UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**ESTUDO DA AUTOXIDAÇÃO DE $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$
INDUZIDA POR ÓXIDOS DE S(IV)**

Helena Redigolo Pezza

Tese de Doutorado

Profa. Dra. Nina Coichev

Orientadora

SÃO PAULO
1997

**“Estudo da Autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ Induzida Por
Óxidos de S(IV)”**

HELENA REDIGOLO PEZZA

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.**

Aprovado por:

**Profa. Dra. NINA COICHEV
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)**

**Prof. Dr. SERGIO MASSARO
IQ - USP**

**Prof. Dr. ELIAS AYRES GUIDETTI ZAGATTO
CENA - USP - Piracicaba**

**Prof. Dr. FRANCISCO JOSE KRUG
CENA - USP - Piracicaba**

**Prof. Dr. ORLANDO FATIBELLO FILHO
UFSCar**

**SÃO PAULO
12 DE MARÇO DE 1997**

*Ao Leonardo, com carinho, pela
compreensão e incentivo.*

*Ao Lucas, nosso filho, minha
fonte de alegria e de
esperança no futuro.*

*A Profa. Dra. Nina Coichev, pela
dedicada orientação, estímulo,
compreensão e amizade ao
longo desse trabalho.*

Agradecimentos

A todos os professores, funcionários e pós-graduandos do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP-SP, especialmente da Química Analítica, pelo convívio agradável e amizade.

Ao Prof. Dr. Koshun Iha e à Profa. Dra. Maria E.S.Iha pela confiança e apoio, proporcionando-me residir em seu apartamento durante sua permanência no exterior.

Ao Prof. Dr. Sérgio Massaro pelo incentivo, apoio e amizade.

Em especial aos colegas do grupo de pesquisa da Profa. Dra. Nina Coichev: Adalgisa, Horácio e Hilda pela amizade e companheirismo.

É importante citar também nosso agradecimento ao Dr.Prof. Rudi van Eldik e ao grupo de pesquisa da Universität Witten-Herdecke - Alemanha pelo intercâmbio científico, provendo condições para execução das medidas de consumo de oxigênio.

À Moema Rodrigues dos Santos pela organização quanto à forma de citação das referências bibliográficas.

Aos Professores Drs. Manuel Molina Ortega e Cristo B. Melios, do Depto. de Química Analítica - UNESP, por terem incentivado e apoiado o meu ingresso nessa nova linha de pesquisa sob orientação da Profa. Dra. Nina Coichev.

À Profa. Dra. Mercedes de Moraes pelo apoio e pela elaboração do projeto para concessão do espectrofotômetro UV-visível.

Ao Leonardo, pelo auxílio na revisão do texto e pelo apoio e companheirismo, que permitiu que superasse os momentos muitas vezes difíceis pelos quais passei.

Ao Instituto de Química - UNESP , em especial ao Departamento de Química Analítica, pela concessão de afastamento para realização desse trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo auxílio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
Glossário	ix
Resumo	x
Abstract	xi
Capítulo I	
I.1. Introdução	02
I.1.a. Autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição	03
I.1.b. Autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV)	08
I.1.c. Processo cíclico de reações de óxido-redução do íon metálico de transição	15
I.1.d. Efeito sinérgico na reação de autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV)	18
I.1.e. Relevância do estudo de autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição	22
I.2. Objetivos do presente trabalho	29

Capítulo II

II. Algumas considerações gerais sobre o cyclam e seus complexos com Ni(II) e Ni(III)	32
II.1. Síntese, solubilidade e características espectrais dos complexos de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$	37
II.2. Velocidade e constante de formação de complexos de Ni(II) e Ni(III) com cyclam	41
II.3. Estudo cinético da autooxidação de S(IV) catalisada por $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$	43

Capítulo III

III.1. Tratamento matemático para relacionar a velocidade de reação com a concentração	46
III.2. Tratamento matemático para processo autocatalítico	50

Capítulo IV

IV. Resultados e Discussões	56
IV.1. Autooxidação da $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV)	57
IV.1.a. Influência da concentração de oxigênio	58
IV.1.b. Influência da concentração do ligante	62

IV.1.c.	Influência da concentração inicial de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ na autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$	64
IV.1.d.	Influência da concentração inicial de S(IV)	68
IV.1.e.	Cálculo das constantes de velocidade observadas	74
IV.2.	Evidência de ciclo redox	86
IV.3.	Redução do complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV)	89
IV.4.	Mecanismo	92
IV.5.	Estudo do efeito sinérgico do Co(III) e Mn(II) sobre a reação de autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV)	99
 Capítulo V		
V.	Conclusões e comentários finais	110
 Capítulo VI		
VI.1.	Detalhes experimentais	115
VI.1.a.	Reagentes e soluções	115
VI.1.b.	Síntese dos complexos e estabilidade	116
VI.1.c.	Preparo e padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	121
VI.1.d.	Aparelhos	121

VI.2. Procedimento experimental	123
VI.2.a. Estudos da autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$	123
VI.2.b. Estudos da redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV) na ausência de oxigênio	125
VI.2.c. Estudos sobre evidência de ciclo redox Medições do consumo de oxigênio	126
 Capítulo VII	
VII. Algumas perspectivas de trabalhos futuros	130
 Referências bibliográficas	132
 Curriculum vitae	156

GLOSSÁRIO

[]	concentração, expressa em mol L ⁻¹
A	absorbância
b	caminho óptico (cm)
t	tempo (s ou min.)
T	temperatura (°C)
ε	absortividade molar (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
λ	comprimento de onda (nm)
K	constante de equilíbrio, de ionização ou de formação
k_{obs}	constante de velocidade observada
I	força iônica
M	centro metálico
cyclam	1,4,8,11-tetraazociclotetradecano
Tscyclam	1-(4-tolilsulfonil)-1,4,8,11-tetraazociclododecano
[Ni(cyclam)] ³⁺ ou Ni(III)	níquel (III) complexado ao ligante cyclam
[Ni(cyclam)] ²⁺ ou Ni(II)	níquel (II) complexado ao ligante cyclam

RESUMO

A autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazociclotetradecano) induzida por S(IV) foi estudada acompanhando-se espectrofotometricamente, em função do tempo, a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ em soluções saturadas com oxigênio contendo: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (inicial) $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, cyclam $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, S(IV) $(1,0 - 5,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $T = 25,0^\circ\text{C}$ e força iônica $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A reação de autooxidação exibe um comportamento autocatalítico no qual o período de indução depende da concentração inicial de Ni(III).

O estudo cinético da redução de Ni(III) por S(IV), sob condições anaeróbicas, e a autooxidação de Ni(II) mostraram que a etapa determinante da velocidade da reação é a redução de Ni(III) por S(IV) para produzir o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$, que reage com o oxigênio dissolvido produzindo $\text{SO}_5^{\bullet-}$ o qual rapidamente reoxida o Ni(II). Os resultados mostram claramente um ciclo redox que depende do balanço entre a concentração de S(IV) e oxigênio.

Quando a reação se processa na presença de Co(III) (10^{-6} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e de Mn(II) (10^{-3} a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) constatou-se a ocorrência de efeito sinérgico positivo na formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$.

Abstract

The autoxidation of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, accelerated by sulfur dioxide was studied by spectrophotometrically monitoring the formation of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ under the conditions: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; initial $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = (1.0 - 5.0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and 1.0 mol L^{-1} perchloric acid in oxygen saturated solutions at 25.0°C and ionic strength 1.0 mol L^{-1} . The autoxidation reaction exhibits an autocatalytic behavior in which the induction period depends on the initial Ni(III) concentration.

The kinetic study of the reduction of Ni(III) by S(IV), under anaerobic conditions, and autoxidation of Ni(II) showed as the rate-determining step the reduction of Ni(III) by S(IV) to produce $\text{SO}_3^{\bullet-}$ radical, which reacts with dissolved oxygen to produce $\text{SO}_5^{\bullet-}$ and rapidly oxidizes Ni(II). The results clearly show a redox cycling process which depends on the balance of S(IV) and oxygen concentration.

The synergistic effect of the Co(III) and Mn(II) was studied. Both exhibit a positive synergistic effect in the sulfite-induced autoxidation of Ni(II).

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem por objetivo apresentar sucintamente uma coletânea dos trabalhos mais expressivos situando o presente trabalho dentro da literatura.

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica destacando-se a importância de íons metálicos de transição na oxidação de óxidos de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) por oxigênio. Na maioria dos trabalhos acompanhou-se a variação da concentração de S(IV) com o tempo, conforme apresentado no item I.1.a.

Outros experimentos foram realizados acompanhando-se a variação da concentração do íon metálico, em diferentes estados de oxidação, com oxidação simultânea de S(IV) a S(VI) pelo oxigênio (descrito no item I.1.b.).

O levantamento bibliográfico sobre a importância do SO_2 na química do meio ambiente bem como os métodos analíticos de determinação podem ser encontrados em algumas teses desse Instituto (Valente, 1983; Cardoso, 1991; Albuquerque, 1993; Guekezian, 1996).

I.1.a. Autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição

Na literatura encontram-se descritos vários trabalhos realizados na tentativa de elucidar o mecanismo de oxidação do dióxido de enxofre em fase aquosa pelo oxigênio, os quais podem ser importantes para a produção de ácido sulfúrico sob condições atmosféricas. Absorção e oxidação em fase aquosa é em geral o processo químico dominante de remoção de SO₂ da atmosfera (Middleton et al., 1980.; Moller, 1980).

Vários autores tem considerado a necessidade de avaliar, em escala global, a remoção de SO₂ da atmosfera levando-se em consideração a presença de traços de íons metálicos que catalisam a oxidação de S(IV) por oxigênio. Em 1958 Junge e Ryan já ressaltaram essa importância (Junge e Ryan, 1958).

A oxidação de óxidos de S(IV) por oxigênio, também chamada de autoxidação, catalisada por íons metálicos de transição em solução aquosa tem sido objeto de um grande número de estudos . A Tabela I.1 reúne alguns trabalhos realizados em meio aquoso e na ausência de complexantes. Alguns resultados revelaram que íons metálicos como

Tabela I.1. Alguns exemplos de estudos da autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição, em meio aquoso e na ausência de agentes complexantes.

Íon metálico M	[M] mol L ⁻¹	[S(IV)] mol L ⁻¹	Intervalo de pH	Referência
Co ²⁺	1x10 ⁻⁷ - 3x10 ⁻⁶	9,4x10 ⁻³ - 2,8x10 ⁻²	9 - 9,7	Chen e Barron, 1972
Co ²⁺	1x10 ⁻⁷	1,25x10 ⁻³	8,25	Duca et al., 1980
Co ²⁺	2x10 ⁻⁷ - 2,5x10 ⁻⁵	(0,35-1,13)x10 ⁻³	7,7	Hobson et al., 1986
Co ²⁺	1x10 ⁻⁸ - 1x10 ⁻⁶	(1-2)x10 ⁻³	7 - 11	Pasiuk-Bronikowska e Rudzinski, 1992
Cu ²⁺	10 ⁻⁸ - 1,4x10 ⁻³	~ 1x10 ⁻²	7 - 12	Reinders e Vlès, 1925
Cu ²⁺	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴	~ 10 ⁻²	5 - 7,8	Fuller e Crist, 1941
Fe ³⁺	5x10 ⁻⁸ - 5x10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ - 10 ⁻²	4 - 5,0	Brimblecombe e Spedding, 1974
Fe ³⁺	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ - 2x10 ⁻³	3 - 8	Fuzzi, 1978
Fe ²⁺	1x10 ⁻⁴	9,8x10 ⁻³ - 0,478	1,6 - 2,1	Huss et al., 1982 (a)
Fe ²⁺	8x10 ⁻⁷ - 4,4x10 ⁻¹	diferentes fluxos de SO ₂ /O ₂	0,5 - 2,0	Sato et al., 1984
Fe ³⁺	5x10 ⁻⁴ - 6x10 ⁻³	5x10 ⁻⁴ - 5x10 ⁻²	1,2 - 3,0	Kraft e van Eldik, 1989 (a,b)
Fe ²⁺	(1-2)x10 ⁻³	5x10 ⁻⁵ - 3x10 ⁻⁴	2 - 4	Reddy e van Eldik, 1992
Mn ²⁺	2,2x10 ⁻⁷ - 4,4x10 ⁻¹	2x10 ⁻³	3 - 4	Coughanowr e Krause, 1965
Mn ²⁺	1x10 ⁻⁴ - 1x10 ⁻³	9,8x10 ⁻³ - 1,4x10 ⁻¹	1,6 - 2,1	Huss et al., 1982 (a,b)
Mn ²⁺	(1-5)x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁶ - 1,5x10 ⁻⁵	2,7 - 7,5	Ibusuki e Barnes, 1984
Mn ²⁺	2,2x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴	4,5	Berglund e Elding, 1991
	1x10 ⁻⁶ - 1,5x10 ⁻³	2,3x10 ⁻⁵	1 - 4	Berglund et al., 1993
Ni ²⁺	8,5x10 ⁻⁵	8,9x10 ⁻⁵	4,5	Berglund e Elding, 1991

Cu(II), Fe(II/III), Mn(II), Co(II) e Ni(II) exercem efeito catalítico mesmo em baixas concentrações.

Em 1903 foi publicado um dos primeiros estudos de oxidação do ânion sulfito, concluindo que a reação era extremamente lenta na ausência de um íon metálico como catalisador, e que o efeito catalítico de sais de Cu(II) já era perceptível em concentração de 10^{-12} mol L⁻¹ (Titoff, 1903). Seguiram-se vários trabalhos confirmando esse efeito (Reinders e Vlès, 1925; Backstrom, 1927 e 1934). Tais concentrações muito pequenas (10^{-12} mol L⁻¹) poderiam estar presentes na água destilada como impurezas.

Alguns autores (Reinders e Vles, 1925; Fuller e Christ, 1941) não obtiveram reprodutibilidade na determinação das constantes de velocidade da reação de oxidação de S(IV) pelo oxigênio dissolvido em solução, porque o pH diminui à medida que a reação se processa, variando assim a distribuição das espécies (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) presentes em solução. Optaram então pelo uso de soluções tamponadas, havendo naturalmente a introdução de impurezas que acompanham o sal, a base ou ácido utilizados.

Há autores (Fuller e Crist, 1941) que atribuem a discrepância e a não reprodutibilidade dos resultados obtidos à pouca pureza dos

reagentes, à qualidade da água empregada para o preparo das soluções e aos recipientes onde estas foram estocadas, se de vidro ou de plástico.

Em geral, os resultados revelaram que o aumento da concentração de sulfato é linear com o tempo e depende da concentração de catalisador (Hegg e Hobbs, 1978). No entanto, há uma considerável discordância sobre a eficiência e a quantidade mínima de catalisador necessária para catalisar a reação.

A Tabela I.2. apresenta a ordem de eficiência de alguns íons metálicos de transição que são importantes para a oxidação de óxidos de S(IV).

No entanto, como será descrito adiante, é importante considerar não só a natureza do íon metálico mas também o seu estado de oxidação.

Uma recente revisão é apresentada por Brandt e van Eldik sobre a importância da oxidação de óxidos de S(IV) catalisada por metais de transição dando ênfase para processos atmosféricos e mecanismos envolvidos (Brandt e van Eldik, 1995; Coichev, 1994 (c)).

Tabela I.2. Eficiência de vários íons ou óxidos de íons metálicos de transição como catalisadores da autooxidação de S(IV).

Íons ou óxidos de metais de transição		Referência Bibliográfica
a) Catálise homogênea		
$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+}$		Meyer, 1887
$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+}$	(pH < 5)	Junge e Ryan, 1958
$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$	(pH 2 - 3)	Barrie e Georgii, 1976
$Fe^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+}$	(pH 1 - 4)	Huss et al., 1982 (a)
$Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > V^{4+}$	(pH 9,2)*	Boyce et al., 1983
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(pH 5) ^a	Ulrich et al., 1986
$Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$	(pH 5) ^b	Ulrich et al., 1986
$Mn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+}$	(pH 5) ^c	Ulrich et al., 1986
$Mn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$		Reda, 1988
$Fe^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} \sim Co^{2+} > Ni^{2+}$	(pH 5,3)	Ibusuki et al., 1990
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$	(pH 3 - 4,5)	Grgic et al., 1991
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$		Bracewell e Gall, 1967
b) Catálise heterogênea		
$MgO > Fe_2O_3 > Al_2O_3 > MnO_2 > PbO$		Judeikis et al., 1978
$MnO_2 > PbO > CuO > Fe_2O_3$		Vadjic et al., 1986
$(Mn(NO_3)_2 > MnCl_2 > Cu(NO_3)_2 > Mn(SO_4) > Cu(SO_4) > CuCl_2$		Berrensheim e Jaeschke, 1986
$\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2O_3 > \gamma\text{-Fe}_2O_3 > \delta\text{-FeOOH} > \beta\text{-FeOOH}$		Leland e Bard, 1987

* íons metálicos complexados com ftalocianinas.

(a), (b) e (c) = concentração do catalisador $< 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $= 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $= 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

I.1.b. Autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV)

Grande parte dos trabalhos citados em I.1.a. decorreram de estudos realizados acompanhando a diminuição ou o aumento da concentração de S(IV) ou S(VI), respectivamente. A maioria dos experimentos foram feitos em condições de concentração de S(IV) relativamente elevada quando comparada com o íon metálico catalisador, como pôde ser visto na Tabela I.1.

Uma equação geral para a reação de autoxidação do íon metálico M(II) induzida por S(IV) pode ser escrita como:

Muitos estudos se referem ao efeito de íons metálicos na forma de aquo complexos, enquanto outros tem investigado o efeito de quelatos (Boyce, 1983; Bobba, 1988; Dellert-Ritter e van Eldik, 1992 (a) e (b); Anast e Margerum, 1981; Linn et al., 1990).

