetuar a diferença para encontrar a variação espectral, visto que deve-se considerar mesmas populações de espécies ativas, no caso as moléculas de água, como já foi citado.

Os espectros no infravermelho próximo foram obtidos através da técnica convencional de transmissão de radiação. Neste caso, é evidente que para soluções de mesma concentração, mas com diferentes densidades, considerando o mesmo caminho ótico (mesma cela), a radiação atingiria diferentes quantidades de moléculas de água, ou seja, amostragem de populações diferentes. Portanto, a correção com o fator  $F$  é necessária e, inclusive, altera, significativamente o perfil da variação espectral resultante, como pode ser observado nas Figuras 4.2 a 4.5.

Para os espectros no infravermelho, obtidos por ATR, como já foi argumentado, essa correção não se faz necessária. As variações espectrais podem ser obtidas diretamente a partir da diferença entre o espectro da solução e o espectro da água.

As variações no espectro infravermelho da água são interpretadas como resultados de modificações da estrutura organizacional das moléculas de água no estado líquido, permitindo a proposição de um modelo para essa estrutura. Esse modelo é adequado para a interpretação das variações espectrais na região do infravermelho próximo. Isso demonstra que as modificações organizacionais podem ser detectada tanto na região do infravermelho como no infravermelho próximo. Libnau e seus colaboradores <sup>10,13</sup> também estão de acordo com isso, conforme descrevem em seus artigos submetidos à publicação em paralelo à conclusão do

---

# Utilizando amostras do cristal de ZnSe, enviadas pela Spectra Tech, as supostas condições de ataque foram simuladas e o resultado do ataque foi reproduzido, confirmando nossa hipótese.

## Constatou-se que após permanecer mergulhado em água destilada, trocada a cada 3 dias, pelo período de 1 mês, o cristal de ZnSe recuperou parcialmente sua transparência, podendo ser utilizado para obtenção de espectros. A recuperação do cristal de ZnS não foi alcançada. Como medida de precaução, atualmente, o cristal é mantido imerso em água destilada sempre que não está sendo usado.

presente trabalho, previamente apresentada na 16ª e na 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 47,48.

A molécula de água apresenta três modos normais de vibração:  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ . Interações com outras espécies podem mais facilmente ser identificadas a partir de alterações em  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , os dois modos que correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação OH. As alterações causadas em  $\nu_2$ , o modo vibracional correspondente à deformação angular, não apresenta interpretação usual, pois faltam modelos para correlação de alterações de  $\nu_2$  com interações com outras espécies. Por isso, neste trabalho, apesar de contar com espectros no infravermelho de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , os estudos são concentrados na faixa de frequência que compreende  $\nu_1$  e  $\nu_3$ .

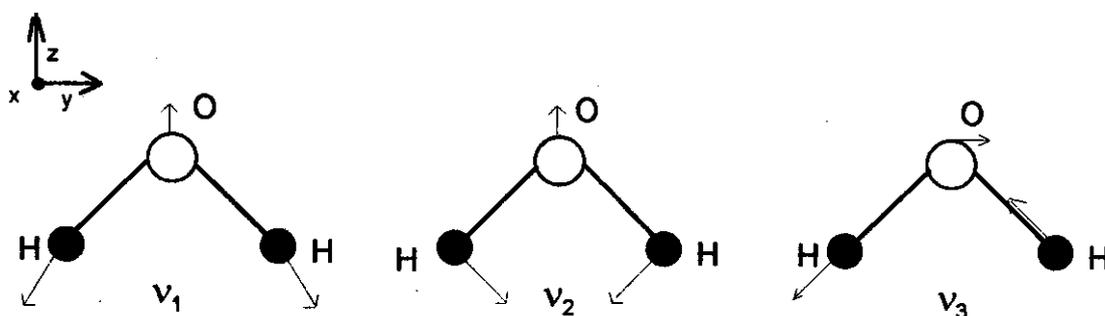


Figura 5.1 - Ilustração representativa dos modos vibracionais da água

Os espectros no infravermelho de soluções aquosas apresentam, basicamente, dois problemas para interpretação entre 4000 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, podem aparecer  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  e a possível ressonância de Fermi com a frequência  $2\nu_2$ . É fundamental determinar se  $\nu_1$  e  $\nu_3$  variam de forma independente e se as variações espectrais nessa região refletem diferenças no estado de associação das moléculas de água. As complicações relacionadas com a sobreposição de absorção de diferentes modos vibracionais e acoplamento de modos vibracionais não existem no espectro de HDO. A grande diferença de massa entre H e D faz com que não haja acoplamento de frequências. Variações na temperatura modificam o estado de agregação de moléculas de água. Portanto, o estudo das variações espectrais com a temperatura é decisivo para se associar as variações espectrais com diferenças no estado de agregação das moléculas de água.

### 5.3 - Variações espectrais e interações moleculares

O presente trabalho é baseado na interpretação de variações espectrais obtidas pela diferença matemática entre espectros. Não há interpretação direta de

espectros Deve ficar muito claro, portanto, que não são analisadas bandas de absorção. Trata-se de absorções resultantes da combinação de um conjunto de componentes individuais, que não podem ser associadas exclusivamente a uma interação específica da espécie de interesse. Isto deve ser constantemente lembrado para evitar erros conceituais que levam à interpretação enganosa dos dados.

As equações matemáticas que descrevem os espectros facilitam a compreensão do que foi comentado acima.

O espectros de absorção,  $A$ , de uma amostra é dada por:

$$A_{\text{amostra}} = \sum_{i=1}^n C_i \times e_i = C_1 \times e_1 + C_2 \times e_2 + C_3 \times e_3 + \dots + C_n \times e_n \quad \text{Equação 5.1}$$

onde  $i$  representa os componentes absorvedores (espécies ativas diferentes),  $C$  é a concentração da espécie.  $e$  representa o espectro da espécie, que relaciona o coeficiente de absorção,  $\epsilon$ , em cada comprimento de onda ( $\lambda$ ) e o caminho ótico,  $b$ .

$$e = \epsilon(\lambda) \times b \quad \text{Equação 5.2}$$

Para entender o significado das diferenças espectrais, considerem-se a absorção da solução ( $A_{\text{solução}}$ ) e a absorção da água pura ( $A_{\text{água}}$ ). Neste caso, ocorre variações na concentração referente a cada diferente componente absorvedor: moléculas de água com diferentes interações,  $C'$  e  $C$ .

$$A_{\text{solução}} = \sum_{i=1}^n C'_i \times e_i \quad \text{Equação 5.3}$$

$$A_{\text{água}} = \sum_{i=1}^n C_i \times e_i \quad \text{Equação 5.4}$$

A diferença espectral é dada por:

$$\text{Dif} = A_{\text{solução}} - A_{\text{água}} \quad \text{Equação 5.5}$$

$$\text{Dif} = (C'_1 - C_1) \times e_1 + (C'_2 - C_2) \times e_2 + (C'_3 - C_3) \times e_3 + \dots + (C'_n - C_n) \times e_n \quad \text{Equação 5.6}$$

Na diferença espectral, o valor de absorção num dado comprimento de onda é função da absorção de todas as espécies ativas, por sua vez modulada pela concentração da espécie. Mesmo assim, essas absorções permitiram indentificar variações de diferentes populações da espécie ativa de interesse.

Deve ficar claro que os componentes absorvedores são os mesmos mas suas populações variam de acordo com a temperatura ou a presença de íons, que são fatores que podem alterar o estado de agregação das moléculas de água.

O aparecimento de bandas de absorção negativas nas variações espectrais, Figuras 4.2, 4.3, 4.5, 4.6, 4.8, 4.9, 4.11 a 4.16, pode ser, portanto entendido em função da variação populacional de interações correspondentes a cada frequência analisada. Alguns termos ( $C'_i - C_i$ ) da Equação 5.6 assumem valores negativos, resultando num valor negativo de Dif. Quando uma condição é desfavorável à determinada interação, a população que apresenta essa interação deve diminuir. Por conseguinte, a absorção onde o componente dessa população tem maior contribuição, obtida com relação a um parâmetro de referência na variação espectral, deve diminuir e pode baixar a ponto de ser menor que aquela do referencial, resultando, portanto, em "absorbância negativa". Os valores de absorbância negativa também servem de alerta para o fato de se trabalhar com variações espectrais, que são o resultado de um conjunto de contribuições de absorções de várias espécies ativas diferentes: moléculas de água com diferentes interações.

Antes de iniciar à interpretação das variações espectrais propriamente dita, parece pertinente esclarecer um pouco mais detalhadamente, os termos utilizados para descrição dos fenômenos observados. Apesar de ser algo tão comum e importante com a água líquida, como já foi comentado aqui, o estabelecimento de conceitos para explicação de sua estrutura organizacional é controverso. Vários termos aparecem como jargões dos especialistas da área e isso dificulta, aos menos especialistas, a compreensão de discussões. Talvez as dificuldades sejam iniciadas pela cisão entre os adeptos do modelo descontínuo (ou de mistura) de organização da água e os adeptos do modelo contínuo.

Aos favoráveis à descontinuidade, é muito comum tratar as moléculas de água, no estado líquido, como unidades formadoras de clusters, que crescem com a diminuição da temperatura. As moléculas mais internas desses clusters podem ser consideradas como moléculas de "água ligada". As moléculas de água mais externas seriam, por sua vez, consideradas como moléculas de "água livre".

Numa visão mais conciliadora, pode-se considerar que as moléculas de "água ligada" apresentam consideráveis interações intermoleculares, detectáveis no espectro no infravermelho. Já as moléculas de "água livre" não devem apresentar muitas interações intermoleculares e, portanto, as absorções nos espectros no infravermelho devem estar mais relacionadas com as interações intramoleculares. Para efeitos de simplificação, consideram-se as interações entre diferentes moléculas de água como ligações intermoleculares. As ligações intramoleculares são consideradas como as ligações -OH da própria molécula. Essas interações aparecem, simplificada, ilustradas na Figura 5.2.

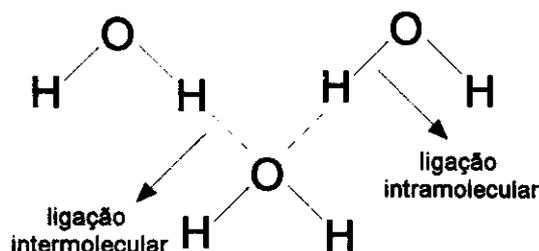


Figura 5.2 - Representação das interações das moléculas de água

Apenas por uma questão de simplificação na redação e na leitura, os termos "água livre" e "água ligada" são utilizados neste trabalho. Considera-se que toda a discussão acima tenha sido esclarecedora. Não se pretende aqui defender nem o modelo contínuo nem o descontínuo, inclusive porque numa avaliação mais pessoal pode-se considerar que a continuidade ou descontinuidade da estrutura organizacional da água líquida, a rigor, depende da escala de tempo das medidas consideradas. Provavelmente, num intervalo de tempo tendendo a zero, existam unidades estruturais distintas formadas por moléculas de água ( 4, 6, 8...) em equilíbrio dinâmico com outras unidades estruturais; neste caso o modelo descontínuo é válido. Se as medidas forem feitas em intervalos maiores que esse valor mínimo, ou o interesse resida em propriedades dinâmicas, a idéia do modelo contínuo é válida. De qualquer forma, nunca pode ser perdido de vista que modelos são apenas representações de idéias.

#### **5.4 - Estudo do efeito da variação da temperatura nos espectros de H<sub>2</sub>O e HDO**

Também neste estudo, analisam-se as variações espectrais obtidas pela diferença entre o espectro de interesse e o espectro dito de referência. Com a variação da temperatura, pretende-se visualizar através dos espectros no infravermelho, as modificações estado de agregação das moléculas de água que resultam em variações espectrais, devido ao rompimento e formação de ligações-H de carácter intramolecular e intermolecular.

O aumento de temperatura tende a afastar as moléculas de água (ou HDO). É coerente supor uma analogia, considerando que em temperaturas mais baixas, a estrutura da água líquida tende a ser mais semelhante à estrutura da água no estado sólido, ou seja, com mais ligações intermoleculares, ou "água ligada". Para temperaturas mais altas, evidentemente, deve haver semelhança com a "estrutura"

da água no estado gasoso, com mínimas ligações intermoleculares, e fortes ligações intramoleculares, ou "água livre". Em termos espectroscópicos, essa diferenciação estrutural pode ser visualizada através da diferença existente entre as frequências de absorção máxima correspondentes a  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , da água em seus três estados físicos, como mostra a Tabela 5.1, onde pode ser observado que quanto maior o estado de agregação, mais baixa é a frequência.

Tabela 5.1 - Valores das frequências de absorção da água <sup>49</sup>

		$\nu_1 / (\text{cm}^{-1})$	$\nu_2 / (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 / (\text{cm}^{-1})$
H <sub>2</sub> O	gasosa	3657	1595	3756
	líquida	3450	1640	3615
	sólida	3400	1620	3220
HDO	gasosa	2727	1420	3707
	sólida	2416	1490	3275
D <sub>2</sub> O	gasosa	2671	1178	2788
	sólida	2495 / 2336	1210	2432

Já foi discutido que as absorções observadas nas variações espectrais não podem ser atribuídas a uma única espécie ativa nem a um único modo vibracional. Por isso, embora, pareça repetitivo, deve ser enfatizado que as frequências de máximo e mínimo observadas estão associadas com moléculas de água em dois diferentes estados de agregação: "água livre" e "água ligada", termos, também, já apresentados.

Os espectros de H<sub>2</sub>O e HDO obtidos entre 5,0 e 55,0 °C, foram subtraídos daquele obtido a 20,0 °C, considerado como referência, resultando duas famílias de curvas com comportamentos opostos: A e B. A família A compreende os espectros para as temperaturas abaixo de 20 °C. A família B compreende os espectros para as temperaturas superiores a 20 °C. No caso de HDO, em 2462 cm<sup>-1</sup>, a absorbância apresenta um mínimo negativo para os espectros da família A e para a família B a absorbância é positiva. Em 2530 cm<sup>-1</sup>, há um ponto isobéstico e em 2615 cm<sup>-1</sup> a absorbância apresenta um máximo positivo para a família A e negativa para a família B. As Figura 4.12 mostra esses dados.

O aparecimento deste ponto isobéstico é muito importante. Num ponto isobéstico, diferentes espécies apresentam a mesma absorção. Para um sistema de dois componentes em equilíbrio químico, neste ponto, a absorção não varia com a concentração relativa dos componentes. Senior e Verrall <sup>50</sup> estabeleceram criteriosamente o significado de pontos isobésticos em estudos espectrais,

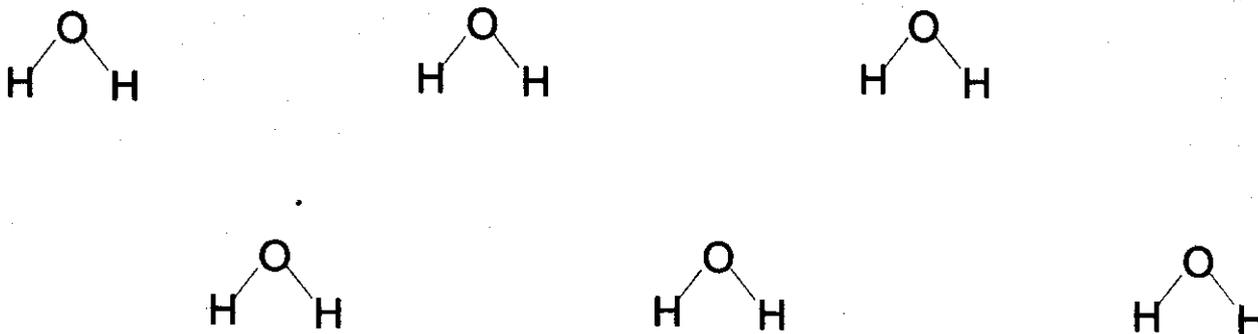
prevendo matematicamente sua ocorrência, em sistemas com diferentes números de componentes. Esses pesquisadores concluem que a existência de um ponto isobéstico, implica na existência de um sistema com dois ou um componentes, este último caso praticamente improvável. Também, de acordo com eles, a ausência de pontos isobésticos traz pouca ou nenhuma informação em qualquer tipo de sistema. Sendo assim, fica claro que as variações espectrais de HDO com a temperatura, onde aparece um ponto isobéstico, podem ser associadas com o equilíbrio dinâmico de duas "classes" de moléculas de água. "Água livre" e "água ligada" representam essas "classes", diferenciadas pelo estado de agregação que varia com a temperatura. Essas duas "classes" correspondem aos dois componentes do sistema estudado, que apresenta um ponto isobéstico.

Como  $\nu_1$  e  $\nu_3$  para  $H_2O$ , no estado líquido têm frequências muito próximas, a interpretação desses dados poderia ser muito difícil. As duas famílias de curvas obtidas poderiam ser atribuídas a  $\nu_1$  ou  $\nu_3$  individualmente, podendo estar relacionadas com modos vibracionais diferentes da mesma "classe" # de moléculas. Para HDO,  $\nu_1$  e  $\nu_3$  aparecem em frequências bem distintas e também são observadas as duas famílias de curvas, análogas ao caso de  $H_2O$ . Isto demonstra que cada família de curvas relaciona informações características de determinada classe de moléculas de água. Pode-se, portanto, dizer que as variações espectrais observadas na região de  $4000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  relacionam-se com diferentes classes de moléculas de água. Essa diferenciação ocorre pelo efeito da temperatura.

A elevação da temperatura, favorece o afastamento das moléculas, minimizando as interações intermoleculares e aumentando a população de moléculas de "água livre". Isto é observado em termos práticos se considerarmos o processo de vaporização da água. Numa extrapolação grosseira, seria esperado que numa temperatura alta fosse possível isolar cada molécula de água, evitando qualquer interação intermolecular, como se considera no caso de um gás ideal, com a molécula de água mais livre possível. O espectro da água, nessa temperatura traria informações exclusivas do caráter da ligação -OH que forma a molécula. Ainda extrapolando, poderia ser considerado que as absorções em frequência mais próximas de  $3660\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas com as ligações -OH intramoleculares ou das moléculas de água livre.

