UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS CATALÍTICOS
PARA DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE
NO MEIO AMBIENTE**

ARNALDO BONA
TESE DE DOUTORAMENTO

PROF. DR. EDUARDO F. A. NEVES
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS CATALÍTICOS
PARA DETERMINAÇÃO DE DIÓXIDO DE ENXOFRE
NO MEIO AMBIENTE

ARNALDO BONA
TESE DE DOUTORAMENTO

PROF. DR. EDUARDO F. A. NEVES
ORIENTADOR

SÃO PAULO
1994

"DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS CATALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO
DE DIOXIDO DE ENXOFRE NO MEIO AMBIENTE"

ARNALDO BONA

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.

Aprovada por:

Prof. Dr. Eduardo Fausto de Almeida Neves
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Sérgio Massaro
IQ-USP

Prof. Dr. Mauro Bertotti
IQ - USP

Prof. Dr. Manuel Molina Ortega
IQ-UNESP - Araraquara

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
UFSCar

SÃO PAULO
09 DE DEZEMBRO DE 1994

Dedicado

À minha mãe Lucila
pela sua vida exemplar

À minha esposa Irene
pela sua compreensão

Ao meu irmão Alberto
pelo seu eterno apoio

A vida é curta, mas a arte é longa, e para dominar a arte e acrescentar-lhe ao patrimônio humano alguma coisa, é necessário antes de tudo que a brevidade da vida se multiplique no trabalho, se enriqueça no amor, se ilumine no ideal e se tempere na luta.

Hipócrates

À meu pai Francisco que na
sua breve vida, não pelo seu grau de ensino mas
sim pela sua sensibilidade me conduziu ao mundo
da ciência.

"É morrendo que nascemos para a vida eterna"

São Francisco de Assis
(padroeiro da Ecologia)

Prece de um Soldado por Seu Filho

Faze, Senhor, de meu filho um homem tão forte que saiba quando é fraco e bastante bravo para se enfrentar a si mesmo quando tiver medo; um homem ativo e inflexível quando for derrotado numa luta honesta, e humilde e manso quando vitorioso.

Faze de meu filho um homem cujos desejos não tomem o lugar dos atos; um filho que Te conheça e saiba que conhecer-se a si mesmo é a pedra fundamental de toda a sabedoria.

Conduze-o, rogo-te, não por caminhos fáceis e cómodos, mas sob a pressão e o incentivo das dificuldades e das lutas. Ensina-o a manter-se firme durante a tempestade; ensina-o a ter compaixão dos que falham.

Faze de meu filho um homem de coração limpo e ideais elevados, um filho que queira dominar a si mesmo antes de querer dominar os outros homens; anteveja o futuro, mas sem jamais esquecer o passado. E depois que ele for o senhor de tudo isto, dá-lhe, rogo-te, bastante senso de humor para que ele possa sempre ser sério, sem contudo encarar a si mesmo com excessiva seriedade. Dá-lhe a humildade, a simplicidade da verdadeira grandeza, o espírito compreensivo da verdadeira sabedoria e a bondade da verdadeira força.

Então eu, seu pai, ousarei murmurar: "Não vivi em vão".

General Douglas MacArthur

Esta obra, longe de querer incluir tudo, mas procurando ser abrangente e profunda, precisa ser lapidada, enxertada para criar novos ramos, preenchidas as suas lacunas e corrigidas os seus desacertos.

Também procura recuperar os trabalhos realizados no passado, trazendo-os à tona, adaptados a atual realidade. O conhecimento histórico é de fundamental importância, pois ele mostra o caminho trilhado, que não é nada diferente da trilha rumo ao futuro.

Ela é fruto de muita dedicação e gosto em fazê-la. Porém não estamos só. Um turbilhão de pessoas dela participaram. São estas pessoas anônimas que fazem a História. A elas algumas palavras de reflexão.

"Existe uma certa lei eterna, a razão, habitando a mente de Deus e governando todo o Universo.

São Tomás de Aquino - Teólogo italiano
(1224-1274)

Uma lembrança a estes brasileiros, que pela sua força descomunal em seus trabalhos, elevaram alto o nosso pavilhão, tornando-os patrimônio universal. Como profissionais sempre foram uma trilha para eu seguir. Como homens uma trilha para eu me humanizar:

- **Alberto Santos Dumont** - cientista brasileiro considerado o "pai da Aviação".
- **Amyr Klink** - pela sua arrojada maneira científica de enfrentar o perigo
- **Antonio Carlos Gomes** - maior músico das Américas de todos os tempos.
- **Ayrton Senna** - pela sua vontade ferrenha de vencer.
- **Cândido Mariano da Silva Rondon** - engenheiro militar, integralista, indianista que pelo seu espírito humanitário é considerado um dos maiores expoentes militares brasileiro.
- **Edson Arantes do Nascimento (Pelé)** - o "atleta do século".
- **Euryclides de Jesus Zerbini** - pioneiro brasileiro no transplante de coração.
- **Hortência Marcari Oliva** - rainha do basquete brasileiro.
- **Monteiro Lobato** - extraordinário escritor com uma visão crítica fantástica e benéfica.

e também a um brasileiro de coração, **Albert Sabin** - cientista que irradicou a poliomielite no Brasil.

Que é o tempo? Se ninguém me perguntar, eu sei, mas se tiver que explicar a alguém, não saberei.

Santo Agostinho (354 - 430)
Teólogo Romano

O meu reconhecimento a estas pessoas:

Desde os tempos de infância, atravessando a juventude e que ainda estão presentes na minha vida adulta. Chamas de sabedoria, cujo ensinamento fundamental é o ideal humano.

- Meus tios:- Hilda, Arnaldo, Artur e Alberto. Ao Sr. Mauro Carrara.

- Meu avô Jacinto dizia: *"O mundo é um bom professor mas cobra caro a lição"*.

- Meus primos - Telma, Alexandre, Adilson e Renato.

- Meus amigos - Francisco Dias Jr., Reinaldo Stein Neto, Manuel Stein e também à jovem Glaucia que retrata uma esperança na nova geração.

- A D. Reiko Tomiyoshi, mãe de minha esposa, sempre pronta a ajudar.

"O homem criou novos mundos - a linguagem, a música, a poesia, a ciência - e o mais importante deles é o mundo das exigências morais, exigências de igualdade, liberdade e ajuda aos fracos".

Sir Karl Popper - Filósofo austríaco.

Ao professor Eduardo

Pessoa humilde dotada de prodigiosa capacidade imaginativa voltada para a ciência, mestre que exige dos que têm potencial e que sabe conduzir os menos privilegiados.

Meu caloroso respeito

"Para falar ao vento, bastam palavras; para falar ao coração são necessárias ações."

Pe. Antonio Vieira.

Cordiais agradecimentos

- Ao Professor Doutor Paschoal Senise,
Gênese de todo processo.

Eu me considero um grande professor, ensinei tão bem que meus alunos me ultrapassaram.

prof. Euriclydes de Jesus Zerbini

- Aos Profs. Drs. Sérgio Massaro, Maria E.V.S.Iha; Nina Coichev,
Especial reconhecimento pela acolhida que me propuseram
nesta casa.

A música que chega mais a fundo e cura todo mal é a fala cordial.

Emerson

- Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti,
Irmão de jornada, pedra preciosa que ainda precisa ser
lapidada.

O conhecimento é fácil, a compreensão é difícil.

Extraído do filme "The night train to Kathmandu"

- Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes,
Particular amigo, elo de ligação do meu mestrado com o
doutorado.
- Aos Prof. Drs. e grandes amigos, Roberto Tokoro e Elizabeth de
Oliveira,
Grandes incentivadores do meu doutorado, quer no campo
físico como no campo emocional. Grato pela confiança em mim
depositada, abrindo as portas dos laboratórios, dos quais
são responsáveis. A linha viva da pós-graduação.
- Ao Prof. Mário Tolentino e ao Prof. Dr. Antonio Roberto
Lordello,
Mestres e orientadores anteriores.

Marquez, Maurício da Silva Moraes, Claudia M. Inga, Robinson N. Mioshi.

- Aos Prof. Drs: Ivano G. R. Gutz, Luiz R. M. Pitombo, Jaim Lichtig, Antonio H. Miguel, Lilian R. F. de Carvalho, Koshun Iha, Walter Colli, Klaus Zinner.
- Por concessões: Prof. Dr. Geraldo Vicentini, Prof. Dr. Jamil Zamur, Eng. José H. Buchmann, Eng. Olívio P. Oliveira Jr.

Agradecimentos a todas as pessoas que formam estas unidades.

- Universidade de São Paulo - USP
- Instituto de Química da Universidade de São Paulo - IQUSP.
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES
- Infra Estrutura do IQUSP: Biblioteca, Administração, Almoxarifado, Manutenção e Segurança.
- Secretárias:
 - assistente administrativa: Maria do Carmo Neves,
 - assistente acadêmico: Airton Ferreira Gonçalves,
 - secretária da Química Fundamental: Alice Martins,
 - secretárias da Pós-Graduação: Cibeles Rosane Carlos, Kalliópi Katsios, Vilma A. Tofolo dos Reis,
 - secretárias da Química Analítica: Dora Gallo Salmerón, Marlene Dietrich,
- Biblioteca:
 - Diretora: Raquel Maria G. Sturlini,
 - bibliotecário (as): Angelo A. A. C. da Cruz, Adriana de Almeida Barreiros, Moema Rodrigues dos Santos,
 - auxiliares de biblioteca: Cláudia M. Barbosa, Janice A. Lopes,
 - equipe técnica: Laudivam G. dos Santos, Benedito D. Vicente, Elias Torres, José Francisco da Silva,
- Protocolo: Doroty Lopes Albuquerque, Eunice Cairo da Silva, Eliana Gongora Mantellatto, Rosemeri dos Santos,

- Técnicos Químicos: Maria C.A.G.Mendes, (um momento de oração), Roberto R. Bertoza, Moacir Francisco Brito, Rogério T. da Rocha, Vinícios de Paiva e Silva, Júlio Alves de Moura, Walter Deutschmann, Adriana A. Lacerra, Cintia C. Garcia, Wilson R. Toselli, Maurício Soitsi Arakaki.
- Ao bacharel químico, Ricardo Braga, por sua valiosa ajuda na versão para o inglês
- Almoxarifado: José Tavolaro, Robson E. A. Leite,
- Xerox: Francisco Divino Filho, Jailton Cirino dos Santos, Francisco Junior de Sousa, Andréa Cataldo.
- Chefe de Atividades Auxiliares: Juvenal A. de Lima
- Serviço de Copa: Janete A. M. Alves, Rosa S. Pedro.
- À nossa maternal, D. Mary Neves.

Um país se faz com homens e livros.

Monteiro Lobato (1882-1948)

- Setor de Provas - UNIP - Universidade Paulista - Objetivo Conceição Aparecida Bento da Costa, Rosangela Aparecida Corrêa e Acácio Lourenço de Toledo.

Tudo no círculo da natureza obedece ao espírito da seqüência.

A árvore vitoriosa na colheita passou pela condição de arbusto frágil.

A catarata que move poderosas turbinas é um conjunto de fios d'água no nascedouro.

Imponente ao projeto para a construção de uma casa nobre, no entanto, é indispensável o serviço da picareta e da pá, do tijolo e da pedra, para que a arte e o reconforto se expressem.

Abracemos os deveres humildes com devoção ao nosso ideal de progresso e triunfo.

Trecho extraído do livro "Fonte Viva" (Emanuel)
psicografado por Francisco Cândido Xavier.

O prazer de servir

Toda a natureza é um desejo de serviço.

Serve a nuvem, serve o vento, serve os vales.

Onde haja uma árvore que plantar, plante-a tu; onde haja um erro que emendar, emenda-o tu; onde haja um esforço que todos evitam, aceita-o tu.

Sê aquele que afasta a pedra no caminho, o ódio dos corações e as dificuldades de um problema.

Existe alegria de ser são e alegria de ser justo; mas existe sobretudo, a formosa, a imensa alegria de servir.

Como seria triste o mundo se tudo já estivesse feito e não houvesse um roseiral que plantar, uma empresa que iniciar!

Que não te atraiam somente os trabalhos fáceis.

É tão belo fazer a tarefa a que outros se esquivam.

Mas não caias no erro de que só se conquista méritos com grandes trabalhos; há pequenos serviços, que são imensos serviços: adornar a mesa, arrumar os bancos, espanar o pó.

Aquele que critica, este é o que destrói; sê tu o que serve.

O servir não é tarefa só de seres inferiores. Deus, que dá o fruto e luz, serve. Poder-se-ia chamá-lo assim: aquele que serve.

Ele que tem os olhos fito e nossas mãos, nos pergunta a todo dia. Serviste hoje? A quem? A árvore, a teu amigo, a tua mãe?

Gabriela Mistral

Escritora chilena - Prêmio Nobel de Literatura de 1945.

ABREVIATURAS USADAS NA TESE

Instituições

USPUniversidade de São Paulo

IQUSP ...Instituto de Química da Universidade de São Paulo

NASANational Aerospace Administration

NBSNational Bureau of Standards

CODATA ..Committee for Data Analysis

ABNTAssociação Brasileira de Normas Técnicas

FAPESP ..Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

CAPES ...Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Glossário

λ ... comprimento de onda	Log ... logaritmo base 10
ϵ ... absortividade molar	M ... mol/L ou molar
$^{\circ}\text{C}$... graus Celsius	MEA ... monoetanolamina
[] ... concentração em Mol/L	min ... minuto
bippy ... 2,2'-Dipiridila	mM ... milimolar
EDTA ... ácido etilenodiaminotetrácetico	mV ... miliVolts
Py ... piridina	p ... página
Tris ... Tris(hidroximetil)aminometano	pH ... antilogaritmo da concentração hidrogeniônica
A ... absorbância	ppb ... partes por bilhão
BTU ... unidade britânica térmica	ppm ... partes por milhão
C ... concentração analítica	s ... segundo
ECS ...eletrodo de calomelano saturado	T ... temperatura absoluta
h ... hora	T% ... título porcentual
IR ... infravermelho	T ... transmitância
K ... graus Kelvin	UV ... ultravioleta
lb ... libra	V ... volume

RESUMO

As formas SO_2 , HSO_3^- , e SO_3^{2-} em meio aquoso, são espécies de enxofre (IV) que coexistem; suas concentrações no equilíbrio químico dependem do pH do meio. O estudo das oxidações do S(IV) encontrado na atmosfera, resultante de fontes naturais e antropogênicas, é de fundamental importância, pois os produtos formados têm caráter ácido. Como consequência, ocorre a precipitação ácida, com seus efeitos deletérios ao ecossistema.

O presente trabalho procura adicionar novas informações às já acumuladas em estudos anteriores. O estudo praticamente se restringe às condições de laboratório, levando em conta as condições ambientais. Em uma projeção futura, a metodologia poderá ser estendida e adaptada para as determinações do S(IV) na natureza.

O método analítico proposto para determinar S(IV) na atmosfera, em fase aquosa, é baseado na reação catalítica onde o S(IV) induz a oxidação do Co(II) a Co(III), em tampão HN_3/N_3^- e na presença do Mn^{++} . O principal composto de coordenação, hexaazidocobaltato(III), é consideravelmente estável e apresenta um máximo de absorção em 365nm, com absorvidade molar próxima de $3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$. Com o uso de uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico, a faixa de concentração de uso deste método, é de 280 ppb a 3000 ppb (expressa em HSO_3^-). A equação que descreve a concentração do S(IV) tem um erro menor que 5%.

Para a elaboração do método foram feitos ensaios preliminares, a fim de otimizar as condições experimentais. Os principais parâmetros estabelecidos foram: ordem de adição dos reagentes, tempo de espera para a adição dos outros reagentes, concentração das espécies envolvidas e a solução de referência mais adequada para a leitura espectrofotométrica. As medições foram geralmente feitas a 20°C e 60% de umidade relativa do ar. Também foram realizados estudos em temperatura acima e abaixo de 20°C.

A análise das diferentes condições das reações estudadas foi feita pela avaliação da evolução da reação no tempo decorrido.

Os compostos de S(IV) são instáveis e por isto foi necessário selecionar uma substância que fosse capaz de coletá-lo no meio ambiente, estabilizá-lo até o momento da reação e que não interferisse na formação do complexo em questão. Com estas finalidades foram estudadas as soluções de MEA, TRIS, NH_3 e formaldeído.

A reação proposta é catalisada pelo Mn(II), por isto foram feitos estudos visando encontrar o compromisso da concentração deste cátion com o desenvolvimento da reação.

O cobalto (II) e o azoteto (N_3^-) estão em excesso com relação ao S(IV), pela estequiometria da reação. Foi feito um estudo relacionando à concentração de Co(II), N_3^- e de Mn(II).

Cobalto e manganês são elementos químicos de transição, assim como molibdênio e níquel. Portanto, os dois últimos metais, têm potencialidade de atuar como catalisador ou mesmo formar complexos que absorvam, em substituição ao cobalto. No caso do molibdênio, este, em uma reação competitiva, retira peróxidos da solução que podem oxidar o sulfito.

Cobre e ferro interferem no método. Porém, como formam complexos com bandas de absorção máxima, distintas entre si e diferentes de 365nm, foi verificada a possibilidade de determinação das concentrações de S(IV), Cu(II) e Fe(III), em água de chuva, pelo princípio da aditividade.

Uma vez que o oxigênio toma parte na reação, foi feito um estudo da possibilidade de utilização do etanol como solvente. Neste solvente, a solubilidade do oxigênio é aproximadamente 20 vezes maior do que na água.

O sulfato é um produto da reação e a adição de sulfato de sódio foi estudada, pois o equilíbrio químico é deslocado no sentido de inibir a reação.

Finalmente, como a luz pode interferir na reação foi verificada a sua influência no comportamento da mesma.

ABSTRACT

The proposed analytical method for determining S(IV) in the atmosphere, in aqueous medium, is based upon the catalytic reaction where S(IV) promotes the oxidation of Co(II) to Co(III) in a HN_3/N_3^- buffer and Mn(II) ions are the catalyst.

The main coordination compound is hexaazidecobaltate(III) ($[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$). This species is relatively stable, it shows an absorption maximum at 365 nm and ϵ near to $3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ L}$. The concentration range of use for this method is from 280 to 3000 ppb (expressed in HSO_3^-).

Preliminary assays were done for optimizing the experimental conditions. The main parameters established were: order of the added reagents, elapsed time until the addition of the other reagent, concentration of the involved species and the best reference solution for spectrophotometric reading. The measurements were carried out at 20°C and 60% relative humidity. Measurements were also done above and below 20°C.

S(IV) compounds are unstable, so it was necessary to select a substance which was able to collect them in the environment, stabilize them until the determination and was not an interferent in the complex formed. For this purpose, solutions for MEA, TRIS, NH_4OH and formaldehyde were studied.

Copper and iron interfere but they form complexes with different absorption maxima. It was possible to determine the concentrations of S(IV), Cu(II) and Fe(III) in rain water.

Oxygen takes part in the reaction and the use of ethanol, which dissolves 20 times more oxygen than water, was studied.

Finally, as sulphate is a reaction product, sodium sulphate addition was studied too, since the equilibrium is shifted towards reaction inhibition.

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I.- INTRODUÇÃO	1
1. CIÊNCIA	1
2. QUÍMICA	5
3. QUÍMICA ANALÍTICA	6
4. ECOLOGIA	7
5. POLUIÇÃO	11
 CAPÍTULO II. - ASSUNTOS GERAIS	 15
1. CATÁLISE	15
1.1. Os Catalisadores	15
1.2. Propriedades Fundamentais dos Catalisadores ..	15
1.3. Classificação dos Catalisadores	18
1.4. Catálise Enzimática	19
1.5. Autocatálise	20
1.6. Outros Fatores da Catálise	21
1.7. Importância dos Catalisadores	22
 2. QUÍMICA DOS PSEUDOS-HALETOS	 23
2.1. Conceito de Pseudo-Haleta	23
2.2. Algumas Propriedades dos Pseudo-Haletos Semelhantes aos Haletos	 24
2.3. Características dos Pseudo-Haletos	25
2.4. Estrutura dos Pseudo-Haletos	25
2.5. Espectro Molecular de Pseudo-Haletos	26
2.6. Tendência de Pseudo-Haletos para Formação de Pontes	 27
 3. QUÍMICA DO ÁCIDO AZOTÍDRICO E SEUS COMPOSTOS ...	 29
3.1. Resenha Histórica do Ácido Azotídrico e seus Compostos	 29
3.2. Aspectos Inorgânicos do Ácido Azotídrico e de seus Compostos	 31

3.3. Aspectos Analíticos do Ácido Azotídrico e de seus Compostos	34
3.4. Literatura Ligada a USP Enfocando a Química Analítica do Grupo Azoteto - Breve Relato ...	38
3.5. Azoteto de Sódio e seus Compostos	46
CAPÍTULO III. - CONSIDERAÇÕES GERAIS	51
1. A ATMOSFERA	51
1.1. Formação da Atmosfera	51
1.2. Regiões da Atmosfera	52
1.3. Poluição Atmosférica	56
2. IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA ANALÍTICA NO ESTABELECIMENTO DO CICLO DO ENXOFRE NA NATUREZA	58
3. FOTOQUÍMICA	60
3.1. Processos fotoquímicos primários	60
4. CINÉTICA QUÍMICA	61
4.1. Reações do Enxofre (IV) em Meio Aquoso	62
5. OXIDAÇÃO HOMOGÊNEA DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE NA ATMOSFERA	70
5.1. Reações de Moléculas de SO ₂ com Moléculas Reativas na Troposfera	70
5.2. Reações de Oxidação do SO ₂ por Espécies Geradas Fotoquimicamente	70
5.3. Reações de Oxidação do SO ₂ por Espécies Reativas Produzidas em Reações Térmicas ...	73
5.4. Reação de Oxidação Direta do SO ₂	73
6. PRODUÇÃO DE AEROSSÓIS A PARTIR DA OXIDAÇÃO DO SO ₂ . ..	73
7. REAÇÕES HOMOGÊNEAS DE H ₂ S E SULFETOS ORGÂNICOS ...	74

8. OXIDAÇÃO DO SO ₂ EM GOTAS - FASE HETEROGÊNEA		75
8.1. Introdução		75
8.2. Transferência e Absorção do SO ₂		75
8.3. Oxidação do SO ₂ nas Gotas de Água da Atmosfera		77
9. BREVES RELATOS DE ALGUMAS PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A DETERMINAÇÃO DE S(IV)		80
10. RELATO DAS PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O PRESENTE TRABALHO		93
11. DIÓXIDO DE ENXOFRE - CARACTERÍSTICAS GERAIS		101
11.1. Propriedades Físicas		101
11.2. Uso Industrial		101
11.3. Periculosidade		102
12. SUGESTÕES DE LITERATURA SOBRE A OXIDAÇÃO DE COM- POSTOS DE S(IV)		103
13. CHUVA ÁCIDA		104
13.1. Introdução		104
13.2. Compostos de Enxofre na Atmosfera		105
13.3. Química do Enxofre na Atmosfera		109
13.4. Compostos de Nitrogênio		113
14. LITERATURA SOBRE CHUVA ÁCIDA		116
14.1. Dissertação Sobre Chuva Ácida em S.Paulo	...	116
14.2. Sugestão de Literatura Sobre Chuva Ácida	...	116
CAPÍTULO IV. PARTE EXPERIMENTAL		118
1. OBJETIVOS		118
2. REAÇÃO PROPOSTA		118
2.1. Mecanismo Proposto para a reação		119