O potencial redox de um sistema envolvendo íons metálicos é modificado por complexação desses íons metálicos com ligantes adequados. O desenvolvimento de novos métodos de determinações

espectrofotométricas de íons metálicos e agentes complexantes, bem como determinações potenciométricas é também possível por usar novos sistemas redox baseados no efeito do ligante (Teshima e Kawashima, 1996).

Em presença de um agente complexante adequado pôde-se acompanhar espectrofotometricamente a formação do íon metálico no estado de oxidação (III), o que propiciou o desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para a determinação de S(IV). É particularmente interessante o uso de um ligante cujos espectros de absorção dos complexos formados com o íon metálico, nos diferentes estados de oxidação, sejam bem distintos.

Os estudos iniciais da oxidação de complexos de Co(II)/N_3^- induzida por óxidos de S(IV) foram realizados por Senise (Senise, 1957), com a elaboração de um “spot test” para íons sulfito. Esse trabalho abriu perspectivas para novos estudos, delineados por diferentes objetivos e originando diversas publicações dentre as quais destaca-se o estudo da viabilidade do uso desse método para a determinação de S(IV) em água de chuva e no ar (Neves et al, 1988; Gebert et al., 1989; Neves et al., 1995). Nesses trabalhos a concentração inicial de S(IV) é diretamente proporcional à concentração de Co(III) formado. Sendo a absorvidade

molar do complexo de Co(III)/N_3^- elevada ($\epsilon = 22.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$), o método é bastante sensível.

Uma das publicações mais atuais relata resultados de estudos mostrando que, em soluções aquosas de tris(hidroximetil)aminometano (tampões de TRIS/HTRIS⁺), Co(II) é lentamente oxidado a Co(III) pelo oxigênio dissolvido. Essa oxidação é fortemente acelerada pela presença de S(IV) , especialmente na presença de Mn(II) . O conhecimento da composição dos complexos formados é de extrema importância no estudo dessa oxidação induzida, bem como para o desenvolvimento de métodos analíticos de determinação de S(IV) baseados nessa reação. O método está sendo usado para determinação de S(IV) em SF_6 com a vantagem de evitar o uso de azoteto de sódio devido à sua toxicidade (Leite et al., 1996).

Nos trabalhos realizados por Coichev e van Eldik (Coichev, 1994 (c)) dos quais será feita uma abordagem geral, foi possível efetuar medidas em condições experimentais tais que a concentração de S(IV) foi mantida baixa (10^{-5} a 10^{-4} mol/L) relativamente ao íon metálico (10^{-3} a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) de Fe(II) , Co(II) e Mn(II) .

Nestas condições foi possível monitorar espectrofotometricamente o aumento da concentração do íon metálico no estado de oxidação (III).

Acompanhou-se a variação da absorbância no comprimento de onda no qual a absorbância devido ao íon metálico no estado de oxidação (III) é máxima.

No caso dos íons Fe(II)/Fe(III) as medidas foram realizadas em meio aquoso (Reddy et al., 1991; Reddy e van Eldik, 1992). Nos estudos realizados com Co(II) e Mn(II) empregou-se o meio de azoteto. Os complexos de Co(III)/N₃⁻ e Mn(III)/N₃⁻ apresentam elevada absorvidade molar a 365 e 427 nm, respectivamente (Gebert et al., 1988; Coichev et al., 1990; Coichev e van Eldik, 1991 (a)).

No capítulo III, onde será abordado com detalhes o tratamento matemático para processo autocatalítico (Item III.2), a Figura III.4 apresenta um exemplo do perfil da variação da concentração do produto da reação, íon metálico no estado de oxidação (III), com ocorrência de um período de indução, o que é uma forte evidência de um processo autocatalítico, i.e., o produto da reação, M(III), catalisa a reação. Assim uma pequena concentração do íon na sua forma oxidada, M(III), acelera ainda mais a reação.

A Tabela I.3. apresenta alguns exemplos de estudos que mostraram a existência ou não de período de indução.

Tabela I.3. Exemplos para oxidação de óxidos de S(IV) catalisada por alguns íons metálicos de transição (M(II))

M ²⁺	Observações	Referência
Co ²⁺	-período de indução depende da [Co ²⁺], [O ₂] e [S(IV)] -período de indução depende da [Co ³⁺]	Hobson et al., 1986 Coichev e van Eldik, 1991(a)
Fe ²⁺	- período de indução de 2 h; dependente do pH nenhum período de indução se Fe ³⁺ é adicionado com o aumento da [Fe ³⁺] inicial o período de indução diminui período de indução aumenta com o aumento do pH inicial	Huss et al., 1982 (a) Reddy e van Eldik, 1992 Grgic et al., 1994 Grgic et al., 1994
Mn ²⁺	- aproximadamente 2 segundos - nenhum período de indução em pH 1 - 4 - apresenta período de indução mas quando Mn ³⁺ é adicionado não é mais observado - período de indução depende da [Mn ³⁺] adicionado	Coughanowr e Krause, 1965 Huss et al., 1982 (a) Berglund e Elding, 1991 Berglund et al., 1993
Ni ²⁺	- não apresenta período de indução	Berglund e Elding, 1991

Dessa maneira, partindo-se inicialmente de uma solução contendo íons metálicos de Fe(II), Mn(II) ou Co(II) foi possível observar o aumento da velocidade da autooxidação desses íons pela adição de S(IV). Simultaneamente à oxidação do íon metálico ocorre o consumo de oxigênio e a oxidação de S(IV) a S(VI). Nesse caso, o S(IV) induz a autooxidação do íon metálico (Brandt et al., 1993 e 1994).

Os resultados obtidos nos estudos realizados para os sistemas: Co(II)/Co(III)/N₃⁻ (Coichev et al., 1990; Coichev e van Eldik, 1991 (b)); Mn(II)/Mn(III)/N₃⁻ (Coichev e van Eldik, 1991 (b)) e Fe(II)/Fe(III)/H₂O (Reddy et al., 1991 e 1992), permitiram que algumas conclusões sobre as etapas da autooxidação de íons metálicos induzida por S(IV) pudessem ser esclarecidas.

Inicialmente o metal no estado de oxidação (II) é lentamente oxidado a M(III) pelo oxigênio dissolvido:

M(III) reage com SO₃²⁻ gerando o radical SO₃^{•-}, que reagindo com oxigênio dá origem ao radical SO₅^{•-}, fortemente oxidante. A sequência de reações a seguir mostra o efeito autocatalítico e o importante balanço da concentração de S(IV) e O₂.

onde: M = complexo metálico

Então, o processo autocatalítico é controlado pela natureza e concentração dos íons M(III) e sua habilidade para produzir os radicais sulfito $\text{SO}_3^{\bullet-}$, os quais podem rapidamente reagir com O_2 para produzir radicais $\text{SO}_5^{\bullet-}$.

Como já foi citado anteriormente (Item I.1.a.), nos trabalhos encontrados na literatura, há uma considerável discordância sobre a eficiência e quantidade mínima do íon metálico para catalisar a reação de autoxidação de S(IV).

Conforme esquematizado na Tabela I.2., observa-se por exemplo que Junge e Ryan (1958) encontraram a seguinte ordem decrescente de eficiência: $\text{Mn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)}$. Já Bracewell e Gall (1967) classificaram-

os na ordem: $\text{Fe(III)} > \text{Mn(II)} > \text{Cu(II)}$. Bassett e Parker (1951) estudaram o efeito dos ânions presentes na solução, na eficiência catalítica.

I.1.c. Processo cíclico de reações de óxido-redução do íon metálico de transição

Na presença de M(II) o sistema S(IV)-O_2 exibe um dualismo interessante. Dependendo das condições da reação, este sistema pode funcionar como oxidante ou como redutor.

Um aspecto importante, que tem recebido pouca atenção até o momento, refere-se à questão de como a espécie reduzida do metal é reoxidada a fim de completar o ciclo catalítico.

Em 1990 Behra e Sigg (Behra e Sigg, 1990) relataram evidências para o ciclo redox do ferro em gotículas de água atmosférica. Grande fração do ferro total está presente como Fe(II) . Outros trabalhos também sugerem um ciclo redox para o sistema Fe(II)/Fe(III) (Reddy e van Eldik, 1992, Chen, 1996).

Um ciclo de reações de óxido-redução envolvendo M(II)/M(III) pode ser representado pelas reações (I.3) a (I.5). O oxigênio é consumido durante a oxidação induzida (I.4), com subsequente formação de sulfato como principal produto (I.6) (Brandt e van Eldik, 1992; Brandt et al., 1993).

Se o oxigênio dissolvido estiver em excesso com relação a S(IV), o processo de autooxidação de M(II) ocorre. Assim que todo oxigênio tiver sido consumido, e existindo ainda S(IV) em solução, ocorrerá a redução do M(III) formado, conforme a reação:

A introdução de oxigênio reinicia a oxidação de M(II) se ainda existir S(IV) em solução. Tal ciclo redox é interrompido quando todo S(IV) ou O₂ tiver sido consumido.

O ciclo redox foi observado para os sistemas com Co(II)/Co(III), Mn(II)/Mn(III) e Fe(II)/Fe(III) estudados por Coichev e colaboradores (Coichev et al., 1991 (a); Coichev et al., 1991 (b); Reddy et al., 1991), resultando em um experimento demonstrativo. Para os sistemas Co(II)/Co(III) e Mn(II)/Mn(III) em meio aquoso contendo azoteto, a demonstração é mais interessante pois os complexos de Co(III) e Mn(III) são intensamente coloridos quando comparados com Co(II) e Mn(II). Em

condições de excesso de S(IV) com relação a O_2 ocorre a intensificação da cor da solução devido à formação de M(III), seguida de descoloração devido à redução de M(III). Agitando-se a solução, em presença de ar, a concentração de oxigênio é restabelecida e o ciclo de óxido-redução é reiniciado (Coichev e van Eldik, 1994 (b)).

O mesmo processo pode ser demonstrado considerando-se o sistema Fe(II)/Fe(III)/H₂O, sendo necessário acompanhar a reação com um espectrofotômetro, pois o pico de absorção do Fe(III) ocorre a 300 nm (Reddy et al., 1991). A inclusão da etapa de autooxidação induzida por sulfito no ciclo redox do ferro sob condições atmosféricas foi essencial para a compreensão do papel importante representado pelos íons metálicos no processo de oxidação atmosférico.

Experimentos também foram realizados acompanhando-se a variação da concentração de oxigênio, efetuando-se medidas amperométricas com eletrodo de platina recoberto com membrana seletiva a oxigênio (Brandt e van Eldik, 1992; Brandt et al., 1993). Foi possível efetuar experimentos em paralelo, através de medidas espectrofotométricas e amperométricas, comprovando o mecanismo proposto.

I.1.d. Efeito sinérgico na reação de autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV)

Vários trabalhos na literatura apresentam dados revelando que a presença simultânea de dois íons metálicos tem um efeito catalítico mais acentuado na oxidação de S(IV). Quando a presença de um determinado componente exerce um efeito no comportamento cinético de outro a mistura é dita estar sujeita a um efeito sinérgico.

Sinergismo positivo pode ser definido como uma aceleração da oxidação de óxidos de S(IV) catalisada por metais de transição, resultante da ação de dois ou mais íons metálicos de transição cataliticamente ativos. Sinergismo negativo ocorre quando a atividade catalítica do íon metálico de transição é diminuída pela presença de outro íon metálico. O efeito sinérgico (positivo ou negativo) depende da razão da concentração dos íons metálicos envolvidos.

O efeito sinérgico de dois íons metálicos de transição (Cu^{2+} , Fe^{2+}) durante a oxidação de óxidos de S(IV) foi primeiramente descrito por Titoff (Titoff, 1903).

Na Tabela I.4. são apresentados alguns trabalhos selecionados sobre efeito sinérgico na oxidação de óxidos de S(IV). A divergência dos resultados apresentados nessa tabela pode ser explicada pelas condições experimentais empregadas quanto à concentração relativa dos metais e quanto ao estado inicial de oxidação dos íons metálicos que compõem a mistura.

Efeitos sinérgicos não tem sido mencionadas nos ciclos redox sugeridos, exceto nos estudos realizados por Coichev e van Eldik (1994 (a)) e Sedlak e Hoigné (1993).

Coichev et al. (1992) estudaram o efeito sinérgico do íon Mn(II) sobre a autooxidação de Fe(II) e Co(II) em meio de azoteto induzida por sulfito. O Mn(II) tem um significativo efeito catalítico, mas o efeito sinérgico realmente ocorre na presença de Co(III) ou Fe(III). É sugerido que esses íons metálicos podem oxidar o Mn(II) a Mn(III), o qual rapidamente oxida sulfito a radicais sulfito. Os radicais $\text{SO}_3^{\bullet-}$ iniciam o processo de autooxidação via formação de $\text{SO}_5^{\bullet-}$ e HSO_5^- .

Tabela I.4. Literatura selecionada sobre efeito sinérgico para a reação de autooxidação de óxidos de S(IV), em meio aquoso.

Catalisadores	Observação	Referência
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	influência de Fe^{2+} e Cu^+	Zeck e Carlyle, 1974
$\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} cataliticamente ativo	Barrie e Georgii, 1976
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	velocidade da reação aumenta com aumento da $[\text{Cu}^{2+}]$	Dasgupta et al., 1979
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$	não foi observado efeito sinérgico	Dasgupta et al., 1979
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	efeito sinérgico	Altwickler e Nass, 1983
$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$	não foi observado efeito sinérgico	Martin, 1984
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	influência de pH, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Mn}^{2+}]$	Martin, 1984
$\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	não foi observado efeito sinérgico	Sato et al., 1984
$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	influência da concentração do 2º íon metálico	Ulrich et al., 1986
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	efeito sinérgico	Reda, 1988
$\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	inibição por Cu^{2+}	Reda, 1988
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	influência de SO_4^{2-} e força iônica	Martin e Good, 1991
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$	efeito sinérgico	Grgic et al., 1992
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	sem influência de Mn^{3+}	Berglund e Elding, 1993
$\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	efeito sinérgico	Coichev et al., 1992
$\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	efeito sinérgico, meio contendo azoteto	Coichev et al., 1992
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$	efeito sinérgico	Brandt e van Eldik, 1995

O estudo interpretativo dessas reações com proposição de mecanismo, bem como a investigação do efeito sinérgico do Mn(II) no aumento da velocidade dessa reação (Coichev et al., 1992) propiciou a otimização do método de determinação de S(IV) em água de chuva utilizando a reação de autooxidação de Co(II)/N₃⁻. Ficou esclarecido que o Mn(II) tem um importante papel nas reações catalisadas e deverá estar presente para eliminar o período de indução e aperfeiçoar a sensibilidade.

Outros estudos sobre o efeito da inibição da atividade catalítica do íon metálico, isto é, a ocorrência de efeito sinérgico negativo, foram observados em meio contendo quelantes.

Lim et al. (Lim et al., 1982) estudaram os efeitos dos agentes quelantes 1,10-fenantrolina nas reações de autooxidação de S(IV) catalisadas por Fe(II) e Mn(II). No caso do Mn(II) o ligante 1,10-fenantrolina tem um maior efeito que o EDTA, provavelmente devido à formação de complexos binucleares. Já o EDTA tem um maior efeito inibidor sobre o catalisador Fe(II). O complexo Fe(II)/EDTA é reativo e em presença de oxigênio é rapidamente oxidado a Fe(III)/EDTA, bastante estável. O efeito inibidor desses agentes quelantes está relacionado com a ocupação dos sítios de coordenação do catalisador e não apenas com a

mudança no potencial de óxido-redução do íon metálico devido à complexação.

O efeito inibidor de agentes fenólicos antioxidantes (Jeu e Alyea, 1933) como fenol, hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, fluoroglucinol e pirogalol na ação catalítica de Mn(II), Fe(II) e Cu(II) está relacionado com o potencial redox do inibidor. O inibidor nesse caso pode participar de reações com radicais, quebrando então a cadeia (sequência) de reações.

I.1.e. Relevância do estudo de autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição

O processo de oxidação de óxidos de S(IV) tem um papel muito importante em química atmosférica (por ex. formação da chuva ácida) bem como nos processos industriais (processos de dessulfurização). O presente trabalho tem por objetivo abordar o mecanismo das reações de oxidação de óxidos de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição, bem como enfatizar a importância do oxigênio nesses processos.

O íon ferro é de especial interesse em virtude da elevada abundância relativa do íon na atmosfera. Dentro dessa mesma linha de pesquisa, importantes resultados foram obtidos efetuando-se estudos em meio aquoso não complexante (Reddy et al., 1991), o que levou a conclusões referentes ao ciclo redox do íon ferro em meio aquoso sob condições atmosféricas em presença de S(IV) e oxigênio. Isto é, a rápida oxidação de Fe(II) a Fe(III) é induzida por sulfito e pode ser repetida de um modo cíclico pela introdução de oxigênio na solução.

O conhecimento do mecanismo auxilia na interpretação de dados analíticos, bem como eventuais problemas que posteriormente podem surgir durante a amostragem e conservação das amostras para análise de S(IV) presente na água e no ar.

No meio ambiente, é importante para a compreensão da formação de sulfato sob condições atmosféricas. A oxidação de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) em ambientes aquáticos na presença de cátions metálicos por meio de mecanismo em cadeia exerce um papel fundamental no ciclo do enxofre (Pasiuk-Bronikowska, 1989).

A autooxidação de S(IV) catalisada por metal fornece um eficiente e econômico meio de controle da poluição.