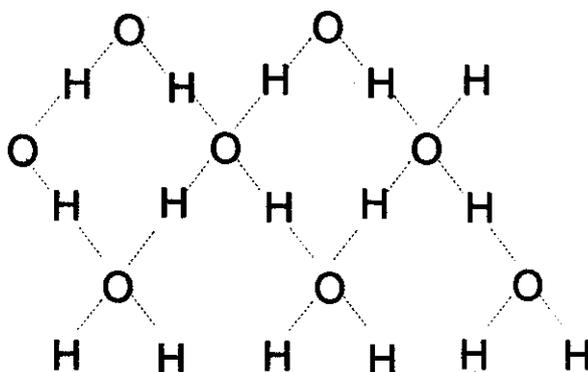
---

# As diferentes classes de moléculas de água podem ser consideradas de acordo com a maior tendência do caráter de suas ligações. Com maior tendência a ligações intermoleculares, "água ligada", consequência do abaixamento da temperatura, são consideradas moléculas mais semelhantes às moléculas de água no estado sólido, com frequência de absorção mais próxima de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Com maior tendência a interações intramoleculares, "água livre", consequência da elevação da temperatura, seriam, portanto, consideradas, as moléculas com maior semelhança àquelas no estado gasoso, com frequência de absorção mais próxima de  $3660\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 5.3 - Representação ilustrativa simplificada da estrutura organizacional de moléculas de água líquida em temperaturas próximas a 100°C.**

Raciocínio análogo pode ser aplicado para explicação do efeito do abaixamento da temperatura. Neste caso, as moléculas de água tenderiam a ser aproximadas à medida que a temperatura fosse diminuindo. O exemplo prático é o processo de solidificação da água. No estado sólido, as moléculas estão muito próximas umas das outras, de modo que as interações intermoleculares são evidenciadas ("água ligada"). O espectro da água, neste caso, não traz informações específicas da ligação -OH efetiva, sendo observada absorção em frequência da ordem de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , mais baixa que para vapor d'água, o que demonstra que neste caso cada ligação -OH é mais fraca porque as ligações intermoleculares são preponderantes.



**Figura 5.4 - Representação ilustrativa simplificada da estrutura organizacional de moléculas de água líquida em temperaturas próximas a 0°C. As linhas tracejadas indicam as interações intermoleculares que devem ser tão populosas que não se percebem as ligações intramoleculares.**

Pode-se imaginar que o aumento de temperatura é refletido na estrutura organizacional da água líquida como um efeito que tende a afastar as moléculas.

O modelo de clusters de moléculas de água passa a ser adequado para facilitar a visualização do fenômeno, considera-se que as moléculas estão agrupadas em aglomerados através de ligações-H. A baixas temperaturas, supõe-se a predominância de clusters grandes, muita "água ligada", portanto muitas ligações

intermoleculares. Em temperaturas altas, por outro lado, esses clusters são pequenos, observando-se menos ligações intermoleculares e intensificação das ligações intramoleculares, mais "água livre". Variações de temperatura atuam, portanto, como fatores modificadores do tamanho desses clusters através da quebra ou formação de ligações-H. O aumento de temperatura leva à diminuição do tamanho dos clusters, devido à quebra de ligações-H. Quando a temperatura diminui, ligações-H são formadas e, portanto, o tamanho dos clusters aumenta. As moléculas mais externas desses clusters sofrem menos interações intermoleculares e portanto suas ligações-H tem maior caráter de ligação intramolecular. Essas mesmas moléculas foram consideradas moléculas supostamente livres, por Hagler e seus colaboradores, Scheraga e Némethy<sup>51</sup> por ocasião de seu trabalho de termodinâmica estatística que permite calcular o número de ligações-H não rompidas em clusters de diferentes tamanhos.

Analisando a variação no espectro de HDO e adotando o modelo de clusters, a absorção em  $2462\text{ cm}^{-1}$  reflete a quebra/formação de ligações-H diminuindo/aumentando os clusters. Quando há quebra de ligações o cluster diminui, quando há formação de ligações, o "tamanho do cluster" aumenta. Neste contexto, em  $2615\text{ cm}^{-1}$  representam-se moléculas de água mais externas, com menor interação intermolecular, a "água livre".

Comportamento análogo foi observado nos espectros de  $\text{H}_2\text{O}$ , da Figura 4.9. A absorção relacionada com a "água ligada" é observada em  $3230\text{ cm}^{-1}$ . O ponto isobástico aparece em  $3423\text{ cm}^{-1}$ . Em  $3596\text{ cm}^{-1}$  detecta-se a "água livre".

Estes resultados demonstram, que as complicações alegadas para o espectro da água, nesta região são irrelevantes\*. Deve ser ressaltado, que a conclusão foi obtida a partir de estudos e considerações de espectros obtidos na região do infravermelho, onde se atribua a dificuldade de interpretação, devido às frequências de  $\nu_1$  e  $\nu_3$  para  $\text{H}_2\text{O}$ . A utilização de HDO foi de fundamental importância. O aparecimento de um ponto isobástico nas variações espectrais de HDO com a temperatura indicam fortemente a existência de dois componentes diferentes ("água livre" e "água ligada") no sistema considerado: a água líquida.

### **5.5 - Estudo do efeito dos íons no espectro de $\text{H}_2\text{O}$**

É consenso que moléculas de água no estado líquido apresentam interações através de ligações-H. Esse comportamento confere uma série de propriedades à água cujo entendimento não é consensual pois, ainda, não se conseguiu estabelecer

---

\* Esse assunto foi apresentado na 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química<sup>48</sup>.

definitivamente se tais interações envolvem todas as moléculas ou se essas interações levam à formação de agrupamentos específicos de moléculas. Nosso objetivo é discutir sobre o efeito da presença de cátions (e ânions) na estrutura organizacional das soluções aquosas.

Faz-se a suposição de que a introdução de íons na estrutura da água líquida tem um efeito perturbador, ao qual as moléculas de água parecem responder através de uma reorganização, visando minimizar a alteração provocada pela presença dos íons, em termos de distribuição espacial e densidade de cargas.

Pode-se imaginar a água líquida como uma rede tridimensional, onde a malha é constituída pelas moléculas de água. Considerando-se que essa malha seja constituída de pequenos "retalhos", unidos entre si, pode-se visualizar tanto o modelo contínuo como o modelo descontínuo da estrutura da água. Assumindo-se essa imagem, é evidente a existência de espaços vazios nessa rede, onde íons podem ser alocados, quando trata-se de uma solução aquosa. O presente trabalho é voltado, principalmente, para o estudo do efeito do cátion nessa estrutura.

Nesta suposição, evidentemente os ânions também apresentam efeito modificador da estrutura e isso deve ser objeto principal de estudos posteriores. Alguns ânions apresentam modos vibracionais ativos no infravermelho e vários formam sais de pouca solubilidade com cátions comuns. Como opção para minimizar observação do efeito do ânion no espectro da água das soluções estudadas, optou-se pelo estudo comparativo de soluções de cloretos de vários cátions. Lembramos que o ânion cloreto não apresenta absorção no infravermelho, forma sais solúveis com todos os cátions estudados e, além disso, seu raio iônico permite que se ele acomode nos espaços vazios dos arcabouços de moléculas de água, sem forçar a estrutura.

O efeito dos ânions na estrutura organizacional das moléculas de água em soluções não é muito fácil de ser analisado. Neste trabalho foram feitos estudos modestos, com espectros de soluções aquosas 1,0 mol/L de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e soluções de  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgSO}_4$  em HDO ( $\text{D}_2\text{O}$  10% em  $\text{H}_2\text{O}$ ). As variações espectrais são apresentadas nas Figuras 4.19 a 4.22. Embora deva-se considerar que o  $\text{SO}_4^{2-}$  não é muito adequado para esse tipo de estudo, pois é ativo no infravermelho e sua estrutura varia significativamente em função de variações de pH <sup>52</sup>.

Mesmo assim, a cuidadosa observação das variações espectrais verificadas indica que, de fato, os ânions também estão envolvidos na estrutura organizacional das soluções aquosas. Isto porque, para um mesmo cátion, a variação espectral é diferente quando estão presentes ânions diferentes. Porém, essas diferenças nas variações espectrais são discretas, consistindo, basicamente, em valores de absorbância diferentes. Pode-se deduzir, nos casos estudados, os ânions agem no

sentido de acentuar o efeito dos cátions na estrutura organizacional das moléculas de água da solução. Parece que os ânions agem como "moduladores" do efeito causado pelos cátions na estrutura organizacional da solução.

Observações análogas, com as soluções de  $MgCl_2$  e  $MgSO_4$  em HDO, reforçam a interpretação discutida para as soluções em  $H_2O$ .

Seguindo o raciocínio empregado na verificação do efeito da temperatura no espectro de  $H_2O$  e HDO, estudaram-se as variações espectrais decorrentes dos efeitos dos cátions. São observados três pontos de máximo/mínimo em frequências distintas, que podem ser associadas, inicialmente, com as absorções de "classes" distintas de moléculas de água. Não se observa ponto isosbético. As Figuras 4.15 a 4.18 ilustram as observações na região do infravermelho. As informações na região do infravermelho próximo podem ser observadas a partir das Figuras 4.3 e 4.6, que representam as variações espectrais obtidas pela diferença entre os espectros usando o fator de correção,  $F$ .

Para melhor compreensão dos resultados, os cátions podem ser separados em dois grupos de acordo com sua densidade de carga, que é entendida como a razão entre a carga do cátions e sua área superficial.

Num primeiro grupo, têm-se  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ . Num segundo grupo, têm-se os cátions com alta densidade de carga, que incluem  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Na Tabela 5.2 são apresentados os dados para os cátions do primeiro grupo.

*Tabela 5.2 - Frequências de absorção aproximadas correlacionadas com classes de moléculas de água em diferentes estados de agregação em soluções aquosas com concentração 0,9135 mol/L de cloretos de cátions com baixa densidade de carga.*

Frequência	Estado de agregação	V infravermelho	V infravermelho próximo
		cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
1	"água livre"	3650	7150
2	água - íon	3350 a 3400	7000
3	"água ligada"	3125	6650

Para estes cátions, considerando a região do infravermelho, em 3650 cm<sup>-1</sup>, Frequência 1, aparece uma banda de absorção negativa, embora no caso dos cátions de metais alcalinos, sua intensidade seja muito próxima de zero. Entre 3350 e 3400 cm<sup>-1</sup>, considerada Frequência 2, aparece um região de absorção positiva para

todos os cátions. Por volta de  $3125\text{ cm}^{-1}$ , considerada Frequência 3, que é sempre negativa. Cátions como  $\text{Li}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam absorções fracamente negativas. Já os cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , e  $\text{Ba}^{2+}$  apresentam absorções fortemente negativas. Deve ser lembrado que, com relação à água pura, as absorções negativas estão associadas com a diminuição de população ativa e, conseqüentemente, absorções positivas representam aumento desta população, sempre considerando com relação à situação inicial, a água pura.

Na região do infravermelho próximo, observações análogas são feitas, embora a atribuição das frequências seja menos precisa. No limite inferior da região estudada, entre  $8500$  e  $5500\text{ cm}^{-1}$ , começam a surgir combinações de modos vibracionais que dificultam a interpretação. Em aproximadamente  $7150\text{ cm}^{-1}$  aparece a absorção correspondente à Frequência 1 no infravermelho. Próximo de  $6650\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar absorção correspondente à Frequência 3 no infravermelho, em  $3125\text{ cm}^{-1}$ . É importante notar que nas variações espectrais de todas as soluções estudadas observa-se o aparecimento de uma absorção positiva em cerca de  $7000\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a absorção na Frequência 2, na região do infravermelho, entre  $3350$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Não se observa correspondência numérica direta entre as frequências no infravermelho próximo com o as frequências da região do infravermelho porque não estão sendo consideradas frequências atribuídas à absorção de uma única espécie, como foi discutido no tópico 5.3. Trata-se sempre de absorções relacionadas com a contribuição de diversos componentes independentes, portanto não se pode pensar em harmônicas ou combinações simples de modos vibracionais.

Para promover a associação de cada uma dessas frequências, com diferentes classes de moléculas de água, são fundamentais os resultados do estudo do efeito da temperatura. A Frequência 1 corresponde à frequência onde são consideradas as moléculas de "água livre", ou as mais externas dos aglomerados, que apresentam menos interações intermoleculares. A Frequência 3 corresponde à absorção das moléculas com muita interação intramolecular. Já a Frequência 2 não tem absorção observada nas variações espectrais de  $\text{H}_2\text{O}$  pelo efeito da temperatura. É plausível supor-se que tal frequência esteja relacionada com a moléculas de água que interagem mais diretamente com os cátions metálicos. Sendo assim, é lógico que não seja observada simplesmente pelo efeito da temperatura e é coerente que para todos os cátions estudados, nesta frequência haja absorção positiva. Isto indica que para todas as soluções, há maior população de moléculas de água com essas características do que na água pura, onde, obviamente, as interações não ocorrem devido à ausência do cátion.

Prosseguindo com esse raciocínio, pode-se notar que a presença de todos os cátions deste grupo diminuem a população de "água livre" e de "água ligada", já que

as absorções nas Frequência 1 e 3 são sempre negativas. A Frequência 2, apresenta sempre absorção positiva, podendo-se considerar, portanto, relacionada com a interação efetiva das moléculas de água com os cátions.

Para os cátions com alta densidade de carga, como  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , também podem ser consideradas as mesmas interações. Porém, estas interações podem ser detectadas em diferentes frequências, descritas na Tabela 5.3.

*Tabela 5.3 - Frequências de absorção aproximadas correlacionadas com classes de moléculas de água em diferentes estados de agregação em soluções aquosas de sais de cátions com alta densidade de carga.*

Frequência	Estado de agregação	V infravermelho	V infravermelho próximo *
		cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
1	"água livre"	3650	7150
2	água - íon	3000 a 3100	6000
3	"água ligada"	3200 a 3300	6750

\* Para a solução de  $MgCl_2$  com concentração 0,9135 mol/L

A Frequência 1, correspondente à "água livre", é a mesma observada para o primeiro grupo de cátions. As diferenças ocorrem no posicionamento das Frequências 2 e 3. A localização da Frequência 3 pode estar afetada pelo alto ruído na região, além de tratar-se da interpretação de uma diferença de espectros, onde a determinação de frequências não pode ser feita com exatidão, como já foi discutido. Para as soluções de  $MgCl_2$ , a absorção na Frequência 3 é fortemente positiva, enquanto que para soluções de  $MgSO_4$ , a absorção é próxima de zero, como também ocorre para as soluções de  $CuCl_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnCl_2$  e  $ZnSO_4$ . A Frequência 2 aparece em valores bem abaixo daqueles observados para os cátions do primeiro grupo, em 3100 cm<sup>-1</sup> para  $Mg^{2+}$ , 3080 cm<sup>-1</sup> para  $Zn^{2+}$  e 3050 cm<sup>-1</sup> para  $Cu^{2+}$ . Isto demonstra que esses cátions provocam interações mais fortes entre as moléculas de água. A principal observação que embasa a proposta de valores das Frequências 2 é que os valores de absorbância nestas frequências são proporcionais à concentração de soluções de  $CuSO_4$  e  $ZnSO_4$ , como se demonstra a seguir.

A observação das Figuras 4.17 e 4.18 demonstra que a alteração do espectro da água devido ao efeito da presença de cátions, como  $Cu^{2+}$   $Zn^{2+}$ , é diretamente proporcional à concentração desses cátions. É possível traçar curvas de calibração satisfatórias a partir dos valores de absorbância em 3050 cm<sup>-1</sup> para as soluções de  $CuSO_4$  e em 3080 cm<sup>-1</sup> para as soluções de  $ZnSO_4$ . Essas curvas, com as respectivas tabelas de dados são apresentadas a seguir.

Tabela 5.4 - Dados para elaboração de curvas de calibração a partir das variações espectrais apresentadas na Figura 4.17.

[CuSO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Absorbância em 3050 cm <sup>-1</sup>
0	0
0,02	0,003
0,06	0,014
0,10	0,035
0,50	0,178
1,00	0,376

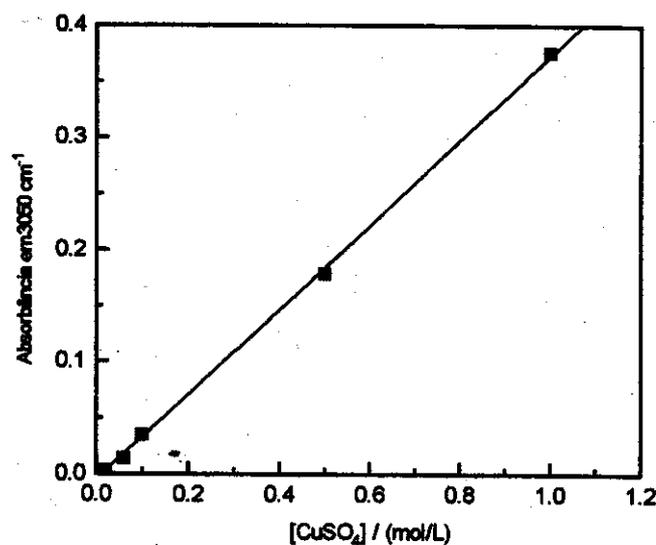


Figura 5.5 - Curva de calibração com dados de variação no espectro da água causada pela presença de CuSO<sub>4</sub> em solução. Equação:  $Abs = 4,6 \times 10^{-3} + 3,8 \times 10^{-1} \times [CuSO_4]$ , coeficiente de correlação = 0,9996.

Tabela 5.5 - Dados para elaboração de curvas de calibração a partir das variações espectrais apresentadas na Figura 4.18.

[ZnSO <sub>4</sub> ] (mol/L)	Absorbância em 3080 cm <sup>-1</sup>
0	0
0,08	0,036
0,20	0,082
0,41	0,127
0,61	0,179
1,02	0,320

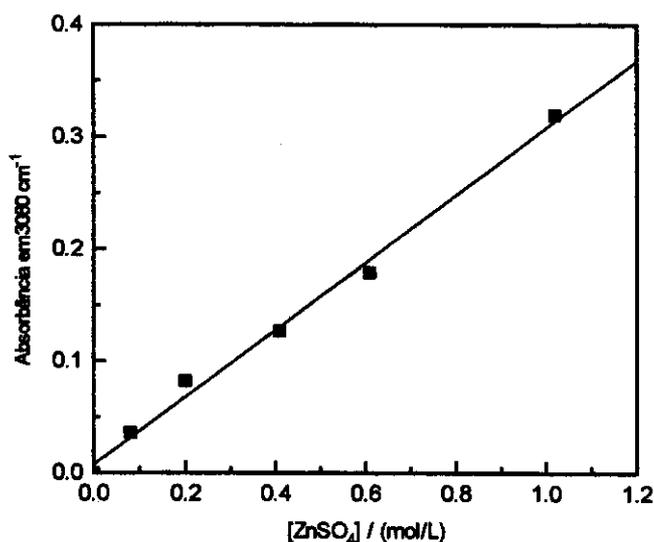


Figura 5.6 - Curva de calibração com dados de variação no espectro da água causada pela presença de ZnSO<sub>4</sub> em solução. Equação:  $Abs = 8,0 \times 10^{-3} + 3,0 \times 10^{-1} \times [ZnSO_4]$ , coeficiente de correlação = 0,9964.