3. ESTUDOS PRELIMINARES	119
4. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA CUBETA DE 1cm	122
4.1. Preparação da Solução Estoque de Bissulfito de Sódio	123
4.2. Preparação da Solução AlBi	123
4.3. Preparação da Solução de CoSO_4 0,125M	124
4.4. Preparação da Solução de MnSO_4 0,250M	124
4.5. Preparação da Solução de HClO_4 6,272M	124
4.6. Preparação da Solução A	125
4.7. Preparação da Solução B	125
4.8. Preparação da Solução B'	125
4.9. Preparação das Soluções de Trabalho	126
4.10. Tampão Azoteto/Ácido Azotídrico	126
4.11. Coleta dos Dados para Curva de Calibração ...	127
4.12. Resultados para Curva de Calibração	127
4.13. Conclusões para Curva de Calibração	129
4.14. Erros Volumétricos	130
5. EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO	134
5.1. Preparação da Solução de Trabalho	134
5.2. Preparação da Solução de Referência com Metais	135
5.3. Coleta de Dados	135
5.4. Conclusões do Efeito da Temperatura	136
6. ESTABILIZANTES COM CARACTERÍSTICAS BÁSICAS	138
6.1. Preparação da Solução Estoque de Bissulfito de Sódio 0,435M	139
6.2. Preparação da Solução Bi 0,435M	139
6.3. Preparação das Soluções Bi-MEA	140
6.4. Preparação das Soluções Bi-TRIS	140
6.5. Preparação das Soluções Bi-Am	141

6.6.	Preparação da Solução AlBi	141
6.7.	Preparação das Soluções AlBi-MEA	142
6.8.	Preparação das Soluções AlBi-TRIS	142
6.9.	Preparação das Soluções Albi-Am	143
6.10.	Preparação das Soluções de Trabalho sem Estabilizantes	143
6.11.	Preparação das Soluções Reagentes com MEA	144
6.12.	Preparação das Soluções de Trabalho com Tris.	144
6.13.	Preparação das Soluções Reagentes com Amônio.	145
6.14.	Coleta de Dados p/ Estudo dos Estabilizantes.	145
6.15.	Conclusões do Estudo dos Estabilizantes Básicos	157
7.	USO DO METANAL COMO ESTABILIZANTE	161
7.1.	Preparação da Solução de Bissulfito de Sódio 0,435M	161
7.2.	Preparação da Solução de Metanal 0,2M	161
7.3.	Preparação das Soluções Bissulfito-Metanal	161
7.4.	Preparação das Soluções AlBi-Met	162
7.5.	Preparação das Soluções de Trabalho	162
7.6.	Coleta de Dados para Estudos do Metanal como Estabilizante	163
7.7.	Conclusões do Estudo do Metanal como Estabilizantes	168
8.	ESTABILIDADE DA SOLUÇÃO AlBi	170
8.1.	Soluções Usadas Neste Estudo	170
8.2.	Coleta de Dados	170
8.3.	Conclusões do Estudo da Estocagem da Solução AlBi	171
9.	MANGANÊS COMO CATALISADOR	172
9.1.	Solução AlBi	172
9.2.	Preparação das Soluções Bn	172

9.3.	Preparação das Soluções de Trabalho	173
9.4.	Preparação das Soluções de Referência	173
9.5.	Coleta de Dados para o Estudo do Manganês	173
9.6.	Conclusões do Estudo do Manganês como Catalisador	179
10.	ESTEQUIOMETRIA PARA AZOTETO E COBALTO	180
10.1.	Solução AlBi p/ o Estudo Estequiométrico	180
10.2.	Redução da Concentração de Azoteto	181
10.3.	Estequiometria para o Cobalto	182
10.4.	Coleta dos Dados para Estudo do Azoteto e Cobalto	184
10.5.	Conclusões para Redução da Concentração do Azoteto	188
10.6.	Conclusões para Estequiometria do Cobalto	190
11.	INTERFERÊNCIA DO COBRE E FERRO	192
11.1.	Preparação da Solução de Sulfato de Cobre 0,1M	192
11.2.	Preparação da Solução de Sulfato de Cobre 0,01M	192
11.3.	Preparação da Solução de Sulfato de Ferro $2,5 \times 10^{-3}M$	193
11.4.	Preparação das Soluções Bn para Cobre	193
11.5.	Preparação das Soluções Bn para Ferro	194
11.6.	Preparação da Solução AlBi	194
11.7.	Preparação das Soluções de Trabalho para o Cobre	194
11.8.	Preparação das Soluções de Trabalho para o Ferro	195
11.9.	Preparação das Soluções de Trabalho para o S(IV)	196
11.10.	Coleta de Dados	196
11.11.	Coleta de Dados para o S(IV)	198
11.12.	Coleta de Dados para o Cobre	200

11.13.	Coleta de Dados para o Ferro	202
11.14.	Coleta de Dados para Mistura de S(IV) e Cobre	204
11.15.	Dados para as Soluções Contendo S(IV) + Ferro	206
11.16.	Regressões Lineares para S(IV), Cobre e Ferro	208
11.17.	Conclusões para Estudo do Cobre e Ferro	211
12.	INTERFERÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NA REAÇÃO PROPOSTA..	215
12.1.	Preparação da Solução de Molibdato de Amônio 0,01M	216
12.2.	Preparação da Solução de Molibdato de Amônio 0,001M	216
12.3.	Preparação das Soluções Bn	217
12.4.	Preparação das Soluções de Trabalho, Molibdênio como Catalisador	218
12.5.	Preparação das Soluções de Trabalho, Molibdato como Sequestrante de Peróxidos	219
12.6.	Coleta de Dados para Estudo do Molibdênio ..	219
12.7.	Conclusões sobre Estudo do Molibdênio	223
13.	INTERFERÊNCIA DO NÍQUEL	224
13.1.	Preparação da Solução de NiSO ₄ 0,50M	224
13.2.	Preparação da Solução de NiSO ₄ 0,002M ...	224
13.3.	Preparação das Soluções Bn	224
13.4.	Preparação das Soluções de Trabalho	225
13.5.	Coleta de Dados P/ Estudo do Níquel	225
13.6.	Conclusões sobre o Estudo do Níquel	227
14.	INFLUÊNCIA DO SULFATO NA REAÇÃO PROPOSTA	228
14.1.	Preparação da Solução de Na ₂ SO ₄ 2M	228
14.2.	Preparação da Solução de Na ₂ SO ₄ 0,01M	229
14.3.	Preparação das Soluções de Trabalho	229
14.4.	Coleta de Dados para Estudo do Sulfato ...	230

14.5.	Conclusões do Estudo do Ânion Sulfato		232
15.	ETANOL COMO MELHOR FORNECEDOR DE OXIGÊNIO		234
15.1.	Preparação das Soluções BEn		235
15.2.	Preparação das Soluções de Trabalho		236
15.3.	Preparação das Soluções de Referência		237
15.4.	Coleta de Dados para o Estudo do Etanol	...	238
15.5.	Conclusões sobre o Estudo do Etanol		242
16.	EFEITO DA LUZ NA REAÇÃO		244
16.1.	Preparação das Soluções de Trabalho		244
16.2.	Coleta de Dados para Estudo da Luz		245
16.3	Conclusões sobre Efeito da Luz		247
17.	CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA CUBETA DE 5cm DE CAMINHO ÓPTICO PARA REAÇÃO PROPOSTA		248
17.1.	Preparação da Solução AlBi		248
17.2.	Preparação das Soluções de Trabalho		248
17.3.	Coleta de Dados para Cubeta de 5 cm de Caminho Óptico		249
17.4.	Conclusões para a Cubeta de 5 cm de Caminho Óptico		253
CAPÍTULO V. CONCLUSÕES GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL ..			254
CAPÍTULO VI. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES			256
1.	DETALHES EXPERIMENTAIS		256
1.1.	Instrumentação Usada		256
1.2.	Sala do Espectrofotômetro - Condições Ambientais		256
1.3.	Reagentes		256
1.4.	Lavagem do Material		257
1.5.	Recuperação do Azoteto ou sua Destruição		257
2.	PRINCIPAIS ESPECTROS DESTES TRABALHOS		258

3. METAS A SEREM CUMPRIDAS POSTERIORMENTE	261
3.1. Estudo sobre a Estequiometria da Reação	
Proposta	261
3.2. Construção de um Coletor para Água de Chuva ..	262
4. SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS	262
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	264
ANEXOS	310

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. CIÊNCIA

O **homem** observa - aprende, vai acumulando o que aprende. Para usar o que aprendeu ele classifica e organiza o que já sabe. Mas ele não está só no mundo, ele passa o seu conhecimento para seu semelhante, em troca seu semelhante lhe fornece novas aprendizagens.

Para transmitir o seu conhecimento a alguém distante ou no futuro, ele criou a escrita, da escrita ele criou o livro e do livro... o computador. Hoje em um "compact disk", ele tem a informação de uma enciclopédia toda.

Isto é ciência - o conhecimento acumulado, classificado e organizado sistematicamente pelo **homem**.

O cientista vai mais além, ele observa e tenta repetir o fato. Elabora caminhos para chegar a estas repetições. Quando ele consegue reproduzir a qualquer momento estes fatos, ele cria um enunciado. Este enunciado é válido até que o fato, por algum motivo, já não é reproduzido. Uma vez descoberto o motivo e o fato volta a se repetir, ele cria um novo enunciado. Depois do enunciado, ele cria um modelo para explicar o fato. Chegará um momento que o modelo não mais explicará o fato, então ele cria outro modelo.

Mas não é só o cientista, aquele ser culto, que pratica ciência. É a empregada doméstica que enxuga o chão molhado com um pano, e é claro que ela nunca estudou as complexas teorias de capilaridade. Mas ela deve ter experimentado enxugar o chão com um plástico, com as mãos e até com o pano molhado. Descobriu que o plástico não enxugava, com as mãos era difícil e com pano molhado o chão continuava úmido. Colocando no varal o pano molhado sob ação do vento e da luz solar o pano voltava a secar o chão. No seu rudimentar sistema de comunicação, ela contou para sua amiga,

também doméstica. A sua amiga contou que quando o pano estava molhado ela usava papel jornal para secar o chão. Troca de informações.

Hoje em dia quem retém a informação científica é poderoso. Um país para ser poderoso não precisa da matéria-prima e nem da mão-de-obra humana. Ele precisa da informação.

Mas a informação pode estar errada e o objetivo poderá não ser alcançado.

Mas em ciência o que é certo e o que é errado?

Popper*, reunido com filósofos em Viena, tentava estabelecer as bases das ciências naturais, partindo da idéia de corroboração. Uma suposição do senso comum deveria tornar-se rigorosa - quanto mais casos particulares confirmassem uma teoria, mais chances ela teria de ser verdadeira. Quanto mais cisnes brancos encontrarmos, mais próximo da verdade estaria a teoria que todos os cisnes são brancos. Popper afirmava ser contra tal filosofia. Uma vez que as teorias científicas lidam com os conjuntos infinitos de objetos, por mais que se achem casos "bons" a probabilidade de que uma teoria seja verdadeira continua virtualmente nula.

As teorias científicas não são sugeridas pelos fatos, não vem deles. São produtos da livre imaginação humana.

Barco** afirmava que antigamente em ciência um fato ou era ou não era. Mais recentemente pode ser. Atualmente, em ciência, impera o caos organizado. Os fatos ocorrem devido a um complexo e infinito sistema.

A **natureza** não trabalha com a geometria euclidiana, aquela geometria de números inteiros. Ela trabalha com números fracionários, a chamada geometria fractal.

Então o **homem**, por exemplo, para entender os fenômenos, que ocorrem na atmosfera, deve lançar mão dos fractais. Pode ser por aí que os problemas ambientais, serão resolvidos.

A **ecologia**, uma das filhas mais novas e batizadas pela ciência, procura estudar o relacionamento recíproco

* Sir Karl R. Popper - Filósofo austríaco naturalizado inglês.

** Barco, L. Prof. da Escola de Comunicação e Artes - USP - comunicação pessoal (1992).

homem-ambiente. Se ela estuda a **natureza**, então ela deve falar a mesma linguagem. Mas a **natureza** é sábia. Ela possui um patrimônio cultural de bilhões de anos. Para falar a mesma linguagem com a **natureza** a ecologia deve ser ampla. Deve quebrar aquele compartimento estanque que existe entre as ciências. Por isto ela tem caráter interdisciplinar. Afinal de contas, os problemas ambientais devem ser atacados de todos os lados, sem trégua, até uma resolução.

Pode ser que a ecologia não atinja os seus objetivos, ou seja garantir a sobrevivência da espécie humana e de todos os seres vivos do planeta. Mas ela fornece um cardápio completo para os cientistas famintos de saber.

-
- *Na ciência temos que nos interessar pelas coisas, não pelas pessoas. Marie Curie - Física e Prêmio Nobel polonesa, (1867-1934).*
 - *São fúteis e cheias de erros as Ciências que não nasceram da experimentação mãe de todo conhecimento. Leonardo Da Vinci - Artista Arquiteto e Inventor italiano, (1452 - 1519).*
 - *Os conceitos e princípios fundamentais da ciência são invenções livres do espírito humano. Albert Einstein - Físico e Prêmio Nobel alemão (1879 - 1955).*
 - *No campo da observação a chance favorece somente as mentes preparadas - Louis Pasteur - Microbiologista francês (1822-1875).*
 - *O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano. Isaac Newton - Físico inglês (1643-1727).*
 - *A ciência se compõe de erros que por sua vez, são os passos até a verdade. Júlio Verne - Escritor francês (1828-1905).*
 - *A maioria das idéias fundamentais da ciência são essencialmente simples e, regra geral, podem ser expressas em linguagem compreensível a todos. Albert Einstein (1879 - 1955).*
 - *Duvide sempre de você mesmo, até que os dados não deixem lugar à dúvida. Louis Pasteur (1822 - 1875).*
 - *Cada frase que pronuncio não pode ser considerada uma afirmação e sim uma pergunta. Niels Bohr. Físico Prêmio Nobel, dinamarquês (1885-1962).*
 - *A ciência é a procura da verdade, não um jogo no qual uma pessoa tenta bater seus oponentes, prejudicar outras pessoas. Linus Pauling - Químico norte-americano Prêmio Nobel de Química e da Paz (1901 - 1994)*

- *Há, verdadeiramente, duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber, em crer que se sabe está a ignorância. Hipócrates - Médico grego (460-337AC).*
- *Falar obscuramente qualquer um sabe, com clareza, raríssimos. Galileu Galilei - Astrônomo italiano (1564-1642).*
- *A leitura torna o homem completo, a conversação torna-o ágil, e o escrever dá-lhe precisão. Francis Bacon - Filósofo inglês (1561-1626).*
- *A ciência será sempre uma busca, jamais um descobrimento real. É uma viagem, nunca uma chegada. Karl R. Popper - Filósofo austriaco (1902-1994).*
- *O microscópio começa onde termina o telescópio. Victor Hugo - escritor francês (1802 - 1885).*
- *A ciência ... não pode principiar com observações ou com a "coleta de dados", como creem alguns estudiosos do método. Antes de podermos coligir dados, nosso interesse por dados de certa espécie deve ter-se manifestado: o problema surge sempre antes. Karl R. Popper - Filósofo austriaco (1902 - 1994).*
- *Não se deve reduzir o Universo aos limites da compreensão, como tem feito até agora o homem, e sim alargar e estender essa compreensão para captar-lhe a imagem, à medida que é descoberto. Francis Bacon - Filósofo inglês (1561 - 1626).*
- *Hoje em dia, todo mundo está se especializando. É um erro. Várias espécies biológicas se extinguíram porque se superespecializaram. Richard B. Fuller - Arquiteto americano (1885 - 1983).*
- *O Universo embaraça-me e não posso imaginar que esse relógio exista e não tenha relojoeiro. François-Marie Arquet (Voltaire) - Filósofo francês 1694 - 1778).*
- *Deus não joga dados. Albert Einstein, (1879 - 1955).*
- *Deus não joga apenas dados. Ele os joga, às vezes, onde não podem ser vistos. Stephen Hawking, (1942...).*

2. QUÍMICA

Uma pedra na natureza, pouco uso ela tem, mas se trabalhada pode se transformar em um pote para conduzir água, um prato ou uma ferramenta. Porém, mesmo na forma de objeto, ela continua pedra.

Diferentemente da seiva de uma seringueira que convenientemente tratada, se transforma em borracha, para múltiplos usos. A borracha é bem diferente da seiva da árvore.

A maior parte das coisas que nos rodeiam e têm utilidade, são produtos que sofreram transformações.

Os chamados países do primeiro mundo são poderosos, graças à indústria da transformação - **A indústria Química**.

O Brasil, país continente, dono de grandes recursos como energia, matéria-prima, água e muito espaço, também poderá se transformar em um país poderoso e independente. É preciso conhecimento e ... mãos às obras. É um trabalho de todos.

Porém a química, se mal aplicada, polui, destrói, extermina. O mesmo explosivo que constrói uma hidroelétrica, nas mãos erradas, pode ceifar vida e provocar destruições. O isopor, tão útil como material isolante térmico, durante seu processo de fabricação, pode produzir um buraco na camada de ozônio. O defensivo agrícola, tão necessário às culturas, pode vir junto com os alimentos e causar danos aos seus consumidores. Então cabe ao bom senso, como utilizar a química onde a fração maior será o benefício de todos e do meio ambiente.

3. QUÍMICA ANALÍTICA

As coisas materiais que nos rodeiam são formadas de átomos, mas estes átomos estão agrupados formando moléculas ou íons. Para realizar as reações de transformações é necessário saber que átomos são e quantos são. Uma das divisões da química é a responsável por esta importante função - A Química Analítica.

A química analítica lançando mão de quatro tipos de reações químicas, pode dizer que o átomo está presente em uma substância e qual a sua quantidade: reações ácido/base; reações de precipitação; reações de oxi-redução e reações de complexação . Então a química analítica é essencial nas determinações das espécies envolvidas. Para estas determinações em química analítica são usados métodos gravimétricos, volumétricos e instrumentais.

A tecnologia veio ampliar o poder de observação das reações químicas. Mas é preciso muito cuidado em utilizar tais recursos. Os instrumentos de registros fornecem números. Entender o que realmente está acontecendo é o que importa. O conhecimento amplo do fenômeno químico, só pode ser realizado com muita pesquisa.

Kolthoff ressalta que a química analítica deve ir muito além de uma simples elaboração de receita, e que o conhecimento teórico é muito importante, bem como a elucidação dos fenômenos que levam, eventualmente, à aplicação analítica.

4. ECOLOGIA

A atividade humana no intuito de sobrevivência, acaba por degradar o meio ambiente.

Travis⁽⁴¹⁵⁾ et al (1991) relatam que mercúrio é encontrado em peixes, em lagos situados em remotas regiões; chumbo é encontrado no ambiente da Groenlândia; PCBs, dioxinas e pesticidas são encontrados no Ártico.

Brimblecombe⁽⁴⁶⁾ (1990) faz uma revisão da poluição de ambientes internos e os danos que ela causa em museus, bibliotecas, galerias de arte e arquivos.

A floresta Amazônica, outrora lugar inóspito, atualmente é vítima de desmatamento; da poluição dos seus rios, principalmente pelo garimpo indiscriminado; da agricultura não adaptada, da atividade pecuária e da invasão de suas terras. Pantanaís e manguezais, outrora terras não valiosas, hoje são alvos de especulação imobiliária e destruição.

Portanto, não existe recanto do planeta onde a atividade humana não tenha ocasionado agressões ao meio ambiente.

Os dinossauros, extintos há cerca de 60 milhões de anos, reinaram por 150 milhões de anos na Terra. O homem, com dois milhões de anos, põe em risco a sobrevivência da espécie e de toda a vida no planeta.

Dois grandes fatores fazem agravar a degradação ambiental. O primeiro fator é a superpopulação humana mundial. A entidade "World Commission on Environmental and Development" estima a população mundial atual em 5,4 bilhões de pessoas (Cortese⁽⁸¹⁾ (1992)). O segundo fator é o total desinteresse em respeitar o meio ambiente e a incrível aversão aos ensinamentos ecológicos.

Quanto ao fator superpopulação, uma política de controle de natalidade pode amenizar o problema. Porém, só o controle do número de habitantes não é suficiente para resolver a questão ambiental. A educação se faz necessária. Grupos especialistas, em

várias áreas, dotados de bom senso, podem elaborar programas educacionais referentes ao meio ambiente e os poderosos meios de comunicação poderão levar ao público geral, estas informações tão valiosas.

Girolito⁽¹⁵⁹⁾ (1991) afirmava que a **natureza** e o próprio **homem** são sistemas resolvedores de problemas. Baseado nisto, a ciência possui armas para adaptar o ser humano no seu habitat e manter perfeita harmonia com o meio.

É preciso criar tecnologia, estabelecer uma educação de consciência ecológica, elaborar leis que façam o cidadão respeitar a natureza, manter estratégias de vigilância ao meio ambiente e um sistema judicial atuante, para que o homem possa manter um ambiente saudável, produtivo e biologicamente diverso. Esta necessidade se torna essencial e vital, pois dela depende a sobrevivência do homem e de todas as espécies vivas do planeta Terra.

Uma das armas da ciência é a ecotecnologia ou engenharia ecológica (Mitsh⁽²⁷³⁾ (1993)).

A engenharia ecológica é o uso da tecnologia para gerenciar o ecossistema. É baseada no conhecimento ecológico, para minimizar custos e danos ao ambiente. Em um sentido mais amplo, a engenharia ecológica é um sistema especialmente projetado de processos de produção, onde são aplicados os princípios de simbiose entre as espécies e sistemas de regeneração e reciclagem.

Também existe a Química ecológica. Gottlieb⁽¹⁷¹⁾ (1982) apresenta dois aspectos da Química ecológica:

- a ecotoxicologia avalia as alterações produzidas na natureza pela atividade humana, principalmente a relacionada com a produção agrícola e industrial.

- a Bioquímica ecológica ou Ecobioquímica especializa-se na elucidação das interações e adaptações químicas, processadas em boa parte sem a interferência humana.

A **natureza** mantém os seus próprios mecanismos de controle populacional, que abrange plantas, animais e o próprio **homem**.

O efeito lemingue é um fenômeno natural, ainda totalmente desconhecido. Centenas de milhares de lemingues, espécie de roedor, que habitam lugares altos, fazem um percurso frenético, até atingir o litoral. Pelo caminho, são alvo de predadores e quando chegam ao mar, se atiram em suas águas e se extinguem. A extinção só não é total, pois os poucos que permaneceram nas montanhas, livres da competição alimentar, sobrevivem e garantem a continuidade da espécie.

Alguns vegetais não se desenvolvem quando plantados muito próximos entre si. É que algumas raízes segregam substâncias químicas tóxicas que inibem o crescimento de outros vegetais, garantindo o **espaço vital**.

Nem o **homem** escapa destes mecanismos naturais. Endemias, epidemias, secas, inundações, terremotos e fome; somado a estes fatores, ainda existe os acidentes de trânsito e de trabalho e a violência urbana.

Porém, nem a **natureza** e nem a **ciência** poderão evitar a total degradação do planeta. Segundo Giolito⁽¹⁵⁹⁾ é preciso que haja uma só voz entre ciência, religião e filosofia. Com isto os mais nobres objetivos da espécie humana serão atingidos.