Grande parte dos poluentes gasosos (SO_2 e $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) são originários de combustão. SO_2 é um dos principais constituintes de poluentes do ar, produzido primariamente a partir da combustão de combustíveis fósseis. Em solução aquosa SO_2 existe em equilíbrio com sulfito (SO_3^{2-}) e, dependendo do pH da solução, diferentes quantidades de SO_3^{2-} , HSO_3^- e H_2SO_3 poderão estar presentes (Weisweiler, 1986):

H_2SO_3 não existe em solução aquosa, mas sim SO_2 hidratado está presente a partir do qual HSO_3^- é formado diretamente (Chang et al., 1983).

A emissão de poluentes por combustão pode ser controlada por absorção simultânea de SO_2 e NO em soluções aquosas de complexos quelatos com ferro (Chang et al., 1983). Estudos sobre a remoção simultânea desses gases tem sido desenvolvidos nos últimos anos por várias companhias de engenharia e laboratórios de pesquisa, especialmente no Japão (Weisweiler, 1986). É altamente desejável para um sistema de absorção simultânea de SO_2 e NO_x ser capaz de regenerar os produtos ativos.

Vários estudos (Sada et al., 1980, 1981, 1982, 1984, 1986, 1987; Narita et al., 1984; Chang et al., 1983; Littlejohn et al., 1990) têm sido descritos envolvendo o sistema aquoso sulfito-Fe(II)-quelato, sendo dada especial atenção ao EDTA como quelato, por causa da possibilidade de remoção simultânea de SO₂ e NO_x. Foram utilizadas como absorventes soluções aquosas de sulfito com Fe(II)-EDTA e também quelatos ferrosos como NTA (ácido nitrilotriacético), IDA (ácido iminodiacético) e ácido cítrico (Sada et al., 1987; Littlejohn et al., 1990).

Esses estudos indicaram que a reação é complexa. Sada et al. (1987) determinaram os produtos da reação. Entretanto, nenhum mecanismo baseado em reações fundamentais tem sido proposto para explicar a geração dos produtos observados.

O quelato metálico pode ligar-se ao NO para formar nitrosil-quelato metálico, o qual pode tornar a reagir com SO₂ para produzir espécies nitrogenadas reduzidas tais como N₂O, N₂ e sulfato enquanto o quelato metálico é regenerado, segundo as reações abaixo.

Sada et al.(1984, 1986) observaram também que o grau de remoção de NO depende principalmente da concentração de Fe^{2+} , as reações cinéticas da redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} por HSO_3^- com coexistência de EDTA, bem como a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} por NO na presença de Na_2SO_3 foram estabelecidas.

Estudos cinéticos detalhados com proposição de mecanismo foram feitos para o sistema Fe(II)/Fe(III)/EDTA (Dellert-Ritter e van Eldik, 1992 (a) e (b)). O comportamento redox dos sulfito-complexos produzidos na ausência e na presença de oxigênio também foi estudado. A reação apresenta forte dependência da concentração de oxigênio e os maiores produtos redox são sulfato e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$, o qual é rapidamente reoxidado a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ na presença de oxigênio. Várias possibilidades para o mecanismo são apresentadas e discutidas.

O conhecimento do mecanismo de autooxidação catalisada por íons metálicos de transição auxilia na otimização dos parâmetros do processo supra citado.

É necessário um melhor conhecimento da cinética dessas reações para calcular a velocidade de regeneração do quelato metálico e também para controlar os produtos da reação ajustando as condições de operação.

Em química analítica, conforme relatado no Item I.1.b., o estudo cinético e mecanístico de reações químicas contribuiu diretamente para o melhor entendimento de muitos procedimentos analíticos, permitindo o seu refinamento.

É importante ressaltar que o sulfito também pode ter efeito genotóxico podendo agir como mutagênico ou carcinogênico (Kawanishi et al., 1989). Acredita-se que o mecanismo da toxicidade do sulfito está relacionado com o processo de autooxidação envolvendo a formação do radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$, com subsequente formação do radical $\text{OH}^{\bullet}$, o qual tem um importante papel na clivagem genética induzida por sulfito. Entretanto, o mecanismo da clivagem de DNA induzida por baixas concentrações de sulfito ainda não foi bem esclarecido.

Visto que o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ pode ser gerado no sistema celular por autooxidação e por oxidação de sulfito mediada por enzimas (Shi et al., 1994), a possível interação de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ com DNA parece ser importante no entendimento do mecanismo de danos celulares provocados por SO_3^{2-} .

Alguns estudos foram realizados para avaliar a clivagem de DNA induzida por sulfito (Kawanishi et al., 1989; Shi and Mao, 1994). Os resultados mostraram que o sulfito causa clivagem de DNA na presença

de Co(II), Cu(II) e Mn(II), embora sulfito sozinho ou íon metálico sozinho não causem esse efeito. Foi sugerido que o sulfito é rapidamente autoxidado na presença de Co(II) para produzir radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ causando clivagem específica de um sítio do DNA (Kawanishi et al., 1989).

Estudos de autooxidação de sulfito realizados com Ni(II) e Ni(II) complexado com oligopeptídios (Shi et al., 1994) sugerem a formação de radicais $\text{SO}_3^{\bullet-}$.

A modificação de DNA e RNA promovida por vários complexos de Co(III), inclusive o $\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2^+$, na presença de KHSO_5 também tem sido objeto de estudos recentes (Muller et al., 1996).

Embora vários estudos tenham sido desenvolvidos o exato mecanismo detalhado da toxicidade de SO_3^{2-} ainda não foi completamente esclarecido (Shin, 1994).

I.2. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Conforme assinalado na parte introdutória, no interesse de desenvolvimento de métodos analíticos, estudos de interferentes e problemas relacionados com a coleta de amostras de ar contendo S(IV), bem como uma melhor compreensão da cinética e mecanismo de autooxidação de cobalto(II), níquel(II), ferro(II) e manganês(II) induzida por S(IV), estudou-se o sistema $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ cuja interpretação de dados e conclusões levou a evidências para propostas de ciclos de reações de óxido-redução de íons metálicos completando uma sequência catalítica.

O presente objetivo não é abordar o problema da chuva ácida ou poluição ambiental devido à presença de óxidos de enxofre (IV) no meio ambiente, nem fazer considerações quanto aos métodos existentes de determinação ou amostragens.

Abordou-se aspectos quanto ao mecanismo das reações de autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV) tendo em vista a importância desses efeitos cinéticos no desenvolvimento de métodos analíticos ou mecanismos de remoção de SO_2 da atmosfera, conforme já descrito no item I.1.c.

Foi realizado o estudo do efeito sinérgico quando a reação se processa na presença de pequenas quantidades de Co(III) ou Mn(II) . Tais efeitos sinérgicos também ocorrem sob condições atmosféricas onde muitos traços de íons metálicos diferentes estão presentes simultaneamente, assim a avaliação com relação a importância do processo de oxidação catalisada por metais em sistemas ambientais é mais difícil.

CAPÍTULO II

II. Algumas considerações gerais sobre o cyclam e seus complexos com Ni(II) e Ni(III)

A descoberta de Ni(III) e Ni(I) (Lancaster, 1982; Lappin, 1988) em bactérias metanogênicas e em outros sistemas biológicos tem chamado a atenção sobre as reações de óxido-redução envolvendo os íons de níquel.

Devuyst et al. (1979) prepararam Ni(OH)_3 pela adição de pequenas quantidades de CaSO_3 a uma suspensão de Ni(OH)_2 sob vigorosa aeração. Relataram também que uma mistura de ar e SO_2 apresenta maior poder oxidante do que O_2 sozinho. Já em 1972, um “spot test” foi proposto para a determinação de SO_3^{2-} baseado na formação de um precipitado preto de Ni(OH)_3 (Feigl e Anger, 1972).

Há várias categorias principais de ligantes que estabilizam o Ni(III) tanto no estado sólido como em solução. Dentre esses ligantes podem ser citados alguns compostos tetraazomacrociclos, peptídios desprotonados, porfirinas, α -diiminas, aminas e aminocarboxilatos (Lappin e McAuley, 1988, Haines e McAuley, 1980).

A estabilidade incomum de complexos metálicos de novos ligantes macrociclos sintéticos é conveniente para o estudo de uma grande variedade de fenômenos químicos. Por exemplo, eles são especialmente

adequados para estudo do comportamento de íons metálicos de transição como Cu(I)/Cu(III), Ni(III) e Co(III) em estados de oxidação não usuais.

Os complexos metálicos de macrociclos são excepcionalmente estáveis por fatores cinéticos e termodinâmicos. Por serem resistentes à hidrólise, esses complexos favorecem o estudo de reações de óxido-redução de Ni(II)/Ni(III) sem decomposição dos respectivos complexos. Toda oxidação ou redução do centro metálico envolve alguma redistribuição de carga entre o ligante e o íon metálico (Lovecchio et al., 1974).

O ligante macrociclo 1,4,8,11-tetraazociclotetradecano (cyclam ou [14]aneN₄) tem sido empregado na estabilização de íons metálicos de transição nos quais o centro metálico está no estado de oxidação (III) tais como: Co(III), Ni(III) e Fe(III). Tal complexo frequentemente mostra labilidade cinética e facilidade para processo redox que requer uma variação na geometria de coordenação na formação da espécie complexa octaédrica de Ni(III) (d⁷) a partir da quadrado planar de Ni(II) (d⁸), podendo ser representado pela seguinte equação (Shionoya et al., 1990):

O cyclam (1,4,8,11-tetraazociclotetradecano) foi sintetizado pela primeira vez por Van Alphen (Van Alphen, 1957) como produto da reação entre 1,3-dibromopropano e 1,3-bis(2-aminoetilamino)-propano na presença de álcali.

1,4,8,11-tetraazociclotetradecano (cyclam ou [14]aneN₄)

Este ligante tem sido empregado na síntese de complexos de Ni(III) (Haines e McAuley, 1981), estabilizando muito bem o íon níquel nesse estado de oxidação. Os valores de constantes de protonação para o 1,4,8,11-tetraazociclotetradecano (Leugger et al., 1978) encontram-se na Tabela II.1.

Tabela II.1. Valores de log k (constantes de protonação) para cyclam

Força iônica (mol L ⁻¹)	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	referência
0,5 (KNO ₃)	11,29	10,19	4,32	< 2	Leugger et al., 1978
0,5 (KNO ₃)	11,59	10,62	1,61	2,41	Micheloni et al., 1978
0,2 (NaClO ₄)	11,50	10,30			Kimura et al., 1984

O complexo [Ni(cyclam)]³⁺ é muito estável em meio fortemente ácido. A estabilidade diminui drasticamente em solução neutra ou básica.

A pH 7 ± 1, o Ni(III) promove a desprotonação do grupo amino do cyclam (Equação II.2) e o valor de pK_a encontrado foi 7,1 (I = 0,1 mol L⁻¹, NaClO₄; T = 25 °C) (De Santis et al., 1994):

onde: HL = cyclam

L⁻ = cyclam desprotonado

A decomposição do violeta transiente ($[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L}^-)]^{2+}$), em pH neutro ou básico, ocorre segundo as equações (De Santis et al., 1994):

onde **(3)** =

A seguir são feitas algumas considerações sobre a síntese e reações dos complexos de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ bem como estudo cinético mais recente.

II.1. Síntese, solubilidade e características espectrais dos complexos de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$

O complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ é solúvel em água, metanol e nitrobenzeno, mas insolúvel em éter etílico (Bosnich et al., 1965). Apresenta máximos de absorção a 206 nm ($\epsilon \cong 10.200 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) (Linn et al., 1990) e 454 nm ($\epsilon = 67,5 \text{ mol L}^{-1}$ em metanol; $\epsilon = 45 \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso) (Bosnich et al., 1965 ; Brodovitch e McAuley, 1981).

Os complexos de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ são solúveis em água e geralmente sofrem decomposição por reação de óxido-redução a qual pode ser retardada em meio fortemente ácido (De Santis et al., 1994; Haines e McAuley, 1981). Assim sendo, a solução aquosa deste reagente é preparada em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A protonação das aminas secundárias no anel leva a uma configuração onde o íon ClO_4^- pode formar par iônico com interação de um dos oxigênios com o íon metálico (McAuley e Subramanian, 1991), estabilizando então o Ni(III). Esse complexo apresenta um máximo de absorção em 308 nm ($\epsilon = 11.000 \pm 100 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) (Haines e McAuley, 1980 e 1981).

Os respectivos espectros do ligante e complexos com Ni(II) e Ni(III) em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos experimentalmente no presente trabalho, estão representados na Figura II.1.

Uma variedade de métodos tem sido utilizados para gerar complexos de Ni(III), via oxidação do análogo Ni(II). Esses incluem reações químicas e eletrolíticas em meio aquoso e não aquoso. Foi sintetizado pela primeira vez por Cook e Curtis (Curtis e Cook, 1967) usando HNO_3 concentrado. Outros oxidantes também tem sido usados com sucesso em meio aquoso para gerar complexos de Ni(III) relativamente estáveis. O Ce(IV) e o Co(III) tem sido empregados na oxidação do $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ em meio de HClO_4 conforme representado no Esquema I (Haines e McAuley, 1981).

Na presença de sulfato de amônio a mesma reação produz o sulfato complexo marcadamente estável, com a seguinte fórmula: $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{SO}_4]^+$ (Cohen, 1979; Haines e McAuley, 1981).

Figura II.1 - Espectros de absorção UV-Visível em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. **a:** cyclam $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **b:** $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **c:** $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ $7,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; Largura da banda espectral = $0,2 \text{ nm}$; $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $b = 1,00 \text{ cm}$.

Esquema I - Obtenção de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ a partir da oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ empregando-se HNO_3 , Co(III) ou Br_2 (Haines e McAuley, 1981).

1) $\text{X} = \text{NO}_3^-$, $n = 1$

2) $\text{X} = \text{OH}_2$, $n = 3$

3) $\text{X} = \text{Br}^-$, $n = 1$

No presente trabalho, o preparo de $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]\text{ClO}_4$ foi realizado empregando-se HNO_3 concentrado como agente oxidante. Por dissolução desse complexo em solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ obtem-se $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, indicado como $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$. Optou-se por efetuar estudos nesse meio ácido, levando-se em consideração estudos anteriores da literatura (Linn et al., 1990).

II.2. Velocidade e constante de formação de complexos de Ni(II) e Ni(III) com cyclam

As velocidades de formação de complexos entre o cyclam e o íon metálico são proporcionais à concentração total do ligante e do íon metálico e dependem da acidez do meio.

O $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ é um complexo muito estável, $\log K = 22,2$ (25°C , $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (Hinz e Margerum, 1974). O íon metálico trivalente tende a formar um complexo mais estável, e tem sido mostrado que em meio de perclorato os complexos com Ni(III) são mais estáveis (McAuley e Subramanian, 1991).

Há poucos dados disponíveis sobre a cinética de formação de complexos de Ni(III) com macrociclos. Isto se deve, em parte, ao fato que muitos dos complexos de Ni(III) são estáveis em meio não aquoso, exibindo rápida redução em solventes básicos. No caso do $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, entretanto, tem sido encontrado que em $\text{HClO}_4 > 1 \text{ mol L}^{-1}$, as soluções desse íon, preparadas eletroliticamente, são estáveis por várias horas.

Usando um excesso de Cl^- ou Br^- na reação com $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, i. e. $[\text{Ni(III)L(OH}_2)_2]^{3+}$, variações de absorvância na faixa de 250-380 nm permitiram avaliar as constantes de equilíbrio (K_1) para a reação:

X = Cl⁻ ou Br⁻

A Tabela II.2 mostra valores de constante de estabilidade para adição de alguns ânions a [Ni(cyclam)]³⁺.

Tabela II.2. Constantes de estabilidade para reações de [Ni(cyclam)]³⁺ com ânions (Equação II.3)

Ânions	Força iônica / (mol L ⁻¹) e temperatura / °C	K / (mol ⁻¹ L)	Referência
Cl ⁻	1,0; 25	210	Haines et al., 1980
Br ⁻	1,0; 25	34	Haines et al., 1980
SO ₄ ²⁻	0,3; 22	5x10 ⁴	Zeigerson et al., 1980

II.3. Estudo cinético da autooxidação de S(IV) catalisada por

Linn et al. (Linn et al., 1990) utilizaram o complexo de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ em estudo cinético sobre a catálise de autooxidação de S(IV), acompanhando-se a reação de redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ pelo S(IV) na ausência de oxigênio dissolvido.

Os autores supra citados propuseram o seguinte mecanismo para a oxidação de S(IV) a S(VI):

A possibilidade do radical sulfito protonar para formar $\text{HSO}_3^{\cdot}$ nas equações (II.5) e (II.6) não foi investigada.

A rápida regeneração de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cyclam})]$ ocorre supostamente segundo as seguintes etapas:

$$k_2 = 1,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nenhuma explicação para os diferentes gráficos de absorbância em função do tempo na presença e na ausência de oxigênio foi apresentada, o que foi criticado por Brandt e van Eldik (Brandt e van Eldik, 1995).

Em trabalho mais recente esses autores (Linn et al., 1993) estudaram o efeito catalítico de cloreto e brometo sobre a reação de redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ com SO_2 .

No presente estudo partiu-se inicialmente de uma solução contendo o íon metálico no estado de oxidação (II) e não (III) como fizeram esses autores. Ficou evidenciado que a autooxidação do íon metálico induzida por S(IV) é cíclica. As medidas espectrofotométricas foram feitas em 308 nm referente ao pico de máxima absorção para o complexo do referido ligante com Ni(III). Dessa maneira, acompanhou-se a formação do complexo de Ni(III).

CAPÍTULO III

Para uma melhor condução da apresentação dos métodos de cálculo da constante de velocidade observada, será feita a seguir uma rápida abordagem das equações básicas das leis de velocidade.

Como no presente estudo o processo de autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzido por S(IV) é autocatalítico, também será abordado o tratamento de dados nessas condições.

III.1. Tratamento matemático para relacionar a velocidade de reação com a concentração

O tratamento matemático é relativamente simples para reações (reversíveis ou não) de primeira ordem (Latham, 1974).