É interessante notar a larga faixa de concentração, na qual observa-se linearidade das curvas de calibração, de  $1 \times 10^{-2}$  a  $1 \times 10^0$  mol/L. Evidentemente, isso aponta a alta potencialidade da espectroscopia de ATR de soluções aquosas para o desenvolvimento de metodologia analítica para dosagem de cátions e provavelmente ânions ativos no infravermelho. Isto pode ser feito através do estudo de variações causadas no espectro no infravermelho da água. Essa idéia pode vir a ser aplicada, por exemplo, para a dosagem de cátions em soluções de sistemas biológicos, *in vivo*, com medidas em fluxo ou monitoramento contínuo para controle de processos industriais.

Todo esse raciocínio também pode ser inferido a partir de dados de espectros no infravermelho próximo. Havia a possibilidade de realização de alguns tratamentos matemáticos com esses espectros. Porém não foi possível obter espectros no infravermelho próximo das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , cuja interpretação seria essencial para a proposta de modelos estruturais da organização das soluções para correlação com dados cinéticos, como desejado. Além disso, por volta de  $5500 \text{ cm}^{-1}$ , aparecem combinações de absorções que dificultariam muito a interpretação dos resultados que, evidentemente, não poderiam ser comparados com resultados do infravermelho, pois com esses dados não foram feitos tratamentos matemáticos. Considerou-se portanto que tais tratamentos matemáticos não acrescentariam grandes contribuições ao trabalho, não sendo, portanto, realizados.

Não foi possível elaborar tratamentos matemáticos mais sofisticados, nem fazer a deconvolução de bandas dos espectros no infravermelho pois os arquivos de dados obtidos não são compatíveis com nenhum outro programa disponível em nossos laboratórios. Os programas do espectrômetro Nicolet 520-FTIR, usado nos experimentos, também não permitem tais cálculos. Além disso, deve-se citar que a qualidade dos espectros obtidos, em alguns casos, é prejudicada pela presença de vapor d'água, não removido do sistema devido a ocasionais falhas do sistema de purga de ar. Isso, porém, não tira o mérito do resultado final. Ao contrário, para suprir essas dificuldades, experimentos adicionais foram elaborados para melhor compreensão dos efeitos observados e embasamento das propostas. Além disso, algumas idéias, como a de que as informações no infravermelho próximo são análogas às do infravermelho, vão de acordo com recentes resultados de pesquisadores como Libnau e seus colaboradores<sup>10,13</sup>, que utilizam modernos programas estatísticos para análise de dados.

Todo o trabalho serve para demonstrar que as dificuldades de interpretação de espectros de água e soluções aquosas no infravermelho não são tão grandes. Isso reforça, uma vez mais, a espectroscopia infravermelho como uma ferramenta muito poderosa para estudos da estrutura da água, mesmo que não se disponha de modernos programas matemáticos para análise de dados.

Não se discutiu a absorvidade das espécies,  $\epsilon$ , porque não foram feitas deconvoluções de bandas dos espectros obtidos, como já foi explicado. Sem  $\epsilon$ , as interpretações de espectros de misturas de cátions poderia levar a conclusões enganosas e por isso não foram realizadas.

## 6 - CONCLUSÃO

### **6.1 - Espectroscopia no infravermelho para água**

O estudo do efeito da temperatura nos espectros de HDO e de H<sub>2</sub>O demonstrou que não há grandes complicações para interpretação da região de 3000 a 4000 cm<sup>-1</sup>, onde a água absorve fortemente. As absorções estão relacionadas apenas com dois tipos de interações, as quais podem ser detectadas: as interações correspondentes à "água ligada", em frequência mais baixa, e as interações da "água livre", em frequência maiores.

Libnau e seus colaboradores<sup>10</sup>, concluem da mesma forma, utilizando metodologia de trabalho completamente diferente, com grande aplicação de tratamentos matemáticos. Isso reforça todas as conclusões descritas acima, obtidas através de experimentação direta.

### **6.2 - Efeito dos íons na estrutura organizacional das soluções aquosas**

Esse efeito foi interpretado com base nas variações espectrais estudadas.

Os cátions alteram efetivamente a estrutura organizacional das moléculas de água nas soluções aquosas, sendo detectável a população de moléculas de H<sub>2</sub>O que interagem diretamente com os cátions pois aparece uma banda de absorção positiva sempre que há cátions em solução. Para cátions com alta densidade de carga, esta interação é marcadamente mais forte do que para cátions com baixa densidade de carga.

Cátions com baixa densidade de carga alteram a estrutura organizacional da água, diminuindo as populações de "água livre" e de "água ligada".

### **6.3 - Considerações finais**

Já que as interações entre íons e moléculas de água em soluções são tão evidentes, é plausível supô-las significativas em sistemas cinéticos, tendo em vista que as reações ocorrem a partir da interação efetiva entre as espécies reagentes. A existência de estruturas distintas de moléculas de água em diferentes soluções pode ser responsável por diferentes comportamentos cinéticos, inclusive quando se trata de misturas de espécies nessas soluções.

***Parte 1***

***Estudios Cinéticos***

## 7 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 7.1 - A técnica de "Stopped-Flow" #

Os estudos cinéticos desenvolvidos neste trabalho envolvem a técnica de Stopped-Flow, em função do tempo em que as reações estudadas ocorrem, cerca de 0,1 s. A aplicação da técnica de stopped-flow chega a ser proibitiva para muitos laboratórios devido ao alto preço da aparelhagem comercial. Mas, para superar essas dificuldades, desde 1985, Tubino vem desenvolvendo montagens de baixo custo com dispositivos baratos e peças de aparelhos fora de uso para estudos cinéticos usando a técnica de stopped-flow <sup>53</sup>.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de stopped-flow <sup>54</sup>, para medidas espectrofotométricas, construído em laboratório, a partir da idéia original de Tubino <sup>53</sup>. A versatilidade dos microcomputadores padrão IBM/PC-386 permitiu a implementação do sistema anterior <sup>53</sup>, com modificações que incluem: a) alterações no equipamento de injeção simultânea de reagentes, b) interface com um microcomputador IBM/PC-386, baseada no modelo de Malcome-Lawes, previamente descrito <sup>55</sup>. O sistema montado é acionado pelo programa STOPPED ##, escrito em linguagem Microsoft QuickBasic versão 4.5, que controla o início do processo de coleta de dados, armazenamento e tratamento dos dados espectrofotométricos coletados.

### 7.2 - O ligante utilizado

Após uma série de testes prévios para escolha de ligante para os estudos cinéticos, o 4-(2-Piridilazo)Resorcinol, PAR <sup>###</sup>, mostrou-se ser o mais adequado aos nossos objetivos, de investigação da cinética de reação de misturas equimolares de  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Vários outros ligantes de uso analítico como, por exemplo, Glioxal Bis(2-hidroxianil), GBHA, e N,N'-Bis(salicilideno)etileno diamina, SALEN, foram

---

# Como a expressão em inglês "Stopped-flow" é bastante usual, será utilizada no texto, substituindo a expressão em português "Fluxo Interrompido", que é menos conhecida, como já foi citado.

## Cópias podem ser fornecidas aos interessados.

### Para simplificar a redação, toda referência feita ao ligante 4-(2-Piridilazo)Resorcinol será feita usando-se a abreviação PAR.

testados, mas surgiram problemas como a insolubilidade do ligante ou dos complexos em água, ou diferentes pHs de reação para cada cátion, inviabilizando o estudo de misturas, o que faz parte de nossos objetivos.

Desde a década de 60, os compostos derivados do 2-Piridilazo têm sido extensivamente estudados <sup>56</sup>. Um exemplo importante destes compostos é o PAR. Trata-se de um excelente indicador metalocromático que também serve como agente cromogênico na determinação ou detecção de mais de 30 elementos, inclusive a nível de traços <sup>56</sup>.

O PAR,  $C_{11}H_9N_3O_2$ , é encontrado comercialmente na forma protonada, sendo representado por  $H_2Lig$ , como sal monossódico,  $NaHLig.H_2O$  e sal dissódico,  $Na_2Lig.H_2O$ . A forma totalmente protonada é um pó amorfo de coloração laranja-avermelhada a marrom, sendo altamente solúvel em água e etanol <sup>57</sup>.

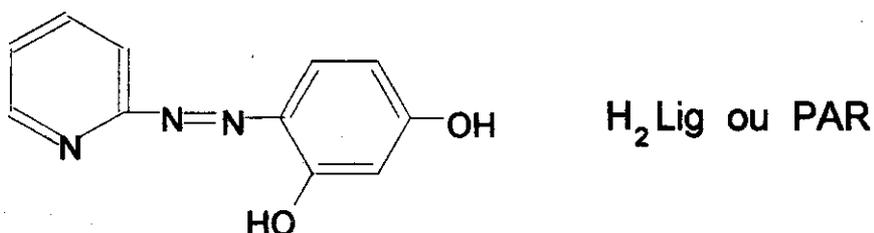


Figura 7.1 - Fórmula estrutural do PAR <sup>56,57</sup>.

Na sequência, a Figura 7.2 traz o esquema de dissociação do PAR,  $H_3Lig^+$ , em solução aquosa.  $pK_{a1} = 3$  corresponde à desprotonação do nitrogênio piridínico.  $pK_{a2} = 5,6$  corresponde à desprotonação do grupo  $p-OH$ . Finalmente,  $pK_{a3} = 11,2$  corresponde à desprotonação do grupo  $o-OH$  <sup>57</sup>.

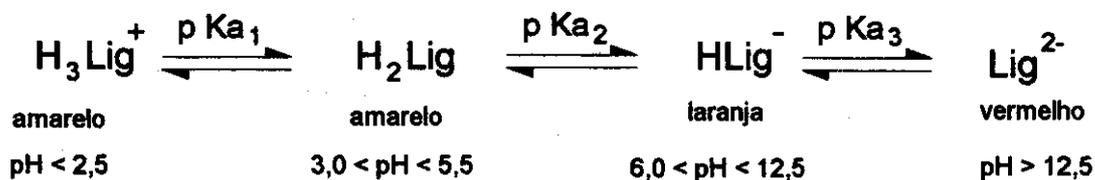


Figura 7.2 - Esquema da dissociação de prótons do PAR em solução aquosa <sup>57</sup>.

Em diferentes valores de pH, são formados complexos de PAR, de coloração intensa, geralmente vermelhos ou vermelho-violetas, com cátions de Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, lantanídeos, Hf, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U e Np <sup>58</sup>. O PAR comporta-se como ligante

bidentado ou tridentado e, com cátions divalentes, forma complexos de coordenação saturada não-carregados <sup>57</sup>, na proporção metal:ligante igual a 1:2 <sup>56</sup>, como pode ser observado na Figura 7.3. O complexo com  $\text{Cu}^{2+}$  é formado em pH maiores que 5, enquanto que o complexo com  $\text{Zn}^{2+}$  forma-se acima de pH 8. A Tabela 7.1 mostra as constantes de estabilidade desses complexos em solução aquosa.

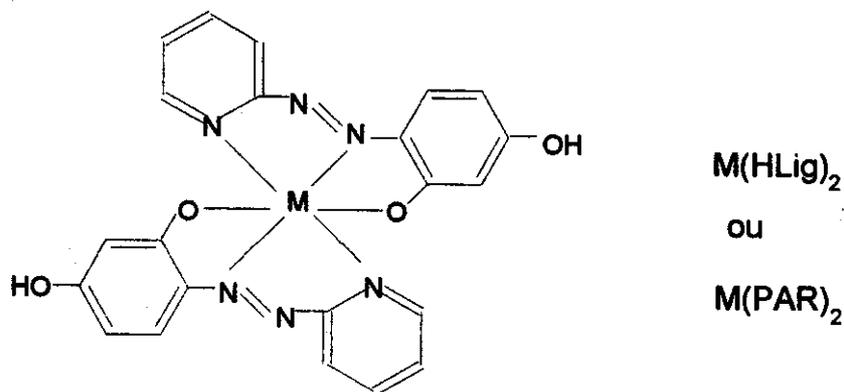


Figura 7.3 - Estrutura de complexo do tipo  $\text{M}(\text{PAR})_2$ , onde M é um cátion metálico bivalente <sup>56</sup>

Tabela 7.1 - Constantes de estabilidade de complexos de PAR com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em solução aquosa, a 25°C, com força iônica = 0,1  $\mu$  <sup>57</sup>

Cátion	$\log K_{\text{ML}}^{\#}$	$\log K_{\text{ML}_2}^{\#}$
$\text{Cu}^{2+}$	14,8	9,1
$\text{Zn}^{2+}$	10,5	6,6

A aplicação do PAR como reagente analítico é muito extensa. Apesar de não ser um reagente seletivo, sua sensibilidade fotométrica para certos metais como Nb e V é muito maior que a de muitos outros reagentes. Além de ser utilizado em determinações fotométricas, o PAR tem sido aplicado em papéis para cromatografia para detecção de traços de metais e, também, em "spot tests" (análise de toque) com resinas, para vários metais <sup>56</sup>.

Tudo isso ilustra a importância do PAR e mostra a relevância do estudo da cinética de formação de seus complexos. Além disso, sua estrutura tem analogia com estruturas de ligantes mais complicados que poderiam servir como modelos para estudos de sistemas biológicos.

<sup>#</sup> Para facilitar a redação, passará a ser usado o termo L para representar uma unidade de PAR que se coordena ao cátion metálico, na forma correspondente ao pH da solução. Quando se representar o complexo formado, omite-se a carga global do complexo, que leva em consideração a carga do PAR no pH considerado. Assim, justificam-se as representações ML e  $\text{ML}_2$ , para fins de simplificação.

## 8 - PARTE EXPERIMENTAL

### 8.1 - Reagentes

Todas as soluções utilizadas nos testes do sistema montado e nos estudos cinético foram preparadas com reagentes de pureza analítica e água obtida em destilador de vidro. KCl foi usado para manter a força iônica constante (0,10 mol/L)

Uma solução estoque de  $\text{ZnCl}_2$   $1,528 \times 10^{-2}$  mol/L foi preparada por dissolução de zinco metálico, com HCl 6,00 mol/L, aquecimento até secura completa e posterior dissolução em água destilada <sup>41</sup>. As demais soluções foram obtidas por diluição adequada desta solução estoque com solução aquosa de KCl 0,10 mol/L.

Uma solução estoque de  $\text{CuSO}_4$   $1,550 \times 10^{-2}$  mol/L foi preparada por dissolução de  $\text{CuSO}_4$  anidro, em água destilada seguido de padronização pelo método iodométrico <sup>41</sup>. As demais soluções foram obtidas por diluição adequada desta solução estoque com solução aquosa de KCl 0,10 mol/L.

As soluções de misturas de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram preparadas pela diluição adequada de misturas de soluções de cada um dos cátions em KCl 0,10 mol/L, obtidas a partir das soluções estoque.

Uma solução de PAR era preparada diariamente por pesagem direta do reagente, e posterior dissolução em solução tampão borato <sup>58</sup> com pH 8,5 em KCl 0,10 mol/L, para manter a força iônica constante. As demais soluções eram preparadas pela diluição adequada desta solução com a solução tampão, sempre mantendo a concentração final de KCl 0,1 mol/L.

A solução tampão borato com pH 8,5 era obtida da mistura de 50,00 mL de solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,10 mol/L preparado em KCl 0,10 mol/L com 10,00 mL de solução de NaOH 0,10 mol/L, diluídos para 100,00 mL com KCl em quantidade suficiente para obtenção de solução 0,10 mol/L <sup>58</sup>.

### 8.2 - Desenvolvimento do sistema de Stopped-Flow

Quatro partes essenciais podem ser destacadas neste sistema de stopped-flow com medidas espectrofotométricas. 1) equipamento de injeção simultânea de reagentes; 2) cela de reação; 3) fonte de radiação monocromática e dispositivo para detecção; 4) uma interface paralela, montada em nosso laboratório, para acionar o início da coleta de dados, usando um microcomputador 386 IBM/PC. A Figura 8.1 esquematiza o sistema.

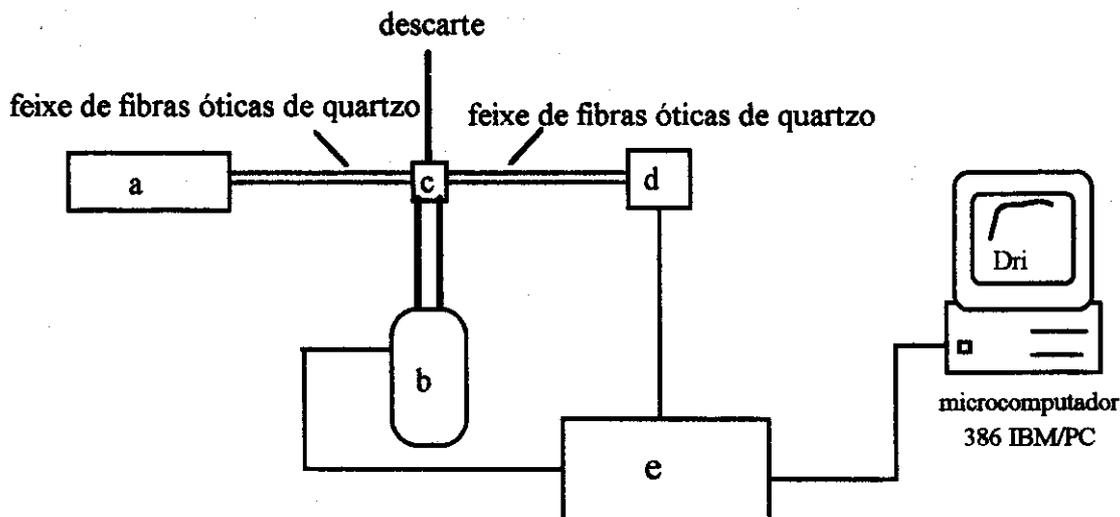


Figura 8.1 - a) fonte de luz, b) equipamento de injeção simultânea de reagentes, c) cela de reação, d) dispositivo detetor, fotodiodo RS308-067, e) interface

### 8.2.1 - Equipamento de injeção simultânea de reagentes.

O sistema de injeção simultânea de reagentes, que é esquematizado na Figura 8.2, consiste de um suporte de Nylon<sup>®</sup> (f) para duas seringas de vidro de 5 mL (c), que são preenchidas através de torneiras (g) de Teflon<sup>®</sup> de três vias conectadas a frascos reservatórios (h). O pistão pneumático (a) empurra as seringas e as soluções fluem através de tubos de polietileno (n), diâmetro interno de 1,2 mm, até a cela de reação (j). Esses tubos formam uma bobina (m) que se mantém sob termostatização, tanto as soluções reagentes como a mistura reacional, na cela de reação. Durante o movimento do pistão, o shutter<sup>#</sup> (d) alcança a chave óptica (e), acionando o sistema para o monitoramento da reação que começa quando o pistão para numa posição determinada, interrompendo o fluxo de soluções. Nesta montagem não há seringa breque, porque a aquisição de dados inicia-se antes da interrupção do fluxo, evitando problemas de flutuações de pressão na cela de reação.

<sup>#</sup> A tradução para "shutter" pode ser "obturador", pouco usada, no sentido correspondente. No texto, preferiu-se usar "shutter" devido ao seu uso já consagrado.