O professor Gottlieb*, ganhador do Prêmio de Química de 1992 da Academia de Ciências do Terceiro Mundo, não acredita no desenvolvimento sustentado (extração de bens econômicos da

* Prof. Dr. Otto Gottlieb, Titular do IQUSP. Nas Entradas do Mundo Vegetal. Jornal da USP. 27/06/94.

natureza sem destruí-la). Para o prof. Gottlieb economia não harmoniza com ecologia. Talvez a única forma de criar ao menos um diálogo entre economia e ecologia é fomentar a pesquisa básica e a difusão da ciência ecológica. Sendo especialista em química dos vegetais, Gottlieb previne sobre a destruição das matas. Uma árvore é como um livro, com informações preciosas sobre o desenvolvimento da floresta, seu passado remoto, seu futuro. Destruir a floresta é como incendiar "mil Alexandrias".

Para o prof. Aziz Ab'Saber** , a questão ambiental depende de um entendimento cultural. Não se pode pensar em unidades de conservação sem ter razões intelectuais e culturais para defender a idéia de preservação. Por outro lado, é importante não só a preservação, mas a previsão de impactos ambientais futuros.

Como existem
controvérsias,
significa que
existem problemas e
que estes precisam
ser solucionados. O
homem agindo só,
não é capaz de
consertar o mundo,
mas ele pode ser a
fonte de um bom
exemplo.

Fig. 01: Charge comemorativa ao dia do $\frac{1}{2}$ ambiente (Folha de São Paulo 05/05/91)

A Natureza é todo um desejo de vida não importando que custe a própria. (O autor).

** Prof. Dr. Aziz Ab'Saber - Titular da USP e Geógrafo Brasileiro - Ecologia e Desenvolvimento ano 3 nº39, 1994. p. 13-16.

5. POLUIÇÃO

Nos tempos atuais, torna-se difícil definir o termo poluição. Será poluição o leito degradado de um rio, a chaminé de uma indústria lançando uma fumaça amarela na atmosfera, um petroleiro que acidentalmente derrama petróleo no mar, um ônibus que lança uma fumaça negra nas ruas de uma cidade, o lixo atulhado pelas calçadas, o mercúrio do garimpeiro que está a cata de ouro, que é jogado no riacho? Sim, mas poluição é mais que isso. É o som estridente dos grandes centros urbanos, são as luzes intermitentes dos letreiros luminosos, a cor cinza do concreto exposto nas obras públicas e a infinidade de radiações eletromagnéticas (ondas de rádio, televisão, telefone celular, linhas de alta tensão, raio X de consultórios odontológicos e hospitais).

Poluição é a trilha formada na grama pisada, é a cor suja das árvores que ladeiam uma avenida, é o fumante que lança diretamente no seu organismo e no ambiente aproximadamente 3400 compostos contidos na fumaça do cigarro (Ciola⁽⁶⁷⁾ (1990)).

Porém até agora não surgiu a definição de poluição.

Poluição é desconforto.

Desconforto que pode fazer murchar uma planta, injuriar um animal, produzir uma coceira ou ser letal.

Uma fogueira expelle fumaça e esta fumaça em contato com os vegetais próximos, faz os mesmos perderem água, murcharem, secarem e se inflamarem. É assim que se propaga o fogo em uma mata com vegetação exuberante.

Em épocas festivas como final de ano, festa juninas, término de campeonatos de futebol, eleições, uma das maneiras do **homem** comemorar é estourar rojões. Os rojões são fontes sonoras audíveis e também de ultra-som. O cão que tem sensibilidade pelo ultrassom, nestes momentos fica aturdido.

A lã de vidro, que é um isolante térmico, em contato com a pele humana produz uma desagradável sensação de coceira.

O detergente lançado pela dona de casa no esgoto que não sendo tratado, flui para os rios. O detergente diminui a tensão

superficial da água, que não mais retém o oxigênio, e o peixe sem esse oxigênio dissolvido na água, acaba morrendo sufocado.

O agricultor ao aplicar os defensivos agrícolas, sem as devidas precauções, pode se intoxicar ou mesmo perder a vida.

Então seria pretensão do **homem** em dizer que está agredindo a **natureza**. Ele está sim aumentando o seu grau de desconforto e também de todas as espécies do planeta. Este desconforto no seu ápice pode exterminar a vida humana e mesmo a vida terrestre. A **natureza** é lenta mas poderosíssima. Se o **homem** destruir toda a floresta amazônica, a **natureza** a reporá em algum lugar e em algum tempo. Mas o **homem** que não tem o tempo a seu favor, não mais poderá desfrutar dos benefícios da floresta amazônica, e é ela uma das responsáveis pelo equilíbrio térmico e da umidade do ar do planeta.

Um dos efeitos notórios da poluição ambiental é a ação da chuva ácida no ecossistema.

Fagá⁽¹³⁸⁾ et al (1985) relatam que a chuva ácida, corrosão, odores, redução da visibilidade, modificações de clima, danos à saúde pública, prejuízo à flora e à fauna, são atribuídas a constituintes atmosféricos contendo enxofre. O desequilíbrio de muitos outros elementos e substâncias, provocam as poluições, que tanto causam desconforto.

Paradoxalmente a força da **natureza** é muito mais forte e eficaz do que a do **homem**, no que se relaciona com transformações. A atividade vulcânica é um exemplo - Tilling⁽⁴⁰⁸⁾. A explosão do vulcão Kracatoa foi mais violenta do que qualquer bomba de hidrogênio que o **homem** produziu. O vulcão Pinatubo, recentemente, lançou na atmosfera uma maciça quantidade de material particulado.

O fenômeno natural conhecido como "El Niño", que é o aquecimento anormal de alguns graus centígrados na superfície do oceano Pacífico, provoca secas e enchentes.

Terremotos destróem cidades inteiras em minutos.

O impacto de um meteorito sobre a superfície da Terra, pode ter sido a causa de extinção dos dinossauros há 60 milhões de anos atrás. Milhões de toneladas de pó foram lançadas na atmosfera, lá

permanecendo por muito tempo. A passagem da luz solar foi interrompida e a fotossíntese inibida. Esta quebra na cadeia alimentar foi possivelmente a causa da extinção dos dinossauros.

Além da chuva ácida, as atividades humanas, por necessidade de sobrevivência, ainda provocam o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio e o desequilíbrio na população de algas no mar (maior fonte produtora de oxigênio).

Porém, existem as atividades que não são em prol da sobrevivência, como a guerra do Golfo Pérsico (Readman⁽³⁴¹⁾) (1992)), onde foram queimados poços de petróleo, como estratégia militar, que causaram enormes danos ao ambiente.

Uma outra agressão ao ecossistema são os testes nucleares com fins bélicos, ou seja, as bombas de hidrogênio e atômica, quando detonadas, lançam poeiras na estratosfera, com tempo de residência de décadas.

Os aviões militares tumultuam as camadas atmosféricas. Grande parte da sucata que orbita a Terra são resultados da pesquisa espacial.

Será que o **homem** conseguirá o extraordinário feito de destruir a vida no planeta? Será que a hipótese Gaia, do cientista Lovelock* está correta?

Lovelock acredita que a **Terra** é um superorganismo e que no momento ela está debilitada e precisa ser tratada. Pelo menos está debilitada com relação à sobrevivência do **homem**.

Há quem passe pelo bosque e só veja lenha para a fogueira. Léon Tolstói - escritor russo (1828 -1910).

Não temo nossa extinção. O que realmente me assusta é que o homem arruine o planeta antes de partir.

Loren Aiseley, 1907-1977 (Antropólogo americano)

* Margulis, L.; Lovelock, J.E. - Gaia and Geognosy. Global Ecology. Acad. Press. Inc. 1989.

Leitura complementar: Pontin, J. A. & Massaro, S. - O que é poluição Química Ed. Brasiliense, São Paulo, 1993.

Chiavenato, J.J. - O Massacre da Natureza. Ed. Moderna. São Paulo, 1991.

*Do Chefe Seattle ao
Grande Chefe Branco de Washington*

Como se pode comprar ou vender o firmamento, ou ainda, o calor da Terra? Tal idéia é-nos desconhecida.

Se não somos donos da frescura do ar nem do fulgor das águas, (...) o Homem Branco (...) não sabe distinguir um pedaço de terra do outro, porque ele é um estranho que chega de noite e tira da terra o que necessita. A terra não é sua irmã, mas sim sua inimiga e, uma vez conquistada, ele segue seu caminho (...) O seu apetite devorará a terra deixando atrás de si o deserto. (...) Só de ver as vossas cidades entristecem-se os olhos do Pele Vermelha (...) Não existe um lugar tranquilo nas cidades do Homem Branco, não há sitio onde escutar como desabrocham as folhas das árvores na primavera ou como esvoaçam os insetos (...). Só o ruído parece um insulto para os nossos ouvidos. (...)

O Homem Branco não parece estar consciente do ar que respira; como um moribundo que agoniza durante muitos dias é insensível ao mau cheiro (...). Isto sabemos: a terra não pertence ao homem, o homem pertence à terra. (...) Tudo está ligado. Tudo o que acontece à terra acontecerá aos filhos da terra. O homem não teceu a rede da vida, ele é só um dos seus fios. (...) Contudo vocês caminharão para a vossa destruição rodeados de glória, (...).

Divulgada pela UNESCO em 1976, durante as comemorações do Dia Mundial do Ambiente.

CAPÍTULO II

ASSUNTOS GERAIS

1. CATÁLISE.

1.1. OS CATALISADORES.

Em algumas reações químicas, a velocidade de reação é muito lenta, tornando-as inviáveis para obtenção dos seus produtos. Em outras, a velocidade é muito alta, e nem sempre isto é conveniente. Porém, existem substâncias com certas propriedades, que alteram a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico. São os catalisadores.

Quando o catalisador promove um caminho de reação alternativo, onde a energia de ativação é menor do que a energia de ativação da reação original, a velocidade de reação é aumentada. Trata-se de uma catálise positiva. Se a velocidade diminuir na presença do catalisador, é uma catálise negativa.

1.2. PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DOS CATALISADORES.

Ciola⁽⁶⁸⁾ (1981) considera as seguintes propriedades para os catalisadores.

1.2.1. O CATALISADOR NÃO MUDA A COMPOSIÇÃO DO EQUILÍBRIO NEM O VALOR DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO.

Deve ser mínima a quantidade do catalisador adicionado em uma determinada reação. Como ele é regenerado ao final da reação, a sua concentração não participa na expressão da constante de equilíbrio.

Formosinho⁽¹⁴⁶⁾ (1982) relata que o catalisador sintético $\eta^3 - C_3H_5NiBrP(C_6H_{11})_3 EtAlCl_2$, de caráter enzimático, usado na dimerização do propeno, permite a obtenção de 35 toneladas por hora de produto, por mol de catalisador.

Panchenkov⁽³¹¹⁾ et al (1976) apresentam a tabela 01 para a reação paraldeído $\rightleftharpoons$ aldeído, onde a constante de equilíbrio da reação permanece constante, independente da natureza e quantidade do catalisador.

Tabela 01. Apresenta a ação dos catalisadores e suas quantidades na reação paraldeído/aldeído, a 60,5°C.

Catalisador	Quantidade do catalisador	Constante de Equilíbrio
SO ₂	0,002	8,19
	0,068	8,34
	0,079	8,20
ZnSO ₄	2,7	8,13
HCl	0,13	8,15
(COOH) ₂	0,52	8,27
H ₃ PO ₄	0,54	8,10

1.2.2. O CATALISADOR É ESPECÍFICO PARA UMA DETERMINADA REAÇÃO.

Nas reações simultâneas esta propriedade mostra-se muito importante, pois visa a seletividade do catalisador. Ciola⁽⁶⁸⁾ assim exemplifica.

Na realidade a seletividade não é 100%; por meio de técnica analítica sensível, como a cromatografia a gás, é possível determinar todos os compostos das demais reações simultâneas.

1.2.3. UM CATALISADOR NÃO TEM RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA COM OS PRODUTOS FORMADOS.

Geralmente o catalisador é adicionado na reação específica na quantidade de traços. Como exemplo:

1.2.4. O CATALISADOR DIMINUI A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO.

Para uma reação genérica: $A \rightleftharpoons B$ a expressão da velocidade de reação é: $v = Kc_a = a C_a e^{-\Delta E / RT}$ (8)

onde a = constante; ΔE = variação da energia de ativação

Para uma mesma reação o catalisador é mais eficiente, quanto menor o valor de ΔE . Pela expressão, uma diminuição do valor de ΔE , equivale a uma diminuição da temperatura. Como exemplo:

- combustão do metano em alta temperatura (via térmica) ou à temperatura ambiente, na presença de platina (via catalítica).
- isomerização do butano a 525°C ou a 0°C na presença de cloreto de alumínio.

A tabela 02 apresenta a diminuição da energia de ativação de algumas reações devido ao uso de catalisadores.

Tabela 02: Diminuição da energia de ativação de reações devido ao uso de catalisadores.

Reação	Catalisador	ΔE (Kcal/Mol) Reação catalítica	ΔE (Kcal/Mol) Reação térmica
$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	Au	25,0	44,0
$2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	Au	29,0	58,5
$2\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	Pt	32,9	58,5
$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	W	39,0	80,0

1.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES.

Segundo o estado de agregação dos reagentes e do catalisador, a reação catalítica é classificada em homogênea e heterogênea.

1.3.1. CATALISADORES HOMOGÊNEOS.

Quando os reagentes e catalisador estão na mesma fase o processo é chamado catálise homogênea. Como exemplo, a decomposição da água oxigenada.

Processo não
catalítico

Processo
catalí-
tico

1.3.2. CATALISADORES HETEROGÊNEOS OU DE CONTATO.

Quando os reagentes e o catalisador estão em fases diferentes, a catálise é chamada heterogênea.

Formosinho⁽¹⁴⁶⁾ sugere as seguintes etapas da catálise heterogênea:

- a) difusão dos reagentes até o catalisador;
- b) adsorção dos reagentes no catalisador;
- c) difusão dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador e reação química entre as moléculas reagentes adsorvidas.
- d) sorção dos produtos;
- e) difusão dos produtos na solução.

Como exemplo de catálise heterogênea-desidrogenação.

1.4. CATÁLISE ENZIMÁTICA.

Os sistemas biológicos possuem catalisadores de alta especificidade reacional, chamado de enzimas. As enzimas possuem uma estrutura proteica de elevada massa molecular. A literatura cita um modelo enzimático denominado "chave e fechadura", onde esta representação procura justificar o grande poder catalítico da enzima e a sua capacidade de aumentar a velocidade de reação em até milhões de vezes.

Formosinho⁽¹⁴⁹⁾ apresenta um exemplo de uma catálise enzimática, onde uma enzima (anidrase carbônica), que ao aumentar a velocidade de reação em 10^7 vezes, possibilita a transferência completa de CO_2 dos tecidos para o sangue e deste para os alvéolos pulmonares.

Panchenkov⁽³¹¹⁾ apresenta um outro exemplo do uso de uma enzima (urease) que na hidrólise da uréia, acelera a reação na ordem de 10^7 vezes.

1.5. AUTOCATÁLISE.

Na autocatálise um dos produtos atua como catalisador. Este produto catalisador interfere na própria reação, alterando a velocidade de reação para atingir o equilíbrio.

Segundo Formosinho⁽¹⁴⁶⁾, ao contrário da catálise, as concentrações do produto catalítico da autocatálise, entram na constante de equilíbrio. Este mesmo autor apresenta como exemplo de autocatálise, uma série de experimentos realizados (tabela 03), que permite determinar a velocidade de reação da equação química:

em função da concentração dos reagentes. Por meio da tabela 03, conclui-se que a velocidade de reação aumenta com o avanço da reação. Este fato é explicado, pois o Mn^{++} produzido catalisa a reação.

1.6. OUTROS FATORES DA CATÁLISE.

Um catalisador deve ser seletivo, estável nas condições térmicas do processo e no substrato, assim como resistência mecânica, e longa vida útil. A sua regeneração, por meio de reações químicas, deve ser viável economicamente.

O catalisador pode ser usado na forma de substância pura. Como exemplo a platina (hidrogenação), óxido de cobre (desidrogenação) e alumina (desidratação). Porém, no geral, os catalisadores têm na sua composição outros constituintes, em mínimas concentrações, mas que aumentam a sua eficiência, pois dão-lhes maior estabilidade térmica e seletividade.

Alguns tipos de catalisadores estão aderidos em materiais inertes (suportes), conferindo-lhes maior resistência mecânica, uma distribuição mais homogênea de um componente ativo, como é o caso do níquel sobre pedra pomes, platina sobre carvão ativado. Os suportes também podem funcionar como dissipadores de calor, aumentar a estabilidade do catalisador (evitar a sinterização) e proteger o catalisador de venenos (adsorvem preferencialmente as substâncias que desativam o catalisador).

Promotores são substâncias que possuem muito pouca atividade, porém quando adicionadas em pequenas proporções ao catalisador ou no sistema catalítico, aumentam a atividade, a estabilidade e a seletividade, para uma reação específica.

1.7. IMPORTÂNCIA DOS CATALISADORES.

Várias determinações analíticas são possíveis pelo uso de catalisadores. A transformação de compostos de difícil determinação, em produtos mais sensíveis às técnicas analíticas, indicam a importância do uso dos catalisadores.

Também, tais transformações têm a sua aplicabilidade em poluentes, onde os produtos, após a catálise, são considerados inócuos ao meio ambiente.

Os catalisadores não são, de uma forma geral, substâncias simples e puras, mas apresentam estruturas complexas e pelas suas especificidades, quando descobertos, são segredos industriais.

No Brasil, país que se caracteriza pelas imensas reservas vegetais e minerais, fontes de matérias primas industriais, o uso de substâncias catalisadoras é fundamental.

Estes fatos aqui apresentados dentro de um universo de eventos semelhantes, mostram a extrema necessidade de se estudar os catalisadores.

2. Química dos Pseudo - Haletos.

2.1. Conceito de pseudo-haleto.

Pseudo-haletos são compostos que possuem algumas características estruturais, as mais comuns, semelhantes aos haletos. Pseudo-halogênios também se comportam analogamente aos halogênios.

O termo pseudo-haleto foi primeiramente citado por Birckenbach⁽³⁷⁾ et al (1925).

Browne⁽⁵²⁾ et al (1922) usaram o termo halogenóide, para qualquer agregado químico, constituído de dois ou mais átomos eletronegativos, com características dos halogênios (molecular) e haletos (iônico).

Walden⁽⁴²⁵⁾ et al (1925) em um extenso trabalho sobre radicais inorgânicos livres, também adotaram o termo halogenóide. Neste trabalho, fizeram um levantamento histórico, citaram métodos de obtenção e enumeraram algumas das principais semelhanças dos halogenóides com os haletos.

As propriedades físicas e químicas comuns aos haletos e pseudo-haletos, estão relacionadas, principalmente nos trabalhos de Brasted⁽⁴⁴⁾ (1954), Patai⁽³¹²⁾ (1971), Huheey⁽²⁰²⁾, (1975) Moeller⁽²⁷⁶⁾ (1976) e Cotton⁽⁸²⁾ (1978).

Os mais importantes e representativos pseudo-haletos são: azoteto (N_3^-), cianeto, $[CN]^-$, cianato, $[NCO]^-$, dicianoamideto, $[N(CN)_2]^-$, fulminato $[CNO]^-$, selenocianato, $[SeCN]^-$, telurocianato, $[TeCN]^-$, tiocianato, $[SCN]^-$, tricianometano, $[C(CN)_3]^-$.

Golub⁽¹⁶⁸⁾ et al (1986) a partir de informações de novos pseudo-haletos, sugeriram que as definições deste grupo químico, convenientemente, deveriam ser ampliadas.

2.2. Algumas propriedades dos pseudo-haletos semelhantes aos haletos.

Os sais dos pseudo-haletos, semelhantes aos sais de haletos de Ag(I), Pb(II), Hg(I) e Tl(I), são insolúveis em água.

Formam pseudo-haletos hidrogenados, do tipo HX, originando ácidos de vários graus de ionização, em solução aquosa. Santos⁽³⁵¹⁾ et al (1983), relataram que os ácidos dos haletos são mais fortes que os ácidos dos pseudo-haletos.

Similarmente aos haletos, os pseudo-haletos combinam com os metais, formando complexos de pseudo-haleto metálicos. Estes complexos apresentam uma grande variedade de tipos estruturais em inúmeros compostos. Por meio de uma adequada oxidação, os íons destes pseudo-haletos são convertidos em pseudo-halogênios (X_2).

A síntese dos pseudo-halogênios covalentes, ainda é pouco conhecida, para todos os compostos de deste grupo. A literatura cita os relativamente estáveis, como o cianogênio, $(CN)_2$; ditiocianogênio, $(SCN)_2$; telurocianogênio $(TeCN)_2$; di (1,2,3,4 - tiatriazol - 5 - il) $(CS_2N_3)_2$; oxicianogênio $(OCN)_2$ e hexanitrogênio $(N_3)_2$.

Moeller⁽²⁷⁶⁾, Cotton⁽⁸²⁾ e Santos⁽³⁵¹⁾ et al, relataram a não existência de registros na literatura das formas $(N_3)_2$; $(OCN)_2$ e do íon $[TeCN]^-$.

- Os pseudo-halogênios, assim como os halogênios, participam de reações de adição e de substituição.
- As espécies, tanto X^- como X_2 , reagem entre si, formando compostos, citando como exemplo, $[I_2Cl]^-$; $[I_2Br_2Cl]^-$; $[SeCN]^-$; $[I(SCN)]^-$; $ClCN$; $BrCN$; ClN_3 ; $ClC(CN)_3$; FN_3 .
- Nesta classe, também são incluídos os compostos inter-pseudo-halogênios do tipo, $X-X'$. Exemplo representativo são: $NC-C(CN)_3$; $NC-N_3$ ou $NC-NCO$.

- Os pseudo-haletos, seguindo os haletos, ligam-se a radicais orgânicos (alquilas) formando compostos covalentes do tipo RX.

2.3. Características dos pseudo-haletos.

Os pseudo-haletos são uma importante classe de ânions inorgânicos. As investigações de suas propriedades físicas, suas reatividades, sínteses e estruturas são de grande interesse químico. Praticamente todos os elementos da tabela periódica (exceto gases nobres), podem combinar com os pseudo-haletos.

Embora os pseudo-haletos sejam semelhantes aos haletos sob alguns aspectos, em outros são diferentes. A estrutura poliatômica dos pseudo-haletos normalmente envolve um grande raio iônico e diferentes propriedades estéricas. São mais complexas que a dos haletos e incluem características de reatividade e tendência de formação de complexos.

Os pseudo-haletos são negativos, poliatômicos, monoânions estabilizados mesomericamente. Possuem completa delocalização da carga iônica, alta simetria e geralmente ausência de grupos não polares.

O par de elétrons solitários dos átomos terminais pode coordenar-se com o íon metálico em qualquer uma de suas extremidades, fenômeno conhecido como isomeria de ligação.

2.4. Estrutura dos pseudo-haletos.

Golub⁽¹⁶⁸⁾ et al com base nas estruturas lineares e não lineares dos pseudo-haletos, construíram a tabela 04.

Tabela 04: Apresenta-se os compostos dos pseudo-haletos representativos de cada tipo de estrutura linear e não linear.