Assim para a reação:

$$v = -d [\text{A}] / d t = d [\text{B}] / d t = k [\text{A}] \quad (\text{III.2})$$

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad (\text{III.3})$$

$$v = -d [\text{A}] / d t = k [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad (\text{III.4})$$

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t \quad (\text{III.5})$$

$[A]_0$ = concentração inicial da espécie A

A constante k pode ser determinada graficamente como representado na Figura III.1.

Figura III.1 - Determinação gráfica da constante de velocidade para uma reação irreversível de primeira ordem.

Se existe uma reação reversa:

a constante de velocidade é a soma de k_1 e k_2 , e o sistema atinge um ponto de equilíbrio devido a contribuição da reação reversa.

$$v = -d[A] / dt = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (\text{III.7})$$

$$\ln ([A]_t - [A]_\infty) = \ln ([A]_0 - [A]_\infty) - (k_1 + k_2) t \quad (\text{III.8})$$

$[A]_\infty$ = concentração de equilíbrio da espécie A

A figura III.2 mostra como $k_1 + k_2$ pode ser determinado graficamente.

Figura III.2 - Determinação gráfica de $(k_1 + k_2)$ para uma reação reversível de primeira ordem.

As reações de segunda ordem:

são usualmente estudadas sob condições de primeira ordem, isto é, $[B]_0 \gg [A]_0$, onde $[B]_0$ é pelo menos dez vezes maior do que $[A]_0$. Nessa condição experimental a equação é de pseudo-primeira ordem com respeito a A.

Se um grande excesso de um dos reagentes envolvidos é usado, a reação é considerada ser de pseudo-primeira ordem, apresentando as seguintes vantagens: a) a variação da concentração do reagente em excesso é desprezível podendo ser incluída na constante de velocidade; b) devido ao grande excesso de um dos reagentes, a reação inversa pode ser desprezada.

$$v = -d[A] / dt = k[A][B] = k'[A] \quad (\text{III.10})$$

k' = constante de pseudo-primeira ordem

$k' = k[B] = k[B]_0$, $[B] \gg [A]$. Como B está em grande excesso $[B]_t \cong [B]_0$

O valor de k é então calculado a partir de k' obtido como função de $[B]_0$ (Figura III.3).

Figura III.3. Determinação gráfica da constante de velocidade de uma reação de segunda ordem em estudo sob condições experimentais de pseudo-primeira ordem.

III.2. Tratamento matemático para processo autocatalítico (Atkins, 1986)

Reações autocatalíticas apresentam curvas típicas em forma de S, com período de indução (Figura III.4):

Figura III.4 - Representação gráfica de uma reação autocatalítica, onde P representa o produto.

Podem ser descritas como aquelas em que a velocidade depende da concentração de um dos produtos.

Seja a reação (III.11) em que o produto P é formado em uma simples reação de primeira ordem

ou então de pseudo primeira-ordem onde está representado apenas um dos reagentes, sendo que o outro está em grande excesso podendo portanto a variação da concentração do mesmo ser negligenciada. A equação da velocidade é dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k[A] \quad (\text{III.12})$$

No entanto, quando alguma quantidade do produto estiver presente, a reação é acelerada pelo próprio produto da reação, o qual age como catalisador. A reação cessa somente quando todo o reagente A é consumido:

Em termos gerais, o processo autocatalítico pode ser descrito pela sequência de reações:

onde B é um intermediário

A estequiometria da reação é então dada pela relação $A:P = 1:a$. Se $[A]_t = A_o - x$ e $[P]_t = P_o + ax$, onde o zero subscrito indica a concentração inicial e t um certo instante t. A lei da velocidade para o processo em questão é dada pela expressão (III.17).

$$dx / dt = k (A_o - x)(P_o + ax) \quad (\text{III.17})$$

A integração dessa expressão resulta na equação (III.18), a qual pode ser reescrita na forma da Equação (III.19)

$$\frac{1}{P_o + aA_o} \ln \left[\frac{A_o(P_o + ax)}{P_o(A_o - x)} \right] = kt \quad (\text{III.18})$$

$$\ln (P_o / A_o) - \ln (P_o + ax) + \ln (A_o - x) = -k (P_o + a A_o)t \quad (\text{III.19})$$

Sob as condições das medidas cinéticas, P foi introduzido desde o início para minimizar a parte autocatalítica do processo e os cálculos foram realizados a partir do ponto de máxima velocidade, i.e. máxima $\Delta A / \Delta t$.

De (III.17) pode ser mostrado que a máxima velocidade é atingida quando $(P_o + ax)/(A_o - x) = a$. A partir desse ponto, $(P_o + ax)$ crescerá até $(P_o + a A_o)$, enquanto que $(A_o - x)$ decrescerá até zero. Uma vez que $\ln (P_o / A_o)$ é constante, a parte final do perfil cinético da reação será ditada por $\ln (A_o - x)$, o qual exibe um comportamento de primeira ordem com constante de velocidade dada pela equação (III.20). Sob essas condições, a Equação (III.19) descreve um típico comportamento de pseudo-primeira ordem.

$$k_{\text{obs}} = k(P_o + a A_o) \quad (\text{III.20})$$

Fazendo uma analogia entre as equações (I.3) a (I.5) apresentadas no item I.1.b. e as equações gerais apresentadas acima, o comportamento autocatalítico observado para o processo de oxidação do íon metálico (M(II)) induzida por óxidos de S(IV) pode ser descrito pelas reações (III.14) a (III.16), onde: A = S(IV); P = M(III), íon metálico no estado de oxidação III e B = intermediário (no caso o radical sulfito $\text{SO}_3^{\bullet-}$). Nessa sequência de reações a formação do intermediário B é a etapa determinante da velocidade, sendo seguida por uma série de etapas subsequentes rápidas durante as quais $(a+1)P$ é produzido.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, em meio de ácido perclórico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, por oxigênio dissolvido, denominada autooxidação, é muito lenta. Experimentos mostraram que não ocorre variação no espectro de absorção da solução num período de pelo menos seis dias.

A presença de S(IV) induz a autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, ocasionando o aparecimento de um máximo de absorbância em 308 nm devido a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (os espectros encontram-se na Figura II.1).

Nos estudos preliminares verificou-se que a velocidade da reação de autooxidação induzida por S(IV) dependia da concentração de oxigênio, S(IV) e de certa quantidade inicial de íon níquel no estado de oxidação (III). Adiante serão apresentados os resultados e discutida a importância da concentração de cada um dos reagentes.

Adicionalmente estudos da redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV), na ausência de oxigênio, foram realizados. A combinação desses estudos e também outros trabalhos da literatura permitiu a proposta de um mecanismo.

A presença de outros íons metálicos em solução, tais como Co(III) e Mn(II), revelaram um efeito sinérgico acelerando ainda mais a reação.

IV.1. AUTOXIDAÇÃO DE $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ INDUZIDA POR S(IV)

A oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, pelo oxigênio dissolvido, em soluções contendo HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturadas com oxigênio foi estudada sob condições de pseudo-primeira ordem onde $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ ($6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado em grande excesso com relação a $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). A concentração de S(IV) foi mantida na faixa de $(1,0 - 5,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A oxidação, acelerada pela adição de sulfito, pode ser descrita pela equação global:

Acompanhou-se a variação espectral em função do tempo adicionando-se solução de S(IV) a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ em meio

de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se um aumento de absorvância a 308 nm que corresponde à formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (Figura IV.1).

As medidas de absorvância foram realizadas após a mistura de 1:1 em volume das duas soluções empregando-se cela espectrofométrica tipo “Tanden”. Todas as condições experimentais indicadas no presente capítulo referem-se a solução obtida imediatamente após a mistura. Maiores detalhes experimentais estão descritos no Item VI.2.

IV.1.a. Influência da concentração de oxigênio

Com o intuito de verificar a influência da concentração de oxigênio foram realizados experimentos fixando-se a concentração inicial de S(IV) , H^+ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. A concentração molar total em $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ foi mantida constante ($6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração molar total inicial em S(IV) foi de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na ausência de oxigênio, borbulhando-se N_2 nas soluções de trabalho, não foi observada nenhuma variação espectral, não evidenciando a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$.

Os espectros sucessivos apresentados nas Figuras IV.1 e IV.2 para soluções saturadas (a 1 atm) com ar e oxigênio puro, respectivamente, mostram a variação espectral revelando a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$. Observa-se que em solução saturada com oxigênio puro a reação é mais rápida e após cessar a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (quando o patamar é atingido), nas condições experimentais, o valor de absorbância é maior. Assim optou-se por conduzir os trabalhos em soluções saturadas com oxigênio puro.

Esses experimentos mostram a influência da concentração de O_2 na formação de Ni(III) , pois à medida que o mesmo é formado há um consumo de O_2 . A importância do balanço de concentração de S(IV) e O_2 será abordada com mais detalhes no Item IV.2.

Figura IV.1 - Espectros de absorção sucessivos obtidos a cada 70 s durante um período de 2.100 s após adição de S(IV) a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ saturada com ar. $[\text{S(IV)}]_i = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}_i = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $b = 1,0 \text{ cm}$. Largura da banda espectral = 0,2 nm. Branco: solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. a espectro obtido antes da adição de S(IV).

Figura IV.2 - Espectros de absorção sucessivos obtidos a cada 70 s durante um período de 2.100 s após adição de S(IV) a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ saturada com oxigênio puro. $[\text{S(IV)}]_i = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}_i = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $b = 1,0 \text{ cm}$. Largura da banda espectral = 0,2 nm. Branco: solução de HClO_4 1,0 mol L^{-1} . a espectro obtido antes da adição de S(IV).

IV.1.b. Influência da concentração do ligante:

Foram realizados estudos comparativos mantendo-se a relação $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}:\text{cyclam}$ 1:0 ou 1:1. Na Figura IV.3 estão representadas as variações de absorbância (308 nm) em função do tempo para essas relações de concentração.

Verifica-se que a reação também exibe dependência com a concentração de cyclam livre ($[\text{cyclam}]$). Quando a concentração de cyclam livre é igual a zero, a concentração de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ formado é menor, o que significa que o processo de oxidação catalisada é menos efetivo sob tais condições. Os dados evidenciam que o potencial de redução do complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ diminui com o aumento da concentração de cyclam. Nos estudos realizados a concentração de ligante foi sempre mantida em excesso.

Figura IV.3 - Variação da absorbância em função do tempo após a adição de S(IV) a soluções saturadas com oxigênio puro apresentando as seguintes relações $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$: cyclam: **a)** 1:0 e **b)** 1:1. $[\text{S(IV)}]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [cyclam] (adicionado na solução b) = $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}_i = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $b = 0,88 \text{ cm}$; $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Branco: HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $\lambda = 308 \text{ nm}$.

IV.1.c. Influência da concentração inicial de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ na autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$:

A concentração inicial de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ tem grande influência no período de indução. A Figura IV.4 representa as variações de absorbância em 308 nm em função do tempo para as concentrações iniciais de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ indicadas.

Nesses experimentos, em que a concentração inicial de S(IV) foi mantida constante e adicionaram-se pequenas quantidades iniciais crescentes de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ ($0,8 - 3,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), observa-se que o período de indução diminui à medida que a concentração de Ni(III) aumenta, tornando a reação mais rápida. Óbviamente, o período de indução existe porque algum Ni(III) tem sido formado para iniciar um processo em cadeia, o qual requer a participação do S(IV).

A adição de pequenas quantidades de íon metálico (Figura IV.4) na forma oxidada, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, aumenta a velocidade da reação, indicando que a participação do Ni(III) ocorre em etapa determinante da velocidade e que trata-se de um processo autocatalítico, ou seja, que a reação é acelerada pelo próprio produto da reação.

Figura IV.4 - Absorvância a 308 nm em função do tempo durante a adição de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ saturada com oxigênio puro. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}]_i = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_i^{3+}$ = **a)** zero; **b)** $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; **c)** $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; **d)** $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; **e)** $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $b = 0,88 \text{ cm}$.

A Figura IV.5 representa a variação total de absorvância ($\Delta A = A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}}$) em função da $[\text{Ni(III)}]$ inicial, conforme dados dos experimentos realizados para obtenção da Figura IV.4. A variação total de absorvância (ΔA) é constante (Fig. IV.5), mostrando que ainda resta oxigênio disponível na solução. A importância do balanço entre a concentração de oxigênio e de S(IV) será apresentada no Item IV.2.

Com a finalidade de diminuir o período de indução, a maioria dos experimentos foi realizada adicionando-se inicialmente pequena concentração de $[\text{Ni(cyclam)}]^{3+}$.

Figura IV.5 - Variação total da absorbância ($A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}}$), ΔA , em função da $[\text{Ni(cyclam)}]^{3+}$ para a oxidação de $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$. Condições: indicadas na Figura IV.4.

IV.1.d. Influência da concentração inicial de S(IV)

A Figura IV.6 mostra as variações de absorvância a 308 nm após sucessivas adições de pequenos volumes ($2,0 \times 10^{-4}$ mL) de solução estoque de sulfito ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) a 2,0 mL de solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com oxigênio puro. Nessa concentração de S(IV) ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), na solução de trabalho, a variação total de absorvância (ΔA), após o patamar ter sido atingido, é constante para a mesma concentração de S(IV) adicionada, mostrando que ainda resta oxigênio disponível na solução.

A curva em forma de S obtida inicialmente indica claramente que a reação exibe um período de indução. Quando o patamar é atingido não há mais formação de Ni(III), porque o S(IV) foi transformado em sulfato, restando ainda O_2 em solução. A segunda ou terceira adição de sulfito restabelece a formação de Ni(III). As duas adições subsequentes de sulfito tornam o processo mais rápido diminuindo drasticamente o período de indução, isto devido a presença de concentração crescente de Ni(III) imediatamente antes de cada adição sucessiva de S(IV), confirmando as conclusões obtidas a partir dos dados do item anterior.

Figura IV.6 - Efeito da adição sucessiva de $2,0 \times 10^{-4}$ mL de solução estoque de S(IV) ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) a 2,0 mL de solução: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ saturada com oxigênio puro; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}]_i = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um período de indução similar e comportamento autocatalítico foi relatado para os seguintes sistemas: $\text{Co(II)/Co(III)/N}_3^-$ (Coichev e van Eldik, 1991 (a)), $\text{Mn(II)/Mn(III)/N}_3^-$ (Coichev e van Eldik, 1991 (b)), $\text{Fe(II)/Fe(III)/H}_2\text{O}$ (Kraft e van Eldik, 1989 (a) e (b)) e $\text{Mn(II)/Mn(III)/H}_2\text{O}$ (Hobson et al., 1986; Huss et al., 1982). Esses estudos mostraram também que, devido a natureza do processo autocatalítico, a velocidade e a concentração final do íon metálico no estado de oxidação (III) depende da concentração de S(IV) empregado, desde que oxigênio esteja em excesso comparado a S(IV). Acredita-se que o mesmo mecanismo ocorre no presente estudo.

As variações de absorbância em função do tempo para diferentes concentrações de S(IV) são mostradas na Figura IV.7. A variação total de absorbância, ΔA , em função da concentração de S(IV) encontra-se representada na Figura IV.8. Os pontos ajustaram-se bem a uma regressão polinomial de 2ª ordem.

A relação estequiométrica, de acordo com a equação geral (Equação IV.1) é $[\text{Ni(III)}]:[\text{S(IV)}] = 2:1$. No presente estudo, nas condições experimentais mostradas na Figura IV.7, para os pontos até $[\text{S(IV)}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura IV.8), a relação estequiométrica é $(0,19 \pm 0,03):1$ (calculada pela razão entre a concentração de Ni(III) e de S(IV)), valor esse menor do que o previsto pela Equação IV.1 devido a interferência de

reações paralelas. A concentração de Ni(III) foi calculada pela variação total de absorbância ($\Delta A = A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}}$) obtida para cada [S(IV)] (Figura IV.8) e pelo valor da absortividade molar do complexo de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ ($\epsilon_{308 \text{ nm}} = 11.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Para concentrações de S(IV) até $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, quando adicionou-se oxigênio na solução de trabalho após o patamar (Figura IV.7) ter sido atingido, não ocorreu variação de absorbância, indicando que existe oxigênio disponível em solução nessas condições de trabalho. Para concentrações de S(IV) maiores do que $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ocorreu variação de absorbância quando adicionou-se oxigênio na solução após o patamar ter sido atingido, indicando que a concentração de oxigênio na solução era muito baixa ou não disponível.

Figura IV.7 - Absorbância a 308 nm em função do tempo após a adição de S(IV) a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ saturada com oxigênio puro. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $b = 0,88 \text{ cm}$. $[\text{S(IV)}]_i =$ **a)** $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **b)** $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **c)** $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **d)** $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **e)** $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **f)** $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **g)** $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura IV.8 - Variação total de absorvância ($A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}}$), ΔA , em função da $[S(IV)]$ para a oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. Condições: indicadas na Figura IV.7.

IV.1.e. Cálculo das constantes de velocidade observadas

As constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , foram calculadas utilizando o programa OLIS KINFIT (OLIS KINFIT Routines, 1989) através das curvas de Absorbância vs tempo, desprezando-se o período de indução inicial.

Os cálculos das constantes observadas, k_{obs} , foram realizados para várias [S(IV)] a partir dos valores de absorbância, em um determinado comprimento de onda ($\lambda = 308$ nm) em função do tempo. Efetuou-se o mesmo tratamento matemático como descrito na literatura (Coichev e van Eldik, 1991 (a)).

O programa computacional “OLIS KINFIT” permite o uso de dois métodos diferentes: o da “integração sucessiva” e o método clássico aperfeiçoado de “Levenberg-Marquardt”. Os modelos cinéticos apresentados pelos dois métodos incluem: três velocidades de primeira ordem (uma, duas e três exponenciais), dois casos de segunda ordem, um de terceira ordem e competição entre processos de zero e primeira ordem.