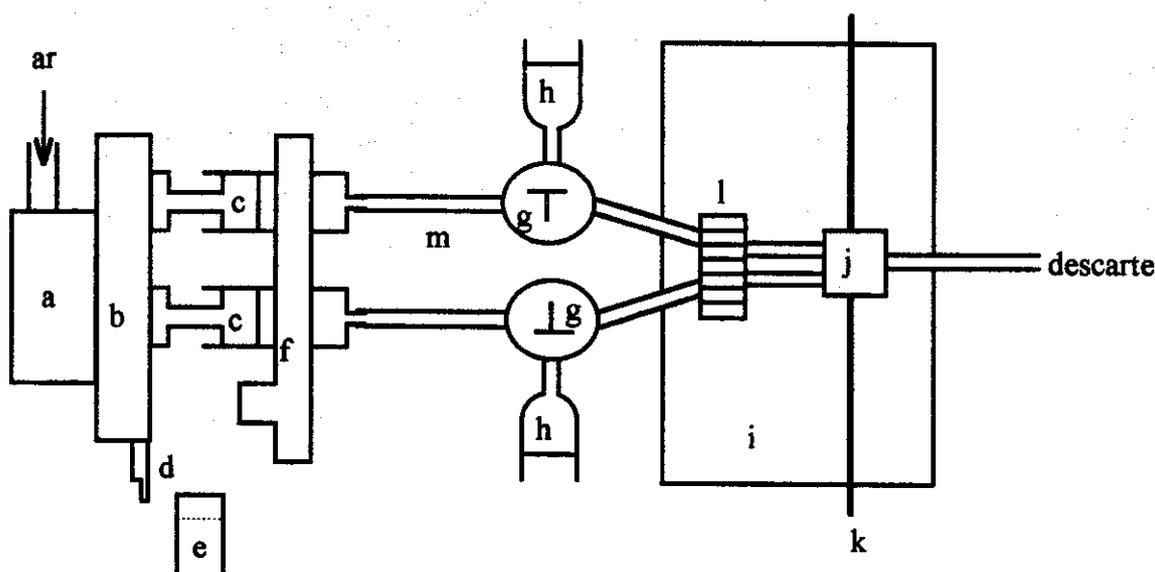


Figura 8.2 - Detalhes do sistema "stopped-flow". a) pistão, b) suporte do pistão, c) seringas, d) shutter, e) chave óptica, f) suporte das seringas, g) torneiras, h) frascos reservatórios, i) banho termostatizado, j) cela de reação, k) feixes de fibras ópticas de quartzo, l) bobina, m) tubos de polietileno

### 8.2.2 - Cela de reação

A cela de reação, projetada por Tubino <sup>53</sup>, é construída em Teflon<sup>®</sup> com janelas de quartzo. A capacidade aproximada é 35  $\mu$ l e caminho óptico de 5 mm. A Figura 8.3 traz seu esquema:

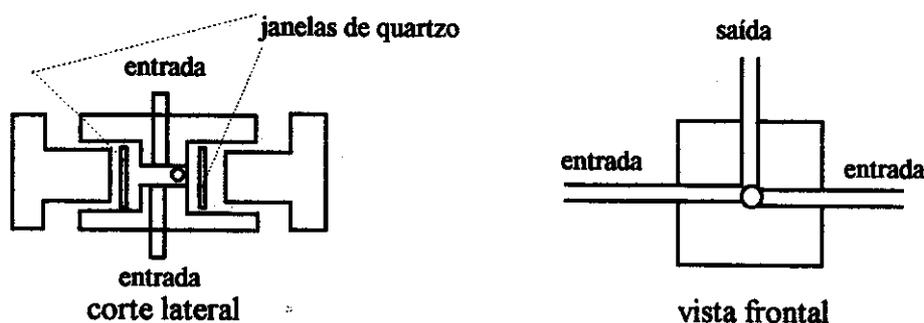


Figura 8.3 - Esquema da cela de reação <sup>52</sup>

Para termostatização do sistema, ilustrada na Figura 8.4, foi utilizado um termostato MKG-Lauda RCS-6. A cela de reação é mantida dentro da camisa de termostatização, porém logo acima do nível de água. Em testes com a cela submersa, os feixes de fibras óptica ficaram molhados, o que afeta sensivelmente as leituras.

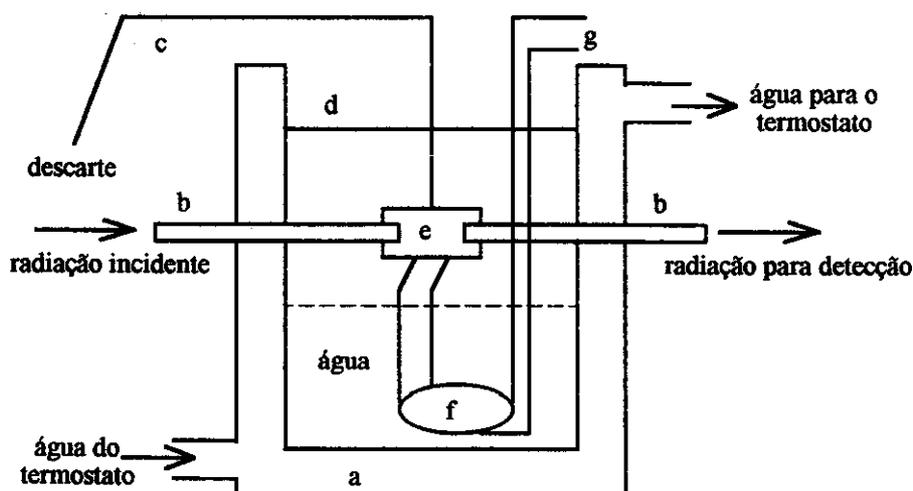


Figura 8.4 - Termostatização do sistema "stopped-flow". a) camisa de vidro, b) feixe de fibra óptica de quartzo, c) tubo de polietileno carregador de solução para descarte, d) tampa de isopor, e) cela de reação, f) bobina para termostatização dos reagentes, g) tubos carregadores das soluções reagentes.

### 8.2.3 - Fonte de radiação monocromática e dispositivo de detecção

A fonte de radiação é uma lâmpada halógena de 12 V, 55 W, alimentada por uma fonte estabilizadora de corrente contínua de 12 V e 10 A, Itamarason GT-510. A lâmpada é alinhada ao monocromador de um espectrofotômetro Beckman DU-2400 desativado. Feixes de fibras óptica de quartzo (30 cm de comprimento, 5 mm de diâmetro) montam o percurso óptico, levando a radiação monocromática da fonte até a cela de reação (radiação incidente) e da cela para o detector (radiação transmitida). Os terminais dos feixes foram ajustados cuidadosamente, para minimizar as perdas de radiação em quaisquer superfícies de junção. O dispositivo detector é um fotodiodo de silício com amplificador operacional integrado RS308-067.

### 8.2.4 - Interface

O estado lógico da chave óptica e aquisição de dados pelo sistema são efetuados usando a interface paralela montada de acordo com a descrição de Souza e Pasquini<sup>59</sup>. O CI 74LS373 é usado para monitorar o estado da chave óptica que aciona o início da aquisição de dados. Um conversor analógico/digital ZN-448 faz a

conversão dos dados do fotodiodo. Neste sistema, o tempo de conversão de cada medida foi avaliado através de medidas osciloscópicas, sendo encontrado o valor de 600  $\mu$ s. Observou-se que para aquisição de mais de 200 pontos, o valor obtido pelo "clock" interno do microcomputador é válido. Os esquemas dos circuitos eletrônicos são descritos na Figura 8.5.

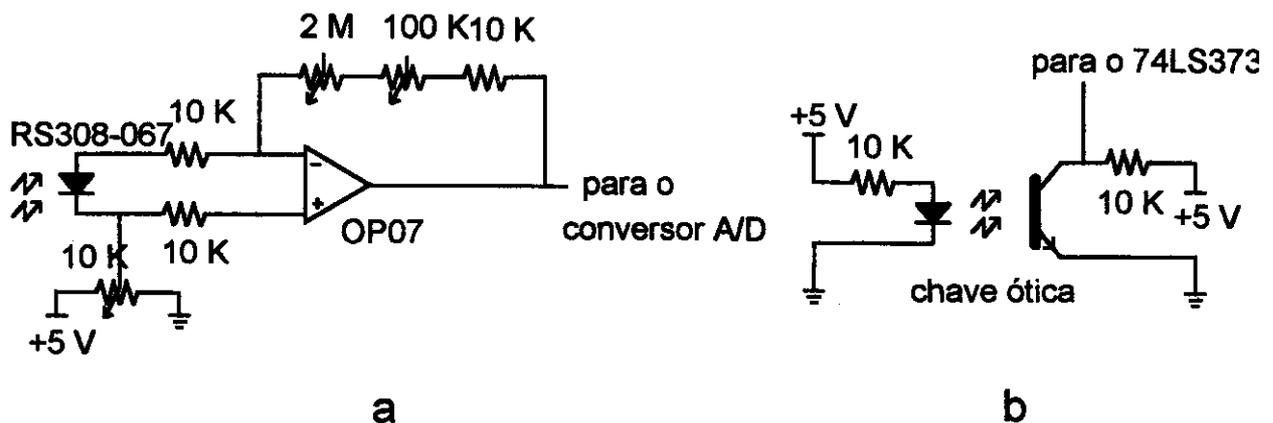


Figura 8.5 - Esquemas dos circuitos eletrônicos. a) circuito do fotodiodo RS308-067, b) chave óptica

### 8.3 - Desempenho do sistema de Stopped-Flow

A avaliação da parte óptica do sistema montado foi feita em duas etapas. Inicialmente verificou-se a calibração do monocromador por comparação do espectro de uma solução de  $\text{KMnO}_4$   $3,901 \times 10^{-4}$  mol/L obtido no espectrofotômetro HP 8452A Diode Array com o espectro da mesma solução obtido ponto a ponto (de 2 em 2 nm) no equipamento montado. Foi usada a mesma cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm em ambos os casos, com água destilada como branco.

Posteriormente, foi avaliada a exatidão dos valores de absorbância, em 500 nm, pois neste comprimento de onda os complexos absorvem significativamente e a resposta do fotodiodo é adequada. Foram utilizadas soluções aquosas de  $\text{Zn}(\text{PAR})_2$  em pH 8,5 (tampão boratado) em diferentes concentrações. As leituras do espectrofotômetro HP 8452A Diode Array, foram feitas em cela de quartzo, com caminho óptico de 1,0 cm e comparadas com as leituras obtidas no sistema montado, usando-se a cela de reação. A Tabela 8.1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 8.1 - Valores de absorvância de soluções de  $Zn(PAR)_2$ 

$[Zn(PAR)_2]$ $10^{-6}$ M	Absorvância no HP 8452A * em 500 nm	Absorvância no sistema montado ** em 500 nm
0	0	0
0,90	0,0416	0,0036
1,80	0,0710	0,0091
3,60	0,1543	0,0238
5,41	0,2230	0,0339
7,21	0,2884	0,0478
9,01	0,3870	0,0642
10,8	0,4100	0,0798
13,6	0,5283	0,1101
18,0	0,7239	0,1707
27,0	1,0767	0,3233
45,1	1,7580	0,6460

\*cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm \*\*cela de reação com caminho óptico de  $\approx$  0,5 cm

#### 8.4 - Caracterização dos complexos

Antes de iniciar os experimentos cinéticos, foi necessário caracterizar espectrofotometricamente as soluções aquosas dos complexos de PAR com  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e misturas de  $Cu^{2+}+Zn^{2+}$  em pH 8,5 (tampão borato).

Como foi descrito no item 7.2, o complexos de PAR com  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  envolvem a coordenação de até duas unidades do ligante, ML e  $ML_2$ . Pareceu importante procurar caracterizar os complexos em condições diversas. Considera-se que quando estão presentes quantidades de metal e de ligante na proporção estequiométrica, metal 1:2 ligante, forma-se  $ML_2$ . Quando há uma grande excesso de ligante, esta espécie também deve estar presente. Por outro lado, quando há grande excesso de metal, a espécie ML é que deve estar presente. Para checar se as diferentes formas do complexos apresentam características distintas, foram preparadas soluções aquosas dos complexos, a partir da mistura de iguais volumes

de solução aquosa do cátion e solução aquosa do ligante (tampão borato, pH = 8,5), em diferentes proporções: a) metal 1:2 ligante (proporção estequiométrica), b) metal 1:10 ligante (excesso de ligante) e c) metal 10:1 ligante (excesso de metal). A Tabela 8.2 traz as concentrações finais das soluções utilizadas para caracterização dos complexos.

*Tabela 8.2 - Concentrações finais das espécies misturadas para a caracterização espectrofotométrica dos complexos de PAR com  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e misturas de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  \**

		a	b	c
		METAL : LIGANTE	METAL : LIGANTE	METAL : LIGANTE
		1 : 2	1 : 10	10 : 1
		proporção	excesso de ligante	excesso de metal
complexos de $\text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}^{2+}]/10^{-5}$ mol/L	3,03	1,52	15,2
	$[\text{PAR}]/10^{-5}$ mol/L	6,06	60,0	6,00
complexos de $\text{Cu}^{2+}$	$[\text{Cu}^{2+}]/10^{-5}$ mol/L	2,96	1,48	14,8
	$[\text{PAR}]/10^{-5}$ mol/L	5,92	60,0	6,00
complexos de mistura $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	$[\text{Zn}^{2+}]/10^{-5}$ mol/L	1,50	1,50	15,0
	$[\text{Cu}^{2+}]/10^{-5}$ mol/L	1,50	1,50	15,0
	$[\text{Me}]_{\text{total}}/10^{-5}$ mol/L	3,00	3,00	30,0
	$[\text{PAR}]/10^{-5}$ mol/L	6,00	60,0	6,00

\* As soluções de PAR eram preparadas em solução tampão borato, com pH = 8,5. As soluções dos cátions eram preparadas com água destilada.

A caracterização dos complexos foi feita através de espectros eletrônicos de suas soluções aquosas em pH 8,5 (tampão borato). Essas soluções foram obtidas a partir da mistura de solução do cátion com solução do ligante em pH 8,5 (tampão borato), nas proporções a, b e c, descritas anteriormente. Todas as soluções foram preparadas em triplicata. Triplicatas dos espectros foram obtidos em cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, no espectrofotômetro HP 8452A Diode Array. Para as soluções do tipo a e b foi utilizada água destilada como referência. Para as soluções do tipo c, com grande excesso de ligante, considerou-se a solução de PAR como referência.

### **8.5 - Experimentos cinéticos**

O equipamento de stopped-flow montado foi utilizado para monitorar espectrofotometricamente as cinéticas de formação de complexos de PAR (em tampão borato pH 8,5, e KCl 0,10 mol/L), com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (em KCl 0,10 mol/L), em 500 nm e  $25,0 \pm 0,1$  °C. Foram estudadas soluções de:  $CuCl_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$  e soluções de misturas equimolares de:  $CuCl_2+ZnCl_2$ ,  $CuCl_2+ZnSO_4$ ,  $CuSO_4+ZnCl_2$ , e  $CuSO_4+ZnSO_4$ . A fim de se obterem parâmetros cinéticos para a elaboração do mecanismo da reação, duas séries de experimentos foram realizadas.

**Série I:** - Para avaliar a influência do cátion metálico na velocidade de reação, a concentração de PAR foi mantida constante em  $8 \times 10^{-4}$  mol/L e a concentração dos cátions foi variada entre  $5 \times 10^{-6}$  e  $8 \times 10^{-5}$  mol/L.

**Série II:** - Para estudar o efeito da concentração de PAR na velocidade da reação, a concentração de cátion foi fixada em torno de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L, e variou-se a concentração de PAR entre  $4 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-4}$  mol/L. Um mínimo de 5 replicatas sucessivas foram realizadas para cada par de concentração de reagentes.

Iguais volumes de soluções reagentes, cerca de 1 mL, são injetados para reação. Esses volumes são suficientes para manter a bobina de termostatização sempre preenchida com as soluções reagentes. O volume total injetado é suficiente para lavar a cela de reação cerca de 60 vezes antes da interrupção do fluxo. O monitoramento espectrofotométrico foi efetuado em 500 nm, por tratar-se de um comprimento de onda de alta absorção dos complexos, com boa sensibilidade do detector. O sistema foi termostatizado a  $25,0 \pm 0,1$  °C. O processo de aquisição de dados inicia-se quando o sistema de stopped-flow é acionado através do programa STOPPED<sup>#</sup>, ajustado para coleta de 1000 pontos em intervalos de 0,6 ms entre cada ponto de leitura.

A solução aquosa de PAR em pH 8,5 (tampão borato) é amarela. A reação de  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  com PAR, nestas condições, é observada pelo aparecimento de coloração avermelhada, típica dos complexos formados.

---

<sup>#</sup> Como já foi citado, cópias do programa STOPPED estão à disposição dos interessados.

## 9 - RESULTADOS OBTIDOS

### 9.1 - Avaliação do sistema montado

Para a verificação da calibração do monocromador, conferiu-se o comprimento de onda de absorção máxima da solução de  $\text{KMnO}_4$ . Pode-se observar que o comprimento de onda nominal,  $\lambda$ , do monocromador Beckman está deslocado em cerca de + 4 nm. Isto deve ser considerado quando se ajustar um valor de  $\lambda$  para leitura. Significa dizer que 504 nm pelo monocromador Beckman correspondem a 500 nm pelo monocromador do espectrofotômetro HP 8452A Diode Array, que havia sido recentemente calibrado. A Figura 9.1 ilustra o resultado obtido.

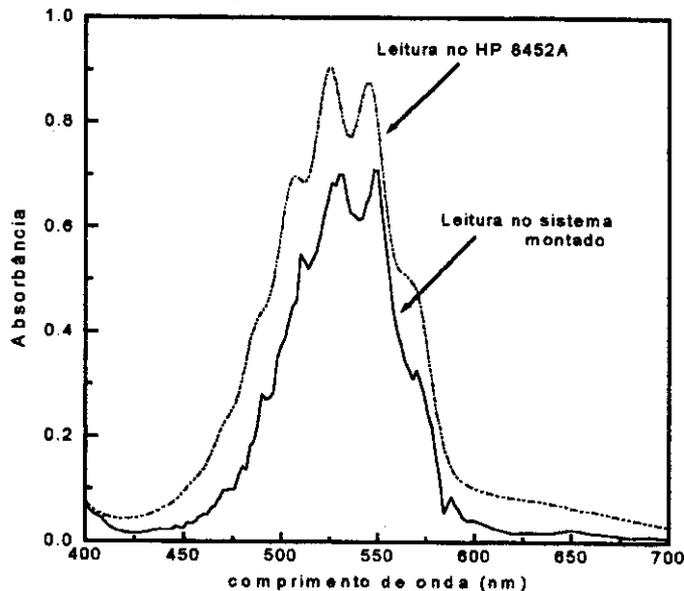


Figura 9.1 - Espectros de solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$ , cela de quartzo (caminho óptico = 1,0 cm), referência = água destilada

Quanto à exatidão da absorvância, usando-se várias soluções de  $\text{Zn}(\text{PAR})_2$ , verificou-se que o valor de absorvância lido no sistema montado é menor, que o valor lido pelo espectrofotômetro HP 8452A Diode Array, o que se deve, muito, ao menor caminho óptico da cela de reação. Mas, além disso, ocorre variação não linear desses valores, devido a diferenças de ajustes de ganho no circuito montado. Isto pode ser corrigido empiricamente através de equações de ajuste matemático de absorvâncias lidas no sistema montado com absorvâncias lidas no espectrofotômetro HP 8452A Diode Array. Como as experiências seriam realizadas em 500 nm, optou-se por fazer o ajuste neste comprimento usando soluções semelhantes às que seriam efetivamente estudadas.