Tipo de estrutura	Representação	Compostos
Linear	$[AB]^-$	CN^-
Lineares ou aproximadamente lineares	$[ABC]^-$	N_3^- $[CNO]^-$ $[NCO]^-$ $[NCS]^-$ $[NCSe]^-$ $[NCTe]^-$
Não lineares	$[A(BC)_2]^-$	$[N(CN)_2]^-$ $[P(CN)_2]^-$
Não lineares	$[A(BC)_3]^-$	$[C(CN)_3]^-$ $[C(CN)_2NO]^-$
Não lineares	$[A(BC)_n]^-$ ($n > 3$)	$[Co(CO)_4]^-$ $[Mn(CO)_5]^-$

2.5. Espectro molecular de pseudo haletos.

Estudos feitos com técnicas como espectroscopia no infra vermelho (IR); Raman; ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA), mostram as estruturas características dos pseudo-haletos. Assim é possível identificar os compostos, pelas medidas de bandas de vibração (IR), energia de ligação eletrônica (ESCA), diferença isotópica entre dados de RMN de ^{13}C e ^{14}N .

2.5.1. Classificação dos pseudo-haletos.

Os derivados dos pseudo-haletos podem ser classificados em:

- pseudo-halogênios moleculares, compostos inter-pseudo-halogênios.
- pseudo-haletos de hidrogênio e hidroácido pseudo-halogenados.

- c) pseudo-haleto iônico de metais (orbital s), e cátions complexos.
- d) derivados covalentes de elementos com orbital p .
- e) derivados complexos de metais de orbital d e f .

2.6. Tendência de pseudo-haletos para formação de pontes.

Outra característica importante dos pseudo-haletos é a habilidade de atuar como ligantes multidentados, servindo como ponte.

Diferentes tipos de pontes formadas indicam diferenças entre os componentes da família dos pseudo-haletos.

- cianetos formam pontes de ciano do tipo $M-NC-M$, em numerosos complexos di ou multinuclear ou em polímeros coordenados.
- azoteto, fulminato, cianato, formam pontes acopladas a átomos metálicos do tipo:

- Em complexos de cianos existem pontes lineares do tipo $M-NCO-M$. Este tipo predomina na química de coordenação dos ligantes tio e seleno.

- Pontes lineares de tiocianato, aparecem ligadas a átomos de nitrogênio ou enxofre.

- Pseudo-calcoгенocianatos dicianoamida e tricianometanoamida, não lineares tipo $[\text{NCY}]^{--}$ ($\text{Y} = \text{NCN}$ ou $\text{C}[\text{CN}]_2$), tendem a atuar como ligantes de ponte bidentada.

3. Química do Ácido azotídrico e seus compostos.

3.1. Resenha histórica do ácido azotídrico e seus compostos.

Os primeiros informes sobre o grupo azoteto partiram de Griess⁽¹⁷⁹⁾ (1866) e de Fischer⁽¹⁴³⁾ (1878). Por processos diferentes prepararam um composto orgânico: a fenilazida.

Curtius⁽⁹⁰⁾ (1890) foi o descobridor do ácido azotídrico, a partir de um sal inorgânico, o NaN_3 .

Um extenso estudo sobre o ácido azotídrico e seus compostos teve início. Foram estudados métodos de preparação e propriedades de sais de azoteto. O caráter explosivo de muitos sais de azoteto foi motivo de pesquisas.

Nesta etapa inicial de estudos, destacam-se os trabalhos de Curtius⁽⁸⁸⁾ (1891); Curtius⁽⁹⁴⁾ et al (1891); Curtius⁽⁸⁹⁾ (1893); Curtius⁽⁹²⁾ et al (1894); Curtius⁽⁹³⁾ et al (1895); Curtius⁽⁸⁷⁾ (1895); Curtius⁽⁹¹⁾ (1896); Dennis⁽¹⁰⁸⁾ (1896); Dennis⁽¹¹²⁾ et al (1896); Curtius⁽⁹⁵⁾ et al (1898); Dennis⁽¹⁰⁹⁾ et al (1898); Curtius⁽⁸⁶⁾ et al (1900); Dennis⁽¹¹¹⁾ et al (1904); Dennis⁽¹¹⁰⁾ et al (1904); Dennis⁽¹¹³⁾ et al (1907); Woehler⁽⁴³³⁾ et al (1913); Woehler⁽⁴³⁵⁾ et al (1917); Woehler⁽⁴³⁴⁾ et al (1917); Hich⁽¹⁹⁵⁾ (1918); Oliveri-Mandalá⁽³⁰⁶⁾ (1919) e Oliveri-Mandalá⁽³⁰⁷⁾ et al (1922).

Audrieth⁽⁹⁾ (1934) apresentou uma extensa revisão da literatura sobre o azoteto.

Feigl⁽¹⁴⁰⁾ (1954) detectou azoteto reagindo HN_3 com Fe(III) .

Rosenwasser⁽³⁴⁸⁾ (1958) e Evans⁽¹³⁷⁾ (1959) realizaram uma atualização bibliográfica sobre o ácido azotídrico e seus derivados metálicos, incluindo propriedades físicas e químicas.

Yatsimirkii⁽⁴³⁹⁾ et al (1960) e Sillén⁽³⁸⁰⁾ et al (1964), estudaram o equilíbrio químico dos azotetos.

Gray⁽¹⁷⁵⁾ (1963) introduziu dados sobre as estruturas dos azotetos, assim como dados sobre a decomposição térmica e fotoquímica de azotetos não metálicos e de azotetos metálicos.

Yoffe⁽⁴⁴⁰⁾ (1966) publicou um trabalho relacionado com a química inorgânica do nitrogênio.

Patai⁽³¹²⁾ et al (1971) estudaram a química do azoteto, principalmente os compostos orgânicos com este grupo. O estudo abrangeu determinações, caracterizações, matéria prima para sínteses, decomposições, efeitos e rearranjos e a fotoquímica dos grupos orgânicos com o azoteto.

Beck⁽²¹⁾ et al (1972) e Dori⁽¹¹⁹⁾ et al (1973) mostraram o caráter como ligante tipo ponte, do íon azoteto.

Patai⁽³¹²⁾ e Dori⁽¹¹⁹⁾ et al (1973) atribuíram a grande estabilidade dos compostos complexos formados pelo íon azoteto e íons metálicos, aos tipo de ligação σ e π .

L'Abbé⁽²³⁶⁾, (1975) Dürre⁽¹²⁶⁾ et al (1976) e Richter⁽³⁴⁴⁾ (1978) contribuíram nas revisões bibliográficas dos compostos cíclicos, estados tripletos de azotetos orgânicos e sínteses de azotetos inorgânicos.

Golub⁽¹⁶⁶⁾ et al (1986) realizaram um amplo estudo sobre o azoteto, abrangendo características analíticas e inorgânicas. Relacionaram grande número de aplicações do azoteto e de seus compostos.

Ramos⁽³³⁶⁾ et al (1986) fizeram uma revisão sobre as aplicações analíticas da reação do azoteto com iodo.

Scriven⁽³⁵⁹⁾ et al (1988) realizaram um extenso trabalho envolvendo a preparação do azoteto e suas reações com inúmeros compostos orgânicos, bem como a sua aplicação na química dos alicíclicos, carboidratos e sínteses de compostos heterocíclicos.

Hassan⁽¹⁸⁶⁾ et al (1991) construíram um eletrodo de CO_2 , com uma membrana de polipropileno microporosa, para determinar azoteto inorgânico, de modo rápido, sensível e seletivo.

Herzog⁽¹⁹²⁾ et al (1992) fizeram investigações fisiológicas, determinando azoteto em proteínas, usando espectroscopia infravermelho.

3.2. Aspectos inorgânicos do ácido azotídrico e de seus compostos

3.2.1. HISTÓRICO DAS ESTRUTURAS.

Theile⁽⁴⁰⁴⁾ (1911) provou que a estrutura cíclica do grupo azoteto (fig.2.a), proposta por Fischer⁽¹⁴³⁾, não era o melhor modelo e propôs a estrutura de cadeia (fig.2.b).

Fig. 02a

Fig. 02b

Fig.02.a Estrutura cíclica do grupo azoteto proposta por Fischer.

Fig.02.b. Estrutura de cadeia do grupo azoteto proposta por Thiele

Turrentine⁽⁴¹⁸⁾ (1912) apoiou a teoria do nitrogênio pentavalente, comparando o ácido nítrico com o ácido azotídrico.

Hendriecks⁽¹⁹⁰⁾ et al (1925) estudaram as estruturas dos azotetos alcalinos, usando raios - X e propuseram uma estrutura colinear para o íon azoteto, abandonando as idéias do nitrogênio pentavalente.

Cotton⁽⁸³⁾ et al (1972) representaram as estruturas eletrônicas dos azotetos por três formas canônicas (fig.03).

Fig.3 Estrutura eletrônica do azoteto proposto por Cotton.

Müller⁽²⁸⁰⁾ (1973) e Lagowski⁽²³⁷⁾ (1973) sugeriram a existência de apenas duas formas canônicas (fig.04).

Fig. 04. Estrutura do azoteto proposta por Müller e Lagowski

Golub⁽¹⁶⁷⁾ et al (1986) apresentaram um modelo para o ânion azoteto mais explicativo para os fenômenos físico-químicos do que

os anteriores. Este modelo apresenta as quatro estruturas de ressonância. (fig.05)

Fig.05. Estrutura do azoteto proposta por Golub.

3.2.2. ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS AZOTETOS COVALENTES.

Segundo Treinim⁽¹⁴⁶⁾ (1971) o íon azoteto possui 22 elétrons ($1s^2 2s^2 2p^3$), cujas ligações são tipo sigma (σ), pi (π) e par de elétrons solitários.

Os 16 elétrons de valência do grupo azoteto, cinco de cada nitrogênio e um do radical L, estão distribuídos da seguinte forma:

- 6 em cada ligação σ ,
- 4 em dois pares de elétrons solitários,
- 2 em orbital π_L (ligante),
- 4 em 2 orbitais π_D (não ligante).

Uma fórmula conveniente que explica a ligação do grupo azoteto é dada por (fig.06)

Fig.06 Estrutura do azoteto mostrando as ligações "onde o "arco" representa a ligação delocalizada.

3.2.2.1. LIGAÇÕES σ .

A hibridização sp do átomo de nitrogênio central (N_b) é responsável pela estrutura linear do grupo azoteto.

Os orbitais σ do primeiro átomo de nitrogênio (N_a) possuem três híbridos não equivalentes produzidos pelos orbitais sp_z e p_x . Um destes orbitais híbridos, $s\delta p$, apresenta maior caráter s , possuindo um par de elétrons solitário. O outro orbital $p\delta s'$ envolve a ligação entre o nitrogênio N_a e a espécie L, onde L pode ser um hidrogênio, metal ou radical orgânico. A ligação $p\delta s''$ envolve a ligação entre os nitrogênios N_a e N_b .

Uma hibridização sp^2 pura, possui um ângulo α de 120° . Quando este ângulo α é ampliado, a hibridização também se aproxima da hibridização sp .

No esquema apresentado na fig. 07, o nitrogênio N_c está no seu estado fundamental, ocupando um orbital p_z para a ligação σ e

o orbital s para o par solitário. Entretanto, é provável que estas ligações sejam também hibridizadas.

Fig.07 Desenho esquemático das ligações σ do azoteto

Resumindo, as possíveis ligações do azoteto são:

$L - N_a: \sigma_L - p\delta s'$ (σ_L é um orbital σ de L);

$N_a - N_b: p\delta s'' - sp$;

$N_b - N_c: sp - p$ ou $sp - p\delta s$.

e para cada orbital molecular ligante, existe um orbital σ^* , anti-ligante, com energia relativamente maior.

3.2.2.2. LIGAÇÕES π .

Os orbitais p_x dos nitrogênios N_b e N_c podem formar um orbital localizado, π_x , com dois elétrons e o orbital anti-ligante π_x^* , vazio.

Os orbitais p_y dos três átomos de nitrogênio formam três orbitais π delocalizados. Dois deles com quatro elétrons e o terceiro é um orbital anti-ligante, π_y^* , vazio. Dos dois orbitais π_y preenchidos, somente um deles é não ligante.

A fig. 08 mostra uma representação esquemática dos orbitais π ligante. O orbital π_y está no plano nodal, a curva contínua e tracejada representam as duas partes do orbital, acima e abaixo do plano molecular.

Fig. 08 Desenho esquemático dos orbitais do azoteto.

3.2.2.3. PAR SOLITÁRIO.

Na figura 08. existem dois pares solitários na camada de valência do grupo azoteto. Um no orbital $2s$ do nitrogênio N_c e o outro par no orbital híbrido $s\delta p$ do nitrogênio N_a . Este par de elétrons solitário do nitrogênio N_a possui energia mais alta que o

outro par solitário, do nitrogênio N_2 e pode ser mais facilmente excitado.

3.3. ASPECTOS ANALÍTICOS DO ÁCIDO AZOTÍDRICO E DE SEUS COMPOSTOS.

3.3.1. INTRODUÇÃO.

As determinações analíticas do ácido azotídrico e de seus compostos, desde a sua descoberta até as mais recentes informações, ocupam vasta extensão na literatura especializada.

O histórico analítico deste extenso grupo químico é classicamente iniciado pela comparação do azoteto, classificado como um pseudo-haleto, com os haletos.

Os cátions $Ag(I)$, $Hg(I)$, $Pb(II)$ e $Tl(I)$ reagem com os haletos e com os azotetos formando sais insolúveis. Porém no caso dos azotetos, estes sais são explosivos. Isto foi motivo de inúmeros estudos, visando aumentar o poderio bélico.

Diferente dos haletos de prata, o azoteto de prata é estável sob efeito da luz.

A determinação de nitrogênio por combustão na presença de CuO , pode ser aplicada, no caso de azoteto de metais alcalinos ou de alcalinos terrosos, mas não com azotetos de metais pesados.

Determinações gravimétricas e volumétricas são feitas pela liberação do ácido azotídrico.

A determinação iodométrica é obtida pela reação do iodo em excesso e azoteto, titulando o excesso com tiosulfato ou sais de $Ce(IV)$.

Os métodos oxidimétricos, por ocorrerem em meio ácido, estão sujeitos a perda do HN_3 . Desta forma as suas aplicações requerem cuidados especiais.¹

¹ Os rejeitos de azoteto estocados no laboratório para posterior recuperação ou destruição deste sal são mantidos em pH 10.

Determinações colorimétricas ou fotométricas de azotetos são baseadas na intensa cor do composto formado com Fe(III) (Gray⁽¹⁷⁷⁾ et al (1956); Bunn⁽⁵⁴⁾ et al (1961). Métodos de extração (Kuroda⁽²³⁴⁾ et al (1972); Kharsan⁽²²³⁾ et al (1979); Ilcheva⁽²⁰⁹⁾ et al (1979); Patel⁽³¹⁴⁾ et al (1979); Kharsan⁽²²³⁾ et al (1980)) e microanálise (Utsumi⁽⁴²²⁾ et al (1973)), estão acoplados a estas técnicas.

A decomposição do ácido azotídrico pelo ácido iodídrico concentrado, permite as determinações quantitativas do nitrogênio, do iôdo ou da amônia, segundo a equação:

A determinação de sulfetos, tiosulfatos, tiocianato e compostos orgânicos de enxofre, pode ser realizada pela decomposição catalítica da mistura iodo/azoteto, segundo a reação:

proposta por Wtorkowska-Zaremba⁽⁴³⁷⁾ (1969); Segeda⁽³⁶⁰⁾ et al (1973); Puacz⁽³³⁴⁾ et al (1979); Jedrzejewski⁽²¹³⁾ et al (1979)).

Técnicas potenciométricas (Botre⁽⁴¹⁾ et al (1973)), condutométricas (Berneira⁽²⁸⁾ et al (1970); Rao⁽³³⁹⁾ et al (1969)), amperométricas (Rao⁽³³⁹⁾; Dziegieg⁽¹²⁷⁾ et al (1971)), oscilopolarográficas (Blum⁽³⁸⁾ et al (1973)) e eletrocromatográficas (Majumdar⁽²⁵⁴⁾ et al (1970)) são utilizadas para determinar e separar compostos de azoteto. Estas mesmas técnicas são usadas para compostos de coordenação (Rao⁽³³⁹⁾, Dziegieg⁽¹²⁷⁾, Monok⁽²⁷⁷⁾ et al (1978)).

A análise volumétrica por oxidação do azoteto pelo ácido nitroso ou nitrito em meio ácido, é aplicada em complexos. (Biggs⁽³⁶⁾ et al (1972)).

Outras técnicas, como microtitulométricas (Selig⁽³⁶³⁾ et al (1971)), eletroquímicas (Iversen⁽²¹²⁾ et al (1979)), cromatografia

de camada fina (Thielemann⁽⁴⁰⁵⁾ et al (1972)), espectrometria de massa (Campell⁽⁶⁰⁾ et al (1972)), ressonância magnética nuclear de ^{14}N (Beck⁽¹⁹⁾ et al (1972); Mueller⁽²⁷⁹⁾ et al (1973)), são usadas para determinação de compostos de azoteto covalente ou azotetos de organometálicos (Mueller⁽²⁷⁹⁾; Thayer⁽⁴⁰³⁾ (1966)). A cromatografia líquida de alta pressão é usada em sais e íons de azoteto (Reeve⁽³⁴¹⁾ et al (1979)).

Dados de ESR (Owens⁽³⁰⁸⁾ (1974)) e de espectros Mössbauer (Holbsboer⁽²⁰⁰⁾ et al (1972); Bartunik⁽¹⁷⁾ et al (1970)), são usados para caracterizar azotetos metálicos.

Espectros de IR e Raman geralmente estão conjugados com outras técnicas em determinações de complexos metálicos de azoteto. (Beck⁽²⁰⁾ et al (1967); Oelker⁽³⁰³⁾ et al (1973); Nakamoto⁽²⁸¹⁾ (1963); Thayer⁽⁴⁰³⁾).

3.3.2. DESENVOLVIMENTO DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS ATRAVÉS DOS TEMPOS. BREVES COMENTÁRIOS.

West⁽⁴²⁹⁾ (1900) tratou uma solução de azoteto com excesso de um ácido padronizado, não volátil, deslocando o ácido azotídrico, que por ser volátil, é eliminado por ebulição. Após determinações do excesso do ácido, que não reagiu para formar HN_3 , por diferença determinou a concentração do azoteto.

Reith⁽³⁴²⁾ et al (1930) desenvolveram uma metodologia para azoteto usando Fe(III) como indicador, onde o complexo vermelho formado, é descorado pela solução padronizada de nitrito.

Haul⁽¹⁸⁷⁾ et al (1948) determinaram azoteto, como um haleto, baseado na onda polarográfica de dissolução anódica do mercúrio, $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$.

Van der Meulen⁽⁴²⁴⁾ et al (1948) oxidou azoteto, em meio ácido, com excesso de permanganato. O oxidante restante reagiu com iodeto, liberando iodo, que foi titulado com tiosulfato.

Haul⁽¹⁸⁸⁾ et al (1949) propuseram uma titulação argentimétrica, usando como indicador de adsorção a dextrina. Usou uma fonte de ultra-violeta para a decomposição do composto.

Pepkowitz⁽³²³⁾ et al (1952) adaptaram o método de Kjeldahl para o azoteto. Neste método um terço dos nitrogênios são convertidos para NH_4^+ , por digestão com ácido sulfúrico. A amônia deslocada com uma base forte, foi recolhida em ácido bórico e titulada com ácido.

Mizushima⁽²⁷⁴⁾ et al (1955) aproveitaram a intensa cor do composto de Fe(III) e azoteto, para determinações de azoteto. Roberson⁽³⁴⁵⁾ et al (1957), também usaram esta reação via colorimétrica.

Krejsova⁽²³³⁾ et al (1957) fizeram uma determinação indireta de azoteto, baseada na reação com cromato de prata, por via potenciométrica.

Staples⁽³⁹¹⁾ et al (1960) reagiram azoteto com nitrito em excesso, em meio ácido, onde o excesso foi convertido no sal diazônico, que absorve em 475nm.

Anton⁽⁷⁾ et al (1960) determinaram a concentração do azoteto, baseando-se na medida em 454nm do complexo $[\text{FeN}_3]^{+2}$.

Dukes⁽¹²⁴⁾ et al (1961) desenvolveram um método espectrofotométrico, reagindo azoteto com perclorato férrico, em meio ácido. O composto formado tem um máximo de absorção em 460nm.

Grove⁽¹⁸⁰⁾ et al (1962) precipitaram AgN_3 em meio orgânico, que foi oxidado com Ce(IV) em excesso, que foi titulado com sal de Mohr.

Clem⁽⁶⁹⁾ et al (1965) usaram excesso de nitrito, medindo o ácido padrão necessário para a oxidação completa do azoteto.

Schrader⁽³⁵⁴⁾ et al (1966) desenvolveram um método polarográfico anódico para azoteto, tamponado com fosfato.

Rao⁽³³⁹⁾ et al desenvolveram um método gravimétrico para azoteto, onde o íon azoteto forma um precipitado com cobre e isoquinoleína, determinado por condutometria ou amperometria.

Wtorkowska-Zaremba⁽⁴³⁷⁾ (1969) baseando-se na reação induzida de iodo-azoteto, determinou a concentração do azoteto. A solução

de azoteto com a solução do indutor que pode ser tiocianato, sulfeto, tiosulfato ou tetrathionato, é tratada com I_3^- . Após dez minutos o triiodeto em excesso é titulado com tiosulfato.

Dziegiec⁽¹²⁷⁾ et al (1971) determinaram o azoteto, oxidando-o com excesso de perclorato de Ce(IV) padronizado, em meio perclórico. O excesso de Ce(IV) foi determinado com oxalato de sódio.

Ilcheva⁽²⁰⁹⁾ et al (1971) determinaram azoteto por espectrofotometria. Reagiram íons azoteto com tris(1,10-fenantrolina)Fe(III) e o composto formado apresenta um máximo de absorção em 516nm, em pH 7-9.

Bardin⁽¹⁵⁾ et al (1971) determinaram azoteto por potenciometria direta, usando uma célula de concentração com dois eletrodos idênticos de Ag/AgN₃, N₃⁻. Acima de pH 6,8 o método não é aplicável.

Biggs⁽³⁶⁾ et al (1972) determinaram azoteto livre e coordenado por oxidação com excesso de nitrito (pH < 2) e posteriormente titulado oxidimetricamente com Ce(IV), e ferroína como indicador.

Johar⁽²¹⁴⁾ et al (1972) apresentaram dois testes para determinar azoteto. No primeiro teste o azoteto é aquecido com alil-isotiocianato e água, produzindo 1-alil-2-tetrazoline-5-tiona, em solução. Adicionando nitrato de bismuto, obtiveram um precipitado amarelo. No segundo teste, o azoteto é aquecido com sulfeto de carbono, água e acetona, produzindo 1,2,3,4-tiatriazoline-5-tiona, que com a adição de Cu(II) e Bi(III), produz um precipitado amarelo.

Blum⁽³⁸⁾ et al (1973) determinaram traços de azoteto (5×10^{-6} M) usando oscilopolarografia.

Palli⁽³¹⁰⁾ et al (1975) determinaram azoteto potenciometricamente com eletrodo de Ag/AgN₃, por via direta.