No presente trabalho, o mais adequado foi o da integração sucessiva para processos de primeira ordem com uma exponencial. Isso

só foi possível desprezando-se os pontos referentes ao período de indução. A porção restante do gráfico Absorbância vs tempo foi usada para o cálculo da constante de pseudo-primeira ordem (k_{obs}). O valor obtido embora sujeito a um erro devido ao comportamento autocatalítico, depende linearmente da concentração de S(IV) na faixa de $(1,0 - 2,5) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a seleção do método e modelo mais adequado levou-se em conta tanto o ajuste gráfico caracterizado não somente pela coincidência dos dados experimentais e curva calculada pelo programa como também pela função de autocorrelação que fornece a dispersão dos dados, além do ajuste numérico caracterizado por um baixo desvio padrão.

Na Figura IV.9 encontra-se representado um exemplo do perfil da variação da absorbância em função do tempo, resultante da aplicação do programa OLIS KINFIT. Na Figura IV.9.a são representadas as curvas experimental e a calculada sobrepostas. Na Figura IV.9.b é representada a dispersão dos dados.

Os valores das constantes de velocidade observada, k_{obs} , foram reprodutíveis e dependem linearmente da concentração de S(IV). Na Figura IV.10 estão representadas as retas obtidas através da aplicação de regressão linear aos dados da Tabela IV.1. Nessa Tabela os valores de

k_{obs} são apresentados com os respectivos desvios. A influência da concentração inicial de Ni(III) também pode ser vista nessa figura, onde é representada a variação da constante de velocidade observada em função da [S(IV)] e da [Ni(III)] inicial.

Cabe ressaltar que os valores de k_{obs} calculados e apresentados nas figuras e tabelas do presente trabalho são valores médios de três experimentos, sendo o desvio nos valores das constantes da ordem de $\pm 5 \%$.

Figura IV.9. Variação da absorbância (308 nm) em função do tempo ($\Delta t = 60$ segundos) para a oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ induzida por S(IV). **a.** curvas experimental e a calculada sobrepostas. **b.** dispersão dos dados. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}]_i = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $b = 0,88 \text{ cm}$.

Tabela IV.1. - Valores de k_{obs} em função da concentração de S(IV) e de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ para a autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com oxigênio puro.

$10^4 [\text{S(IV)}] / \text{mol L}^{-1}$	$10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$			
	$10^5 [\text{Ni(III)}] / \text{mol L}^{-1}$			
	0,83	1,8	2,4	3,4
1,0	$1,07 \pm 0,05$	$1,46 \pm 0,06$	$1,72 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,01$
1,5	$1,47 \pm 0,07$	-	$2,10 \pm 0,01$	$2,53 \pm 0,12$
2,0	$1,83 \pm 0,09$	$2,23 \pm 0,13$	$2,48 \pm 0,14$	$2,91 \pm 0,15$
2,5	$2,18 \pm 0,11$	$2,56 \pm 0,14$	$2,83 \pm 0,14$	$3,24 \pm 0,17$

Figura IV.10 - k_{obs} em função da $[S(\text{IV})]$ para a oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ na presença de pequenas quantidades de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$: ∇ $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\blacktriangle$ $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\bullet$ $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\blacksquare$ $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Soluções saturadas com oxigênio puro.

A constante de velocidade não é afetada pela concentração de oxigênio e Ni(II)/cyclam desde que o oxigênio esteja em excesso, pois o mesmo é essencial para o processo global de reação. Isso significa que trata-se de um processo de oxidação simultânea de ambos Ni(II) e S(IV) pelo oxigênio dissolvido, no qual a participação de Ni(II) e oxigênio ocorre em etapas não determinantes da velocidade.

Supõe-se que o mecanismo que opera no presente sistema é o mesmo descrito para os sistemas: Co(II)/Co(III)/N₃⁻ e Fe(II)/Fe(III)/H₂O (Coichev e van Eldik, 1991 (a); Kraft e van Eldik, 1989). O mesmo tratamento foi feito como descrito por Coichev (Coichev e van Eldik, 1991 (a)). Os resultados obtidos podem ser descritos por lei empírica similar (Eq. IV.2):

$$k_{\text{obs}} = k_a [\text{Ni(III)}]_i + k_b [\text{S(IV)}]_i \quad (\text{IV.2})$$

cujas validade restringe-se à existência de S(IV), na faixa de concentração estudada, para induzir o processo de autooxidação.

A representação de k_{obs} vs $[\text{Ni(III)}]_i$ para $[\text{S(IV)}]_i = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (dados da Figura IV.10) fornece uma reta (Figura IV.11) a partir da qual obtém-se os valores de $k_a = 42,0 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (coeficiente angular) e $k_b = 7,4 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ($k_b \times [\text{S(IV)}]_i = \text{coeficiente linear}$).

Figura IV.11 - k_{obs} em função da $[\text{Ni(cyclam)}]_i^{3+}$ para a oxidação de $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$. $[\text{S(IV)}]_i = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Dados obtidos a partir da Figura IV.10. Coeficiente angular da reta = 42,0; coeficiente linear = $1,48 \times 10^{-3}$ e coeficiente de correlação = 0,99994.

A Equação (III.20) tem a mesma forma da Equação (IV.2), com $k = k_a$ e $ak = k_b$ ($\therefore a = k_b / k_a$). Combinando a Equação (IV.2) com a Equação (III.20), os dados podem ser representados pela Equação (IV.3), como mostrado na Tabela IV.2. e Figura IV.12.

$$k_{obs} = k \{ [Ni(III)]_i + 0,18 [S(IV)]_i \} \quad (IV.3)$$

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos a partir de dados espectrofotométricos (Fig. IV.7), i. e., a relação $a = [Ni(III)]:[S(IV)] = 0,18$ é concordante com $a = 0,19$.

Tal fato, somado a existência de um período de indução na autooxidação de Ni(II), levou-nos a concluir que a etapa determinante da autooxidação induzida do íon metálico é a redução do íon metálico no estado de oxidação (III), estando esse em níveis de concentrações baixíssimos. As reações subsequentes são muito rápidas e não afetam a cinética observada mas afetam a estequiometria da reação.

Tabela IV.2. - Valores de k_{obs} em função de $\{0,18 [\text{S(IV)}] + [\text{Ni(III)}]_i\}$ para a autoxidação de $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$. $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$10^5 \{0,18[\text{S(IV)}] + [\text{Ni(III)}]_i\} / (\text{mol L}^{-1})$	$10^3 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
2,6	$1,07 \pm 0,05$
3,5	$1,47 \pm 0,07$
4,4	$1,83 \pm 0,09$
5,3	$2,18 \pm 0,11$
3,6	$1,46 \pm 0,06$
5,4	$2,23 \pm 0,13$
6,3	$2,56 \pm 0,14$
5,2	$2,18 \pm 0,01$
6,1	$2,53 \pm 0,12$
7,0	$2,91 \pm 0,15$
7,9	$3,24 \pm 0,17$
6,0	$2,48 \pm 0,14$
4,2	$1,72 \pm 0,07$
5,1	$2,10 \pm 0,01$
6,9	$2,83 \pm 0,14$

Figura IV.12 - Dependência linear de k_{obs} com $\{0,18[S(IV)]+[Ni(III)]_i\}$ para a oxidação de $[Ni(\text{cyclam})]^{2+}$. Condições: indicadas na Figura IV.10. Coeficiente angular da reta = 41,3; coeficiente linear = $-0,004 \times 10^{-3}$ e coeficiente de correlação = 0,99946.

A extensão do período de indução é função da concentração inicial de Ni(III) e S(IV) presentes na solução. Isso indica que, em meio contendo oxigênio, uma baixa concentração de Ni(III) resultante da oxidação espontânea de Ni(II) pelo oxigênio dissolvido, é necessária para iniciar um ciclo catalítico.

Dentro desse mecanismo pode-se concluir que, ao contrário do que fizeram alguns autores (Tabela 1.2), não devem ser comparadas as eficiências catalíticas de íons metálicos com diferentes estados de oxidação, por exemplo Fe(III) com Co(II), uma vez que a reação de autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV) não ocorre em apenas uma única etapa. A reação de iniciação do processo envolve o íon metálico no estado de oxidação (III), sendo essa a etapa determinante do processo.

IV.2. EVIDÊNCIA DE CICLO REDOX

Estudos complementares foram realizados para o acompanhamento da formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ em paralelo ao consumo de oxigênio com o intuito de evidenciar o ciclo redox.

O consumo de oxigênio durante a autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV) foi seguido por detecção amperométrica (Brandt et al., 1993) empregando-se um eletrodo de platina recoberto com membrana seletiva a oxigênio. A calibração de 100% de oxigênio, a 25 °C, foi sempre realizada efetuando-se medidas com água saturada com ar. Assim nas soluções de trabalho nas quais foi borbulhado oxigênio puro, antes da mistura, a porcentagem de oxigênio dissolvido é representada por um valor maior do que 100%.

Os resultados mais significativos dos experimentos realizados estão representados na Figura IV.13 a) a f), onde são apresentados em paralelo o aumento da concentração de Ni(III), acompanhando a absorbância a 308 nm, e a diminuição da concentração de oxigênio em função do tempo.

Para $[\text{S(IV)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em soluções saturadas com oxigênio puro (Figura IV.13.a e b), a formação de Ni(III) é mais efetiva e quando a

absorbância máxima obtida nas condições experimentais é atingida, ainda há oxigênio em solução (Fig. IV.13.b). Em soluções saturadas com ar (Fig. IV.13.c e d), a formação de Ni(III) cessa quando termina o oxigênio em solução. Nesse ponto, o excesso de S(IV) presente na solução reduz o Ni(III) (Fig. IV.13.c) diminuindo o valor da absorbância máxima obtida.

Quando $[S(IV)] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução saturada com oxigênio puro, há a formação de uma pequena quantidade de Ni(III) seguida por redução (Fig. IV.13.e e f), então introduzindo mais oxigênio do ar, agitando-se a solução, se ainda existir S(IV) em solução, a oxidação reinicia (Fig. IV.13.e). Portanto o balanço crítico entre a $[S(IV)]$ e $[O_2]$ controlam a reação global.

Esse ciclo redox é facilmente observado quando a concentração inicial de S(IV) é algo maior do que a concentração de oxigênio dissolvido. Em solução saturada com ar ou oxigênio a concentração de oxigênio é 2×10^{-4} e $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

O mesmo ciclo redox ocorre com os sistemas $Co(II)/Co(III)/N_3^-$, $Mn(II)/Mn(III)/N_3^-$ e $Fe(II)/Fe(III)/H_2O$ estudados por Coichev et al. (Coichev et al., 1991 (a); Coichev et al., 1991 (b); Reddy et al., 1991).

Figura IV.13 - Variação da absorbância a 308 nm em função do tempo após adição de S(IV) a $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e variação da concentração de oxigênio em função do tempo. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Gráficos: **a)** e **b)** $[\text{S(IV)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soluções saturadas com oxigênio puro; **c)** e **d)** $[\text{S(IV)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soluções saturadas com ar; **e)** e **f)** $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, soluções saturadas com oxigênio puro. $T = 25^\circ\text{C}$, $b = 1,00 \text{ cm}$.

IV.3. REDUÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ POR S(IV)

A redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ foi estudada sob condições anaeróbicas e pseudo-primeira ordem, i.e., em excesso de S(IV). A solução também continha um grande excesso de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ e HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para estabilizar o Ni(III) em solução, diminuindo o potencial de redução condicional de Ni(III)/Ni(II). Quando S(IV) é adicionado a solução, o máximo de absorbância em 308 nm diminui devido à redução de Ni(III) a Ni(II), de acordo com a reação global (Eq. IV.4):

As constantes de pseudo-primeira ordem foram obtidas dos dados de Absorbância vs tempo em 308 nm, empregando o programa OLIS KINFIT já descrito em IV.1.e. As constantes observadas, k_{obs} , dependem linearmente da $[\text{S(IV)}]_i$ como mostrado na Figura IV.14. Nessa figura estão representadas as retas obtidas através da aplicação de regressão linear aos dados da Tabela IV.3. Os resultados podem ser descritos pela Eq. IV.5, onde $k_r = 10,8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

$$K_{\text{obs}} = k_r [\text{S(IV)}]_i \quad (\text{IV.5})$$

Tabela IV.3. - Valores de k_{obs} em função da concentração de S(IV) para a redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ na ausência de oxigênio. $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$10^4 [\text{S(IV)}] / (\text{mol L}^{-1})$	$10^2 k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
6,0	$0,65 \pm 0,03$
7,0	$0,75 \pm 0,07$
7,5	$0,82 \pm 0,07$
8,0	$0,86 \pm 0,09$
8,5	$0,92 \pm 0,04$
9,0	$0,99 \pm 0,05$
10	$1,10 \pm 0,07$
12	$1,30 \pm 0,05$
14	$1,50 \pm 0,12$

Figura IV.14 - k_{obs} em função da $[S(\text{IV})]$ para a redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ na ausência de oxigênio. Condições: $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_i^{3+} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Coeficiente angular da reta = 10,8; coeficiente linear = $0,007 \times 10^{-2}$ e coeficiente de correlação = 0,99954.

Os dados cinéticos da Figura IV.14 estão qualitativamente de acordo com os relatados para a oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ na Figura IV.10. A constante de velocidade observada aumenta com o aumento da $[\text{S(IV)}]$. Isso significa que o mesmo mecanismo e etapa determinante da velocidade devem operar durante a redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV) e a autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV) .

IV.4. MECANISMO

Os estudos sobre autooxidação induzida de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ mostraram claramente evidências de reação em cadeia com formação de radical.

Na ausência de S(IV) e quando nenhuma quantidade de Ni(III) é adicionada, a oxidação espontânea de Ni(II) pelo oxigênio dissolvido é muito lenta (Eq. IV.6). Observações efetuadas nas condições experimentais do presente trabalho indicam que durante um período de seis dias não se observa nenhuma alteração no espectro de uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ nas condições experimentais do presente trabalho.

O efeito catalítico do Ni(III) inicialmente presente e a dependência de oxigênio mostram que a etapa determinante é a geração do radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ devido a redução do Ni(III) inicial presente em quantidades muito pequenas (Eq. IV.7). Isso mostra como o Ni(III) inicial em quantidades tão pequenas ($\sim 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) tem um efeito marcante sobre o período de indução.

O esquema II descreve as principais reações possíveis envolvendo a redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ e as etapas de oxidação para a oxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$.

Com a adição de S(IV) a uma solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ saturada com ar ou oxigênio puro, a qual contém concentrações baixíssimas de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, ocorre inicialmente a formação do radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ com redução de Ni(III) (Eq. IV.7). Nos experimentos realizados neste trabalho observou-se o efeito catalítico em função da adição de traços de Ni(III).

Numa etapa posterior $\text{SO}_3^{\bullet-}$ reage com o oxigênio formando o radical $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (Eq. IV.8) fortemente oxidante, que por sua vez reage com Ni(II) gerando Ni(III) e o ânion HSO_5^- também um forte oxidante (Eq. IV.9 e IV.10).

Assim observa-se que o balanço entre a concentração de S(IV) inicial e oxigênio é importante para definir o processo de oxidação ou redução do íon metálico, conforme evidenciado no ciclo catalítico.

Outras reações, de estudos extraídos da literatura, podem ser consideradas para a propagação em cadeia da formação de radicais (Eq. IV.11 a IV.18). O término da cadeia de formação de radicais originando os produtos finais SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ estão representados nas Equações IV.19 a IV.29) (Coichev e van Eldik, 1991 (a)).

Esquema II - Mecanismo sugerido

Iniciação

Na ausência de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ adicionado:

ou traços de Fe(III) como impureza (ver Equação IV.30)

Autocatálise

Propagação em cadeia

formação de produtos / término da cadeia

O potencial de redução $E^{\circ}_{[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+/2+}}$ é 0,97 V (vs. N.H.E.) (Linn et al., 1990; De Santis et al., 1994), portanto a oxidação espontânea de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ por oxigênio (Equação IV.6) é termodinamicamente favorável. O oxigênio reage lentamente no processo de oxidação visto que a redução do oxigênio ocorre em várias etapas. Como a redução de oxigênio para água é um processo que envolve quatro elétrons a Equação global IV.6 é difícil de ocorrer pois não é um processo simultâneo envolvendo quatro elétrons (Brandt e van Eldik, 1995).

Portanto, pode-se supor que a autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV), na ausência de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, é devida especialmente a traços de Fe(III) presentes como impurezas nos reagentes químicos (HClO_4 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, etc.) e solventes (etanol, éter etílico, acetona) utilizados nas sínteses de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]\text{ClO}_4$. Também deve ser considerada a possível presença de traços de outros íons metálicos e peróxido (possivelmente no éter etílico).

É difícil excluir concentrações traços de Fe(III) até mesmo na água altamente purificada (deionizada pelo sistema MilliQ). Análises prévias mostraram que Fe(III) pode estar presente na faixa de concentração de 8×10^{-9} a $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (Berglund e van Eldik, 1993).

Se Fe(III) está presente, ele reage com S(IV) gerando radicais sulfito, os quais rapidamente formam radicais peroximonosulfato por reação com oxigênio (Equação IV.8):

O radical peroximonosulfato ($\text{SO}_5^{\cdot-}$), fortemente oxidante, pode então oxidar $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ a $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ (Equação IV.9).

No presente trabalho, se nenhum $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ é inicialmente adicionado, a autooxidação induzida por S(IV) é muito lenta, por exemplo, quando $[\text{S(IV)}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a formação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ inicia-se após decorridos 40 minutos (Figura IV.4) e cessa após 104 minutos.