Na seqüência, apresenta-se o ajuste corretivo para os valores das absorvâncias lidas ( $\text{Abs}_{\text{lida}}$ ) no sistema montado, que foi conseguido por modulação

matemática. A Equação 9.1 corrige os valores, sendo um polinômio de quinto grau, que relaciona  $Abs_{lida}$  com a absorbância obtida espectrofotômetro HP 8452A Diode Array ( $Abs_{HP}$ ).

$$(Abs_{HP}) = 6,45 \times 10^{-3} + 7,73 \times Abs_{lida} - 40,56 \times (Abs_{lida})^2 + 164,79 \times (Abs_{lida})^3 - 328,02 \times (Abs_{lida})^4 + 234,63 \times (Abs_{lida})^5$$

Equação 9.1

O desempenho do sistema de stopped-flow montado foi muito satisfatório nos experimentos cinéticos efetuados. Deve-se citar aqui que todos os registros dos experimentos cinéticos são armazenados em arquivos de dados, em disquetes.

## 9.2 - Caracterização dos complexos

Na Figura 9.2, apresentam-se os espectros de caracterização dos complexos, obtidos pela mistura de solução de cátion 1:2 solução de ligante em tampão borato, pH = 8,5. usando água destilada como referência e celas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Neste caso, observa-se a espécie  $ML_2$ , que pode ser representada por  $M(PAR)_2$ .#

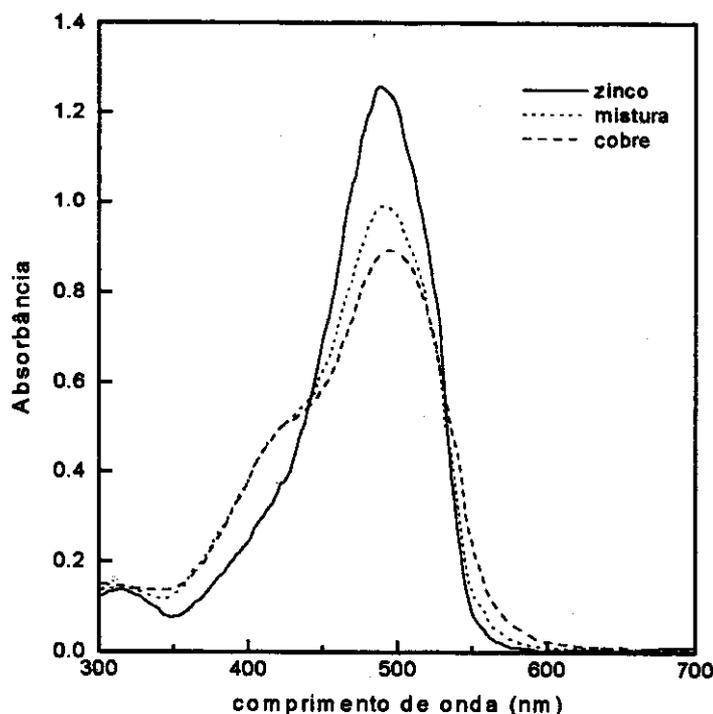


Figura 9.2 - Espectros de soluções aquosas dos complexos:  $[Zn(PAR)_2] = 3,03 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[Cu(PAR)_2] = 2,96 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , e mistura  $\{ [Zn(PAR)_2] = 1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L} + [Cu(PAR)_2] = 1,50 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \}$

# Lembrando que M representa cátion metálico.

Pode-se ver, nesses espectros, que as absorções máximas não ocorrem em 500 nm, nem há um ponto isobéptico neste comprimento de onda. Apesar disso, 500 nm foi escolhido para monitorar as reações de complexação pois a sensibilidade do fotodiodo é razoável neste comprimento de onda, além dos complexos absorverem satisfatoriamente.

A Tabela 9.1 mostra os dados da caracterização dos complexos, com o coeficiente de absorvidade molar em 500 m. Esses resultados foram obtidos a partir da Figura 9.2.

*Tabela 9.1 - Dados de caracterização das soluções aquosas dos complexos de PAR, em pH 8,5 (tampão borato)*

complexo	absorbância * em 500 nm	$\epsilon_{500\text{nm}}$
		$10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{cm}^{-1}$
Cu(PAR) <sub>2</sub>	0,887	3,01
Zn(PAR) <sub>2</sub>	1,211	3,90
Cu(PAR) <sub>2</sub> + Zn(PAR) <sub>2</sub>	0,969	3,23

\* Valores médios de três medidas com desvios de  $\pm 2\%$

Os espectros das soluções de complexo com excesso de ligante (b) ou excesso de metal (C), cuja descrição aparece no item 8.4, indicam as características do complexo preferencialmente formado. Nas condições b, ML<sub>2</sub> deve estar presente. Nas condições c, a espécie favorecida é ML, devido à baixa concentração de ligante, com relação à concentração de metal.

Na Figura 9.3 são apresentados os espectros dos complexos nas condições b, de excesso de ligante.

Na Figura 9.4 são apresentados os espectros dos complexos nas condições C, de excesso de metal.

Observa-se que o perfil dos espectros dos complexos é semelhante, embora possa ser notado que os complexos, em excesso de ligante, apresentam absorbâncias mais elevadas.

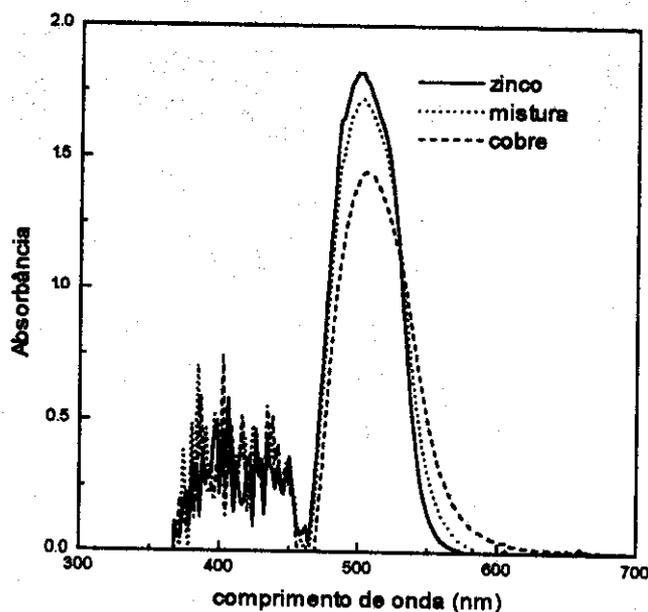


Figura 9.3 - Espectros de soluções aquosas dos complexos na presença de excesso de ligante, usando cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e considerando a solução de ligante como referência. Concentrações das espécies descritas na Tabela 8.2, página 71.

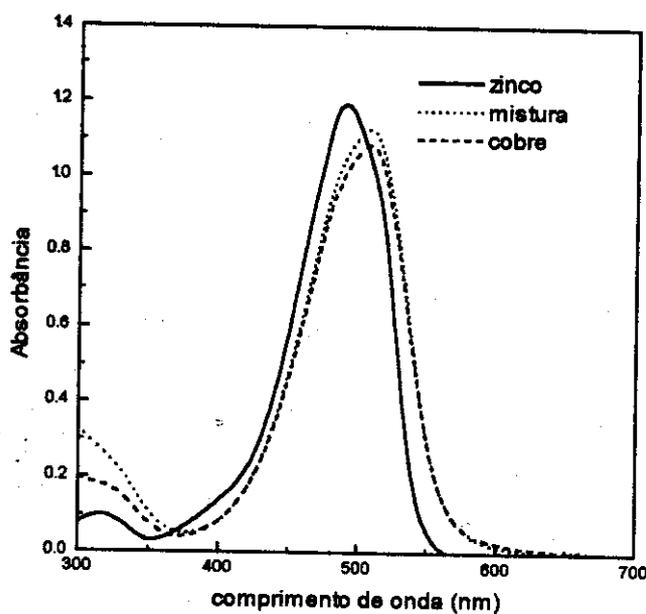


Figura 9.4 - Espectros de soluções aquosas dos complexos na presença de excesso de metal, usando cela de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e considerando água como referência. Concentrações das espécies descritas na Tabela 8.2, página 71.

### 9.3 - Experimentos cinéticos

A fim de se obterem parâmetros cinéticos da reação de PAR com os cátions, as velocidades iniciais de reação foram calculadas através do programa STOPPED. Trata-se da inclinação da curva da variação de absorbância com o tempo, num intervalo inicial correspondente a formação de 1/5 da quantidade total de complexo. São utilizados, para efeito de cálculo, no mínimo 6 pontos de leitura de cada experiência cinética, para as soluções mais diluídas.

As velocidades iniciais de reação foram calculadas através do programa STOPPED. A cinética é registrada através de um conjunto de valores de absorbância para valores de tempo, de modo que a curva experimental é um gráfico com a absorbância no eixo y e o tempo no eixo x, como mostra a Figura 9.5, que traz uma curva cinética obtida típica. A inclinação inicial da curva dá a variação da absorbância com o tempo. Pela Lei de Beer,  $Abs = \epsilon \times b \times C$ , relaciona-se  $Abs$  com a concentração, em mol/L, considerando-se  $\epsilon_{500 \text{ nm}}$ . A Equação 9.1, para ajuste dos valores de absorbância corrige os valores lidos no sistema montado para valores correspondentes a leituras no espectrofotômetro HP 8452A Diode Array, com cela de 1,0 cm. Portanto a inclinação da curva representa a velocidade da reação,  $v$ , que é dada por:

$$v = \frac{\Delta_{concentração}}{\Delta_{tempo}} = \frac{\Delta_{absorbância}}{\epsilon \times \Delta_{tempo}} \quad \text{Equação 9.2}$$

Na seqüência são apresentadas as tabelas com os valores de velocidades de reação calculados para cada experimento. Esses valores representam a média de 5 replicatas de cada experiência e apresentam estimativa de desvio padrão relativo abaixo de  $\pm 10\%$ . Esse desvio é muito satisfatório, considerando-se a técnica empregada, Stopped-Flow'.

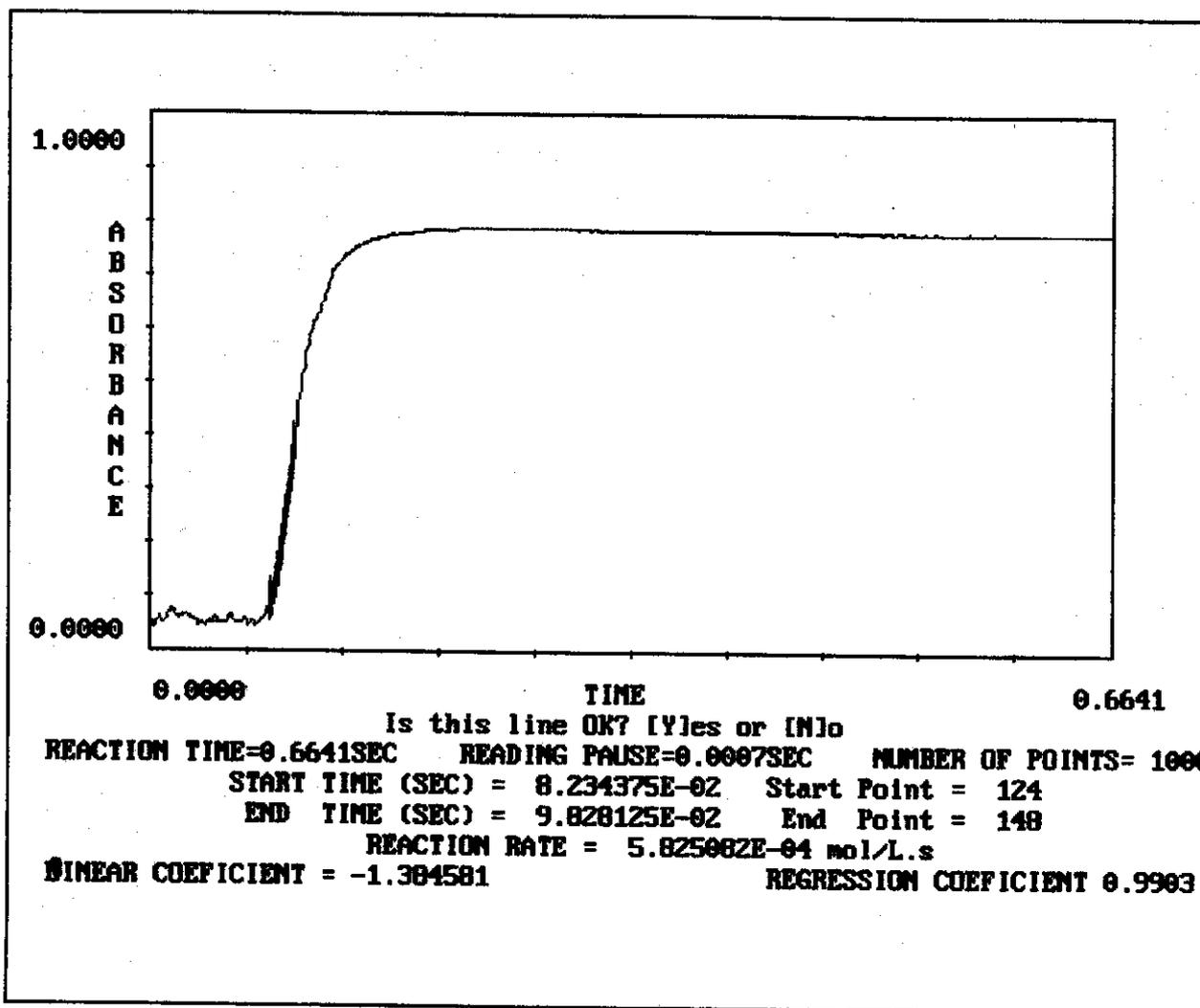


Figura 9.5 - Registro obtido através do programa STOPPED. Cinética da reação de solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$ ,  $5,00 \times 10^{-5}$  mol/L com solução aquosa de PAR  $7,77 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato (pH 8,5) a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Velocidade da reação =  $5,82 \times 10^{-4}$  mol/L.s. (coeficiente de regressão linear = 0,9903)

### 9.3.1 - Formação de complexos de $\text{Cu}^{2+}$

#### 9.3.1.1 - Reações de $\text{CuCl}_2$

Tabela 9.2 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{CuCl}_2$  com solução de PAR  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

$[\text{Cu}^{2+}]$	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
0,512	1,00	8,3
1,02	1,37	7,9
2,05	3,20	4,5
3,07	5,32	3,1
5,18	6,90	5,1

Tabela 9.3 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuCl}_2$   $5,00 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

[PAR]	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
4,08	2,21	4,3
6,22	3,60	6,1
7,77	5,84	3,0
8,80	6,40	1,9
10,36	7,97	1,3

9.3.1.2 - Reações de  $\text{CuSO}_4$ Tabela 9.4 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{CuSO}_4$  com solução de PAR  $7,84 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

[Cu <sup>2+</sup> ]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol×L <sup>-1</sup> )	( $10^{-4}$ mol×L <sup>-1</sup> ×s <sup>-1</sup> )	(%)
0,461	0,681	9,4
1,34	2,14	3,3
2,27	4,23	3,9
3,30	5,14	7,6
4,96	7,70	3,5

Tabela 9.5 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuSO}_4$   $4,80 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

[PAR]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol×L <sup>-1</sup> )	( $10^{-4}$ mol×L <sup>-1</sup> ×s <sup>-1</sup> )	(%)
4,08	3,32	4,8
6,22	4,81	5,6
7,77	5,87	2,6
8,80	6,63	3,6
10,36	7,72	2,2

### 9.3.2 - Formação de complexos de $Zn^{2+}$

#### 9.3.2.1 - Reações de $ZnCl_2$

Tabela 9.6 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $ZnCl_2$  com solução de PAR  $7,84 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$

[ $Zn^{+2}$ ]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol $\times$ L $^{-1}$ )	( $10^{-4}$ mol $\times$ L $^{-1}$ $\times$ s $^{-1}$ )	(%)
0,149	0,301	4,6
1,30	1,00	8,6
2,70	2,55	6,0
4,20	3,54	4,0
5,40	4,17	2,1
6,00	4,90	4,1

Tabela 9.7 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $ZnCl_2$   $5,00 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$

[PAR]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol $\times$ L $^{-1}$ )	( $10^{-4}$ mol $\times$ L $^{-1}$ $\times$ s $^{-1}$ )	(%)
4,11	2,07	5,2
6,16	2,90	1,5
8,01	3,58	4,9
8,73	4,19	1,3
10,25	4,50	3,6

9.3.2.2 - Reações de  $ZnSO_4$ 

Tabela 9.8 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $ZnSO_4$  com solução de PAR  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$

[Zn <sup>+2</sup> ]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol×L <sup>-1</sup> )	( $10^{-4}$ mol×L <sup>-1</sup> ×s <sup>-1</sup> )	(%)
0,522	0,630	8,2
1,04	0,991	2,6
2,07	1,98	4,3
3,11	2,34	5,0
4,20	3,32	3,5
6,26	4,72	10

Tabela 9.9 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $ZnSO_4$   $5,00 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$

[PAR]	v	± desvio
( $10^{-5}$ mol×L <sup>-1</sup> )	( $10^{-4}$ mol×L <sup>-1</sup> ×s <sup>-1</sup> )	(%)
4,08	2,13	4,5
6,22	2,87	6,0
7,77	3,80	1,7
8,80	4,14	2,9
10,36	4,56	3,6

### 9.3.3 - Formação de complexos com misturas de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

#### 9.3.3.1 - Reações de misturas de $\text{CuCl}_2$ e $\text{ZnCl}_2$

Tabela 9.10 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  com solução de PAR  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

$[\text{Cu}^{+2}]$	$[\text{Zn}^{+2}]$	[Metal]total	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
0,261	0,261	0,522	0,761	8,9
0,521	0,511	1,04	1,79	6,1
1,04	1,04	2,08	2,74	3,5
1,55	1,56	3,11	4,15	2,9
2,59	2,60	5,19	6,16	3,6

Tabela 9.11 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L +  $\text{ZnCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