3.4. Literatura Ligada à USP Enfocando A Química Analítica do Grupo Azoteto - Breve Relato

3.4.1. TESES DE LIVRE - DOCÊNCIA.

- Senise⁽³⁶⁵⁾ (1955), iniciou o estudo para aproveitamento analítico no IQUSP, entre íons azoteto e íons metálicos. Dentre os resultados obtidos é evidenciado a determinação aproximada da constante de estabilidade do cátion $[\text{Co}(\text{N}_3)]^+$, por espectrofotometria. Também destaca-se a ação do sulfito, atuando como acelerador da oxidação de soluções de Co(II) e azoteto. Isto permite uma determinação analítica usando provas de toque, para identificar microanaliticamente cobalto e sulfito.
- Gonzáles⁽¹⁶⁹⁾ (1976) estudou a adsorção específica do íon azoteto em solução aquosa de NaN_3 / NaF , em força iônica constante, mostrando o comportamento deste sistema, principalmente por meio de uma isoterma de adsorção específica.
- Tokoro⁽⁴¹⁰⁾ (1988) estudou o comportamento polarográfico do índio(III), em meio contendo azoteto constituindo um processo catalítico, onde o azoteto atua como ponte entre o eletrodo e o índio(III) facilitando a transferência de elétrons. Neste meio, o processo que governa a descarga do índio(III) é a difusão.
- Coichev⁽⁷¹⁾ (1994) apresentou um estudo cinético em química analítica. Um dos aspectos mostrados foi a autooxidação do S(IV) em solução aquosa. Metais de transição como cobalto, ferro, manganês, e níquel no estado de oxidação (III), podem oxidar rapidamente $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^-$ para produzir o íon metálico no estado de oxidação (II) e o radical $\text{SO}_3^\bullet$. O radical sulfito formado, inicia uma série de reações de propagação. Este estudo foi realizado em tampão HN_3/N_3^- .

3.4.2. TESES DE DOUTORAMENTO.

- Neves⁽²⁸⁵⁾ (1965) tendo como base os estudos anteriores, estudou propriedades complexantes do íon azoteto, em meio aquoso, com íons como: Tl(I) , Cd(II) , Zn(II) , U(IV) , Fe(III) , Fe(II) , Co(III) , Co(II) , Ni(II) , Mn(III) , Mn(II) , Cu(II) e Cu(I) , usando polarografia e potenciometria. Tais técnicas permitiram determinar o número médio de ligantes e o grau de complexação, funções indicativas da magnitude do processo de complexação.
- Godinho⁽¹⁶³⁾ (1969) baseado em estudos anteriores sobre $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$, realizados por espectrofotometria, determinou as constantes de formação do $[\text{NiN}_3]^+$, bem como reações de azoteto com Pd(II) e Pt(IV) , visando separações analíticas.
- Franco⁽¹⁴⁹⁾ (1972) determinou condições experimentais para preparação e conservação do sal 1,2,3,4 - tiatriazol - 5 - tiolato de sódio (NaCS_2N_3) elaborando uma metodologia analítica para a sua determinação.

- Oliveira⁽³⁰⁴⁾ (1974) desenvolveu um método analítico espectrofotométrico para N_3^- , tendo como base a formação do CuN_3^+ que absorve em 375 nm. Estabeleceu uma metodologia para separar o azoteto de alguns interferentes. A partir da absortividade molar dos quatro complexos de $Cu(II)/N_3^-$, das constantes de formação, em força iônica constante, em várias temperaturas, obteve dados termodinâmicos do sistema.
- Tokoro⁽⁴⁰⁹⁾ (1976) estudou a redução polarográfica do ácido azotídrico, onde NH_4^+ é formado como produto principal. Quando $Co(II)$ em tampão N_3^- / HN_3 está presente, a descarga do HN_3 é antecipada, aumentando o rendimento do NH_4^+ .
- Chierice⁽⁶⁶⁾ (1979) usando polarografia, determinou as constantes de equilíbrio do sistema UO_2^{++} / N_3^- e UO_2^{++} / SCN^- . Utilizando potenciometria com eletrodo de vidro, determinou as constantes de formação de seis complexos sucessivos de UO_2^{++}/N_3^- . Por espectrofotometria na região do UV, estudou este complexos.
- Bueno⁽⁵³⁾ (1980) estudou a extração de complexos de íons azoteto com íons metálicos como $Cd(II)$, $Cu(II)$, $Cr(III)$, $Cr(VI)$, $Pb(II)$, $Zn(II)$, $Mn(II)$, $Mn(VI)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$, $Bi(III)$, $Hg(II)$, $Ag(I)$, $Ti(III)$, $Sn(II)$, $Pd(II)$, $Pt(IV)$, $Ru(III)$, $Eu(III)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $U(VI)$ e $Th(IV)$, com uma amina terciária de cadeia longa (tri-n-octilamina)-TOR, diluída em benzeno, em meio nítrico e perclórico.
- Santos⁽³⁵⁴⁾ (1980) desenvolveu um sistema para medidas de $E_{1/2}$ da segunda onda de cobre (II) em azoteto e brometo. Os sistemas $Cu(II)/Cu^0$, $Cu(I)/Cu^0$ e $Cu(II)/Cu(I)$ em meio azoteto e brometo mostraram o comportamento potenciométrico frente aos eletrodos de membrana de CuS e Ag_2S .
- Peters⁽³²⁵⁾ (1980) estudou os sistemas $Cu(II)/py/N_3^-$ e $Cu(II)/bipy/N_3^-$, em força iônica constante, por espectrofotometria, determinando as constantes de estabilidade.
- De Andrade⁽¹⁰³⁾ (1981) utilizando espectrofotometria determinou potencialidades analíticas dos sistemas $Cu(II)/N_3^-$ e $Fe(III)/N_3^-$. Estudou também estes sistemas em meio aquoso - acetônico, estabelecendo os parâmetros que afetam diretamente a complexação. Determinou com esta técnica um método para $Cu(II)$ na presença de $Fe(III)$, usando NaF como mascarante.
- Polito⁽³³¹⁾ (1983) observou que nas reações do íon $CS_2N_3^-$ com MnO_4^- e $Ce(IV)$, em diferentes condições experimentais, ocorrem transferências de elétrons que variam de 1 a 12. Com o iodo trata-se de uma reação de um elétron, o que sugere que a reação pode ser usada como método instrumental oxidimétrico, para determinar quantitativamente $CS_2N_3^-$. Como o $CS_2N_3^-$ possui um

efeito catalítico sensível na reação iodo/azoteto, esta reação é potencialmente útil para determinar compostos de enxofre.

- Suárez⁽³⁹⁴⁾ (1983) estudou potenciometricamente e espectrofotometricamente os sistemas Co(II)/N_3^- e Ni(II)/N_3^- , em tampão N_3^-/HN_3 , identificando os complexos formados com determinações de suas constantes de estabilidade.
- Silva⁽³⁸¹⁾ (1984) partindo do fato de que o HN_3 é um ácido fraco, acompanhou as mudanças de pH em solução tampão N_3^-/HN_3 , após adicionar íons $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$, empregando potenciometria com eletrodo de vidro. O número de ligantes e o grau de complexação em diferentes concentrações do ligante, mas mantendo-se constante a força iônica e temperatura, permitiram avaliar três constantes de equilíbrio. Desenvolveu um método analítico para determinação simultânea de U(VI) , Fe(III) e Cu(II) , em meio azotídrico por espectrofotometria. (aditividade).
- Macedo⁽²⁵²⁾ (1988) em estudos polarográficos com o sistema N_3^-/HN_3 (tampão) e Ru(IV) , mostrou o aparecimento de ondas de natureza catalítica.
- Marques⁽²⁵⁷⁾ (1991) estudou a cinética de reação entre os íons CS_2N_3^- e HSO_3^- na presença de oxigênio, faixa de pH 3,0 - 10,5. A reação em várias temperaturas, foi acompanhada por espectrofotometria (UV-Vis) manométrica e polarografia de pulso diferencial. Tais procedimentos tinham como objetivo, verificar o efeito catalítico do íon CS_2N_3^- na oxidação de S(IV) a S(VI) .
- Bertotti⁽²⁹⁾ (1992) estudou a existência de onda catalítica do Mo(VI) na presença de HN_3 . Diversas técnicas tais como espectrofotometria, polarografia TAST e de pulso (normal e diferencial) e coulometria a potencial controlado foram usadas, de modo que foi possível interpretar os equilíbrios entre espécies de molibdênio, em solução e na superfície do eletrodo.

3.4.3. DISSERTAÇÕES DE MESTRADO.

- Tokoro⁽⁴¹¹⁾ (1974) estudou a natureza da onda catalítica com íons cobalto(II) usando NaN_3 como suporte polarográfico, em meio azotídrico. Levou em conta a presença do íon H^+ , a influência do oxigênio, a relação Co(II)/N_3^- e a importância da substância tensoativa.
- Aleixo⁽⁴⁾ (1975) estudou a formação da espécie MnN_3^+ , empregando a espécie CuN_3^+ como complexo auxiliar. Determinou a constante de formação por espectrofotometria de deslocamento.
- Augelli⁽¹⁰⁾ (1981) realizou titulações potenciométricas do íon azoteto com íons prata, usando eletrodo de prata, como

indicador, até faixa de concentração milimolar. Comparou os resultados com os métodos de Gran e de West.

- Bertotti⁽²⁴⁾ (1986) determinou constantes de estabilidade dos complexos formados entre In(III) e o ligante azoteto, utilizando potenciometria e variando o pH do tampão formado pelo sistema N_3^-/HN_3 . A observação da variação da concentração hidrogeniônica foi feita com um eletrodo de vidro combinado.
- Pera⁽³²⁴⁾ (1991) constatou que a redução de Rh(III) para Rh(I) em meio azoteto, é controlada por transferência de carga, que foi caracterizada por polarografia de pulso normal e varredura inversa.
- Moya⁽²⁷⁸⁾ (1993) observou que não existe formação de complexos polinucleares usando potenciometria indireta (medida de pH), no sistema $Mn(II)/N_3^-$, quando certas condições, como concentração do azoteto e do metal, temperatura e força iônica são mantidas constantes. A partir dos valores das constantes, comprovou-se que o complexo formado é menos estável que os formados com Co(II) e Ni(II).
- Giovedi⁽¹⁶⁰⁾ (1994) observou que a solução de Co(II) em $NaClO_4$ apresenta uma onda polarográfica de redução em -1,4V em relação ao ECS a 25°C. Com a adição do ligante N_3^- , esta onda é antecipada para região mais positiva de potencial. A sugestão desta antecipação, devido ao N_3^- , é que este ligante ao adsorver sobre a superfície do mercúrio, forma uma ponte entre o eletrodo e o cátion metálico, facilitando a transferência de elétrons. A diminuição de sobretensão produzida pelo N_3^- , ou seja, a queda da energia de ativação necessária para ocorrer a transferência de elétrons, indica o caráter catalítico do ligante.
- Pinheiro⁽³²⁸⁾ (1994) realizou estudos envolvendo a oxidação química em soluções de Mn(II), em tampão N_3^-/HN_3 , observando uma coloração parda - avermelhada clara. As reações foram realizadas sem a presença do oxigênio. Usando espectros de absorção e "spot - tests" para o íon NH_4^+ , verificou que o HN_3 é o principal agente oxidante. Espectrofotometricamente observou que o mesmo produto é formado na oxidação do Mn(II) tanto eletroquimicamente como quimicamente.
- Dias⁽¹¹⁵⁾ (1994) estudou as constantes de estabilidade do sistema $In(III)/N_3^-$ em tampão HN_3/N_3^- (1:1), para as temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C, utilizando potenciometria com eletrodo de vidro combinado, correlacionando-as com parâmetros termodinâmicos.

3.4.4. PUBLICAÇÕES.

- Senise⁽³⁷⁰⁾ (1951) apresentou um método para microdeterminação de tiocianato, baseado na medida da evolução do nitrogênio na reação catalisada de iodo/azoteto.
- Senise⁽³⁷¹⁾ (1951) estudou a sensibilidade do "spot test" para a determinação de tiocianato na reação catalisada de iodo/azoteto. Efeitos inibidores de fosfatos e ferrocianetos foram verificados.
- Senise⁽³⁷²⁾ (1951) realizou um extenso estudo sobre a reação iodo/azoteto catalisada pelo tiocianato. A velocidade de formação do nitrogênio neste sistema foi medida em diferentes condições de concentração, pH e temperatura.
- Senise⁽³⁶⁵⁾ (1957) baseado no fenômeno da oxidação induzida, desenvolveu um "spot test" para determinar sulfito na reação do cobalto com azoteto.
- Senise^(368,366) (1959) estudou as reações de Co(II)/N_3^- em meio aquoso e meio aquoso/orgânico.
- Senise⁽³⁷⁴⁾ et al (1961) estudaram soluções de cádmio e azoteto usando métodos polarográficos.
- Senise⁽³⁶⁷⁾ (1966) usando a propriedade que certos cátions possuem de reagir com piridina, haletos e pseudo-haletos, para formarem complexos, propôs uma aplicação analítica na determinação de cátions e de alguns ânions, como perclorato. Os complexos são extraídos com solvente orgânico.
- Senise⁽³⁷⁶⁾ et al (1969) estudaram a facilidade de formação de complexos do íon azoteto com metais.
- Senise⁽³⁷⁷⁾ et al (1969) usando polarografia estudaram íons de cobre(II) com azoteto.
- Neves⁽²⁹⁰⁾ et al (1970) usaram técnicas potenciométricas para determinar constantes de estabilidade dos complexos formados com cátions Zn(II) e os ânions tiocianato e azoteto.

- Senise⁽³⁷³⁾ et al (1970) estudaram por espectrofotometria Co(II) e Ni(II) com azoteto em meio aquoso.
- Senise⁽³⁷⁵⁾ et al (1971) estudaram a solubilidade do Cu(II)/N₃⁻ em solução aquosa em baixa força iônica.
- Neves⁽²⁸⁶⁾ (1971) calculou as constantes de formação para o complexo cobre(II)/azoteto.
- Oliveira⁽³⁰⁵⁾ et al (1971) usando espectrofotometria determinaram o íon azoteto como a espécie [CuN₃]⁺.
- Neves⁽²⁹²⁾ et al (1972) estudaram as constantes de formação dos complexos [Cu(N₃)₄]²⁻ e [Cu(N₃)₃]²⁻ usando polarografia e potenciometria em força iônica 4,0.
- Neves⁽²⁹³⁾ et al (1972) estudaram a solubilidade do complexo Cu(II)/N₃⁻ em solução aquosa, em alta força iônica.
- Senise⁽³⁷⁸⁾ et al (1973) determinaram monóxido de carbono usando espectrofotometria. Reagiram complexos de azoteto de paládio com monóxido de carbono, em meio benzênico, produzindo isocianatos complexos (Pd(NCO)₂ (Ph₃P)₂).
- Neves⁽²⁸⁷⁾ et al (1973) observaram características polarográficas do 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato.
- Neves⁽²⁹⁵⁾ et al (1974) determinaram dissulfeto de carbono com azoteto.
- Neves⁽³⁰⁶⁾ et al (1976) mostraram a existência de corrente polarográfica do íon CS₂N em meio ácido.
- Neves⁽²⁹⁴⁾ et al (1976) apresentaram um estudo polarográfico no sistema Co(II)/N₃⁻/HN₃.
- Neves⁽²⁸⁹⁾ et al (1976) separaram e determinaram espectrofotometricamente complexos metálicos de azotetos.
- Douglas⁽¹²⁰⁾ et al (1977) determinaram azoteto usando espectrofotometria com CS₂.

- Neves⁽²⁹⁶⁾ et al (1977) determinaram CS_2 por espectrofotometria como 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato.
- Neves⁽²⁸⁸⁾ et al (1979) usaram espectrofotometria para estudar a reação de formação do pseudo-haleta 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato.
- Neves⁽²⁹⁹⁾ et al (1979) determinaram as constantes de estabilidade do Co(II)/N_3^- em solução aquosa.
- Peters⁽³²⁶⁾ et al (1979) identificaram o íon azoteto em um "spot test".
- Neves⁽²⁹¹⁾ et al (1980) estudaram o equilíbrio do cátion Cu(II) com o azoteto, por espectrofotometria.
- Neves⁽²⁹⁷⁾ et al (1980) estudaram a formação de complexos polinucleares no sistema Ni(II)/N_3^- .
- Santos⁽³⁵²⁾ et al (1980) estudaram o sistema Cu(II)/N_3^- na presença de eletrólitos suportes capazes de estabilizar Cu(I) .
- Tokoro⁽⁴¹²⁾ et al (1980) estudaram aspectos polarográficos da onda catalítica no sistema $\text{Ru(IV)/N}_3^-/\text{HN}_3$.
- Polito⁽³³¹⁾ et al (1982) determinaram azoteto pela reação iodo/ N_3^- , catalisada por compostos de enxofre.
- Suárez⁽³³⁵⁾ et al (1983) verificaram a existência de espécies binucleares de níquel(II)/ N_3^- , usando espectrofotometria e potenciometria.
- Bertotti⁽³¹⁾ et al (1989) determinaram a constante de estabilidade dos complexos formado entre In(III) e azoteto, usando potenciometria com eletrodo de vidro.
- Pacheco⁽³⁰⁹⁾ et al (1991) determinaram as constantes de estabilidade do complexo de Zn(II) usando o método de De Ford e Hume. Foi usado um conjunto de programas computacionais que determina os β e calcula $F_0(x)$ e a concentração do ligante livre.

- Neves,⁽³⁰⁰⁾ et al (1992) apresentaram um método de análise para determinação de S(IV) em água de chuva, baseado na reação catalítica de Co(II) a Co(III) em solução de azoteto, tamponada em pH 5,6 por espectrofotometria.
- De Andrade⁽¹⁰⁴⁾ et al (1993) estudaram as etapas de formação do complexo formado por Cu(II)/N₃⁻ em força iônica 1,0M.

Torna-se oportuno salientar que nas décadas de 80/90 foi intensificado o estudo do S(IV), em meio azoteto, na presença de metais de transição, tanto no IQUSP, como na Universidade de Dortmund - Alemanha. Os comentários das publicações desta etapa, serão relatados no itens relacionados com o S(IV).

3.5. AZOTETO DE SÓDIO E COMPOSTOS.

CARACTERÍSTICAS GERAIS

3.5.1. Preparação do azoteto de sódio.

O azoteto de sódio é preparado a partir de sódio metálico com amônia, usando cloreto férrico como catalisador, para formar soda amida. A soda amida reagindo com óxido nitroso produz o NaN₃⁽⁶⁴⁾. (Mackie⁽²⁵³⁾ et al (1982)).

O sódio metálico reagindo com amônia líquida, na presença de catalisador (nitrato férrico) e posteriormente tratado com óxido nitroso, sob pressão, também leva à produção deste sal.

Nestes dois processos, alguns agentes nucleantes podem ser adicionados durante a precipitação, para produzir cristais livres, não aglomerados. Substâncias como polímeros hidrofílicos, quando adicionados, tendem a eliminar a possibilidade de pequenas explosões espontâneas, que podem ocorrer durante o processo de precipitação⁽²⁵⁴⁾.

3.5.2. Purificação do azoteto de sódio.

O azoteto de sódio com especificação pro-análise (p.a.) é dissolvido em água deionizada. A sua recristalização é feita adicionando o mesmo volume de etanol p.a. gelado. A separação é feita por filtração a vácuo (uso de uma trompa d'água e um funil com placa porosa). Os cristais formados são lavados com etanol gelado. O sal obtido é levado a um dessecador e mantido sob vácuo por 24h. Decorrido este tempo, o sal é levado à estufa por 2h a 105°C. Nestas condições, segundo Neves⁽²⁸⁵⁾ (1965), o azoteto funciona como um padrão primário.

3.5.3. Propriedades físico-químicas do NaN_3/HN_3

O azoteto de sódio é um sólido cristalino hexagonal, branco, sem odor, muito corrosivo para alumínio, moderado para cobre e chumbo.

Densidade: 1,846 g/cm³ a 20°C.

Solubilidade: insolúvel em éter;

solúvel em amônia líquida;

solubilidade em etanol - 0,3% a 25°C;

solubilidade em água - 40,16% a 10°C;

- 41,7 % a 17°C

O azoteto de sódio se decompõe em sódio e nitrogênio a 275°C. O mesmo ocorre sob alto vácuo (pressão máxima de 10⁻⁷ Torr).

O ácido azotídrico possui ponto de ebulição de 27°C.

3.5.4. Manuseio e segurança quando do uso de NaN_3/NN_3 .

O azoteto de sódio é altamente tóxico, podendo ser fatal, se ingerido. É facilmente absorvido pela pele e pelas mucosas. O contato com a pele e com olhos pode provocar queimaduras⁽¹¹⁴⁾. (Wear⁽⁴²⁸⁾ (1975)).

A grande toxidez do HN_3 é comparável com a do ácido cianídrico. Sua concentração no ar, maior que 0,5 ppb, produz sintomas marcantes de intoxicação, algumas vezes notadas somente após dias seguidos de exposição. (Bretherick⁽⁴⁵⁾ (1979))

Os principais efeitos fisiológicos são o abaixamento da pressão sanguínea, taquicardia e respiração ofegante. Fortes dores de cabeça, visão turva, vertigens, náuseas, vômitos, irritação de olhos, nariz e garganta, são outros sintomas causados pelo HN_3 ⁽¹⁾. (Patty⁽³¹⁵⁾ (1963), Gosselin⁽¹⁷⁰⁾ et al (1976), Biffin⁽³⁵⁾ et al (1971)).

Efeitos mutagênicos devido ao ácido azotídrico e de seus compostos tem sido pesquisados em seres humanos, animais, plantas e microorganismos. Os estudos tendem a apresentar resultados negativos, mas ressaltam a possibilidade de ocorrer fenômenos mutagênicos^(63,315,158,421,419) (Grant⁽¹⁷³⁾ (1974)).

Compostos de azoteto podem queimar, mas não espontaneamente. Podem explodir por fricção, aquecimento ou contaminação⁽¹¹⁴⁾.

Em caso de acidentes como explosão ou vazamento, que aumentem a concentração de HN_3 no ambiente, a área deve ser completamente isolada. Neste caso a equipe de socorro deve ter o equipamento individual, que inclui máscaras com filtros, respiradores autônomos, roupas, luvas e botas de proteção química, especificadas pelo fabricante⁽¹¹⁴⁾.

No caso de incêndio, a extinção das chamas deve ser feita por meio de gelo, CO_2 , água pulverizada (nebulizador) e espumas padrão. Jatos de água muito fortes, arrastam os compostos, aumentando a contaminação da área.

Os primeiros socorros a serem prestados são:

- remover a vítima para um local arejado;
- livrar das roupas, caso estejam contaminadas;
- manter a vítima aquecida, usando cobertores;
- se necessário aplicar respiração artificial, lembrando que os pulmões da vítima podem conter gases tóxicos;
- se a respiração estiver deficitária, dar oxigênio;
- chamar a equipe médica.

Em casos de contato do material com a pele ou com os olhos, lavar abundantemente, o mais rápido possível, com água limpa e corrente, por no mínimo 15 min.⁽¹¹⁴⁾.

3.5.5. Explosividade dos Azotetos

São inúmeros os compostos de azoteto explosivos destacando-se: a reação do BaCO_3 com NaN_3 , produzindo íons cianeto, que requerem controles cuidadosos de temperatura, para prevenir explosões. O azoteto de sódio com fluoreto de trifluoroacrilil forma um sólido altamente explosivo⁽⁶⁾. Dissulfeto de carbono e azotetos metálicos, formam azidoditioformatos metálicos, muitos deles explosivos com variados graus de potência e sensibilidade a choques e calor⁽⁴⁵⁾. Vapor de bromo diluído em nitrogênio, em contato com NaN_3 ou AgN_3 , forma azoteto de bromo, normalmente explosivo⁽⁴⁵⁾. A reação do azoteto de sódio com ácido nítrico concentrado é muito energética⁽¹⁸¹⁾.

A adição de água sobre o azoteto de sódio sólido e quente, pode causar reações violentas⁽⁴⁵⁾.