IV.5. ESTUDO DO EFEITO SINÉRGICO DO Co(III) E Mn(II) SOBRE A REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ INDUZIDA POR S(IV)

Foi avaliada a ocorrência de efeito sinérgico quando a reação de autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por S(IV), se processa na presença de quantidades de Co(III), visto que o Co(III) é capaz de oxidar o complexo de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (Esquema I, Item II.1) gerando uma concentração inicial de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$. O mesmo estudo sobre efeito sinérgico foi realizado quando a reação se processa na presença de quantidades de Mn(II).

Os íons de Co(III) e Mn(II) foram adicionados à solução de trabalho na forma dos sais, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Foram realizados experimentos individuais para a verificação das características espectrais das soluções contendo Mn(II)/cyclam e Co(III)/cyclam na presença e na ausência de S(IV). Nas faixas de concentrações desses íons metálicos, indicadas nas Tabelas IV.4 e IV.5, não há significativa absorção na faixa de 280 a 500 nm. Assim os dados

apresentados a seguir referem-se a variações espectrais devido somente à variação no estado de oxidação do íon Ni(II).

Os valores de k_{obs} para estudos com Co(III) e Mn(II) encontram-se nas Tabelas IV.4. e IV.5. Não foram adicionadas inicialmente pequenas concentrações de Ni(III), isto é, a concentração de Ni(III) inicialmente presente devido a oxidação espontânea (eq. IV.6) é muito pequena.

Na Figura IV.15 são representadas as variações de absorbância em 308 nm em função do tempo quando a reação se processa na ausência de Co(III) e na presença de quantidades crescentes do mesmo. O Co(III) tem um efeito marcante acelerando a reação. O Co(II)/cyclam não pôde ser usado por ser muito pouco solúvel. As constantes observadas, k_{obs} , calculadas pelo programa OLIS KINFIT, dependem linearmente da [Co(III)] como mostrado na Figura IV.16.

Tabela IV.4. - Valores de k_{obs} em função da concentração de Co(III).
 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
 $T = 25,0^\circ \text{C}$. Solução saturada com oxigênio puro.

$10^5 [\text{Co(III)}] / (\text{mol L}^{-1})$	$10^3 k_{obs} / \text{s}^{-1}$
0,18	$0,10 \pm 0,07$
8,0	$1,39 \pm 0,01$
17	$3,00 \pm 0,12$

Tabela IV.5.- Valores de k_{obs} em função da concentração de Mn(II).
 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
 $T = 25,0^\circ \text{C}$. Solução saturada com oxigênio puro.

$10^3 [\text{Mn(II)}] / (\text{mol L}^{-1})$	$10^3 k_{obs} / \text{s}^{-1}$
4,2	$2,35 \pm 0,12$
7,6	$4,11 \pm 0,16$
10	$5,50 \pm 0,15$

Figura IV.15 - Variação de absorvância em função do tempo ($\lambda = 308 \text{ nm}$) quando a reação se processa na ausência e na presença de quantidades crescentes de Co(III). $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S(IV)}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $b = 0,88 \text{ cm}$. Solução saturada com O_2 puro. $[\text{Co(III)}] =$ a) na ausência de Co(III); b) $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; c) $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e d) $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura IV.16 - k_{obs} em função da $[\text{Co(III)}]$ para a oxidação de $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$.

Dados obtidos a partir da Figura IV.15. Coeficiente angular da reta = 17,2;

coeficiente linear = $0,048 \times 10^{-3}$ e coeficiente de correlação = 0,99973.

A Figura IV.17 corresponde aos resultados obtidos para o Mn(II) na ausência e na presença de quantidades crescentes deste cátion. Na Figura IV.18 são representadas as constantes de velocidade observadas, K_{obs} , em função da [Mn(II)].

A ocorrência de sinergismo, nos dois casos, foi revelada pela determinação da constante de velocidade individual na ausência e na presença de quantidades variáveis de Co(III) ou Mn(II). Nos dois casos constatou-se a ocorrência de efeito sinérgico positivo, sendo que o Co(III) tem um efeito mais pronunciado do que o Mn(II).

Na interpretação do efeito sinérgico na reação de autooxidação de óxidos de S(IV) pode-se considerar as etapas básicas do mecanismo proposto no esquema III (Coichev e van Eldik, 1991 (b); Coichev et al., 1992).

Como S(IV) é o agente redutor, para iniciar a autooxidação de M(II) induzida por S(IV), é necessária a existência, mesmo em baixíssimas concentrações, do íon metálico no estado de oxidação mais elevado. A concentração inicial de M(III) pode ser muito baixa devido à oxidação espontânea de M(II) pelo oxigênio dissolvido.

Figura IV.17 - Variação de absorvância em função do tempo ($\lambda = 308 \text{ nm}$) quando a reação se processa na ausência e na presença de quantidades crescentes de Mn(II) . $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cyclam}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{S(IV)}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HClO}_4] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $b = 0,88 \text{ cm}$. Soluções saturadas com oxigênio puro. $[\text{Mn(II)}] =$ a) na ausência de Mn(II) ; b) $4,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; c) $7,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e d) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura IV.18 - k_{obs} em função da $[\text{Mn(II)}]$ para a oxidação de $[\text{Ni(cyclam)}]^{2+}$.

Dados obtidos a partir da Figura IV.17. Coeficiente angular da reta = 0,54;
coeficiente linear = $0,052 \times 10^{-3}$ e coeficiente de correlação = 0,9995.

Esquema III

onde:

$M' = 2^\circ$ íon metálico (Co ou Mn)

$M = [Ni(cyclam)]$

O efeito sinérgico pode ser explicado em termos de "capacidade" do íon metálico, no estado de oxidação mais elevado, de oxidar a espécie S(IV) (Eq. IV.32) iniciando a formação do radical $SO_3^{\bullet-}$.

Se M' é o 2° íon metálico e M é o íon metálico catalisador em estudo, o efeito sinérgico dependerá da velocidade relativa (de M ou M')

das reações descritas pelas Etapas IV.32 e IV.34 a IV.36, uma vez que a Etapa IV.33 é muito rápida. Dessa maneira, M' participa da Etapa IV.32 gerando o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$, e M participa das Etapas IV.31 e IV.34 a IV.36.

Como tanto a cinética das reações envolvidas quanto o potencial redox do par M(III)/M(II) são importantes, as concentrações relativas de M e M' irão definir também se o efeito sinérgico será observável ou não.

Como já relatado anteriormente e resumidos na Tabela I.4, a divergência dos resultados observados sobre efeito sinérgico pode ser explicada pelas condições experimentais empregadas quanto à concentração relativa dos íons metálicos que compõe a mistura. Assim, o efeito sinérgico do par M'(III)/M(II) será maior do que M'(II)/M(II) (ambos no mesmo estado de oxidação). O melhor exemplo é Fe(III)/Mn(II) e Fe(II)/Mn(II).

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

As conclusões do presente trabalho são apresentadas a seguir, de forma esquemática e sucinta, com breves comentários.

Um aspecto importante, para o qual os resultados do presente trabalho contribuíram significativamente com esclarecimentos, refere-se à questão de como a espécie reduzida do íon metálico é reoxidada a fim de completar um ciclo catalítico.

O trabalho de Linn et al. (Linn et al., 1990) não forneceu subsídios para esclarecer essa questão visto que os mesmos acompanharam apenas a redução do $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV). Os dados de redução são insuficientes para propor o mecanismo para o ciclo catalítico em questão. Para evidenciar que a autooxidação do íon metálico induzida por S(IV) é cíclica seria necessário partir inicialmente de uma solução contendo o íon metálico no estado de oxidação (II) e não (III) como fizeram esses autores.

Além disso os autores não mencionaram nem comprovaram que o processo é autocatalítico e que a autooxidação é induzida por S(IV), aspectos esses que ficaram evidentes no presente trabalho.

De acordo com o mecanismo proposto no presente estudo, as reações envolvem a redução ou a oxidação do íon metálico. O balanço

entre a concentração de S(IV) e oxigênio controla a reação global, sendo crucial na determinação do sentido (redução ou oxidação) do processo observado.

A oxidação acelerada pela adição de sulfito pode ser descrita pela equação global (Eq. IV.1), cuja relação estequiométrica é $[\text{Ni(III)}]: [\text{S(IV)}] = 2:1$ difere dos resultados de nossos experimentos, i.e., $[\text{Ni(III)}]: [\text{S(IV)}] = 0,19$, indicando que são necessários cerca de 5 moles de S(IV) para produzir 1 mol de Ni(III). Essa diferença pode ser atribuída à ocorrência de reações paralelas e ao fato de ocorrer um ciclo de reações de óxido-redução, conforme apresentado no esquema II do mecanismo proposto.

Um ciclo de reações de óxido-redução envolvendo Ni(II)/Ni(III) pode ser representado pelo Esquema IV.

O oxigênio é consumido durante a oxidação induzida, com subsequente oxidação de sulfito a sulfato (como principal produto). Se o S(IV) estiver em excesso com relação ao oxigênio dissolvido, o Ni(III) é formado. Assim que todo oxigênio tiver sido consumido, existindo ainda S(IV), ocorrerá então a redução do Ni(III) formado. Havendo ainda S(IV) em solução, a introdução de oxigênio reinicia a oxidação do Ni(II).

Esquema IV - ciclo de reações de óxido-redução.

Portanto, íons metálicos de transição (Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II)) complexados sofrem ciclo redox na presença de óxidos de S(IV) e O₂, e o estado de oxidação final depende da razão da concentração dessas espécies.

A reação apresenta comportamento autocatalítico, i.e., é catalisada pelo próprio produto da reação.

As constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_{obs} , são constantes aproximadas pois estão sujeitas a erros devido ao fato de desprezarmos, nos cálculos, o período de indução inicial.

A autooxidação do íon metálico é induzida por S(IV) e não catalisada, tendo como produto final da reação o S(VI).

Tanto Mn(II) como o Co(III) exercem efeito sinérgico positivo na reação de autooxidação de [Ni(cyclam)]²⁺ induzida por S(IV), sendo que o Co(III) é mais eficiente por encontrar-se em estado de oxidação mais elevado.

A compreensão do mecanismo do processo de oxidação catalisada por íons metálicos pode auxiliar no planejamento e aperfeiçoamento de sistemas de controle da poluição e desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para determinação de S(IV).

CAPÍTULO VI

VI.1. DETALHES EXPERIMENTAIS

Todos os reagentes empregados foram de pureza analítica de procedência Merck, Aldrich ou Carlo Erba. No preparo das soluções utilizou-se água deionizada pelo sistema MilliQ (18,2 M Ω cm).

VI.1.a. Reagentes e soluções:

- Ácido perclórico:

As soluções de ácido perclórico foram padronizadas potenciométricamente com NaOH previamente padronizado com ftalato ácido de potássio.

- Perclorato de sódio:

Foram preparadas soluções concentradas ao redor de 5 - 6 mol L⁻¹ e padronizadas em triplicata por gravimetria, secando-se 1,000 mL da solução a 110 - 115 °C até obtenção de peso constante.

- Perclorato de níquel:

O perclorato de níquel foi obtido por ação de ácido perclórico a 30% (m/v) sobre o hidroxicarbonato de níquel, tomando-se a precaução de deixar ligeiro excesso desse último, mesmo após alguns minutos de ebulição, impedindo-se, assim, a presença de excesso de ácido. O resíduo remanescente foi separado por filtração e o filtrado, límpido, foi evaporado até o início da cristalização dos sais. O sistema foi mantido em repouso, numa temperatura de aproximadamente 5 °C, durante várias horas. O perclorato foi separado por filtração e recristalizado de água.

VI.1.b. Síntese dos complexos e estabilidade:

[Ni(cyclam)](ClO₄)₂:

Seguiu-se essencialmente o procedimento descrito por Bosnich (Bosnich e Tobe, 1965). Perclorato de níquel (II) (0,45 g) dissolvido em etanol (20 mL) foi adicionado a uma solução de cyclam (0,25 g) em etanol (10 mL). A solução tornou-se marron e cristais amarelo ouro começaram a separar. A solução foi evaporada a um pequeno volume (~ 5 mL) e os

cristais foram dissolvidos com acetona (20 mL) e reprecipitados por adição de éter etílico. A secagem foi realizada no sistema de Abderhalden, empregando-se pentóxido de fósforo e raspas de parafina como secante.

A caracterização do $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ foi feita através de análise elementar (Tabela VI.1) e seu espectro UV-visível em metanol ($\epsilon_{\text{max}} = 67,8 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, 454 nm) e em meio aquoso ($\epsilon_{\text{max}} = 45 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, 454 nm) apresentou-se concordante com os dados da literatura (Brodovitch e Mcauley, 1981; Bosnich et al., 1965).

A estabilidade da solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HClO_4 foi acompanhada espectrofotometricamente durante 6 dias. Os espectros foram coincidentes. Soluções mais concentradas apresentaram também idêntico comportamento.

No entanto, foram empregadas no presente estudo soluções recentemente preparadas para garantir que qualquer concentração de Ni(III) formado pela lenta oxidação espontânea com O_2 dissolvido fosse muito baixa, garantindo assim, reprodutibilidade no perfil cinético da reação. A estabilidade foi verificada em meio de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pois acompanhou-se, nos estudos de autooxidação, a formação de Ni(III)/cyclam o qual é mais estável nesse meio.

Tabela VI.1. - Resultados da análise elementar realizados em duplicata para o complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$.

	% calculada	% encontrada	
		Análise 1	Análise 2
% C	26,23	26,17	26,26
% H	5,28	4,96	5,03
% N	12,24	12,48	12,58

$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2](\text{ClO}_4)$:

A conversão do complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ para o correspondente complexo de Ni(III) foi feita por oxidação química usando HNO_3 , conforme descrito por Curtis e Cook (Curtis e Cook, 1967) e por Gore e Busch (Gore e Busch, 1973). $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ (0,2 g) foi dissolvido em 0,4 mL de HNO_3 concentrado. A solução tornou-se imediatamente verde escura. A esta solução, adicionou-se lentamente e com agitação 1,2 mL de H_2O deionizada. Um precipitado verde foi obtido, o qual foi separado por filtração em funil de vidro sinterizado, lavado com metanol e seco a vácuo.

A caracterização do $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ foi feita através de análise elementar (Tabela VI.2) e seu espectro UV-visível ($\varepsilon_{\text{máx}} = 11.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, 308 nm, HClO_4 1,0 mol L^{-1}) mostrou-se concordante com os dados da literatura (Haines, 1981; Linn et al., 1990).

Tabela VI.2. - Resultados da análise elementar realizados em duplicata para o complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]\text{ClO}_4$

	% calculada	% encontrada	
		Análise 1	Análise 2
% C	24,89	25,41	25,14
% H	4,98	4,84	4,71
% N	17,42	17,95	18,02

A literatura relata que soluções de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ são mais estáveis em meio de HClO_4 1,0 mol L^{-1} (Haines e McAuley, 1981). A estabilidade de uma solução contendo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em meio de HClO_4 1,0 e 0,1 mol L^{-1} foi verificada acompanhando-se a variação de

absorbância ($\lambda = 308 \text{ nm}$) em função do tempo. Os resultados indicaram maior estabilidade em solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em 12 minutos a absorbância decaiu 2,2 % em solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 3,3 % em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No presente trabalho as soluções foram preparadas imediatamente antes de sua utilização e o valor da concentração de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ foi recalculado pelos valores de absorbância ($\lambda = 308 \text{ nm}$) obtidos em cada experimento antes da adição de S(IV) à solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 .

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

Seguiu-se o procedimento descrito por Bauer e Drinkard (Bauer e Drinkard, 1966). Uma solução de 2,91 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,0 mL de H_2O_2 30 % (excesso) em 5,0 mL de água foi adicionada gota à gota sob agitação a uma solução de 4,2 g de NaHCO_3 em 5,0 mL de água mantida a 0°C . A mistura é agitada por uma hora a 0°C . O produto verde-oliva é filtrado, lavado três vezes com pequenas porções de água deionizada quente e também lavado com etanol absoluto e éter etílico seco. O $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi seco a vácuo em dessecador contendo pentóxido de fósforo como secante. Foi usado como fonte de Co(III) nos estudos de efeito sinérgico.

VI.1.c. Preparo e padronização do Na₂S₂O₅

Soluções estoque de sulfito foram preparadas pela dissolução de Na₂S₂O₅ em água desaerada e mantida em refrigerador a 5° C (S₂O₅²⁻ dissocia-se em água fornecendo HSO₃⁻, Kraft e van Eldik, 1989 (a)). A padronização foi feita em triplicata por titulação iodométrica (Harris, 1995).

VI.1.d. Aparelhos

As titulações potenciométricas foram realizadas utilizando-se um titulador automático Metrohm 670, munido de célula de titulação termostaticada (25,0 ± 0,1 °C) Metrohm e um eletrodo combinado de vidro Metrohm 6.0204.100.

Na padronização de todas as soluções as medidas de volume foram feitas com buretas automáticas Metrohm 665 com precisão de ± 0,001 mL.

Os espectros sucessivos de absorção, bem como as medidas espectrofotométricas a comprimentos de onda pré-fixados, foram obtidas com auxílio de um espectrofotômetro UV-visível modelo CARY 1E,

utilizando uma largura de banda espectral de 0,2 nm, munido de dispositivo para termostatização das cubetas e conectado a um banho de circulação termostatizado, que proporciona controle de temperatura dentro de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Foram empregadas cubetas de quartzo tipo “Tanden” de 1,00 cm de caminho óptico nos experimentos sobre influência da concentração de oxigênio (Item IV.1.a) e evidência de ciclo redox (Item IV.2). Nos demais experimentos foi empregada cubeta “Tanden” de 0,88 cm de caminho óptico. A temperatura da sala foi mantida a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

As soluções destinadas à investigação espectrofotométrica dos sistemas foram preparadas em balões volumétricos previamente aferidos. Todas as medidas foram realizadas a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, em sala com desumidificador e dispositivo para controle automático da temperatura a $25,0^\circ\text{C}$. Os cálculos necessários à execução do presente trabalho foram realizados mediante o emprego de microcomputador Pentium (100 MHz), utilizando-se de programas apropriados.