[PAR]	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
4,08	3,81	3,2
6,22	4,86	5,9
7,77	6,79	4,6
8,80	7,02	4,3
10,36	7,88	3,7

9.3.3.2 - Reações de misturas de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$ Tabela 9.12 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$  com solução de PAR  $7,84 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

$[\text{Cu}^{+2}]$	$[\text{Zn}^{+2}]$	$[\text{Metal}]_{\text{total}}$	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
0,670	0,651	1,319	2,00	4,6
1,40	1,35	2,75	2,89	4,8
1,86	1,80	3,66	4,93	1,6
2,17	2,10	4,27	5,13	2,6
3,10	3,00	6,10	7,96	1,8
3,62	3,50	7,12	8,33	1,6

Tabela 9.13 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuSO}_4$   $2,40 \times 10^{-4}$  mol/L +  $\text{ZnCl}_2$   $3,00 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

[PAR]	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
4,11	3,71	1,8
6,16	5,39	2,7
8,01	6,87	3,3
8,73	7,80	0,6
10,25	9,13	0,9

9.3.3.3 - Reações de misturas de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnSO}_4$ Tabela 9.14 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{CuCl}_2$  com solução de PAR  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

$[\text{Cu}^{+2}]$	$[\text{Zn}^{+2}]$	$[\text{Metal}]_{\text{total}}$	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
0,261	0,261	0,522	1,08	4,6
0,521	0,511	1,03	1,69	7,8
1,04	1,02	2,06	2,84	3,1
1,55	1,54	3,09	4,10	7,0
2,59	2,56	5,15	6,25	9,6

Tabela 9.15 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L +  $\text{ZnSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

[PAR]	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
4,08	3,78	6,2
6,22	5,12	5,4
7,77	6,30	4,6
8,80	7,20	4,3
10,36	8,30	3,7

9.3.3.4 - Reações de misturas de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$ Tabela 9.16 - Velocidades iniciais de reação de soluções de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  com solução de PAR  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

$[\text{Cu}^{+2}]$	$[\text{Zn}^{+2}]$	[Metal]total	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
0,261	0,261	0,522	0,709	6,7
0,530	0,511	1,04	1,40	8,3
1,06	1,02	2,08	2,26	3,1
1,59	1,54	3,12	3,82	7,0
2,65	2,56	5,20	5,78	3,5

Tabela 9.17 - Velocidades iniciais de reação de solução de  $\text{CuSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L +  $\text{ZnSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L com soluções de PAR em tampão borato pH 8,5, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 

[PAR]	v	$\pm$ desvio
$(10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1})$	$(10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{s}^{-1})$	(%)
4,08	2,91	8,9
6,22	4,76	3,9
7,77	5,64	8,0
8,80	6,88	3,8
10,36	8,04	3,5

Embora possa parecer repetitivo, a apresentação dos gráficos das Figuras 9.6 a 9.21, que ilustram os resultados das Tabelas 9.2 a 9.17 é útil para facilitar a compreensão do raciocínio empregado na determinação da ordem e das constantes de velocidade das reações.

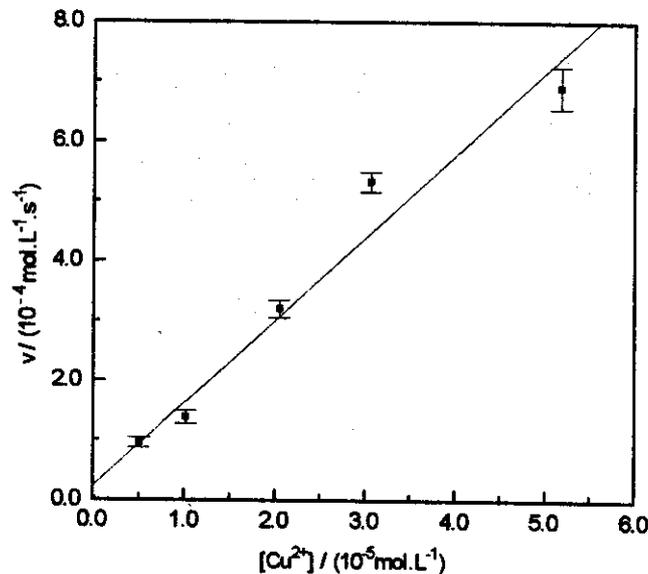


Figura 9.6 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[\text{Cu}^{2+}]$ , com a equação:  $v = 2,00 \times 10^{-5} + 13,8 \times [\text{Cu}^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9848. Dados da Tabela 9.2.

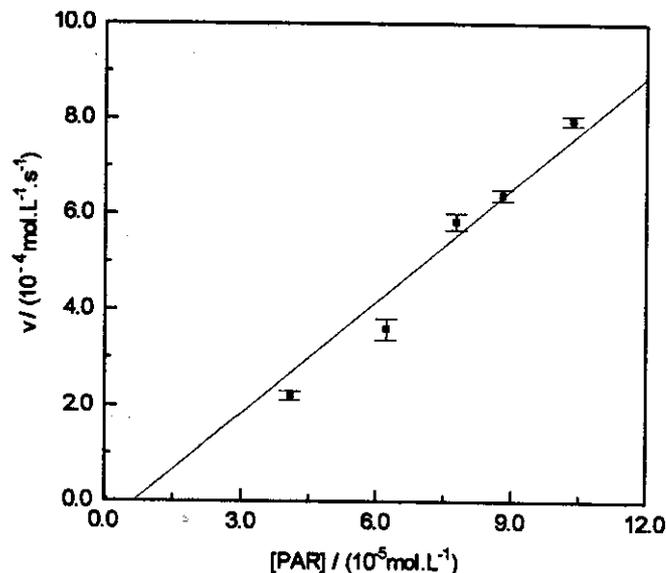


Figura 9.7 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de misturas de solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$ , concentração fixa em  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas de desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[\text{PAR}]$ , com a equação:  $v = -1,00 \times 10^{-5} + 7,80 \times [\text{PAR}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9853. Dados da Tabela 9.3.

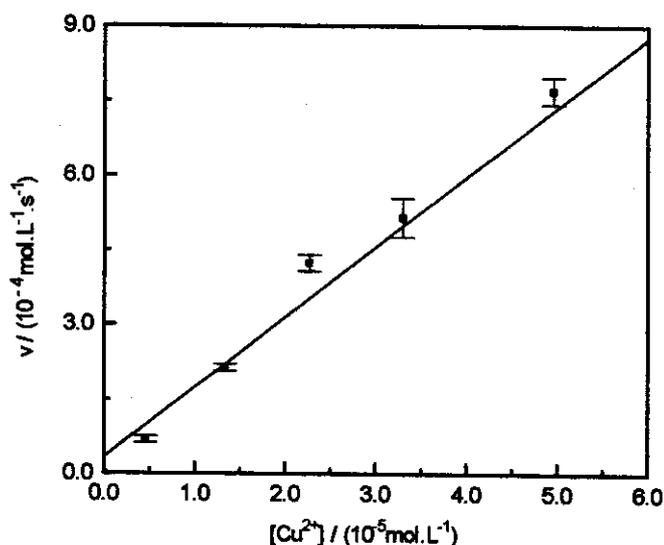


Figura 9.8 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Cu^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $CuSO_4$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[Cu^{2+}]$ , com a equação:  $v = 3,00 \times 10^{-5} + 14,0 \times [Cu^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9927. Dados da Tabela 9.4.

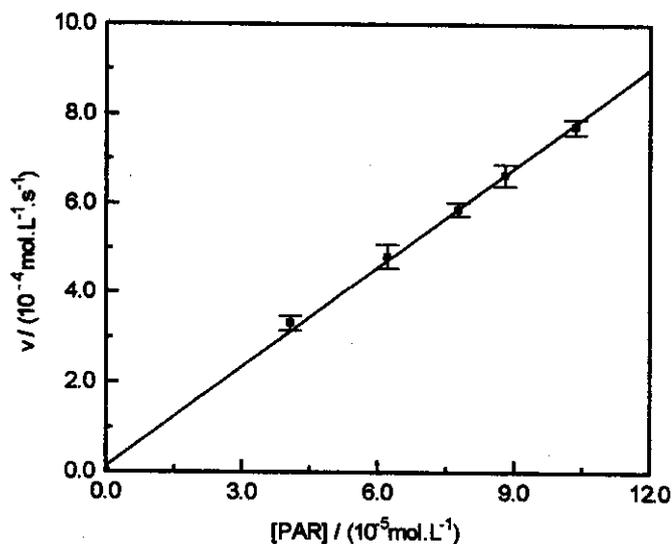


Figura 9.9 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Cu^{2+}$  a partir de misturas de solução aquosa de  $CuSO_4$ , concentração fixa em  $4,80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas de desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[PAR]$ , com a equação:  $v = 1,00 \times 10^{-5} + 7,41 \times [PAR]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9992. Dados da Tabela 9.5.

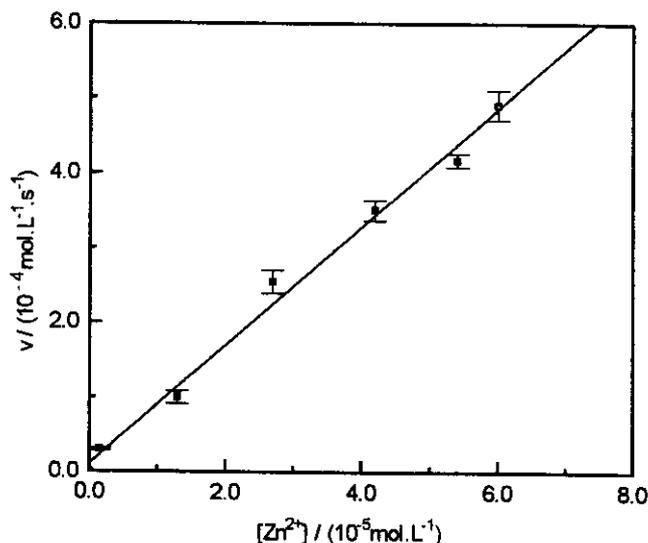


Figura 9.10- Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Zn^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $ZnCl_2$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[Zn^{2+}]$ , com a equação:  $v = 1,00 \times 10^{-5} + 7,90 \times [Zn^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9960. Dados da Tabela 9.6.

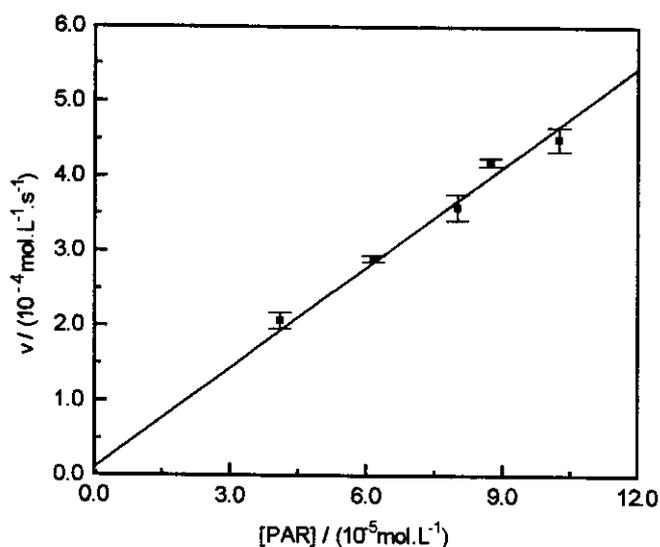


Figura 9.11 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Zn^{2+}$  a partir de misturas de solução aquosa de  $ZnCl_2$ , concentração fixa em  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[PAR]$ , com a equação  $v = 1,00 \times 10^{-5} + 4,46 \times [PAR]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9950. Dados da Tabela 9.7.

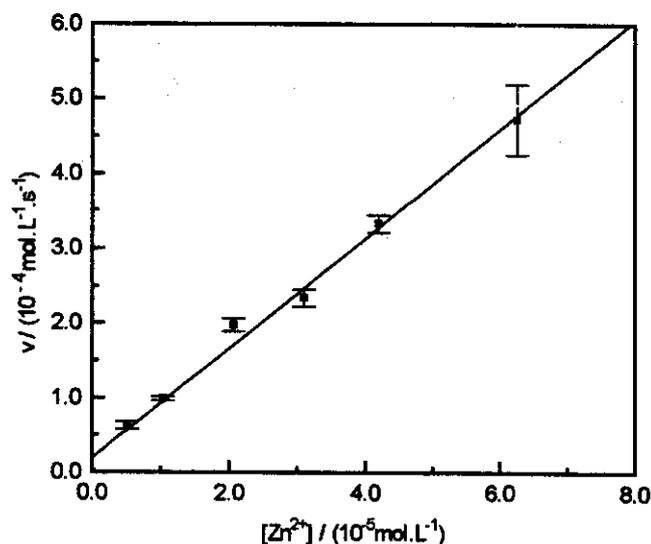


Figura 9.12 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Zn^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $ZnSO_4$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[Zn^{2+}]$ , com a equação:  $v = 2,00 \times 10^{-5} + 7,32 \times [Zn^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9957. Dados da Tabela 9.8.

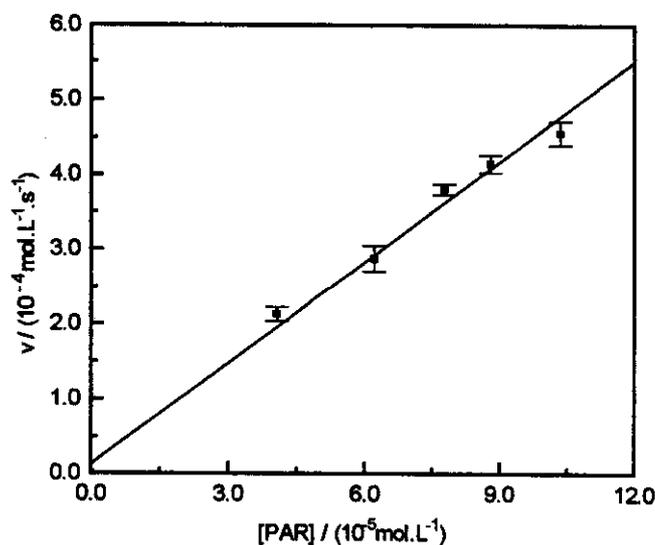


Figura 9.13 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com  $Zn^{2+}$  a partir de misturas de solução aquosa de  $ZnSO_4$ , de concentração fixa em  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[PAR]$ , com a equação:  $v = 1,00 \times 10^{-5} + 4,48 \times [PAR]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9953. Dados da Tabela 9.9.

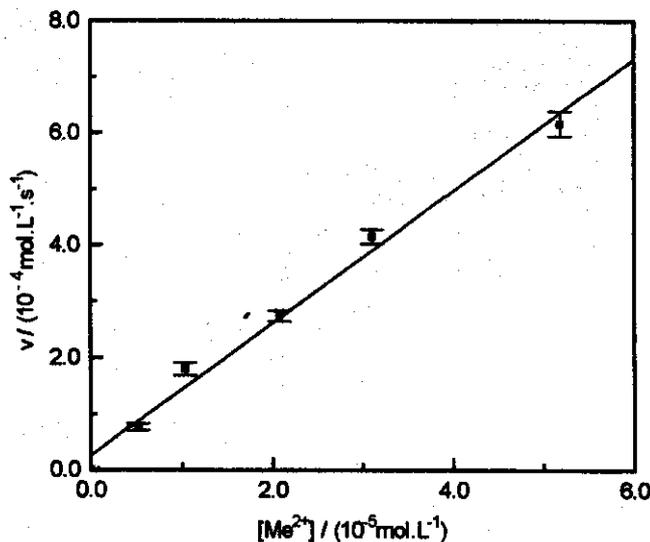


Figura 9.14 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para concentração total de metal ( $[\text{Me}^{2+}]$ ), com a equação:  $v = 3,00 \times 10^{-5} + 11,8 \times [\text{Me}^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9948. Dados da Tabela 9.10.

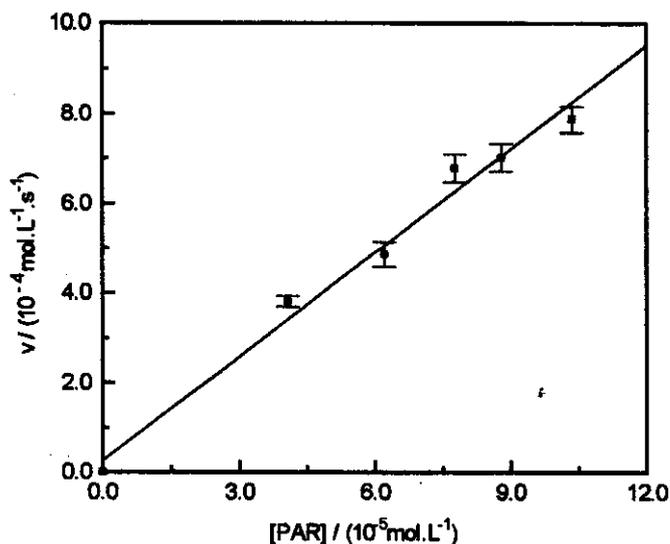


Figura 9.15 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L e  $\text{ZnCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L (concentrações fixas) com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para [PAR], com a equação:  $v = 3,00 \times 10^{-5} + 7,71 \times [\text{PAR}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9917. Dados da Tabela 9.11.

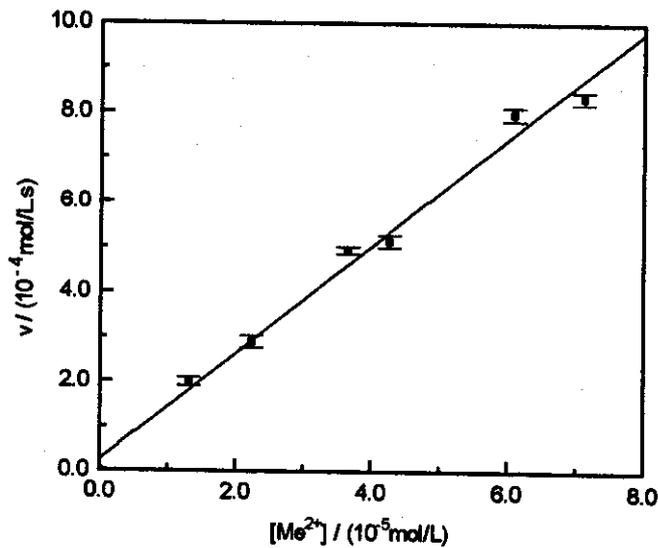


Figura 9.16 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,84 \times 10^{-4}$  mol/L, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para concentração total de metal ( $[\text{Me}^{2+}]$ ), com a equação:  $v = 2,00 \times 10^{-5} + 11,9 \times [\text{Me}^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9947. Dados da Tabela 9.12.