3.5.6. Aplicação dos azoteto e seus compostos.

A possibilidade do uso dos azotetos está relacionada com o tipo de ligação e a estrutura do composto a ser formado.

A aplicabilidade do azoteto e de seus compostos é muito variada e muito extensa, podendo ser citados:

- o azoteto de sódio é usado na preparação do ácido azotídrico, azoteto de chumbo, sódio puro, herbicida, acaricida, fungicida, nematocida, fertilizante resistente a denitrificação, inseticida latente, praguicida de culturas como a do arroz, do morango, do tomate, do amendoim e de plantas ornamentais.
- o azoteto de sódio é um biocida de largo espectro^(63, 268).
- compostos binários de azoteto de metais pesados, como azoteto de chumbo, são usados como detonadores de explosivos (Evans⁽¹³⁷⁾ (1959); Gray⁽¹⁷⁶⁾ (1973)).

Dependendo da composição ou do pré-tratamento, os azotetos podem ser usados como materiais fotossensíveis, fotorresistentes ou fototermográficos. (Golub⁽¹⁶⁵⁾ (1986)).

Compostos de azotetos são usados na síntese de polímeros, com propriedades específicas, como comportamento dielétrico ou sensibilidade às radiações⁽¹⁶⁵⁾.

Compostos de azotetos sob controlada decomposição, podem atuar como geradores de gás ou propelentes de veículos^(165,270).

A aplicação de compostos de azoteto se estende a catalisadores, eletrólitos e semicondutores⁽¹⁶⁵⁾.

O azoteto de sódio é um reagente necessário para determinar oxigênio dissolvido em águas poluídas⁽⁴⁵⁾.

Na indústria química o azoteto de sódio é usado para evitar a coagulação do látex (Sittig⁽³⁸³⁾ (1981)).

No Japão, a cerveja é clarificada com azoteto de sódio, que evita o crescimento de fungos, que escurecem o produto.

O azoteto de sódio é usado para preservar vinhos, grãos de cereais e madeiras que ficam expostas ao solo. (Sittig⁽³⁸⁴⁾ (1985)).

O azoteto de sódio faz parte de muitas sínteses orgânicas^(421,165).

Compostos de azoteto, que possuem em sua estrutura formas como aril, acil, alquil, halogênios, e metais, podem sofrer uma grande variedade de conversões, por isto a sua importância, na química de preparação. Como exemplo a formação da difenilamina, azobenzeno, anilina, a partir do azoteto de fenila⁽¹⁶⁵⁾.

Uma outra grande aplicação dos compostos de azoteto, são os processos bioquímicos como a inibição da catalase, oxidase e peroxidase pelo azoteto de sódio.

A síntese da cisteína ou alcalóides, reações de degradação e metabolização, hidrólise ácida de proteínas, em azoteto de sódio, constituem um campo muito vasto⁽¹⁶⁵⁾.

Na produção de fármacos, o azoteto de sódio é usado como controlador da pressão sanguínea, agente anti-hipertensivo^(271,283).

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. A ATMOSFERA

A força de gravidade faz com que certos astros retenham uma envoltura gasosa. A Lua, satélite natural da Terra, não possui atração gravitacional suficiente para reter moléculas gasosas e por isto não possui atmosfera, denominação desta camada gasosa.

A palavra atmosfera é de origem grega formada pelas palavras *atmos* = vapor e *sphaira* = bola.

Na Terra, a atmosfera é responsável pela vida. Sem o oxigênio não haveria vida animal. Sem o dióxido de carbono, não haveria vida vegetal. Além disso, a atmosfera funciona como um escudo protetor contra as letais radiações solares, em uma exposição direta. É a atmosfera que regula a temperatura do planeta. A temperatura durante o dia é aproximadamente igual à temperatura noturna. Na Lua, durante o período de exposição solar, a temperatura se aproxima de 200°C. Durante a noite lunar ela cai para -200°C.

1.1. FORMAÇÃO DA ATMOSFERA

A formação da atmosfera da Terra é o resultado de dois princípios físicos.

O primeiro diz que em uma mistura gasosa, as moléculas se chocam e trocam as suas energias cinéticas. Moléculas gasosas pesadas, são mais lentas do que as mais leves, em igual temperatura. Quanto maior a temperatura, maior a probabilidade de choques entre moléculas gasosas.

O segundo princípio diz que existe uma velocidade limite que permite escapar da atração gravitacional.

O hidrogênio que é o gás mais leve e mais abundante no Universo, praticamente não existe na Terra, no estado livre.

A Terra, durante a sua formação, era muito quente e o seu sistema gravitacional não pôde reter as velozes moléculas de hidrogênio. O Sol, com sua força gravitacional, muito maior do que a Terra, pôde mantê-las. Com isto o Sol obteve a matéria-prima para produzir as reações de fusão nuclear.

Além do hidrogênio, outros gases foram sendo perdidos pelo espaço sideral.

Grande número de estudiosos, especialistas no assunto, acreditam que com o resfriamento da superfície do planeta, os vulcões lançaram vapor de água, anidrido carbônico, nitrogênio, enxofre e cloro para cima da superfície. Com a temperatura mais baixa do que a temperatura do princípio de formação da Terra e como estas moléculas não são tão leves quanto o hidrogênio, portanto não tão velozes a ponto de escaparem da atração gravitacional, elas foram se acumulando em redor do planeta.

Quando surgiram as bactérias capazes de transformar o metano em CO_2 , este gás também foi se acumulando. O nitrogênio provinha da decomposição do amoníaco exalado pelos vulcões.

Bilhões de anos após, quando o planeta já possuía água, as algas, passaram a realizar a fotossíntese, ou seja, assimilando o CO_2 e emitindo oxigênio. Quando a concentração de oxigênio atingiu um certo valor, permitiu surgir a vida animal. Estava fechado o ciclo vital da atmosfera.

1.2. REGIÕES DA ATMOSFERA

O efeito da força de gravidade provoca um decréscimo na pressão atmosférica com o aumento da altitude. Ao nível do mar esta pressão vale 1 atmosfera (atm). Uma das conseqüências deste gradiente de pressão é a variação gradual das propriedades físicas e químicas na atmosfera.

Para efeito de estudo, é conveniente dividir a atmosfera em quatro regiões. Cada região é definida considerando a temperatura em função da altitude, como pode ser visto na figura 09. (Moeller⁽²⁷⁵⁾ et al, 1980).

Fig. 09: divisões da atmosfera

A região mais baixa é a troposfera. Nela a temperatura decresce proporcionalmente em função da altitude. O seu topo atinge 10 Km, onde a temperatura se aproxima de -55°C.

Na troposfera está 80% de toda a massa da atmosfera, que é estimada em 5 quatrilhões de toneladas. Praticamente todo vapor de água e nuvens estão nela contidos.

Uma característica da troposfera é o grande movimento vertical. O ar quente, menos denso que o ar frio sobe e este ar frio mais denso desce. Os fenômenos meteorológicos como chuva, neve, granizo, furacões e relâmpagos ocorrem nesta camada.

A camada imediatamente superior é a estratosfera. Nesta camada a temperatura sofre acréscimo com a altitude, logo após 20

Km de altura, atingindo -10°C a 50 Km. Na troposfera e estratosfera estão contidos 99,9% da massa da atmosfera. Uma característica da estratosfera é a pequena movimentação vertical.

A camada seguinte é a mesosfera, onde a temperatura decresce com a altitude.

A quarta camada é a ionosfera, região que abriga íons e elétrons.

Estas duas últimas camadas, por falta de matéria para refletir a luz solar, são praticamente escuras.

A existência da vida no planeta Terra está intimamente relacionada com as propriedades químicas e físicas da atmosfera.

Segundo Wayne⁽⁴²⁶⁾ os processos biológicos são dominantes na produção de componentes oxidáveis e do próprio oxigênio, na atmosfera. Eles provocam um desequilíbrio termodinâmico e reduzem efetivamente a entropia da atmosfera. Toda energia necessária para esta redução de entropia provém possivelmente da radiação do Sol. Na ausência de vida a concentração superficial de oxigênio, devido a processos fotoquímicos seria 10^{13} vezes menor do que a existente na atmosfera atual. Considerando a taxa de liberação biológica do oxigênio para a atmosfera, a concentração presente de oxigênio sugere um tempo de residência de 5000 a 10000 anos.

O teor mais comum da água na atmosfera é de 1% em volume. Nos trópicos pode ser acima de 4% em volume. Nas regiões polares e desertos a abundância de água no ar pode ser menor do que 1%. A água é o único componente da atmosfera que coexiste nos três estados da matéria. Somente 0,001% do total de água está na atmosfera. O restante está dividido entre oceanos (97%) e lagos, rios (0,6%). Gelo polar e neve representam 2,4%. A água condensada representa um enorme reservatório deste composto na atmosfera.

Aerossóis são partículas em suspensão nos gases. Se as partículas são líquidas, são chamadas de nuvens ou neblinas. Se as partículas são sólidas, são chamadas de fumaça ou poeira. (Alian⁽⁵⁾ et al (1985)).

As partículas, pela ação da força de gravidade, tendem a se sedimentar. Para pequenas partículas, a taxa de sedimentação é baixa e submetida a constante movimentação. A taxa de sedimentação de partículas maiores depende da viscosidade do meio.

A condensação da água em gotas começa normalmente pela nucleação em partículas de aerossol sólidas, conhecidas como núcleo de condensação da nuvem. Núcleos solúveis ou higroscópicos são particularmente efetivos, de modo que a presença de tais aerossóis na atmosfera é um componente importante no ciclo - evaporação/condensação/precipitação da água.

A atividade humana aumentou a concentração de aerossóis sólidos na atmosfera (principalmente aqueles com raio menor do que $0,5 \mu\text{m}$, que são conhecidos como núcleos de Aitken). A concentração destes núcleos de Aitken, próximos à superfície da Terra, na maioria das cidades é de 10^5 partículas/ cm^3 , nas áreas rurais 10^4 partículas/ cm^3 e no mar 10^3 partículas/ cm^3 .

A origem primária de tais partículas vem das combustões. A contribuição humana na concentração global de partículas é de 20%.

Fontes naturais incluem evaporação de borrifos marinhos, poeira superficial devido a erosão pelo vento, fogos espontâneos em florestas, fragmentos de meteoritos, emissões vulcânicas e transformações gás-partícula em processo fotoquímico. O mais importante processo fotoquímico é a transformação do SO_2 (natural ou poluente) a SO_3 e finalmente a aerossol contendo sulfato.

Nuvens e aerossóis podem modificar o balanço de entrada e saída das radiações na atmosfera. As temperaturas da atmosfera e da superfície podem ser alteradas, devido a fenômenos de reflexão e absorção.

As erupções vulcânicas lançam material particulado na troposfera e estratosfera. Na estratosfera o seu tempo de residência é grande devido a pouca movimentação vertical desta camada atmosférica.

Processos catalíticos heterogêneos na atmosfera são muito importantes, porém, pouco identificados e conhecidos. Um dos

poucos exemplos conhecidos é a catálise heterogênea do SO_2 e amônia em gotas, nas nuvens, a qual deixa em suspensão sulfato de amônio, após evaporação da água. A presença combinada de partículas de fuligem e SO_2 aumenta a taxa de oxidação.

A biosfera abrange duas regiões para as reações químicas:

- **aeróbica:** contém oxigênio livre. Ocorrem na superfície do solo e dos oceanos. Produzem espécies oxidadas como CO_2 e espécies parcialmente reduzidas a partir de processos bacteriológicos como N_2O e NH_3 .

- **anaeróbicos:** o ambiente não possui oxigênio livre. Ocorre no interior do solo e no interior de animais. Produzem espécies reduzidas como H_2S e CH_4 .

O transporte e a transferência dos materiais na atmosfera, podem influenciar a natureza e a quantidade de gases distribuídos.

A redução bacteriológica dos sedimentos da plataforma continental, produzem aproximadamente 10^{12} Kg/ano de H_2S . Menos de 1% alcança a atmosfera. A porcentagem restante é consumida pela oxidação bacteriológica. De modo análogo, o decaimento do material orgânico em condições anaeróbicas produz hidrogênio como principal produto. Muitos grupos de microorganismos geram intermediários como H_2S ou liberam CH_4 , N_2O e N_2 .

1.3 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera pode conter substâncias químicas que normalmente não fazem parte da sua composição.

Estas substâncias podem estar sob a forma sólida, líquida e gasosa.

A poeira suspensa no ar, originária de fontes naturais é devido à ação dos ventos sobre o solo, cinzas vulcânicas; pulverizações de meteoritos e pólen das plantas. Em algumas

regiões são somadas as contribuições humanas como: fumaça das chaminés, escapamentos dos veículos e queima da vegetação.

Freqüentemente, estes materiais particulados ficam retidos na neblina, o chamado "smog". A palavra "smog" é o resultado da contração das palavras "smoke" (fumaça) e "fog" (neblina).

A poluição atmosférica é responsável por três fenômenos que causam graves danos ao meio ambiente.

O primeiro é o efeito estufa, onde uma maior concentração de CO₂, proveniente principalmente das queimadas, na atmosfera, não permite trocas térmicas e a temperatura do planeta tende a se elevar.

O segundo é o buraco na camada de ozônio, provocado por compostos halogenados de carbono. A destruição da camada de ozônio, que é uma barreira para as radiações de UV provenientes do Sol, pode provocar efeitos mutagênicos nas espécies vivas.

O terceiro é a chuva ácida provocada principalmente pela queima dos combustíveis fósseis.

Uma questão importante é a chamada exportação de poluição atmosférica. Isto ocorre principalmente na Europa e na América da Norte, regiões tipicamente industrializadas que produzem poluição atmosférica e as correntes de ventos levam os poluentes para países não industrializados.

Uma das conseqüências da poluição atmosférica é a diminuição da visibilidade, interferindo no tráfego aéreo e também nas regiões serranas.

A incidência de males pulmonares é ampliada quando as condições atmosféricas estão além dos limites permissíveis.

Nota*

* Leitura complementar: Miguel, A. H.; - Environmental Pollution Research in South America. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (4):590-594, 1991.

2. IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA ANALÍTICA NO ESTABELECIMENTO DO CICLO DO ENXOFRE NA NATUREZA

Cardoso⁽⁶¹⁾ (1991) relatou que a poluição urbana, a chuva ácida e o desequilíbrio no balanço energético da atmosfera são exemplos de problemas ambientais, a nível regional ou global, e que tem como uma das principais causas a interação de compostos de enxofre com o meio ambiente.

A avaliação sobre a estimativa das quantidades de enxofre, emitida pelas fontes naturais e antropogênicas, publicadas nos últimos anos, mostram uma grande discrepância. Um dos fatores que contribui para a ausência de dados confiáveis está relacionado com a metodologia química usada.

Cardoso,⁽⁶¹⁾ prossequindo o relato, apresenta as dificuldades na aplicação da metodologia analítica para compostos de enxofre. O primeiro ponto a se considerar é a identificação do composto de enxofre. Citando um exemplo, anteriormente o H_2S era considerado como o principal composto transportador do enxofre do mar para a atmosfera. Kellogg⁽²²⁰⁾ et al (1972) mostraram que a superfície dos oceanos é altamente oxidante e portanto não pode ser fonte de emissão de H_2S . Lovelock⁽²⁵¹⁾ et al (1973) sugeriram o dimetilssulfeto (DMS) como o principal transportador do enxofre dos oceanos para a atmosfera. O grupo de Lovelock no início encontrou o DMS dissolvido na água do mar, mas não o encontrou no ar. É que a técnica usada foi a cromatografia gasosa, que não apresentava sensibilidade suficiente para sua detecção. Mais tarde, outros pesquisadores conseguiram determinar o DMS no ar, usando detector fotométrico de chama, que é altamente seletivo a compostos de enxofre. Para determinação de DMS, esta técnica, acoplada a crioamostragem e cromatografia gasosa, se mostrou muito eficiente.

Um segundo ponto a considerar, que não permite a decisão de escolha do filtro mais eficiente para a amostragem, é a falta de um modelo teórico abrangente para explicar como ocorre a retenção dos compostos de enxofre sobre o filtro. Seinfeld⁽³⁶²⁾ propôs um modelo onde a retenção de SO_2 ocorre por interação deste com compostos de caráter básico ou pela ação de sítios ativos que transformam o SO_2 em sulfato.

Farwell⁽¹³⁹⁾ et al (1980) fizeram uma comparação entre a eficiência de retenção de vários filtros para SO_2 . Os resultados são apresentados na tabela 05.

Tabela 05: Apresenta a eficiência dos diversos filtros impregnados quimicamente, usados na retenção de SO_2

impregnantes	quebra da eficiência de retenção (tempo) concentração SO_2 (112 ppb (V/V))
10% glicerol - 20% KOH	eficiente - 10 h
10% glicerol - 10% KHCO_3	eficiente - 10 h
10% glicerol - 10% K_2CO_3	eficiente - 10 h
10% glicerol - KCl	35 min
10% glicerol - 10% NaOH	eficiente - 10h
10% glicerol - 10% NaCl	45 min
10% glicerol - 10% NH_4OH	imediatamente
10% glicerol - 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	imediatamente
10% glicerol - 10% FeCl_3	imediatamente
10% glicerol - 10% MnCl_2	imediatamente
0,5% glicerol - 25% etanol -	49 min
0,1 M Na_2HgCl_4	

Outros componentes químicos como Fe(III) e Mn(II) , que são metais catalisadores para a reação que leva SO_2 a sulfato, apresentam baixa capacidade de retenção.

Tetracloromercurato (III), composto seletivo para SO_2 , também apresenta pequena capacidade relativa de retenção.

O terceiro ponto a considerar é a dificuldade de se obter misturas gasosas padronizadas de compostos de enxofre, na faixa de 10 ppt a 10^4 ppt. (Mac Taggart⁽²⁶⁶⁾ et al (1978)).

Um último ponto considerado por Cardoso⁽⁶¹⁾ é a facilidade de absorção dos compostos de enxofre sobre superfícies. (Kuster⁽²³⁵⁾

et al (1987)). Mesmo o teflon, leva à perdas destes compostos por causa deste fenômeno.

Nestas determinações, quando são usados frascos de vidro, estes deverão ter a sua superfície desativada. Até agora não existe um tratamento químico para o vidro que o torne ideal para estes estudos.

Pitombo⁽³²⁹⁾ (1992), relatou a importância não só de uma metodologia específica, para determinação de compostos de enxofre na atmosfera, como também da seletividade durante a amostragem.

3. FOTOQUÍMICA.

A radiação solar, além de aquecer a atmosfera, promove um deslocamento do equilíbrio de espécies químicas, devido a processos fotoquímicos. (Wayne⁴²⁷⁾, 1986).

A radiação correspondente ao visível e ao ultravioleta pode fragmentar os constituintes da atmosfera, produzindo átomos, radicais, íons ou constituintes excitados, sem mudança química, porém alterando a sua reatividade. Por exemplo, a dissociação do ozônio pela radiação:

3.1. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS PRIMÁRIOS.

A absorção de um fóton de radiação fotoquimicamente ativo produz a excitação eletrônica, que é representada por:

A figura 10 resume os processos fotoquímicos mais freqüentemente encontrados, que levam à perda de excitação eletrônica na atmosfera.

Fig. 10: Apresenta os processos fotoquímicos mais comuns na atmosfera

4. CINÉTICA QUÍMICA.

Muitas etapas de reações elementares que ocorrem na atmosfera, envolvem átomos, radicais e íons, altamente reativos, quer como reagentes ou produtos.

No laboratório, as investigações destas reações tornam-se muitas vezes difíceis de realizar, porque necessitam de métodos especiais para gerar os reagentes e medir as suas concentrações. Para experimentos cinéticos, é preciso fornecer um tempo de reação e evitar as reações secundárias na medida do possível.

Dados cinéticos referentes à química atmosférica são fornecidos por entidades como: NASA, NBS, CODATA. Estes dados são encontrados em periódicos da área.

4.1. REAÇÕES DO ENXOFRE(IV) EM MEIO AQUOSO.

A dissolução do SO_2 em água resulta em três espécies de S(IV): $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- e SO_3^{2-} . Estas três espécies coexistem em meio aquoso e suas concentrações são função do pH⁽³⁶¹⁾. A figura 11 apresenta as concentrações das três espécies de S(IV),

Figura 11. Concentrações das três espécies de S(IV) - $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} , em solução aquosa em função do pH a 25°C.

A conversão do S(IV) dissolvido para S(VI) é um importante caminho de formação de sulfatos na atmosfera. Diversas espécies oxidantes dissolvidas são identificadas na atmosfera, citando oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio.

Estas reações podem, ou não, ser catalisadas por determinados íons.

A cinética das reações do enxofre em meio aquoso é amplamente relacionada na literatura. Entretanto serão apresentadas, principalmente, as recomendadas por Hoffmann et al⁽¹⁹⁸⁾ (1985).

4.1.1. REAÇÃO NÃO CATALISADA DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Este tipo de reação é experimentalmente lenta e por isto não é levada em consideração.

4.1.2. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO OZÔNIO DISSOLVIDO

Hoffmann⁽¹⁹⁸⁾ detalhou a avaliação de dados cinéticos e mecanísticos experimentais da oxidação do S(IV) e ozônio, que foram assim expressos:

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = (k_0[SO_2 \cdot H_2O] + k_1[HSO_3^-] + k_2[SO_3^{2-}]) [O_3] \quad (22)$$

valores recomendados: $k_0 = 2,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$; $k_1 = 3,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$;
 $k_2 = 1,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

4.1.3. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DISSOLVIDO

Esta reação foi estudada por Hoffmann⁽¹⁹⁹⁾ (1975); Penkett⁽³²⁰⁾ et al (1979); Martin⁽²⁶¹⁾ et al (1981); McArdle⁽²⁶³⁾ (1983).

Existe entre estes autores uma concordância nos dados de velocidade de reação, no intervalo de pH 0 a 8. Entretanto, existem algumas questões que envolvem todas as espécies de S(IV) em solução, ainda não esclarecidas. O mecanismo proposto, mais aceito para o bissulfito é o seguinte:

a expressão da velocidade:

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{k_{1f}k_2[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]}{k_{1b} + k_2[\text{H}^+]} \quad (25)$$

que segundo Hoffmann⁽¹⁹⁸⁾

$$\frac{-d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{k[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{S(IV)}]\alpha_1}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (26)$$

onde: $\alpha_1 = x_{\text{bissulfito}}$; $k = 7,45 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $K = 13 \text{ M}^{-1}$ a 298K

4.1.4. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO OXIGÊNIO DISSOLVIDO CATALISADA PELO FERRO

O ferro é o metal de transição mais abundante na atmosfera. A sua concentração varia de 0,19 a 0,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em atmosfera não urbana e de 1,1 a 2,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em atmosfera urbana.

As reações no equilíbrio envolvendo Fe(III) em solução aquosa na oxidação do S(IV) são:

A concentração total de ferro:

$$[\text{Fe}]_{\text{solúvel}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] \quad (31)$$

$$[\text{Fe}]_{\text{total}} = [\text{Fe}]_{\text{solúvel}} + [\text{Fe(OH)}_3] \quad (32)$$

A oxidação do S(IV) pelo oxigênio dissolvido catalisada pelo Fe(III) em solução aquosa, para $\text{pH} \leq 4$, foi estudado principalmente por Hoffmann⁽¹⁹⁷⁾ que apresentou a expressão de velocidade:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = k[\text{Fe(III)}][\text{S(IV)}]x_{\text{sulfito}} \quad (33)$$

$$k = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ a } 293\text{K}$$

Foram realizados outros estudos para outros valores de pH (Huss⁽²⁰⁶⁾ et al (1982)); Huss⁽²⁰⁵⁾ et al (1982).