VI.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

VI.2.a. Estudos da autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$

Solução 1: solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$, $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em presença de HClO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, cyclam $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ $(1,6 - 6,8) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução foi saturada com oxigênio puro ou ar, dependendo das condições de trabalho.

Solução 2: solução estoque de sulfito ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) preparada recentemente pela dissolução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ em água saturada com nitrogênio.

Solução 2a: soluções diluídas de sulfito $(0,2 - 1,0) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizadas para estudo do processo de autooxidação, foram preparadas tomando-se um pequeno volume da solução estoque (solução 2) adicionado-o à água saturada com oxigênio.

Os experimentos foram conduzidos da seguinte maneira:

Nos estudos de autooxidação as soluções 1 e 2a foram misturadas na proporção volumétrica 1:1 em cubetas tipo Tanden. Essa cela

espectrofotométrica apresenta dois compartimentos, cada um de volume igual a 1,0 ml, e um caminho óptico de 0,88 cm. Obteve-se assim uma solução final de concentração $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cyclam, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 , $(0,8 - 3,4) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ e soluções de sulfito variando de zero a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros sucessivos foram obtidos a cada 70 segundos nos experimentos sobre influência da concentração de oxigênio (Item IV.1.a). Nos demais experimentos utilizou-se um intervalo de tempo de 60 segundos.

Com base nos dados de $A_{308 \text{ nm}}$ obtidos a cada 60 segundos, até a absorbância atingir o patamar, calcularam-se as constantes de velocidade observada, k_{obs} , empregando-se “software” adequado (Apel et al., 1992; OLIS KINFIT, 1989). Para os cálculos de k_{obs} os dados referentes ao período de indução foram desprezados, conforme descrito no item IV.1.e.

VI.2.b. Estudos da redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ por S(IV) na ausência de oxigênio

Solução 2b: soluções diluídas de sulfito $(1,2 - 2,8) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizadas para o estudo do processo de redução, foram preparadas transferindo-se um pequeno volume da solução estoque (solução 2) adicionado-o à água saturada com nitrogênio.

Solução 3: solução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$, $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em presença de HClO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, cyclam $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução foi saturada com nitrogênio.

Nos estudos de redução, na ausência de oxigênio, as soluções 2b e 3 foram misturadas na proporção volumétrica 1:1 em cubetas tipo Tanden. Obteve-se assim uma solução final de concentração: $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cyclam, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 , $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ e soluções de sulfito variando de $6,0$ a $14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A diminuição da concentração do complexo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$, devido a redução de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ a $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, foi acompanhada através de medidas de absorbância em 308 nm.

Com base nos dados de $A_{308 \text{ nm}}$ obtidos a cada 60 segundos, calcularam-se as constantes de velocidade observada, k_{obs} , empregando-se “software” adequado (Apel et al., 1992; OLIS KINFIT, 1989).

VI.2.c. Estudos sobre evidência de ciclo redox

Medições do consumo de oxigênio

O acompanhamento do consumo de oxigênio em solução, durante a autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$, foi realizado por detecção amperométrica (Brandt et al., 1993) utilizando-se sensor para oxigênio do tipo membrana conforme descrito por Clark (Harris, 1995; Brunet et al., 1983).

Célula similar à de Clark foi desenvolvida pelo grupo do Professor van Eldik (Universität Witten / Herdecke) para estudos cinéticos (Figura VI.1). Uma interface com um computador permite a medição e aquisição de dados em tempos muito curtos, sendo possível medições com variação de 98% em concentração de oxigênio em tempo menores do que 5 segundos.

A corrente entre os dois eletrodos é proporcional a concentração de oxigênio dissolvido (Perez-Bendito e Silva, 1988; Harris, 1995)

A capacidade do compartimento para solução de trabalho é de 0,5 - 30,0 mL. A célula é recoberta com uma membrana semipermeável de Teflon de 12 µm de espessura, através da qual oxigênio pode difundir-se em poucos segundos. A calibração do sistema é feita empregando-se água saturada com ar.

À 10,0 mL de uma solução saturada com ar ou oxigênio de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ em HClO_4 contendo pequena quantidade inicial de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{3+}$ foi adicionado sob agitação 1,0 mL de solução de S(IV). Os resultados obtidos encontram-se esquematizados na Figura IV.14.

Figura VI.1 - Célula para medições de consumo de oxigênio baseado na célula de Clark (Brandt et al., 1993).

CAPÍTULO VII

VII. ALGUMAS PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS:

O trabalho desenvolvido nesta tese, como todo trabalho científico, não é um estudo completo e abre algumas perspectivas para propostas futuras. A seguir, são feitas algumas considerações que, em linhas gerais, poderão servir de base para trabalhos futuros:

1) O estudo do efeito sinérgico do manganês sobre a reação de autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por óxidos de S(IV) poderá ser aprimorado utilizando-se a técnica de “stopped-flow”, que tem a vantagem de possibilitar uma aquisição mais rápida e um maior número de dados para posterior cálculo das constantes de velocidade observadas.

O estudo do efeito sinérgico do Fe(III) sobre a reação em questão também poderá ser realizado.

2) Pretende-se sintetizar um derivado do cyclam, o 1-(4-tolilsulfonil)-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano (Tscyclam), cuja síntese e propriedades químicas encontram-se descritas na literatura (Calligaris et al., 1990). O complexo $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Tscyclam}$ pode ser facilmente oxidado, em solução aquosa produzindo um complexo estável de $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Tscyclam}$. A solução azul de $[\text{Ni}(\text{Tscyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ torna-se amarela quando tratada com solução de

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ devido à formação de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{Tscyclam})\text{Cl}_2]^+$. A adição de um forte agente redutor como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ torna a solução azul, devido à redução ao complexo divalente.

Com base nesses dados supõe-se que o complexo $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Tscyclam}$ apresente ciclo redox semelhante ao observado no presente estudo, o que poderá permitir o estabelecimento de um experimento demonstrativo visual sem necessidade de acompanhar a reação com espectrofotômetro.

3) Com vistas a aplicações analíticas, dependendo do valor da absorvidade molar do complexo, existe a possibilidade de elaboração de método espectrofotométrico sensível para determinação de sulfito presente no ar e na água de chuva. A elaboração de um “spot-test” para sulfito presente em alimentos e amostras ambientais também pode ser cogitada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, Y.D.T., **Nova metodologia para a determinação amperométrica sequencial por injeção em fluxo contínuo de H_2O_2 , HSO_3^- e hidroxialcanosulfonatos em amostras ambientais.** 1993. [Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

Alltwicker, E.R. and Nass, K.K., Evidence for Mass Transfer and Synergistic Catalysis of Aqueous Phase Sulfur Dioxide Oxidation by Mixtures of Manganese and Iron. **Atmos. Environ.**, **17**, 187-190, 1983.

Anast, J.M. and Margerum, D.W., Trivalent Copper Catalysis of the Autoxidation of Sulfite. Kinetics and Mechanism of the Copper (III/II) Tetragyciné Reactions with Sulfite. **Inorg. Chem.**, **20**, 2319-2326, 1981.

Apel, H.; Brandt, C.; Pipoh, R. and Van Eldik, R., Interpretation and Evaluation of Repetitive Scan UV/VIS Spectra in Kinetic Studies of Chemical Reactions in Solutions. **Spectroscopy Europe**, **4(3)**, 24-26, 1992.

Atkins, P.W., **"Physical Chemistry"**, 3. ed., p. 726, Oxford Press, Oxford, 1986.

Backstrom, H. L. P., The chain-reaction theory of negative catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, **49**, 1460-1472, 1927.

Backstrom, H. L. J., Der Kettenmchanismus bei der autoxydation von natriumsulfitlosungen. **Z. Phys. Chem., Abt. B**, **25**, 122-138, 1934.

Barrie, L. and Georgii, H.W., An Experimental Investigation of the Absorption of Sulphur Dioxide by Water Drops Containing Heavy Metal Ions. **Atmos. Environ.**, **10**, 743-749, 1976.

Bassett, H. and Parker, W. G., The oxidation of sulphurous acid. **J. Chem. Soc.**, **47**, 1540-1560, 1951.

Bauer, H. F.; Drinkard, W. C., **Inorg. Synth.**, **8**, pf. 202, 1966.

Behra, P. and Sigg, L., Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets. **Nature** (London), **344**, 419-421, 1990.

Berglund, J. and Elding, L.I., Manganese(II) and Nickel(II) Catalyzed Oxidation of S(IV) by Oxygen in Aqueous Solutions. In: **“Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere”**, p. 295 (Borell, P.; Borell, P.M. and Seiler, W., eds.), SPB Academic, The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen].

Berglund, J.; Fronaeus, S. and Elding, L. I., Kinetics and Mechanism for Manganese - Catalyzed Oxidation for Sulfur (IV) in Aqueous Solution. **Inorg. Chem.**, **32**, 4527-4538, 1993.

Berresheim, H. and Jaeschke, W., J., Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂. **J. Atmos. Chem.**, **4**, 311-334, 1986.

Bobba, V.M.; Giraudi, G. and Mentasi, E., The Kinetics and Mechanism of Reduction of trans-cyclohexane-1,2-diamine-NNN'N'-tetraacetatomanganate (III) by sulphite. **Transition Met. Chem.** (London), **13**, 256-260, 1988.

Bosnich, B.; Tobe, M. L.; Webb, G. A., Complexes of Nickel(II) with a Cyclic Tetradentate Secondary Amine, **Inorg. Chem.**, **4** (8), 1109, 1965.

Boyce, S.D.; Hoffmann, M.R.; Hong, P.A. and Moberly, L.M., Catalysis of the Autoxidation of Aquated Sulfur Dioxide by Homogeneous Metal-Phthalocyanine Complexes. **Environ. Sci. Technol.**, **17**, 602-611, 1983.

Bracewell, J.M. and Gall, D., The catalytic oxidation of sulphur dioxide in solution at concentrations occurring in fog droplets. **Symposium on the Physic-Chemical Transformation of Sulphur Compounds in the Atmosphere and the Formation of Acid Smogs**, Mainz, Germany, 1967. [Proceedings].

Brandt, C. and van Eldik, R., Iron(III)-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Evidence for a novel reaction step in the presence of oxygen.

Symposium'92 Eurotrac, p. 152, Garmisch - Partenkirchen, 1992.

[Abstracts Book].

Brandt, C. and van Eldik, R., Iron(III)-catalyzed oxidation of sulfur(IV)-oxides. Evidence for a novel reaction step in the presence of oxygen.

Symposium' 92 Eurotrac, p. 152, Garmisch-Partenkirchen, 1992.

[Abstracts Book].

Brandt, C.; Coichev, N.; Hostert, E. and van Eldik, R., Schnelle Messung der Sauerstoffkonzentration in Wässriger Lösung Reaktionskinetik der Übergangsmetall-katalysierten oxidation von Schwefel(IV)-oxiden. **GIT Fachz. Lab.**, **4**, 277, 1993.

Brandt, C.; Fábián, I. and van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Iron (III) - Catalyzed Autoxidation of Sulfur (IV) Oxides in Aqueous Solution. Evidence for the Redox Cycling of Iron in the Presence of Oxygen and Modeling of the Overall Reaction Mechanism. **Inorg. Chem.**, **33**, 687-701, 1994.

Brandt, C.; van Eldik, R., Transition Metal - Catalyzed Oxidation of Sulfur (IV) Oxides. Atmospheric - Relevant Processes and Mechanisms. **Chem. Rev.**, **95**, 119-190, 1995.

Brinblecombe P. and Speeding, D.J., The Catalytic Oxidation of Micromolar Aqueous Sulfur Dioxide I. Oxidation in Dilute Solutions Containing Iron (III). **Atmos. Environ.**, **8**, 937-945, 1974.

Brodovitch, J. C. and McAuley, A., Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Ni^{II}cyclam by Aquocobalt(III) in Aqueous Perchloric Acid, **Inorg. Chem.**, **20**, 1667-1670, 1981.

Brunet, J. E.; Gardiazabal, J. I. and Schrebler, R., An Inexpensive Electrode and cell for Measurement of Oxygen Uptake in Chemical and Biochemical Systems. **J. Chem. Ed.**, **60** (8), 677-678, 1983.

Calligaris, M.; Carugo, O.; Crippa, G.; De Santis, G.; Di Casa, M.; Fabbrizzi, L.; Poggi, A. and Seghi, B., 1-(4-Tolylsulfonyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Tscyclam): A Versatile Ligand for Nickel(II) and Nickel(III) Cations. **Inorg. Chem.**, **29**, 2964, 1990.

Cardoso, A. A., **Tetracloropaladato (II) de Sódio sobre Sólidos, Sorventes para Preconcentração de Compostos Reduzidos de Enxofre no Ar.** 1991. [Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

Chang, S.G.; Littlejohn, D. and Linn, S., Effects of Metal Chelates on Wet Flue Gas Scrubbing Chemistry, **Environ. Sci. Technol.**, **17**, 649-653, 1983.

Chen, S. M., The electrocatalysis of hydrogen sulfite oxidation by iron (II) complexes of 1,10-phenanthrolines. **Inorg. Chim. Acta**, **249**, 143-150, 1996.

Chen, T. and Barron, C.H., Some Aspects of the Homogeneous Kinetics of Sulfite Oxidation. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **11**, 466-470, 1972.

Cohen, H.; Kirchenbaum, L.J.; Zeigerson, E.; Jaacobi, M.; Fuchs, E.; Gingburg, G. and Meyerstein, D., Complexation of a Nickel (III) Macrocyclic Complex by Sulfate Ion. A Pulse Radiolytic Study. **Inorg. Chem.**, **18**, 2763-2766, 1979.

Coichev, N., Reddy, K.Bal and van Eldik, R. - "Sulfite Catalysed Autoxidation of Metal Ions. An important Step in Metal -Catalyzed Oxidation Cycles of Sulfur (IV) Oxides", In: **Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere**, p. 312 (Borell, P.; Borell, P. M. and Seiler W., eds.), SBP Academic , The Hague, 1991, [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmisch-Partenkirchen, Federal Republic German, 1990].

Coichev, N. and van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Cobalt(II) in Aqueous Azide Medium. **Inorg. Chem.**, **30**, 2375-2380, 1991. (a)

Coichev, N. and van Eldik, R., A Mechanistic Study of the Sulfite-Induced Autoxidation of Mn(II) in Aqueous Azide Medium. **Inorg. Chim. Acta**, **185**, 69-73, 1991. (b)

Coichev, N., Neves, E. A., van Eldik, R., A Study of Stability of Mn(III) and its Redox Reaction with Co(II) in Aqueous Azide Medium. **Inorg. Chim. Acta**, **179**, 133-137, 1991.(c)

Coichev, N.; Reddy, K.B. and van Eldik, R., The Synergistic Effect of Manganese(II) in Sulfite-Induced Autoxidation of Metal Ions and Complexes in Aqueous Solution. **Atmos. Environ. Part A**, **26**, 2295-2300, 1992.

Coichev, N. and van Eldik, R., Metal Catalyzed Atmospheric Oxidation Reactions. A Challenge to Coordination Chemists. **New J. Chem.**, **18**, 123-131, 1994.(a)

Coichev, N.; van Eldik, R.; Franz, D. A., A Fascinating Demonstration of Sulfite-Induced Redox Cycling of Metal Ions Initiated by Shaking. **J. Chem. Educ.**, **71**, 767-769, 1994.(b)

Coichev, N., **Aspectos Cinéticos em Química Analítica**. São Paulo, 1994. [Tese de Livre-Docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].(c)

Coughanowr, D.R. and Krause, F.E., The Reaction of SO_2 and O_2 in Aqueous Solutions of MnSO_4 . **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **4**, 61-66, 1965.

Curtis, N. F.; Cook, D. F., Nickel (III) Complexes with Cyclic Tetramines and Nitrate - or Sulphate - ligands. **Chem. Commun.**, 962-963, 1967.

Dasgupta, P.K.; Mitchell, P.A. and West, P.W., Study of Transition Metal Ion-S(IV) Systems. **Atmos. Environ.**, **13**, 775-782, 1979.

Dellert-Ritter, M. and Van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Complex Formation of Ethylenediaminetetraacetate(III) with Sulfur(IV) Oxides in Aqueous Solution, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1037-1044, 1992. (a).

Dellert-Ritter, M. and Van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Redox Behaviour of the Ethylenediaminetetraacetate(III)-Sulfite System in Aqueous Solution, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1045-1049, 1992. (b).

De Santis, G.; Fabbizzi, L.; Poggi, A. and Taglietti, A., Nickel (III) - Promoted Deprotonation of an Amine Group of Cyclam. Characterization of

the Violet Transient through Stopped - Flow Spectrophotometric Techniques and Determination of the pK_A Value. **Inorg. Chem.**, **33**, 134-139, 1994.

Devuyst, E.A.P.; Etterl, V. A. and Mosolu, M. A., An Oxidant of Unexpected Utility. **Chemtech**, 426-427, 1979.

Duca, A.; Matei, F. and Ionescu, G., A New Indicator Reaction for Kinetic Determination of Traces of Cobalt. **Talanta**, **27**, 917-919, 1980.

Feigel, F.; Anger, V. **Spot Tests in Inorganic Analysis**, 6 ed., Elsevier, Amsterdam, 446-447, 1972.

Fuller, E.C. and Crist, R.H., Rate of Oxidation of Sulphite Ions by Oxygen. **J. Am. Chem. Soc.**, **63**, 1644-1650, 1941.

Fuzzi, S., Study of Iron(III) Catalyzed Sulphur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution Over a Wide Range of pH. **Atmos. Environ.**, **12**, 1439-1442, 1978.