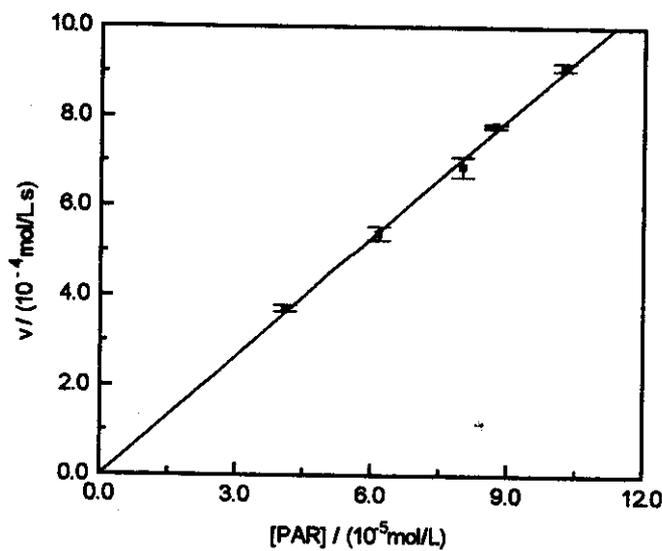


Figura 9.17 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$   $2,70 \times 10^{-4}$  mol/L e  $\text{ZnCl}_2$   $2,70 \times 10^{-4}$  mol/L (concentrações fixas) com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[\text{PAR}]$ , com a equação:  $v = -1,72 \times 10^{-7} + 8,83 \times [\text{PAR}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9994. Dados da Tabela 9.13.

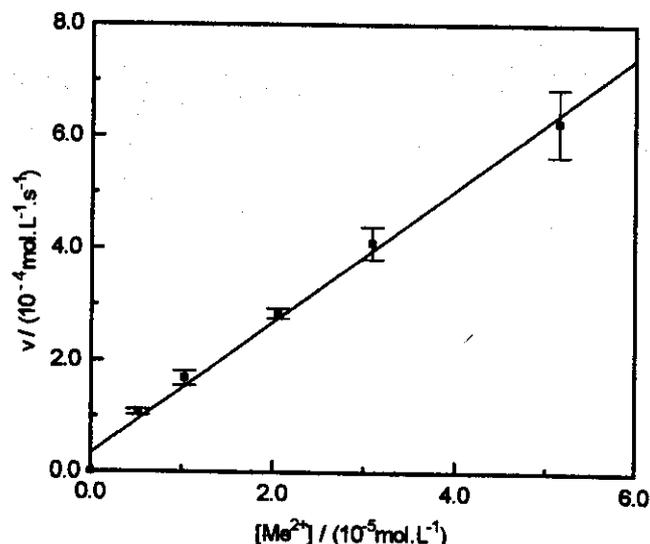


Figura 9.18 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{ZnSO}_4$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,76 \times 10^{-4}$  mol/L, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de metal. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para concentração total de metal ( $[\text{Me}^{2+}]$ ), com a equação:  $v = 3,00 \times 10^{-5} + 11,8[\text{Me}^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9962. Dados da Tabela 9.14.

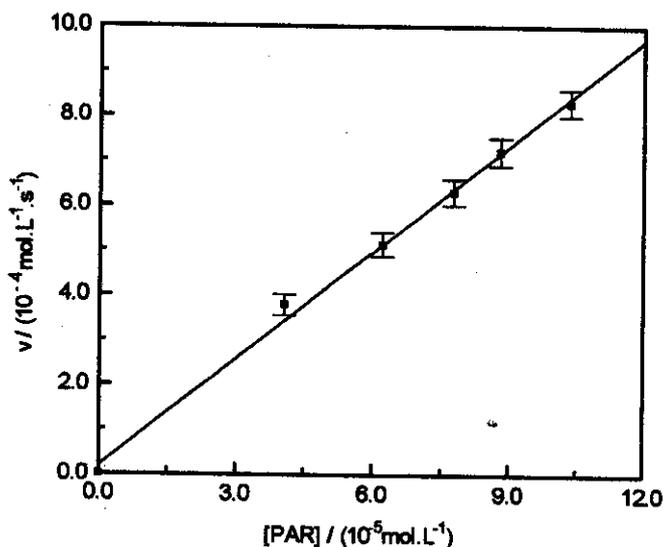


Figura 9.19 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L e  $\text{ZnSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4}$  mol/L (concentrações fixas) com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[\text{PAR}]$ , com a equação:  $v = 2,00 \times 10^{-5} + 7,93[\text{PAR}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9980. Dados da Tabela 9.15.

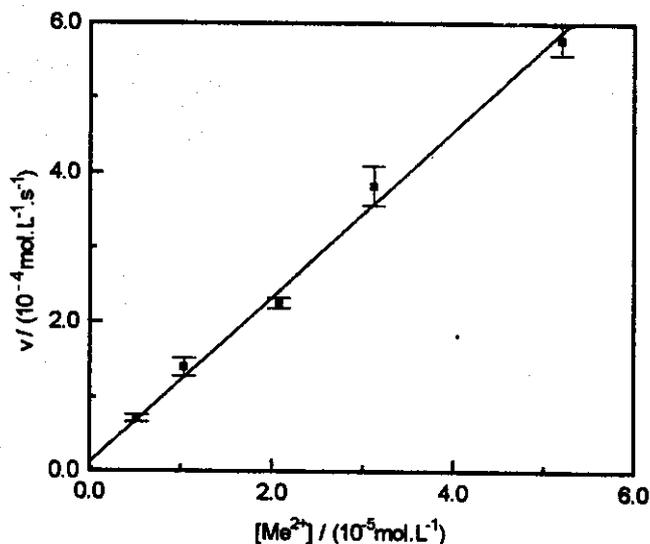


Figura 9.20 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de misturas de soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{ZnSO}_4$  com solução aquosa de PAR, concentração fixa em  $7,76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para concentração total de metal ( $[Me^{2+}]$ ), com a equação:  $v = 1,00 \times 10^{-5} + 11,1 \times [Me^{2+}]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9972. Dados da Tabela 9.16.

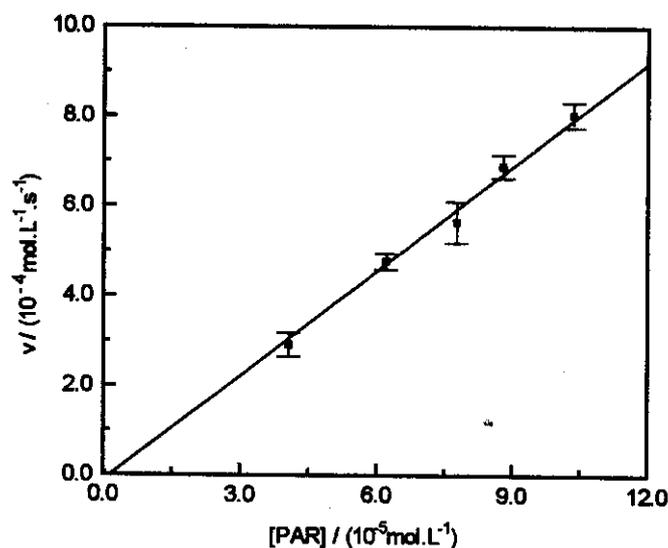


Figura 9.21 - Variação da velocidade da reação de formação do complexo de PAR com mistura de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  e  $\text{ZnSO}_4$   $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  (concentrações fixas) com solução aquosa de PAR, em pH 8,5 (tampão borato), a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em função da concentração de PAR. As barras de erro representam as estimativas dos desvios padrão. A reta traçada representa o ajuste de primeira ordem para  $[PAR]$ , com a equação:  $v = -1,00 \times 10^{-5} + 7,77 \times [PAR]$ , coeficiente de regressão linear = 0,9982. Dados da Tabela 9.17.

## DISCUSSÃO SOBRE ASPECTOS CINÉTICOS

### 10.1 - Considerações cinéticas

Para determinar os valores de constantes de velocidade e as ordens das reações, foram tentados vários modelos matemáticos que ajustam resultados de velocidades experimentais com concentrações de reagentes, de acordo com diferentes ordens de reação. O tratamento matemático que proporciona a linearização dos resultados experimentais, na respectiva equação, pode ser considerado adequado ao sistema estudado. O critério empregado para a avaliação da linearização dos resultados foi o coeficiente de correlação linear.

Inicialmente, por óbvias questões de simplicidade, foi tentado o ajuste de primeira ordem aos dados obtidos. Neste caso, supõe-se que a velocidade de reação é proporcional à concentração de reagente, quando as demais condições são mantidas constantes, inclusive a concentração de outras espécies reagentes.

Para reação de primeira ordem, a inclinação do gráfico da variação da velocidade inicial de reação,  $v$ , com a concentração da espécie monitorada,  $A$ , é a constante de reação,  $k$ .

$$v = k \times [A] \quad \text{Equação 10.1}$$

Na experiências, a espécie monitorada é o produto da reação. Porém, sua concentração pode ser associada à concentração do reagente presente em menor quantidade,  $[A]$ , que pode então ser relacionado na lei de velocidade da reação. A concentração do reagente em excesso,  $[B]$ , pode ser considerada constante, aparecendo como parte integrante de  $k$ .

Assim:  $v = k \times [A]$  Equação 10.1

onde  $k = k_1 \times [B]$  Equação 10.2

Nos experimentos onde a concentração de PAR é constante, pode-se fazer o gráfico ( $v \times [\text{metal}]$ ), cuja inclinação é  $k$ , e:

$$k = k_1 \times [\text{PAR}]. \quad \text{Equação 10.3}$$

Nos experimentos onde a concentração de metal é constante, pode-se fazer o gráfico ( $v \times [\text{PAR}]$ ), cuja inclinação é  $k$ , e:

$$k' = k_1 \times [\text{metal}]. \quad \text{Equação 10.4}$$

Quando a linearização é satisfatória tanto para os dados da série I, como para os resultados da série II, tem-se que:

$$v = k_1 \times [A] \times [B] \quad \text{Equação 10.5}$$

Portanto, a expressão da velocidade da reação de formação dos complexos apresenta-se como:

$$v = k_1 \times [\text{PAR}] \times [\text{metal}] \quad \text{Equação 10.6}$$

As Figuras 9.6 a 9.21 mostram as curvas ( $v \times [\text{metal}]$ ) e ( $v \times [\text{PAR}]$ ), para todos os experimentos realizados. A linearização satisfatória dos dados demonstra que o ajuste de primeira ordem é adequado ao sistema. As Equações 10.1 a 10.5 aplicadas aos dados das Tabelas 9.2 a 9.17, resultam nas equações que relacionam a velocidade da reação com a concentração de reagente, apresentadas nas legendas das respectivas curvas ( $v \times [\text{metal}]$ ) ou ( $v \times [\text{PAR}]$ ). O coeficiente angular destas equações é  $k$ . Pelas equações 10.4 e 10.5 chega-se ao valor de  $k_1$  para cada uma das duas séries de experimentos com cada uma das 8 soluções de cátions estudadas. A Tabela 10.1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 10.1 - Valores de constante de reação obtidos experimentalmente

solução	$k_1[\text{PAR}]_{\text{cte}}$	$k_1[\text{metal}]_{\text{cte}}$	$k_1 \text{médio}^*$	$\pm$ desvio*
	$(10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1})$	$(10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1})$	$(10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{s}^{-1})$	(%)
CuCl <sub>2</sub>	1,78	1,56	1,67	6,6
CuSO <sub>4</sub>	1,79	1,54	1,66	7,5
ZnCl <sub>2</sub>	1,01	0,891	0,950	6,3
ZnSO <sub>4</sub>	0,939	0,902	0,920	2,0
CuCl <sub>2</sub> + ZnCl <sub>2</sub>	1,52	1,54	1,53	0,6
CuSO <sub>4</sub> + ZnCl <sub>2</sub>	1,52	1,63	1,58	3,8
CuCl <sub>2</sub> + ZnSO <sub>4</sub>	1,52	1,59	1,56	2,6
CuSO <sub>4</sub> + ZnSO <sub>4</sub>	1,43	1,55	1,49	4,0

$$* \quad k_1 \text{médio} = \frac{k_1[\text{metal}]_{\text{cte}} + k_1[\text{PAR}]_{\text{cte}}}{2} \quad \text{desvio} = \left[ \frac{(k_1 \text{médio} - k)}{k_1 \text{médio}} \right] \times 100$$

## 10.2 - Proposta mecanística

A idéia mais simplificada para ilustrar a coordenação do ligante ao cátion metálico envolve a esfera de solvatação dos cátions. Considerando-se que os cátions estão solvatados com moléculas de água, é necessário que haja troca dessas moléculas de água por unidades do ligante. Cada molécula de água corresponde a um sítio de coordenação do cátion. Normalmente, esta etapa de troca de moléculas de água é muito importante, sendo, em alguns casos, a etapa determinante da velocidade de formação de certos complexos. Supondo-se, nestes casos, que a "entrada" do ligante ocorre rapidamente, ou seja, que há condições de geometria favoráveis para a coordenação, o mecanismo de Eigen<sup>60</sup> é bastante aplicável. A proposta de Eigen considera que a ordem de velocidade de reação é igual a ordem de velocidade de troca de moléculas de água da esfera de solvatação, pois a saída das moléculas de água de solvatação representaria a etapa determinante do processo.

No caso dos cátions estudados neste trabalho, tem-se os valores das constantes de velocidade de troca de moléculas de água, segundo Eigen<sup>60</sup>,  $k_{1t}$ , para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $k_{1t} = 8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , para  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $k_{1t} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Os valores da constante de velocidade de formação dos complexos de PAR com  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  são menores que os respectivos valores de  $k_{1t}$ . Isto sugere que a "entrada" do ligante é mais lenta que a saída das moléculas de água da esfera de solvatação, mas é afetada pelos mesmos fatores que afetam a saída das moléculas de água pois a ordem de velocidade é mantida.

Pode-se supor que a reação de formação dos complexos de PAR com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  segue o modelo mecanístico apresentado abaixo, onde  $k_1 < k_2$ :

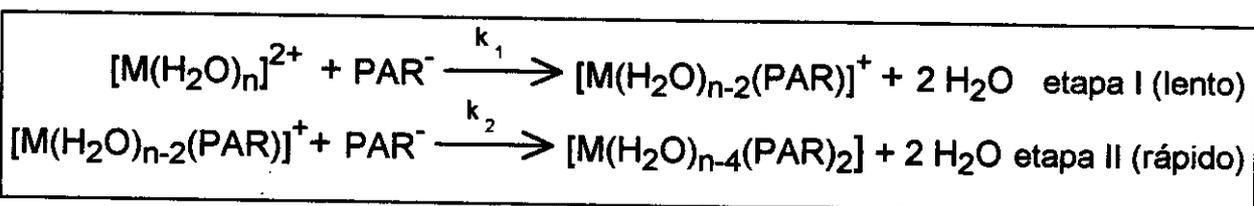


Figura 10.1 - Representação do modelo mecanístico proposto para a formação de complexos de PAR

Sabe-se que os complexos de PAR com  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentam a proporção metal:ligante igual a 1:2<sup>56,57</sup>. Os espectros das soluções aquosas dos complexos, apresentados nas Figuras 9.2 a 9.4 indicam aspectos importantes. Quando há grande excesso de metal, a espécie ML é favorecida e apresenta absorvidade menor que a espécie  $\text{ML}_2$ , favorecida quando há grande excesso de ligante.

Pode-se supor que na presença de excesso de metal, como nos experimentos cinéticos da **Série II**, forma-se ML. Na **Série I** de experimentos cinéticos, quando há excesso de ligante, a espécie  $ML_2$  deve ser formada. Foi observado que em excesso de ligante ou em excesso de metal, a velocidade da reação varia linearmente em função da concentração de metal e de ligante, indicando reação de primeira ordem nos dois casos. Quando há excesso de metal, monitora-se a formação de ML. Esta deve ser a etapa mais lenta do processo de formação do complexo (etapa I). Uma vez formado, ML, reage rapidamente com outra unidade de PAR formando  $ML_2$  (etapa II), quando a quantidade de ligante é suficiente.

Se a coordenação da segunda unidade de PAR ocorresse com velocidade da mesma ordem da etapa I, seria atingido um valor máximo inicial de absorvância correspondente à concentração do complexo formado e, depois, seria observado um aumento gradual na absorvância na parte final da curva cinética, porque a espécie  $ML_2$  tem maior absorvância. A Figura 9.5, representativa das curvas cinéticas tipicamente obtidas nos experimentos, mostra que a absorvância da espécie formada atinge rapidamente um valor máximo, para depois manter-se constante, até o final da monitoração. Assim, conclui-se que a etapa II deve ser bem mais rápida que a etapa I.

A faixa de desvio experimental nos valores de velocidade de reação, nunca maior que 10% é bastante satisfatória para a técnica de "stopped-flow". As constantes médias de velocidade calculadas apresentam desvios da ordem de 10%, em relação aos valores médios experimentais, o que é muito satisfatório, demonstrando coerência no modelo mecanístico proposto.

### **10.3 - Efeitos da composição das soluções na cinética da reação**

A avaliação global dos resultados experimentais indica que todas as 8 soluções de cátions utilizadas, reagem com PAR de acordo com o mecanismo proposto acima. Porém, a avaliação dos valores das constantes de velocidade mostram aspectos interessantes.

A reações dos cátions  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , em soluções distintas, apresentam constantes de velocidade independentes do ânion, cloreto ou sulfato. Isso é esperado, levando-se em conta a validade da proposta mecanística de Eigen<sup>60</sup>, que não envolve o ânion na coordenação do ligante ao cátion.

A análise dos resultados das cinéticas com misturas de  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$  aponta algumas peculiaridades. Observa-se certa tendência de que o valor de  $k_{1\text{mistura}}$  não seja a média dos valores de  $k_{1\text{Cu}^{2+}}$  com  $k_{1\text{Zn}^{2+}}$  nos casos das misturas  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnCl}_2$ , e  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnSO}_4$  e  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ . Isso indica que os cátions não interagem isoladamente com o ligante através de sua esfera de solvatação. Pode-se inferir, a partir dessas observações, que, provavelmente, ocorrem interações entre os cátions em solução. Estas representam papel significativo na reação de formação dos complexos com PAR. Em outras palavras, embora tratando-se de efeitos fracos, a estrutura organizacional das soluções aquosas deve afetar as reações de complexação. Pode-se supor que, em solução, formam-se grupos de cátions solvatados, onde ligações-H seriam responsáveis pela aglutinação do conjunto. No caso de soluções onde há mistura de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , ambos fariam parte do conjunto solvatado. A reação dar-se-ia através destes grupos ou aglomerados de cátions solvatados, cujas propriedades não são, necessariamente, médias exatas das propriedades dos grupos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  não misturados. Estudos cinéticos anteriores, envolvendo complexos apontam indícios de interação entre os cátions em solução aquosa. <sup>61,62</sup>

O modelo para a estrutura organizacional da água líquida, representado por um arranjo tridimensional dinâmico contínuo <sup>6</sup> (ou composto por vários aglomerados tridimensionais - os clusters <sup>13</sup>) é útil para a tentativa de explicação das observações experimentais. Pode-se imaginar arcabouços constituídos por moléculas de água unidas por ligações-H. Os espaços internos destes arcabouços podem ser preenchidos pelos íons da solução. Evidentemente, há que se considerar as interações entre esses íons e as moléculas de água como fatores importantes para a definição da estrutura desses arcabouços.