Baseados nestes estudos esta oxidação catalítica, para valores de $\text{pH} \leq 4$, é uma reação aproximadamente de 1ª ordem na concentração de ferro e 1ª ordem na $[\text{SO}_3^{2-}]$.

4.1.5. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO OXIGÊNIO DISSOLVIDO CATALISADA PELO MANGANÊS

Hoffmann⁽¹⁹⁸⁾ apresentou a velocidade de reação de oxidação do S(IV) pelo oxigênio dissolvido catalisada pelo manganês dissolvido.

- $[\text{S(IV)}] \leq 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Mn(II)}] \leq 10^{-5} \text{ M}$

$$- \frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = k_2 [\text{Mn(II)}] [\text{S(IV)}] \alpha_{\text{bissulfito}} \quad (34)$$

- $[\text{S(IV)}] > 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Mn(II)}] > 10^{-5} \text{ M}$

$$- \frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = k_1 [\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}^+] \beta_1 \quad (35)$$

onde: $k_2 = 3,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$;

$$\beta_1 = \frac{[\text{Mn}_2\text{OH}^{3+}] [\text{H}^+]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (36)$$

Martin⁽²⁵⁹⁾ (1984) apresentou alguns dados referentes a concentração de manganês e ferro em meio aquoso.

Tabela 06: Concentração de manganês e ferro em partículas e gotas aquosas. Martin⁽²⁵⁹⁾.

MEIO	MANGANÊS (M)	FERRO (M)
neblina	$10^{-7} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-3}$
nuvens	$10^{-8} - 10^{-5}$	$10^{-7} - 10^{-4}$
chuva	$10^{-8} - 10^{-5}$	$10^{-8} - 10^{-5}$
nevoeiro	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-4}$

4.1.6. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO S(IV) PELO OXIGÊNIO DISSOLVIDO CATALISADA POR FERRO E MANGANÊS

Quando presentes Fe(III) e Mn(II) a quantidade de S(IV) oxidada é maior do que a esperada para os sistemas isolados de Fe(III)/S(IV) e Mn(II)/S(IV).

Martin⁽²⁶⁰⁾ estudou o sistema Fe-Mn e determinou a velocidade de formação do sulfato como sendo 3 a 10 vezes maior que a esperada para a soma das velocidades independentes.

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = 4,7 [\text{H}^+]^{-1} [\text{Mn}^{2+}] + 0,82 [\text{H}^+]^{-1} [\text{Fe}^{3+}] \quad (37)$$

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{4,7 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{H}^+]} + \frac{0,82 [\text{Fe}^{3+}] [\text{S(IV)}] \cdot z}{[\text{H}^+]} \quad (38)$$

$$z = 1 + \frac{1,7 \times 10^{-3} [\text{Mn}^{2+}]^{1,5}}{6,31 \times 10^{-6} + [\text{Fe}^{3+}]} \quad \text{válida p/ } [\text{S(IV)}] > 10^{-6} \text{ M} \quad (39)$$

4.1.7. OUTRAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO S(IV)

- A reação de oxidação do S(IV) também pode ocorrer com HNO₂ ou NO₂ em solução aquosa (Martin⁽²⁶²⁾ et al (1981); Lee⁽²⁴¹⁾ et al (1982).
- A reação de oxidação do S(IV) também pode ser catalisada pelo carbono particulado (Judeikis⁽²¹⁵⁾ et al 1988); Liberti⁽²⁴³⁾ et al (1978); Brinton⁽⁵⁰⁾ et al (1980); Brodzinsky⁽⁵¹⁾ et al (1980); Cofer⁽⁷⁰⁾ et al (1980); Dlugi⁽¹¹⁷⁾ et al (1981); Baldwin⁽¹⁴⁾ (1982); Benner⁽²⁷⁾ et al (1982); Dlugi⁽¹¹⁶⁾ et al (1984); Rogowski⁽³⁴⁷⁾ et al (1982).

Seinfeld⁽³⁶¹⁾ comparou diferentes caminhos de oxidação do SO₂ em fase aquosa, como função do pH e da temperatura.

Os dados calculados, com as condições experimentais, usados para a construção da fig. 12, são apresentados em Seinfeld⁽³⁶¹⁾ pag. 226-28.

Fig. 12: Perfil das cinéticas de SO_2 , pelo H_2O_2 , O_3 , $Fe(III)$, $Mn(II)$, NO_2 , HNO_2 em fase aquosa.

Pela figura 12 verifica-se que a oxidação do S(IV) pelo H_2O_2 é o caminho predominante para formação do sulfato para valores de

pH menores que 4 ou 5. Para pH aproximadamente 5, ou pouco maior, a oxidação do S(IV) pelo O_3 é 10 vezes mais rápida do que pelo H_2O_2 . A oxidação pelo O_2 catalisada pelo ferro e manganês pode ser importante para valores de pH acima de 6.

A oxidação do S(IV) pelo NO_2 e HNO_2 (NO_2^-) não é importante para todas as faixas de pH estudadas.

A inibição de muitos mecanismos de oxidação do S(IV), para pH menor que 1, é devido a forma de SO_2' predominante nesta faixa de pH, (fig. 12), que é pouco solúvel na água.

A reação de oxidação do S(IV) pelo H_2O_2 é o único oxidante identificado que possui velocidade de reação independente do pH.

As velocidades das reações catalisadas pelos metais de transição aumentam com o acréscimo do valor do pH. Entretanto, este aumento, no caso do ferro é limitado pela sua solubilidade.

O efeito da temperatura na velocidade de oxidação é o resultado de dois fatores:

- baixas temperaturas - os gases estão mais dissolvidos na água, elevando a velocidade da reação.
- as constantes de velocidade geralmente diminuem com a diminuição da temperatura.

5. OXIDAÇÃO HOMOGÊNEA DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE NA ATMOSFERA.

As moléculas gasosas podem reagir quimicamente na fase gasosa ou serem adsorvidas por partículas ou gotas.

Elas podem ser transportadas para a atmosfera ou podem ser removidas por interação com outras moléculas, voltando ao solo. Também podem se aglomerar com outras partículas ou se unir a moléculas na fase de vapor (Seinfeld⁽³⁶²⁾ (1986)).

5.1. Reações de moléculas de SO₂ com moléculas reativas na troposfera.

Muitas espécies reativas presentes na troposfera são importantes na reação com o SO₂. Entre os inúmeros trabalhos realizados destacam-se: (Calvert⁽⁵⁷⁾ et al (1978); (Calvert⁽⁵⁸⁾ et al (1975); Davis⁽¹⁰²⁾ et al (1975); Sander⁽³⁴⁹⁾ et al (1976); Bottenheim⁽⁴²⁾ et al (1977); Levy⁽²⁴²⁾ et al (1976)).

Eggleton⁽¹²⁹⁾ et al (1978) relataram que os mecanismos de oxidação do SO₂ podem ser divididos em:

- a) oxidação por radicais livres gerados fotoquimicamente;
- b) oxidação por intermediários em reações térmicas;
- c) fotooxidação direta.

5.2. Reações de oxidação do SO₂ por espécies geradas fotoquimicamente.

As espécies fotoquimicamente geradas, incluem átomos, radicais livres e espécies moleculares excitadas.

A oxidação de hidrocarbonetos e outras substâncias no ar poluído produz o "smog" fotoquímico, que é o iniciador de outras reações via radicalar, por exemplo as que reagem com o SO₂.

- reações com SO₂ com radicais OH•

- reações de radicais orgânicos com SO₂.
 - radicais alquil peróxidos reagem com SO₂ produzindo ácido sulfúrico como produto final;
 - radicais acetil peróxidos reagem lentamente com SO₂, porém rapidamente com NO e NO₂;
 - radicais alquil reagem com SO₂.
- reações do radical HO₂• com SO₂.
 - não existem ainda evidências para esta reação, entretanto estudos simulados em laboratórios demonstram a possibilidade de sua ocorrência.
- reação do SO₂ com O(³P).
 - existem evidências sobre esta reação , quando o O(³P) é formado pela fotólise do NO₂ em ar ultra puro.
- reação do SO₂ com oxigênio.
 - esta reação foi estudada por Penzhorn⁽³²²⁾ et al (1974)
- reação do SO₂ com ozônio.
 - na reação térmica do SO₂ com ozônio estudada em laboratório, em uma esfera onde foi feito vácuo, não foi possível a detecção de um produto oxidado. (Eggleton⁽¹²⁹⁾).

5.2.1. Avaliação da velocidade de oxidação do SO₂ na atmosfera a partir de reações de espécies geradas fotoquimicamente.

Eggleton⁽¹²⁹⁾ por meio de medidas diretas e modelos computacionais. montou a tabela 07, que mostra a velocidade de remoção do SO₂ por radicais livres.

Pela tabela 07 observa-se que somente as espécies reativas OH•, HO₂• e RO₂•, são relevantes na oxidação do SO₂ na troposfera.

Calvert⁽⁵⁷⁾ não considera importante as reações de fotoxidação do SO₂ na troposfera. Porém, devido a poucas informações a este respeito, estas conclusões ainda não são consistentes.

Tabela 07: Oxidação de SO₂ por espécies geradas fotoquimicamente em uma área urbana.

Espécies	Concentração no estado estacionário (moléculas/cm ³)	Velocidade de oxidação de SO ₂ (%/h)
OH•	7,1 X 10 ⁶	1,2 - 2,5
HO ₂ •	2,6 X 10 ⁹	0,84
CH ₃ O ₂	2,2 X 10 ⁹	≤ 0,8
CH ₃ COO ₂	8,1 X 10 ⁸	≤ 1,5 X 10 ⁻³
RO ₂ total	5,1 X 10 ⁹	≤ 1,84
CH ₃	3,2 X 10	3 X 10 ⁻⁶
O(³ P)	5,7 X 10 ⁴	4 X 10 ⁻⁴
O ₃	4,2 X 10 ¹²	1,5 X 10 ⁻⁵
NO ₃ [#]	1,4 X 10 ⁸	3,5 X 10 ⁻⁸
N ₂ O ₅ [#]	7,6 X 10 ¹⁰	1,0 X 10 ⁻⁶
O ₂ (¹ Δ)	1,0 X 10 ⁸	1,4 X 10 ⁻⁸

[#] Espécies reativas produzidas na reação térmica entre NO₂ - O₃.

5.3. Reações de oxidação do SO_2 por espécies reativas produzidas em reações térmicas.

- reações de oxidação com oleifinas.
- mecanismos e cinética desta reação foram examinados por Becker⁽²³⁾ et al (1974). Este estudo revelou que o mecanismo da reação ozônio/oleifina é complexo e não foi possível identificar as espécies que atacam o SO_2 .
- reações de SO_2 com espécies reativas produzidas na reação térmica do NO_2/O_3 .
- os produtos da reação do NO_2 com ozônio N_2O_5 e NO_3 , não reagem de forma mensurável com o SO_2 . (Eggleton⁽¹²⁹⁾)

5.4. Reação de oxidação direta do SO_2 .

A fotoquímica atmosférica do SO_2 é determinada pelo comportamento químico dos estados excitados triplet e singlet do SO_2 .

O SO_2 no estado singlet demonstra ser quimicamente pouco reativo e é extinguido por outras espécies de maior concentração na atmosfera.

O SO_2 no estado triplet é quimicamente mais reativo, mas a transformação do SO_2 a SO_3 nas condições atmosféricas, apresenta um rendimento de conversão baixo. (Eggleton⁽¹²⁹⁾).

6. Produção de aerossóis a partir da oxidação do SO_2 .

- nucleação do ácido sulfúrico.
 - o processo de nucleação do aerossol sulfúrico é baseado na teoria de nucleação binária e processos de condensação (Eggleton⁽¹²⁹⁾).
- composição química dos aerossóis a partir da oxidação do SO_2 .
 - o aerossol primeiramente produzido na oxidação homogênea do SO_2 na atmosfera, é o ácido sulfúrico. Porém, existe a possibilidade de formação de outros compostos contendo SO_x e NO_x como o NOHSO_4 (ácido nitrosil sulfúrico).

7. Reações homogêneas de H_2S e sulfetos orgânicos.

- reações do H_2S com O_3 .

Becker⁽¹²²⁾ et al (1975) apresentaram um estudo detalhado da reação $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_3$ em fase gasosa no laboratório. O mecanismo encontrado é complexo e exige altas concentrações de ozônio para obtenção de velocidades mensuráveis.

Esta conclusão permite afirmar que tal reação não ocorre na atmosfera. O mesmo acontece com os derivados de CH_3SH e $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

8. OXIDAÇÃO DO SO₂ EM GOTAS - FASE HETEROGÊNEA

Beilke⁽²⁵⁾ et al (1978) para verificarem a etapa de velocidade determinante de formação do sulfato, a partir da oxidação do SO₂ em gotas em um sistema heterogêneo, calcularam o equilíbrio entre o SO₂ na fase aquosa e o S(IV) em gotas de neblina e nevoeiro. Verificaram que a oxidação do S(IV) para sulfato nas gotas, é um processo mais lento do que na fase homogênea.

8.1. INTRODUÇÃO

Os processos de oxidação são divididos em 2 etapas:

- a) oxidação do SO₂ - fase gasosa (homogênea)
- b) oxidação do SO₂ - em gotas e nas partículas de aerossol (heterogênea)

Em estudos na atmosfera real os processos são heterogêneos entretanto, nos experimentos em laboratórios, são usados sistemas homogêneos e heterogêneos para o estudo dos mecanismos de oxidação do SO₂.

8.2. TRANSFERÊNCIA E ABSORÇÃO DO SO₂

No sistema heterogêneo o equilíbrio entre SO₂ gasoso e S(IV) aquoso pode ser descrito por:

onde: H constante de Henry; k_1 1ª constante de dissociação e K_2 2ª constante de dissociação.

Beilke⁽²⁵⁾ relata que a espécie mais abundante de S(IV), no intervalo de pH (3 - 6) das gotas de água na atmosfera é o bissulfito.

O transporte de SO₂ da fase gasosa para as gotas é feita em um processo de difusão molecular ou transferência turbulenta.

A velocidade de difusão molecular determinante pode ser calculada usando a equação de Fick para a difusão, e condições iniciais e de contorno adequados. O perfil normal de concentração de SO₂ para a superfície da gota, para a difusão máxima pode ser calculado assumindo que a concentração na superfície da gota é nula. (a gota absorve completamente o SO₂), e no infinito a concentração de SO₂ é dada por:

$$\frac{\partial(RC)}{\partial t} = \frac{D\partial^2(RC)}{\partial R^2} \quad (44)$$

condições iniciais $RC = RC_0$ para $t = 0$ e $R > r$

condições de contorno $RC = 0$ para $t > 0$ e $R = r$.

onde: R = raio vetor; r = raio da gota; C = concentração de SO₂ na fase gasosa; D = difusibilidade do SO₂ no ar. $D_{gás} = 0,10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a 10°C.

Beilke⁽²⁴⁾ (1965) aplicou a solução da equação (44) obtida por Smoluchowski⁽³⁸⁷⁾ apresentada a seguir (eq. 45) como sendo o perfil normal da concentração de SO₂ dentro da gota.

$$C = C_0 \left(1 - \frac{r}{R} + \frac{2r}{R(\pi)^{1/2}} \int_0^{\frac{(R-r)}{2(Dt)^{1/2}}} e^{-x^2} dx \right) \quad (45)$$

A hipótese de que a superfície da água é um absorvedor completo de SO₂ (concentração do gás é nula na superfície) é aproximadamente válida para absorção de SO₂ em soluções alcalinas

como a água do oceano (Liss⁽²⁴⁸⁾ (1971); Liss⁽²⁴⁹⁾ et al (1974); Brimblecombe⁽⁴⁹⁾ et al (1972)).

Liss⁽²⁴⁸⁾ e Brimblecombe⁽⁴⁹⁾ verificaram que para gotas atmosféricas com valores de pH entre 3 a 6 e com capacidade limitada de absorção de SO_2 na superfície da gota, a superfície destas gotas podem apresentar uma resistência à transferência do SO_2 , que não é desprezível para baixos valores de pH.

Beilke⁽²⁵⁾ mostrou que para gotas nas nuvens e neblina com raio menor que $50\mu\text{m}$, o equilíbrio entre SO_2 na fase gasosa e S(IV) dentro da gota é alcançado em aproximadamente 1 segundo se a concentração do SO_2 na superfície da gota for constante. Nas nuvens, o transporte de SO_2 para uma gota e o transporte de S(IV) para dentro da gota será aumentado pela transferência turbulenta.

A etapa determinante da oxidação do SO_2 nas gotas existentes nas nuvens e das gotas existentes nas neblinas, menores que $50\mu\text{m}$, é a oxidação do S(IV) a sulfato e não os processos de difusão.

8.3. OXIDAÇÃO DO SO_2 NAS GOTAS DE ÁGUA DA ATMOSFERA

O fator mais importante na oxidação heterogênea do SO_2 nas gotas de água na atmosfera é determinar se o íon HSO_3^- ou SO_3^{2-} ou ambos, é o transportador de oxigênio.

Beilke⁽²⁵⁾ sugeriu que na oxidação do SO_2 , é o íon SO_3^{2-} quem transporta o oxigênio e não o HSO_3^- ou ambos.

Beilke⁽²⁵⁾ e Rand⁽³³⁷⁾ et al (1967) sugeriram que a oxidação do SO_2 , nestas condições, é devido ao transporte do oxigênio pelo íon SO_3^{2-} e não pelo íon HSO_3^- ou ambos. Penkett⁽³²¹⁾ et al (1976) e Schroeter⁽³⁵⁶⁾ (1963), não concordam com estas suposições.

8.3.1. OXIDAÇÃO DO SO_2 PELO OXIGÊNIO NA AUSÊNCIA DE CATALISADORES

A equação simplificada desta oxidação é:

Penkett⁽³²¹⁾; Winkelmann⁽⁴³¹⁾ (1955); Titoff⁽⁴⁰⁸⁾ (1903); Riccoboni⁽³⁴³⁾ et al (1949), concordam que a oxidação em relação ao oxigênio, para todo intervalo de concentração do O₂ é uma reação de ordem zero. Titoff⁽⁴⁰⁸⁾; Winkelmann⁽⁴³¹⁾ e Rand⁽³³⁷⁾, concordam que em relação ao sulfito a reação é de ordem 1.

Um tipo de oxidação do SO₂ pelo oxigênio, na ausência de um catalisador, mas na presença da amônia (NH₃) foi objeto de estudo (Junge⁽²¹⁶⁾ et al (1958); Van den Heuvel⁽⁴²³⁾ et al (1963); Scott⁽³⁵⁸⁾ et al (1967); McKay⁽¹²⁵⁾ (1971); Easter⁽¹²⁸⁾ et al (1974); Tomosi⁽⁴¹³⁾ et al (1975)). Verificaram que a oxidação do SO₂ é mais efetiva neste sistema SO₂ - NH₃ - H₂O em gotas de água atmosférica.

O efeito da amônia é manter o pH da água acima de 7 enquanto, o S(IV) é oxidado a sulfato.

Considerando a atmosfera real, o controle do pH da gota de água é resultado da competição entre a amônia e outras substâncias ácidas contidas nos aerossóis, resultando em um pH da gota entre 4 e 5.

8.3.2. OXIDAÇÃO DO SO₂ PELO OXIGÊNIO NA PRESENÇA DE CATALISADOR

Os principais catalisadores encontrados na atmosfera são metais de transição, especialmente manganês e ferro.

É vasta a literatura a respeito deste tipo de oxidação. Entretanto, os mais importantes são os trabalhos onde as concentrações dos catalisadores variam de 10⁻⁴ a 10⁻⁸ M e a

concentração de SO_2 é muito abaixo de 1 ppm, pois estas são as condições encontradas na atmosfera. Barrie⁽¹⁶⁾ et al (1976) estudaram sistemas homogêneos e heterogêneos, na presença de catalisador. Coughanowr⁽⁸⁴⁾ et al (1965); Tsunogai⁽⁴¹⁷⁾ (1971); Brimblecombe⁽⁴⁷⁾ et al (1974) entre outros, estudaram tais mecanismos no sistema homogêneo.

Coughanowr⁽⁸⁴⁾ encontraram que a oxidação do S(IV) é proporcional ao quadrado da concentração do Mn(II) , quando a razão das concentrações entre S(IV) e Mn(II) é muito maior do que 1.

Brimblecombe⁽⁴⁹⁾ investigaram a oxidação do SO_2 catalisada pelo ferro em solução aquosa acidificada ($[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ e $[\text{S(IV)}] = 10^{-5} \text{ M}$). Encontraram que a velocidade de desaparecimento do S(IV) é proporcional à concentração de Fe(III) e S(IV) .

Penkett⁽³¹⁹⁾ et al (1975) e Barrie⁽¹⁶⁾ verificaram o efeito sinérgico do Mn(II) com a adição de Fe(II) ou Fe(III) nesta oxidação. Observam que com o aumento da temperatura da solução de Mn(II) de 8 a 25°C causou um aumento na velocidade de reação de 5 a 10 vezes (pH 2,0 a 4,5). Contudo, a dependência da temperatura foi reduzida quando adicionaram Fe(II) ou Fe(III) em solução de Mn(II) .

Barrie⁽¹⁶⁾ concluiu que a oxidação catalítica do SO_2 pode ser significativa nas nuvens estudadas em áreas urbanas, onde a concentração do catalisador é da ordem de 10^{-5} M .

8.3.3. OXIDAÇÃO DO SO_2 NO SISTEMA HETEROGÊNEO POR REAGENTES ALTAMENTE OXIDANTES

Penkett⁽³¹⁷⁾ (1972); Penkett⁽³¹⁸⁾ et al (1974); Penkett⁽³¹⁹⁾; Penkett⁽³²¹⁾; Barrie⁽¹⁶⁾ estudaram os efeitos do ozônio na oxidação do SO_2 .

Penkett⁽³²⁵⁾ et al estudaram o efeito do H_2O_2 na oxidação do SO_2 .

Beilke⁽²⁵⁾ et al concluíram que a formação de sulfato em gotas de água na atmosfera com pH maior do que 6 e sem catalisador não é importante.

A formação de sulfatos é duas vezes mais rápida com catalisadores.

Para áreas urbanas, onde é alta a concentração de metal pesado, a formação de sulfato por oxidação catalítica do SO_2 é muito importante.

A formação do sulfato devido a oxidação do SO_2 pelo ozônio é maior do que quando produzida pela oxidação catalítica com o oxigênio.

Na atmosfera real, os três mecanismos de oxidação acontecem simultaneamente. Porém, a criação de um modelo explicando estes mecanismos é muito complicada devido a possíveis efeitos sinérgicos na oxidação do SO_2 pelo O_2 , O_3 , H_2O_2 , na presença de NH_3 , metais catalisadores e compostos orgânicos.

Substâncias orgânicas podem inibir ou catalisar a oxidação do SO_2 e alterar o pH da gota.

9. BREVES RELATOS DE ALGUMAS PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À DETERMINAÇÃO DO S(IV)

Hendrixson⁽¹⁹¹⁾ (1925) elaborou um método eletrotitولométrico para determinação do sulfito, com o uso do íon iodato.

West⁽⁴³⁰⁾ et al (1956) verificaram que o SO_2 atmosférico pode ser removido e concentrado com tetracloromercurato(II) de sódio. O produto desta reação é o bissulfito mercurato(II), que ao ser adicionado pararosanilina e formaldeído forma uma solução colorida que pode ser determinada colorimetricamente.