Gebert, J., Neves, E. A., and Klockow, D., Evaluation of the Sulfur (IV) Catalyzed Autoxidation of Cobalt (II) in an Azide Containing Medium as a Means for the Determination of Sulfite in Precipitation. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, **331**, 260-267, 1988.

Gore, E. S. and Busch, D. H., Stable Octahedral, Low-Spin Nickel (III) Complexes of a Tetradentate Macrocyclic Ligand Having Saturated Nitrogen Donors. **Inorg. Chem.**, **12** (1), 1973.

Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M. and Levec. J., Aqueous S(IV) Oxidation. I - Catalytic of Some Metal Ions. **Atmos. Environ. Part A**, **25**, 1591-1597, 1991.

Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M. and Levec, J., Aqueous S(IV) Oxidation. II - Synergistic Effects of Some Metal Ions. **Atmos. Environ. Part A**, **26**, 571-577, 1992.

Grgic, I.; Poje, M.; Novic, M.; Bizjak, M. and Hudnik, V., **Catalytic effects of atmospheric aerosol in aqueous solution: Iron(II,III) catalysed oxidation of S(IV)**. Poster presented on the EUROTRAC Symposium 94, 11-15 April 1994, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

Guekezian, M., **Efeito do pH e da presença de aminas na estabilidade de S(IV) em solução**. 1996. [Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

Haines, R.I. and McAuley, A., Kinetics of the Reaction of the $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{cyclam}(\text{OH}_2)_2]^{3+}$ Cation with Halide and Thiocyanate Ions in Aqueous Perchlorate Media, **Inorg. Chem.**, **19**, 719-723, 1980.

Haines, R. I.; McAuley, A. Synthesis and Reactions of Nickel(III) Complexes, **Coord. Chem. Rev.**, **39**, 77-119, 1981.

Harris, D. C., "**Quantitative Chemical Analysis**", 4th ed., p.442 and p.510, W. H. Freeman and Company, New York, 1995.

Hegg, D. A., and Hobbs, P.V., Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to the Atmosphere. **Atmos. Environ.**, **12**, 241-253, 1978.

Hinz, F.P. and Margerum, D.W., Ligand Solvation and the Macrocyclic Effect. A study of Nickel (II) - Tetramine Complexes. **Inorg. Chem.**, **13**(12), 2941-2949, 1974.

Hobson, D.B.; Richardson, P.J.; Robinson, P.J.; Hewitt, E.A. and Smith, I., Kinetics and Mechanism of the Cobalt-catalyzed Reaction of Oxygen and Sulphite at Very Low Concentrations. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, **1**, **82**, 869-881, 1986.

Huss, A.; Lim, P.K. and Eckert, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide.

1. Homogeneous Manganese(II) and Iron(II) Catalysis at Low pH. **J. Phys. Chem.**, **86**, 4224-4228, 1982. (a).

Huss, A.; Lim, P.K. and Eckert, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide.

2. High-pressure Studies and Proposed Reaction Mechanisms. **J. Phys. Chem.**, **86**, 4229-4233, 1982. (b).

Ibusuki, T. and Barnes, H.M., Manganese(II) Catalyzed Sulfur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution at Environmental Concentrations. **Atmos. Environ.**, **18**, 145-151, 1984.

Ibusuki, T.; Ohsawa, M. and Takeuchi, K., Metal Ion Catalyzed Oxidation of SO₂ in the Presence of Trace H₂O₂ in Aqueous Solution Under Environmental Reaction Conditions. **Atmos. Environ. Part A**, **24**, 1325-1330, 1990.

Jeu, K. K. and Alyea, H. N., A Comparison of Organic Inhibitors in Chain Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, **55** (2), 575, 1933.

Judeikis, H.S.; Stewart, T.B. and Wren, A.G., Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO₂. **Atmos. Environ.**, **12**, 1633-1641, 1978.

Junge, C.E. and Ryan, T.G., Study of SO₂ Oxidation in Solution and its Role in Atmospheric Chemistry. **Q.J.R. Meteorol. Soc.**, **84**, 46-55, 1958.

Kawanishi, S.; Yamamoto, K. and Inoue, S., Site - specific DNA damage induced by sulfite in the presence of cobalt (II) ion. **Biochem. Pharmacol.**, **38**(20), 3491-3496, 1989.

Kimura, E.; Koike, T.; Machida, R. Nagai, R. and Kodama, M. Effects of Imide Anions and Axial Donors on the Stability and Oxidation Behavior of Square - Planar 13 - 15 - Membered Macrocyclic Tetraamine Complexes of Nickel (II) and Copper (II). **Inorg. Chem.**, **23**, 4181-4188, 1984.

Kraft, J. and Van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides in Aqueous Solution. I. Formation of Transient Iron(III) - Sulfur(IV) Complexes. **Inorg. Chem.**, **28**, 2297-2305, 1989. (a)

Kraft, J. and Van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides in Aqueous Solution. II. Decomposition of Transient Iron(III) - Sulfur(IV) Complexes. **Inorg. Chem.**, **28**, 2306-2312, 1989. (b)

Lancaster, J.R., New Biological Paramagnetic Center: Octahedrally Coordinated Nickel (III) in the Methanogenic Bacteria. **Science** (Washington), **216**, 1324-1325, 1982.

Lappin, A. G. and McAuley, A. - "The Redox Chemistry of Nickel", in Advances in Inorganic Chemistry, Ed. A. G. Sykes, vol. 32, p. 241-295, 1988.

Latham, J. L., "**Cinética Elementar de Reação**", Tradução: Mário Turi Cataldi, p. 7, Editora Edgard Blucher Ltda., 1974.

Leite, H.M.S.; Coichev, N. and Neves, E.A., The sulfite accelerated autoxidation of cobalt (II) in the presence of tris(hidroxymethyl) aminomethane, **Anal. Lett.**, 1996, aceito para publicação.

Leland, J.K. and Bard, A.J., Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs. **J. Phys. Chem.**, **91**, 5076-5083, 1987.

Leugger, A.; Hertli, L. and Kaden, T. A., Metal Complexes with Macrocyclic Ligands. XI). Ring Size Effect on the Complexation Rates with Transition Metal Ions. **Helv. Chim. Acta**, **61**(7), 2296-2306, 1978.

Lim, P.K., Huss Jr., A. and Eckert, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide, 3. The Effects of Chelating Agents and Phenolic Antioxidants. **J. Phys. Chem.**, **86**, 4233-4237, 1982.

Linn Jr., D. E.; Dragan, M. J.; Miller, D. E. Catalysis of the Autoxidation of Aqueous Sulfur Dioxide Using $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cyclam})]$: Evidence for a Novel Radical Chain Mechanism. **Inorg. Chem.**, **29**, 4356-4358, 1990.

Linn Jr., D.E.; Ramage, S.D. and Grutsch, J.L. Jr., Reactions of $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cyclam})]$ with Aqueous Sulfur Dioxide: Exhibition of a Deuterium Isotope Effect and Catalysis by Chloride and Bromide. **Int. J. Chem. Kinetics**, **25**, 489-507, 1993.

Littlejohn, D. and Chang, S.G., Reaction of Ferrous Chelate Nitrosyl Complex with Sulfite and Bisulfite Ions, **Ind. Eng. Chem. Res.**, **29**, 10, 1990.

Lovecchio, F.V.; Gore, E.S.; Busch, D.H., The Oxidation and Reduction Behavior of Macrocyclic Complexes of Nickel. Electrochemical and Electron Spin Resonance Studies. **J. Am. Chem. Soc.**, **96**, 3109-3118, 1974.

Marques, E.P. and Franco, D.W., Catalytic behaviour of 1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolate ions in the oxidation of hydrogen sulphite by oxygen. **Anal. Chim. Acta**, **254**, 245-250, 1991.

Martin, L.R., Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solution. In: **SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations**, p. 63-100 (Calvet, J.G., ed.), Butterworth, Boston, 1984, [Acid Precipitation Series - vol. 3].

Martin, L.R. and Good, T.W., Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solutions: The Iron-Manganese Synergism. **Atmos. Environ., Part A**, **25**, 2395-2399, 1991.

McAuley, A. and Subramanian, S., Structure and Reactivity of the Nickel(II) Complex of a New Open-Chain Amine 6,6-Bis(4-amino-2-azabutyl)-1,4-diazacycloheptane and of the Nickel(III) Complex of Its Macrocyclic Analogue: Effects on the Reduction of Perchlorate Ion. **Inorg. Chem.**, **30**, 371-378, 1991.

Meyer, L., Ueber Sauerstoffubertrager. **Ber. Dtsch. Chem. Ges.**, **20**, 3058, 1887.

Micheloni, M.; Sabatini, A. and Paoletti, P., Solution Chemistry of Macrocycles. Part 1. Basicity Constants of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, 1,4,8,12-tetraazacyclopentadecane, and 1,4,8,11-tetramethyl -1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane. **J. Chem. Soc. Perkin II**, 828-830, 1978.

Middleton, P.; Kiang, C.S. and Mohnen, V.A., Theoretical Estimates of the Relative Importance of Various Urban Sulfate Aerosol Production Mechanisms. **Atmos. Environ.**, **14**, 463-472, 1980.

Moller, D., Kinetic Model of Atmospheric SO₂ Oxidation Based on Published Data, **Atmos. Environ.**, **14**, 1067-1076, 1980.

Muller, J.M.; Zheng, P.; Rokita, S.E. and Burrows, C., DNA and RNA Modification Promoted by [Co(H₂O)₆Cl₂ and KHSO₅: Guanine Selectivity, Temperature Dependence, and Mechanism. **J. Am. Chem. Soc.**, **118**, 2320-2325, 1996.

Narita, E.; Sato, T.; Shioya, T.; Ikari, M. and Okabe, T., Formation of Hydroxylamidobis(sulfate) Ion by the Absorption of NO in Aqueous Solutions of Na₂SO₃ Containing Fe^{II}-EDTA Complex, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **23**, 262-265, 1984.

Neves, E. A.; Coichev, N.; Gebert, J.; Klockow, D., Autoxidation of Cobalt(II) in Azide Containing Medium in Presence of Sulfur(IV): an Interpretative Study. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, **335**, 386-389, 1989.

Neves, E. A.; Valdes, J.; Klockow, D., Determination of Sulfur Dioxide in Air on the Basis of the Catalyzed Autoxidation of Co(II) in an Azide Medium. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, **351**, 544-548, 1995.

OLIS KINFIT ROUTINES, On-line Instruments Systems, Inc., Jefferson, GA, 1989.

Pasiuk-Bronikowska, W. and Bronikowski, T., Kinetic Model of Sulphite Autoxidation under Heterogeneous Conditions. **Chem. Environ. Science**, **44**(6), 1361, 1989.

Pasiuk-Bronikowska, W. and Rudzinski, K.J., Development of Quasistationary Kinetics of Co - Catalyzed Autoxidation of Sulphite. In: **Symposium '92 Eurotrac**, p. 148, Garmisch - Partenkirchen, 1992, [Abstracts Book].

Perez-Bendito, D. and Silva, M., **Kinetic Methods in Analytical Chemistry**, John Wiley, New York, 1988.

Reda, M., Homogeneous Catalytic Oxidation of Aqueous Sulfur(IV) by Transition Metal Ions, Part III: Effect of Iron(III), Copper(II) and Manganese(II) and Synergist Catalysis. **Water Sci. Technol.**, **20**, 45-47, 1988.

Reddy, K. Bal, Coichev, N. and van Eldik, R., Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water: the Important Role of Sulphite. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 481-483, 1991.

Reddy, K.B. and Van Eldik, R., Kinetics and Mechanism of the Sulfite - Induced Autoxidation of Fe(II) in Acid Aqueous Solution. **Atmos. Environ. Part A**, **26**, 661-665, 1992.

Reinders, W. and Vlès, S.I., Reaction Velocity of Oxygen with Solutions of Some Inorganic Salts. III. The Catalytic Oxidation of Sulphites. **Recl. Trav. Chim. Pays Bas**, **44**, 249-268, 1925.

Sada, E., Kumazawa, H.; Kudo, I. and Kondo, T., Individual and Simultaneous Absorption of Dilute NO and SO₂ in Aqueous Slurries of MgSO₃ with Fe^{II}-EDTA, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, **19**, 377-382, 1980.

Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I. and Kondo, T., Absorption of NO in Aqueous Solutions of Fe^{III}-EDTA Chelate and Aqueous Slurries of MgSO₃ with Fe^{III}-EDTA Chelate, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, **20**, 46-49, 1981.

Sada, E.; Kumazawa, H.; Kudo, I. and Kondo, T., Simultaneous Absorption of Dilute NO and SO₂ into Aqueous Slurries of Mg(OH)₂ with Added Fe^{II}-EDTA Chelate, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, **21**, 771-774, 1982.

Sada, E.; Kumazawa, H.; and Takada, Y., Chemical Reactions Accompanyng Absorption of NO into Aqueous Mixed Solutions of Fe^{II}-EDTA and Na₂SO₃, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **23**, 60-64, 1984.

Sada, E.; Kumazawa, H. and Hikosaka, H., A Kinetic Study of Absorption of NO into Aqueous Solutions of Na₂SO₃ with Added Fe^{II}-EDTA Chelate, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **25**, 386-390, 1986.

Sada, E.; Kumazawa, H. and Machida, H., Absorption of Dilute NO in Aqueous Solutions of Na₂SO₃ with Added Fe^{II}-NTA and Reduction Kinetics of Fe^{III}-NTA by Na₂SO₃, **Ind. Eng. Chem. Res.**, **26**, 2016-2019, 1987.

Sato, T.; Goto, T.; Okabe, T. and Lawson, F., The Oxidation of Iron(II) Sulfate with Sulfur Dioxide and Oxygen Mixtures. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **57**, 2082-2086, 1984.

Sedlak, D. L.; Hoigne, J., The Role of Copper and Oxalate in the Redox Cycling of Iron in Atmospheric Waters. **Atmos. Environ.**, **27A**, 2173-2185, 1993.

Senise, P., Spot Test for Sulfites Based on the Induced Oxidation of Cobalt Azide Solutions. **Mikrochim. Acta**, **5**, 640-643, 1957.

Shi, X. and Mao, Y., 8-Hydroxy-2'-deoxyguanosine Formation of DNA Damage Induced by Sulfur Trioxide Anion Radicals. **Biochem. Biophys. Res. Commun.**, **205**(1), 141-147, 1994.

Shi, X., Generation of $\text{SO}_3^{\bullet-}$ and OH Radicals in SO_3^{2-} Reactions with Inorganic Environmental Pollutants and Its Implications to SO_3^{2-} Toxicity. **J. Inorg. Biochem.**, **56**, 155-165, 1994.

Shi, X.; Dalal, N.; Karprzak, K. S., Enhanced Generation of Hydroxyl Radical and Sulfur Trioxide Anion Radical from Oxidation of Sodium Sulfite, Nickel (II) Sulfite, and Nickel Subsulfide in the Presence of Nickel (II) Complexes. **Environ. Health Perspect.**, **102**, 91-97, 1994.

Shionoya, M.; Kimura, E. and Iitaka, Y., Mono-, Di-, and tetrafluorinated Cyclams. **J. Am. Chem. Soc.**, **112**, 9237-9245, 1990.

Suet, E. et Laouenan, A., Etude de L'interaction Ion-Ammonium Tetramines Cycliques par Potentiometrie et RMN a L'aide du Programme MICMAC. **Talanta**, **33**, 721-727, 1986.

Teshima, N.; Kawashima, T., "Effect of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline on the Redox Reaction of Metal Ions and Its Application to

Potentiometric Titrations of Vanadium(IV) and Cobalt(II), **Bull. Chem. Soc. Jpn**, **69**, 1975-1979, 1996.

Titoff, A. , Beitrage zur Kenntnis der Negativen Kalalyse imm Homogenem System. **Z. Phys. Chem.**, **45**, 641-683, 1903.

Ulrich, R.K.; Rochelle, G.T.; Prada, R.E., Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solutions Containing Transition Metal Ion Catalysts. **Chem. Eng. Sci.**, **41**, 2183-2191, 1986.

Vadjic, V.; Gentilizza, M. and Gomzi, Z., The Effect of Metal Oxides on the Behavior of Sulphur Dioxide in the Air Investigated on Model Systems. **Staub**, **46**, 125-127, 1986.

Valente, J.P.S., **Determinação de traços de dióxido de enxofre e sulfeto inorgânico no meio ambiente por titulação biamperométrica**. São Paulo, 1983. [Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

Van Alphen, J., Aliphatic polyamines . IV., **Rec. Trav. Chim.**, **56**, 343-350, 1957.

van Eldik, R.; Harris, G. M., Kinetics and Mechanism of the Formation, Acid-Catalyzed Decomposition, and Intramolecular Redox Reaction of

Oxygen-Bonded (Sulfito)pentaamminecobalt(III) Ions in Aqueous Solution.

Inorg. Chem., **19**, 880-886, 1980.

Weisweiler, W.; Retzlaff, B. and Raible, L., Simultaneous Absorption of Sulfur Dioxide and Nitrogen Monoxide in Aqueous Solutions of Iron Chelate Complexes, **Int. Chem. Eng.**, **26**(4), 574-581, 1986.

Zeigerson, E.; Ginsburg, G.; Meyerstein, D. and Kirschenbaum, L.J., Comparative Study of the Electrochemical and Pulse-radiolytic Oxidation of the Complexes of Nickel (II) and Copper (II) containing 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1243, 1980.

Zeck, O.F. and Carlyle, D.W., Electron Transfer Between Sulfur(IV) and Chloroiron(III) and Chlorocopper Ions in Aqueous Chloride Media. Formation of a Sulfur Dioxide with Chlorocopper(I). **Inorg. Chem.**, **13**, 34-38, 1974.