Sendo assim, a reação de formação de complexos ocorreria entre esses aglomerados de íons solvatados. Aglomerados de cátions  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  devem ter características diferentes de aglomerados de cátions  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ , por tratar-se de espécies diferentes. Isto justifica a diferença no valor das constantes de velocidade das reações estudadas. Como a complexação envolve a interação do cátion metálico com o ligante, mesmo considerando a estrutura dos arcabouços, a participação dos ânions não deve ser significativa. Os valores experimentais observados para  $\text{Cu}^{2+}$ , independem do ânion ser sulfato ou cloreto, inclusive porque esses ânions não formam complexos estáveis com os cátions estudados, nestas condições. A mesma observação é válida para  $\text{Zn}^{2+}$ . É importante notar que, embora o ânion não tome parte efetiva no processo da complexação, ele também participa da estrutura organizacional da solução.

Se o modelo de aglomerados de cátions é viável para explicar as reações de complexação estudadas, o comportamento cinético das misturas de cátions estudadas pode ser entendida.

Deve-se considerar que quando há  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$  em solução, não há justificativa para a formação de um aglomerado exclusivo de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  e outro exclusivo de  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ . Considerando toda a dinâmica de movimento na solução, é sensato propor a existência de aglomerados mistos de  $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}\}$ , que devem apresentar características próprias e diferentes daquelas de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  e  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$  isolados. Não seria de se estranhar que as constantes de velocidade de reação das misturas não correspondessem à média das constantes das soluções isoladas. Isto, de fato, foi observado experimentalmente.

Algum tipo de interação entre os cátions, provavelmente via moléculas de água, deve ser reponsável pela diferenciação no comportamento cinético. A representação do modelo mecanístico, na Figura 10.1, seria, então, uma simplificação onde aparecem os cátions solvatados isolados. Numa representação mais detalhada, o modelo mecanístico pode ser aperfeiçoado, conforme ilustra a Figura 10.2, representa os aglomerados de cátions solvatados.

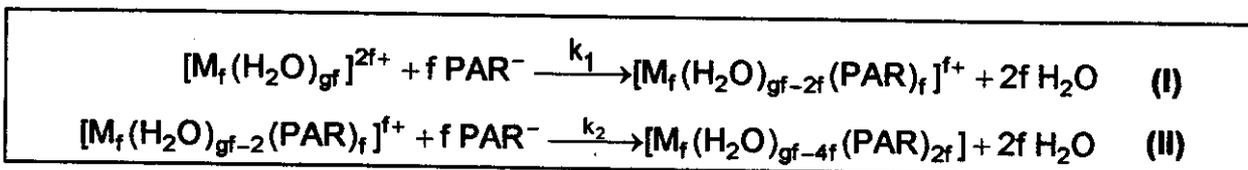


Figura 10.2 - Representação do modelo mecanístico proposto para a formação de complexos de PAR, considerando aglomerados de cátions.  $f$  representa o número de cátions do aglomerado e  $g$  representa o número de moléculas de água interagindo com cada cátion do aglomerado.

A etapa (I) é lenta. A etapa (II) é rápida. O número de cátions dos grupos solvatados é representados por  $f$ , e  $f \geq 2$ . No caso das misturas, M representa cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , neste caso, o aglomerado é composto tanto por  $\text{Cu}^{2+}$  com por  $\text{Zn}^{2+}$ .

## 11 - CONCLUSÕES SOBRE ASPECTOS CINÉTICOS

### **11.1 - A técnica de Stopped-Flow**

Os resultados experimentais demonstram que sistemas de Stopped-Flow podem ser montados com sucesso com baixos investimentos. O acoplamento ao microcomputador padrão IBM/PC-386 é plenamente satisfatório, permitindo ampliar as aplicações da informática em laboratórios de química, com resultados positivos.

O sistema montado pode ser facilmente adaptado para aplicações analíticas, para o desenvolvimento de métodos cinético-analíticos. Isto representa importante acréscimo de ferramentas no arsenal da Química Analítica, já que tais métodos tem grande potencial a ser desenvolvido.

### **11.2 - A reação de PAR com cátions $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$**

O estudo cinético desenvolvido neste trabalho leva a proposta da seguinte lei de velocidade para a reação de PAR com cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ :

$$v = k_1 \times [\text{PAR}] \times [\text{metal}] \quad \text{Equação 10.6}$$

$k_1$  é a constante de velocidade de reação, cujos valores, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , são descritos na Tabela 10.1.

[PAR] representa a concentração (mol/L) da solução de PAR em tampão borato (pH = 8,5).

[metal] representa a concentração da solução aquosa de cátion metálico.

Deve ser considerada a estrutura global das soluções aquosas, com aglomerados de cátions solvatados como espécies reagentes. Isto explica o fato observado de que misturas de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  reagem como sendo uma espécie com comportamento característico. Sua constante de velocidade de reação não é a média das constantes de velocidade das reações das soluções dos cátions não misturados.

## 12 - CONCLUSÃO GLOBAL

Os estudos espectrais demonstraram que há duas classes distintas de moléculas de água na estrutura organizacional da água líquida: "água livre" e "água ligada", de acordo com o estado de agregação das moléculas.

A presença de íons em solução altera a organização inicial, alterando as populações de "água livre" e "água ligada". Além disso, surge uma nova classe de moléculas de água que podem ser consideradas com interações mais diretas com os íons. Demonstrou-se, através do estudo das variações espectrais, que os íons em soluções e as moléculas de água interagem de várias maneiras.

Os cátions parecem ter papel mais efetivo na alteração da estrutura organizacional das moléculas de água. Dependendo das características do cátion, e provavelmente do ânion, sua interação com as moléculas de água pode alterar distintamente a estrutura organizacional da água líquida. Isto é observado através das variações espectrais, onde diferentes "classes" de moléculas de água podem ser associadas com absorções em diferentes frequências. Íons com alta densidade de carga, como  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , tornam as interações entre as moléculas de água mais intensas. Os cátions com baixa densidade de carga, como  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , e  $Ba^{2+}$ , diminuem as populações de "água livre" e "água ligada" esse mesmo tipo de efeito pode ser observado, porém de forma mais intensa.

A modificação na estrutura organizacional das moléculas de água no estado líquido pode conferir propriedades distintas às soluções, o que, é óbvio, decorre da diferença de composição das soluções. Os arranjos estruturais diferenciados, como nas soluções de  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , podem conferir diferenças, detectáveis no comportamento de reações químicas.

Uma reação química, em solução aquosa, pode ser favorecida ou desfavorecida pela modificação da estrutura tridimensional da água, provocada por de íons nela presentes. No caso de reações de formação de complexos, por exemplo, a interação de cátions com o ligante ocorre através dessa rede. Quanto mais "rígida" for a distribuição das moléculas de água ao redor do cátion, maior a dificuldade de coordenação. Pode-se supor que, numa etapa prévia à formação efetiva do complexos, as moléculas de água dessa rede (não só as moléculas mais próximas, da esfera de solvatação) têm papel importante na aproximação de cátion com o ligante para posterior coordenação efetiva. Redes com estruturas diferentes podem, portanto, afetar diferentemente a cinética de uma reação. Embora, este seja um efeito fraco, deve ser, sem dúvida, considerado. Isto foi objeto dos estudos cinéticos desenvolvidos neste trabalho.

A construção do equipamento de Stopped-flow, a partir de peças de aparelhos fora de uso do laboratório, interfaceado com um microcomputador tipo IBM/PC-386

foi muito bem sucedida. Demonstra que as possibilidades de produção científica sem grandes gastos é possível e, inclusive, desenvolve melhor a formação acadêmica por envolver atividades bastante abrangentes. Atualmente, o sistema tem condições operacionais, podendo, inclusive como já se planeja, ser adaptado para aplicações analíticas. No desenvolvimento deste equipamento, elaborou-se um método cinético para determinação ferro com permanganato, em trabalho apresentado no 7º Encontro Nacional de Química Analítica <sup>63</sup>.

O estudo da cinética de formação de complexos de PAR com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  acrescenta informações que podem ser úteis em trabalhos posteriores com o próprio ligante, levando em conta sua extensa aplicação, já citada, como reagente analítico. Utilizar misturas de cátions para formação desses complexos representa uma situação pouco explorada em estudos cinéticos, onde, já foi citado, geralmente utilizam-se sistemas com espécies únicas. O estudo de misturas aproxima mais o sistema proposto dos sistemas reais, principalmente aqueles presentes em organismos vivos. Nos processos biológicos, é comum, estarem presentes vários cátions, com funções específicas, onde cada um tem efeito sobre as funções do outro.

A proposta mecanística apresentada leva em consideração a interação entre as espécies reagentes, consideradas dentro da rede tridimensional constituída por moléculas de água da solução. A estrutura desses aglomerados é característica de cada espécie em solução. Como foi demonstrado, através dos estudos espectroscópicos, esses aglomerados de moléculas de água determinam a estrutura organizacional das soluções aquosas. Essa estrutura organizacional é sensivelmente afetada pela presença de cátions na solução, sendo que cada cátion tem efeito distinto, inclusive no que se relaciona com a intensidade das interações entre as moléculas de água na estrutura global. Sendo assim, não é improvável supor que no caso das misturas de cátions, a estrutura seja diferente daquela dos aglomerados contendo as espécies individuais, e isso, de certa forma, as tornaria espécies distintas, podendo apresentar, inclusive, comportamento cinético diferenciado. Isto explica as observações experimentais de que a constante de velocidade da mistura não é a média das constantes de velocidades de reação dos cátions isoladamente.

A extensiva discussão anterior sobre a estrutura organizacional da água líquida, desenvolvida na primeira parte deste trabalho, é um argumento importante para embasar a presente proposta cinética. Trata-se de um aspecto pouco discutido usualmente, talvez por não representar efeitos físico-químicos intensos que possam ser facilmente detectados, registrados e interpretados.

A satisfatória reprodutibilidade dos resultados obtidos indica que, embora de fraca intensidade, o efeito cinético atribuído à diferença de organização estrutural das soluções aquosas é uma realidade.

1. R. J. P. Williams, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 573 (1990)
2. W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfás, *Chem. Rev.*, **54**, 959 (1954)
3. A. V. Rossi, M. E. A. Magalhães, M. Tubino, *Analisis*, **22**, 465 (1994)
4. R. J. P. Williams, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, **24**, 331 (1970)
5. A. V. Rossi, Tese de Mestrado: "Estudo da reação de ZINCON com  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ", Instituto de Química - UNICAMP (1990)
6. E. J. Underwood, "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", Academic Press, Inc., 4th ed., New York, c1977
7. S. D. Colson, T. H. Dunning Jr, *Science*, **265**, 43 (1994)
8. Da Equipe da Reportagem Local, *A Folha de São Paulo*, 01/07/94
9. R. N. Pribble, T. S. Zwieter, *Science*, **265**, 75 (1994)
10. F. O. Libnau, J. Toft, A. A. Christy, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8311 (1994)
11. D. Eisenberg, W. Kauzmann, "The Structure and Properties of Water", Oxford University Press, London, c1969
12. G. Nemethy, in W. A. Luck. (Ed.), "Structure of Water and Aqueous Solutions, Verlag Chemie, Weinheim, c1974, p. 83-91
13. F. O. Libnau, O. M. Kvalheim, A. A. Christy, J. Toft., *Vib. Spectrosc.*, **7**, 243 (1994)
14. J. P. Devlin, K. Cosani, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3269 (1984)
15. D. W. James, *Prog. Inorg. Chem.*, **33**, 353 (1985)
16. Y. Maréchal, *Chem. Phys.*, **95**, 5565 (1991)
17. W. R. Fawcett, G. Liu, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4231 (1992)
18. G. Ritzhaupt, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1143 (1986)
19. G. Ritzhaupt, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6764 (1986)
20. Y. Z. Liang, O. M. Kvalheim, R. Manne, *Chemom. Intell. Lab. System*, **18**, 235 (1993)
21. K. Burger, "The Ionic and Complex Formation Reactions in Nonaqueous Solvents", Elsevier, Amsterdam, c1983

22. P. W. Faguy, W. R. Fawcett, D. L. Patrick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2961 (1991)
23. N. B. Librovich, V. P. Sakun, N. D. Sokolov, *Chem. Phys.*, **39**, 351 (1979)
24. R. C. Gore, R. B. Barnes, E. Petersen, *Anal. Chem.*, **21**, 382 (1949)
25. A. V. Rossi, "Estudo Espectroscópico da interação íon-íon-solvente, Monografia do Exame de Qualificação Geral de Doutorado", UNICAMP (1992)
26. M. J. D. Low, R. T. Yang, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1761 (1973)
27. P. R. D. Williams, G. M. Hale, M. R. Querry, *J. Phys. Chem.*, **78**, 238 (1974)
28. P. P. Sethna, L. W. Pinkley, D. Williams, *J. Phys. Chem.*, **82**, 683 (1978)
29. T. Hirschfield, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 289 (1977)
30. P. R. Griffiths, C. L. Wilkins, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 538 (1988)
31. Spectra-Tech Inc., "Leading Edge: The Highest Performance in FT-IR Sampling", Stamford, c1985
32. F. M. Mirabela Jr., *Appl. Spectrosc. Rev.*, **21**, 45 (1985)
33. Spectra-Tech Inc., "Leading Edge: The Highest Performance in FT-IR Sampling", Stamford, c1990
34. Perkin Elmer, "Users Manual Model 1600 FTIR", 0993-844, vol 1, Norwalk, c1990
35. I. Newton, "Optics II", Book 8, c1817, p. 97
36. N. J. Harrick, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 224 (1960)
37. N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1100 (1960)
38. J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1103 (1962)
39. W. M. Wendlandt, H. G. Hecht, "Reflectance Spectroscopy", Interscience Publishers, New York, c1966, p. 23
40. N. J. Harrick, F. K. du Pre, *Appl. Opt.*, **5**, 1739 (1966)
41. A. I. Vogel, "A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis including Elementary Analysis", Lowe & Brydone Ltd., London, c1961
42. US Patent Number 4.595.833

43. N. J. Harrick, "Internal Reflectance Spectroscopy", Harrick Science Corp., New York, c1967, p. 19
44. P. A. Flournoy, *Spectrochim. Acta*, **22**, 5 (1966)
45. H. D. Downing, D. Williams, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1951 (1976)
46. P. Rhine, D. Williams, G. M. Hale, M. R. Querry, *J. Phys. Chem.*, **78**, 238 (1974)
47. A. V. Rossi, C. U. Davanzo, M. Tubino, "Livro de Resumos da 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", QI-163 (1993)
48. A. V. Rossi, C. U. Davanzo, M. Tubino, "Livro de Resumos da 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", QI-168 (1994)
49. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 4th ed., Wiley-Interscience Co., New York, c1986, p. 169
50. W. A. Senior, R. E. Verrall, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4242 (1969)
51. A. T. Hagler, H. A. Shenaga, G. Némethy, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3229 (1972)
52. A. V. Rossi, C. U. Davanzo, M. Tubino, "Livro de Resumos da 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", QA-051 (1993)
53. M. Tubino, *Quim. Nova*, **8**, 324 (1985)
54. A. V. Rossi, J. J. R. Rohwedder, M. Tubino, *Lab. Micro.*, **0**, 00 (1995)
55. D. J. Malcome-Lawes, "Microcomputer and Laboratory Instrumentation", Plenum Press: London, c1988
56. S. Shibata, "Chelates in Analytical Chemistry", vol 4, Marcel Dekker Inc.: New York, c1972, 117-165
57. K. L. Cheng, K. Ueno, T. R. Imamura, "Handbook of Organic Analytical Reagents", CRC Press, Florida, c1982, p. 195-201
58. F. J. Welcher, "Chemical Solutions", D. Van, Nostrand Co.: New York, c1964
59. P. S. Souza, C. Pasquini, *Lab. Micro.*, **9**, 77 (1990)
60. M. Eigen, *Pure and Appl. Chem.*, **6**, 97 (1963)
61. A. V. Rossi, M. Tubino, *Anais Acad. Brasil. Cienc.*, **61**, 255 (1989)
62. A. V. Rossi, M. Tubino, artigo submetido para publicação
63. A. V. Rossi, M. Tubino, "Livro de Resumos do 7º Encontro Nacional de Química Analítica", 111, (1993)

Tabela 1- Índice de refração \* de soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2$ 

$[\text{CuCl}_2]$ <hr/> $(\text{mol}\times\text{L}^{-1})$	Temperaturas ( $\pm 0,1$ °C)				
	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0
1,00	1,3612	1,3610	1,3604	1,3603	1,3601
0,50	1,3468	1,3464	1,3404	1,3406	1,3456
0,10	1,3361	1,3360	1,3557	1,3355	1,3353
0,06	1,3348	1,3348	1,3346	1,3343	1,3342
0,02	1,3336	1,3335	1,3334	1,3332	1,3330
0 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1,3332	1,3330	1,3328	1,3327	1,3324

\* valores médios com desvios médios de  $\pm 0,0002$ Tabela 2- Índice de refração \* de soluções aquosas de  $\text{CuSO}_4$ 

$[\text{CuSO}_4]$ <hr/> $\text{mol}\times\text{L}^{-1}$	Temperaturas ( $\pm 0,1$ °C)				
	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0
1,00	1,3591	1,3590	1,3587	1,3584	1,3582
0,50	1,3474	1,3473	1,3470	1,3469	1,3467
0,10	1,3362	1,3359	1,3358	1,3356	1,3353
0,06	1,3350	1,3348	1,3347	1,3343	1,3342
0,02	1,3337	1,3336	1,3334	1,3332	1,3331
0 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1,3332	1,3330	1,3328	1,3327	1,3324

\* valores médios com desvios médios de  $\pm 0,0002$ Tabela 3- Índice de refração \* de soluções aquosas de  $\text{ZnCl}_2$  em  $\text{HCl}$  0,0550 mol/L

$[\text{ZnCl}_2]$ <hr/> $\text{mol}\times\text{L}^{-1}$	Temperaturas $\pm 0,1$ °C				
	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0
1,00	1,3565	1,3564	1,3560	1,3558	1,3555
0,50	1,3462	1,3458	1,3456	1,3454	1,3452
0,10	1,3361	1,3360	1,3358	1,3356	1,3353
0,06	1,3351	1,3348	1,3346	1,3344	1,3343
0,02	1,3340	1,3336	1,3336	1,3333	1,3333
0 ( $\text{HCl}$ 0,0550 mol/L)	1,3333	1,3333	1,3331	1,3331	1,3330

\* valores médios com desvios médios de  $\pm 0,0002$