Soffer⁽³⁸⁸⁾ (1961) sugeriu um rápido método titulométrico para determinar ditonatos, sulfitos, SO_2 e sulfatos, presentes em lixívia que contém manganês. O sulfito e SO_2 são determinados iodometricamente, após quelação com EDTA.

Pate⁽³¹³⁾ et al (1962) apresentaram variações no clássico método de West e Gaeke, visando aumentar a eficiência na determinação do SO₂. Enquanto, West e Gaeke usaram pararosanilina, Pate sugere o uso de fucsina e do formaldeído para determinar SO₂, por espectrofotometria.

Urone⁽⁴²⁰⁾ et al (1965) usaram um traçador radioativo, (³⁵S) para estudar a importância do SO₂ nos problemas de poluição. Com métodos colorimétricos e condutométricos determinaram a concentração de SO₂.

Swinehart⁽³⁹⁹⁾ (1967) estudou a cinética da reação entre o sulfito e o hexacianoferrato(III) para elucidar o mecanismo detalhado da reação. Trata-se do mecanismo de reação de agente oxidante de 1 elétron [Fe(CN₆)]³⁻ com um agente redutor de dois elétrons (SO₃²⁻).

Scaringelli⁽³⁵³⁾ et al (1967) otimizaram alguns parâmetros importantes como a purificação e padronização da pararosanilina, minimizaram a interferência de óxidos de nitrogênio, ozônio e metais pesados. Controlaram o pH, padronizaram a solução do sulfito, obtendo com isto uma melhoria na determinação do SO₂ na atmosfera.

Bethge⁽³²⁾ et al (1969) elaboraram um método alternativo colorimétrico para determinar SO₂ ou HSO₃⁻. A pararosanilina, que possui intensa cor, é descolorida em meio ácido. A adição de p-nitroanilina, formaldeído, SO₂ ou HSO₃⁻ em meio ácido produz um composto colorido que pode ser determinado espectrofotometricamente em 387 nm.

Nebesar⁽²⁸⁴⁾ (1971) apresentou métodos instrumentais especializados na determinação de SO₂ pela combustão de enxofre. Relatou técnicas de titulação fotométricas; condutométrica; titulações coulométricas; condutividades térmicas de gases; absorção no infra-vermelho; determinador automático de enxofre (LECO).

Frechette⁽¹⁵¹⁾ et al (1973) usaram um detector piezoelétrico para determinar SO₂.

Brimblecombe⁽⁴⁸⁾ et al (1974) verificaram que a taxa (velocidade) de oxidação do SO₂ pelo oxigênio em água pura, varia com o pH e possui um máximo para pH 6 com meia vida para a reação de 300±50 min.

Szekeres⁽⁴⁰⁰⁾ (1974) apresentou uma revisão literária dos métodos analíticos dos compostos de enxofre. Entre os compostos apresentados, estão sulfetos, sulfitos, sulfatos, ditionatos, tiosulfatos, peroxissulfatos.

Para sulfito são relatados determinações titulométricas, iodométricas; titulações com outros oxidantes, como H₂O₂; titulações ácido-base; titulações de complexometria indireta; métodos físicos como medidas polarográficas, cromatográficas, espectroscopia de absorção atômica, fotométricas; métodos gravimétricos.

Cheney⁽⁶⁵⁾ et al (1975) construíram um detector de camadas para a sorção (absorção e adsorção) do SO₂, usando trietanolamina como absorvedor.

Tseng⁽⁴¹⁶⁾ et al (1976) usaram um método potenciométrico direto para determinar sulfito. O eletrodo é composto de uma membrana policristalina de HgS e Hg₂Cl₂. O mecanismo proposto envolve a reação.

Dugan⁽¹²³⁾ (1977) construiu um analisador automático para determinação simultânea de C, H₂, N₂ e S. O enxofre é transformado em SO₂ e determinado.

Giry⁽¹⁶¹⁾ et al (1978) usaram a técnica de cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massa para determinar baixas concentrações de H₂S, SCO, SO₂ e CH₃SH.

Durham⁽¹²⁵⁾ et al (1978) descreveram um método para leitura contínua de enxofre total em submicrométricos aerossóis, suspensos no ar e que contêm SO_2 . O aerossol é passado através de um tubo revestido internamente com PbO_2 . O SO_2 difunde na superfície do tubo e reage com o PbO_2 de modo irreversível formando PbSO_4 . Enxofre total é determinado por um detector fotométrico de chama de hidrogênio/ar.

Borrull⁽³⁹⁾ et al (1979) fizeram um estudo comparativo de vários métodos para determinar SO_2 na atmosfera, usando titulação condutimétrica com acetato de bário em meio etanólico.

Mcdermott⁽²⁶⁴⁾ et al (1979) desenvolveram um método integrado de monitoramento para SO_2 por período de semanas e meses. O método é baseado na permeação quantitativa do SO_2 através de uma membrana de um polímero de dimetilsilicone, para uma solução de um sal de manganês, que oxida o SO_2 a ácido sulfúrico. Foi utilizado um fotômetro de chama para determinar enxofre total.

Summers⁽³⁹⁷⁾ (1979) relatou que em temperaturas acima de 500°C pouca quantidade de SO_2 é absorvida no Al_2O_3 na ausência de oxigênio e metais nobres. Contudo na presença de oxigênio, significativas quantidades de SO_2 são oxidadas a SO_3 que é absorvido pela alumina. A platina aumenta a velocidade de estocagem de SO_2 na alumina. A gasolina contém compostos de enxofre orgânicos como o tiofeno. Este composto é oxidado a SO_2 , no motor dos veículos. Se o veículo estiver equipado com um conversor catalítico este SO_2 pode ser convertido a SO_3 que reage com o vapor de água produzindo H_2SO_4 , que é lançado ao meio ambiente pelo escapamento, como um aerossol.*

Klockow⁽²²⁶⁾ et al (1980) desenvolveram um procedimento de amostragem simultânea de SO_2 e SO_4^{2-} . Entretanto, a determinação é feita separadamente. As espécies são coletadas em um filtro impregnado com uma solução de tetracloromercurato. A determinação é feita por técnica de diluição isotópica.

* Pierson, W.R. et al - presented to Society of Automotive Engineers, Detroit, Fev. 1974, (700287).
Beltzer, M.P. et al presented to Society of Automotive Engineers, Detroit, Fev. 1974, (740286)

Schubert⁽³⁵⁷⁾ et al (1980) propuseram uma técnica para determinação simultânea ou isolada de S^{2-} , S^0 , SO_3^{2-} e SO_4^{2-} em sólidos. A amostra sólida é colocada em uma cavidade de quartzo na ponta de uma barra de aço inoxidável e exposta a uma chama, junto a uma fenda de um monocromador.

Fernandez⁽¹⁴²⁾ et al (1980) elaboraram um método instrumental para determinar sulfato, pela precipitação de sulfato de bário. Este método foi ampliado para determinação de SO_2 na atmosfera, coletado em H_2O_2 .

Dasgupta⁽⁹⁷⁾ (1981) apresentou resultados para o campo de aplicação do método da pararosanilina na determinação do SO_2 usando como absorvedor, formaldeído em solução tamponada em pH 4.

Khalifa⁽²²¹⁾ et al (1981) usaram a triaminotrifetilamina para determinação espectrofotométrica do SO_2 e NO_2 na atmosfera.

Dasgupta⁽⁹⁹⁾ et al (1982) determinaram S(IV) extraído de material particulado com um solução de aldeído contendo um agente quelante. As medições espectrofotométricas seguiram metodologia proposta por Schiff, usando pararosanilina.

Lindgren⁽²⁴⁶⁾ et al (1982) apresentaram um método cromatográfico de íons para SO_2 , levando em conta o estabilizador usado. Relataram que a ordem de eficiência dos estabilizantes de S(IV) é: carbonilas > álcoois = sacarídeos. Na proporção molar 1:1 de S(IV) e formaldeído, o S(IV) permaneceu estável por no mínimo 72 horas.

Lambert⁽²³⁹⁾ et al (1982) investigaram o uso do cátion 4,4'-diaminotrifetilmetil como um reagente colorimétrico para determinar SO_2 e a ação da ciclohexanona como absorvente. Apresentaram a tabela 08, onde fazem uma comparação entre os valores de máximos de absorção e absorvidades molar de reagentes para o dióxido de enxofre encontrados por outros pesquisadores.

Tabela 08: Comparação de valores máximos de absorção e absortividade molar de reagentes para dióxido de enxofre.

Reagente ou Produtos	$\lambda_{\text{máx}}$, (nm)	ϵ (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Referências Apud Lambert ⁽²³⁹⁾
Pararosanilina	544	$1,4 \times 10^4$	9
Pararosanilina protonada	-	-	
Pararosanilina N-metilsulfato	560	$3,0 \times 10^4$	14
p-Aminoazobenzeno	386	-	15
p-Aminoazobenzeno protonada	-	-	
p-Animoazobenzeno N-metilsulfonado	505	-	10
p-Nitroanilina	380	$1,4 \times 10^4$	11
p-Nitroanilina protonada	267	$8,3 \times 10^3$	11
p-Nitroanilina N-metilsulfonada	387	$1,9 \times 10^4$	11
4-Nitro-1,2-diaminobenzeno	406	$5,6 \times 10^3$	12
4-Nitro-1,2-diaminobenzeno protonado	367	$6,1 \times 10^3$	12
4-Nitro-1,2-diamonibenzeno N-metilsulfonado	475	$4,5 \times 10^3$	12
DATM	560	$3,0 \times 10^4$	13
DATM protonado	405	-	13
DATM N-metilsulfonado	585	$3,5 \times 10^4$	13

Butler⁽⁵⁵⁾ et al (1983) apresentaram os resultados de ensaios interlaboratoriais envolvendo nove instituições, para determinar SO₂ e CO₂ durante 24 horas. As amostras de gás foram bombeadas

para um tubo de aço inox. A superfície do tubo foi mantida a 120°C. A amostra gasosa foi coletada em frascos lavadores (impingers) contendo H_2O_2 . O CO_2 foi absorvido em uma coluna contendo ascarite (II). O SO_2 foi determinado por titulação.

Marshall⁽²⁵⁸⁾ et al (1983) usaram um sistema de análise por injeção em fluxo, tendo como detector um eletrodo de íon seletivo, com uma membrana de sulfeto de mercúrio(II) e cloreto de mercúrio(I), para determinar sulfito ou SO_2 dissolvido em água.

Meguro⁽²⁶⁷⁾ et al (1983) desenvolveram um método fluorimétrico específico altamente sensível para determinar sulfito. O método é baseado na reação com N-(9-acridinil)maleimida.

Bhatt⁽³⁴⁾ et al (1983) estudaram o uso da monoetanolamina como um absorvedor para SO_2 . Este composto se mostrou mais eficiente do que o tetracloromercurato de sódio, como absorvedor de SO_2 do ar. Trata-se de uma substância de fácil manipulação, mantém a estabilidade do SO_2 dissolvido, facilmente purificada e não é tóxica. A determinação do SO_2 absorvido pela monoetanolamina foi realizada usando p-aminoazobenzeno-formaldeído em meio clorídrico, por espectrofotometria.

Grases⁽¹⁷⁴⁾ et al (1984) elaboraram um método termométrico para determinar Co(II) baseado no efeito catalítico do Co(II) na autoxidação do íon sulfito.

Suleiman⁽³⁹⁶⁾ et al (1984) apresentaram um método indireto para determinação de enxofre em líquidos orgânicos. A combustão do líquido orgânico produz SO_2 que é borbulhado em uma solução de nitratomercuroso. O vapor de mercúrio produzido é detectado em um cristal piezoelétrico.

Meixner⁽²⁶⁹⁾ et al (1984) elaboraram um método quimiluminescente para determinar ppt de SO_2 . As reações envolvidas são:

Takeuchi⁽⁴⁰¹⁾ et al (1984) determinaram traços de bissulfito em solução aquosa por um método quimiluminescente, baseado no sal de sulfato de cério(IV) em pH 1,8.

Al-Hajjazi⁽¹⁾ (1984) elaborou um método espectrofotométrico para SO_2 baseado na reação de complexação com ácido derivado da TNP-amino, com formação de uma cor laranja.

Kok⁽²²⁷⁾ et al (1984) automatizaram a determinação do S(IV) usando a reação de Schiff. A concentração do reagente foi otimizada para determinações de S(IV) na atmosfera.

Chaube⁽⁶⁴⁾ et al (1984) usaram o ácido sucinildihidroxâmico (SDHA) como um eficiente agente absorvedor de SO_2 . O SO_2 absorvido reage com p-aminoazobenzeno-formaldeído em HCl. O composto formado tem um máximo de absorção em 505 nm, e por isto pode se determinar o SO_2 por espectrofotometria. A vantagem do método proposto é que pode ser manipulado com maior facilidade do que o, largamente usado, método do tetracloromercurato.

Irgum⁽²¹⁰⁾ (1985) usaram uma variação do método da pararosnilina na determinação do SO_2 estabilizado com etanodial.

Irgum⁽²¹¹⁾ et al (1985) coletaram o SO_2 com etanodial, que é separado em uma coluna de ácido poliacrílico. A determinação é feita colorimetricamente e por cromatografia de íons.

Fogg⁽¹⁴³⁾ et al (1985) prepararam um método de análise por injeção em fluxo para determinar sulfito amperometricamente pela oxidação eletroquímica em um eletrodo de carbono vítreo.

Dasgupta⁽⁹⁸⁾ et al (1986) relataram uma sintética bibliografia das técnicas e métodos usados para determinar SO₂. Também elaboraram um método para determinar traços de sulfito, sulfeto e metanodiol por análise por injeção de fluxo fluorimétrica.

Thornton⁽⁴⁰⁶⁾ et al (1986) determinaram SO₂ a nível de ppt no ar úmido usando cromatografia com pré-concentração criogênica.

Suzuki⁽³⁹⁸⁾ et al (1986) usaram o 1,3,5-trinitrobenzeno (TNB) com sulfito em uma mistura de água e dimetilsulfóxido (Me₂SO) resultando uma solução fortemente colorida.

Laila⁽²³⁸⁾ et al (1986) determinaram SO₂ na atmosfera coletando-o com 1,3-diene, usando cromatografia líquido-gás.

Raman⁽³³⁵⁾ et al (1986) determinaram SO₂ e sulfito fazendo reagir sulfito ou SO₂ com Fe(III) no intervalo de pH 2 a 3,5, para formar Fe(II) que é complexado com 1,10 fenantrolina, resultando em um composto laranja que permite a determinação espectrofotométrica.

Granados⁽¹⁷²⁾ et al (1986) determinaram SO₂ por amperometria, após separação por difusão em uma célula com uma membrana de teflon.

Fonong⁽¹⁴⁵⁾ et al (1986) determinaram sulfito indiretamente, usando a enzima de sulfito oxidase, que é imobilizada na membrana de colágeno, aplicada na superfície de um eletrodo de platina. Esta enzima acelera a oxidação do sulfito a sulfato com produção estequiométrica de H₂O₂, que é determinado por amperometria.

Driedger III⁽¹²²⁾ et al (1987) descreveram uma determinação de SO₂ na atmosfera usando técnica de diluição isotópica por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massa. A pré-concentração da amostra foi feita criogenicamente.

Cvijin⁽⁹⁶⁾ et al (1987) determinaram SO₂ usando espectroscopia fotoacústica de laser ultravioleta pulsado. A alta sensibilidade

do método permite o uso da técnica na monitoração de numerosos poluentes atmosféricos.

Wopenka⁽⁴³⁶⁾ et al (1987) descreveram experimentos usando a técnica Raman para determinar misturas de gases, incluindo SO₂.

Slanina⁽³⁸⁵⁾ et al (1987) desenvolveram um sistema "denuder, controlado automaticamente, para medir SO₂. O ar é amostrado pelo "denuder" recoberto com Cu/CuO e quando aquecido a 800°C o SO₂ é liberado e detectado por monitor de emissão de chama e monitor de fluorescência pulsada.

Al-Tamrah⁽²⁾ et al (1987) apresentaram uma variação do método quimiluminescente produzido pela oxidação do íon permanganato em meio ácido. Foram adicionados riboflavina e ácido 3-ciclohexilamina propanosulfônico (CAPS) para aumentar a sensibilidade na análise por fluxo para determinar sulfito.

Selvapathy⁽³⁶⁴⁾ et al (1987) determinaram SO₂ que foi absorvido em solução tamponada de formaldeído na presença de iodato e excesso de cloreto. A espécie resultante ICl₄⁻ forma um par iônico com pironina-G, sendo extraída com benzeno. O composto colorido segue a lei de Beer, por isto foi possível a determinação do SO₂ por espectrofotometria.

Davies⁽¹⁰¹⁾ et al (1987) determinaram S(IV) em água de chuva e gelo antártico, por cromatografia de íons. O S(IV) é quantificado como ácido α-hidroxisulfônico, hidroximetanosulfonado e formaldeído foi usado como estabilizante.

Gutz⁽¹⁸²⁾ et al (1989) usaram a técnica de injeção de fluxo e determinaram H₂O₂ e S(IV) na atmosfera, por amperometria. Foram empregadas enzimas responsáveis pela catalase do H₂O₂ e enzimas sulfito-oxidase para o S(IV). O método foi testado para chuva, neve, neblina e crioamostras de vapor d'água atmosférica.

El-Sayrafi⁽¹³⁰⁾ et al (1990) determinaram SO₂ espectrofotometricamente na forma de complexos de Mn(II) em solução de tetrahidrofurano (THF).

Marques⁽²⁵⁶⁾ et al (1990) oxidaram o bissulfito, com oxigênio dissolvido produzindo o anion bissulfato em reação catalisada pelo CS_2N_3 , usando espectrofotometria.

Arowolo⁽⁸⁾ et al (1991) determinaram automaticamente sulfito em solução aquosa baseada na medida de absorbância do SO_2 em meio ácido.

Schinavon⁽³⁵⁵⁾ et al (1991) construíram um sensor amperométrico para determinar SO_2 na atmosfera e em soluções de baixa condutividade. Foi usado um eletrodo de platina.

Bosque-Sendra⁽⁴⁰⁾ et al (1991) determinaram SO_2 atmosférico que foi coletado em morfolina para formar o aduto, que reage com pararosanilina e formaldeído. O produto formado é adsorvido em uma resina. Esta resina impregnada possui um máximo de absorção em 565 nm e um outro em 700 nm.

Prasad⁽³³³⁾ et al (1991) determinaram uma lei de velocidade experimental da autooxidação do S(IV) em um sistema com CoO em suspensão. O mecanismo proposto sugere a adsorção do S(IV) e do O_2 na superfície da partícula (CoO). As espécies adsorvidas devem ser ativadas e oxidam o S(IV), provavelmente ao múltiplo estado de oxidação do Co.

A oxidação do SO_2 a SO_4^{2-} é a maior causa da precipitação atmosférica ácida. Concorde-se que a maior contribuição para formação do ácido é a oxidação na fase gasosa, incluindo a oxidação fotoquímica, oxidação pelo ozônio e peróxido de nitrogênio, oxidação pelo dióxido de enxofre; em fase aquosa, a oxidação catalisada por traços de íons metálicos e oxidação por material particulado suspenso, devido a sua atividade superficial.

Balasubramanian⁽¹³⁾ et al (1991) propuseram um método espectrofotométrico para determinar, traços de SO_2 que foi absorvido por uma solução de formaldeído tamponada. As reações são:

Esta espécie (ICl_2^-) formada reage com 2',7'-diclorofluoresceína para formar 2',7'-dicloro-4',5',diiodofluoresceína que após a sua extração com solventes orgânicos, apresenta um máximo de absorção.

Drexler⁽¹²¹⁾ et al (1992) estudaram a oxidação do S(IV) pelo H_2O_2 a 285K e 298K, no intervalo de pH 0,3 - 13 em solução aquosa tamponada, usando espectrofotometria, em força iônica 0,5; 1,0 e 2,0 M (NaClO_4). A reação do HSO_3^- com H_2O_2 trata-se de uma catálise ácida, enquanto a do SO_3^{2-} e peróxido não é.

Little John⁽²⁵⁰⁾ et al (1993) estudaram soluções aquosas de NO_2 com sulfito, na presença e na ausência de oxigênio, usando espectroscopia Raman. Os produtos observados incluem os íons nitrito, sulfato e ditionato. A reação inicial mais provável produz íons nitrito e sulfito.

O radical sulfito pode decair por recombinação ou reação com oxigênio para formar $\text{SO}_5^{\cdot-}$. Na ausência do oxigênio obtiveram a razão da concentração $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ igual a $1,8 \pm 0,3$ demonstrando uma ramificação:

Tal estudo sugeriu determinações de oxidações de S(IV) nos aerossóis atmosféricos.

Kotronarov⁽²²⁸⁾ et al (1993) verificaram que a taxa de oxidação do S(IV) em neblinas contendo altas concentrações de poluentes orgânicos, é significativamente mais baixa do que aquela esperada para oxidação do S(IV) pelo oxigênio, catalisada pelo ferro. Supuseram que as espécies orgânicas poderiam eliminar radicais intermediários (por exemplo acetato e formiato), formar complexos com Fe(III) (por exemplo oxalatos) ou formar adutos com o S(IV) (por exemplo formaldeído).

Kasper⁽²¹⁷⁾ et al (1994) determinaram SO_2 , HNO_3 , NH_3 particulado contendo SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ usando cromatografia de íons. Observaram grandes diferenças sazonais para as determinações.

10. RELATO DAS PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O PRESENTE TRABALHO

Eldik⁽¹³¹⁾ et al (1980) relataram que o SO_2 quando dissolvido reage instantaneamente com o íon $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$ em meio aquoso, formando o sulfito complexo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OSO}_2^+$. O produto é instável e em meio ácido se decompõe formando SO_2 e restaurando a aquopentamina. Porém, em pH mais elevado ele sofre uma lenta decomposição intramolecular, produzindo Co(II) e SO_4^{2-} na relação 2:1. Portanto, ocorre uma reação de oxi-redução intramolecular. Essa reação intramolecular provavelmente apresenta uma etapa envolvendo o radical $\text{SO}_3\cdot$. A reação de oxi-redução foi estudada para $3,4 < \text{pH} < 6,7$; $15 < t < 35^\circ\text{C}$ e $0,02 < [\text{sulfito}] < 0,10 \text{ M}$.

Conklin⁽⁷⁸⁾ (1986) estudou os mecanismos, a cinética e a termodinâmica das reações de S(IV) com Cu(I) e Fe(III) .

Gebert⁽¹⁵⁷⁾ et al (1988) mostraram que a adição de 0,050 mL de solução de bissulfito em uma solução contendo 0,125M de azoteto e 2,5mmol/L de Co(II) em pH 5,5, causa aumento na absorbância em 365 nm. São adicionados quatro volumes de 0,050 mL de solução de bissulfito e para cada adição há um salto na absorbância. Isso demonstra a oxidação do Co(II) a Co(III) quando complexado pelo azoteto e ainda a oxidação de S(IV) a S(VI) . As oxidações ocorrem induzidas pelo S(IV) , sendo o oxigênio o agente oxidante.

O método foi usado para determinação de S(IV) na água de chuva.

Também foi determinado um coeficiente de absortividade molar específica para o composto formado, obtendo valor de $2,2 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. A faixa de bissulfito onde é válida essa análise é de 10^{-6} a 10^{-5} mol/L .

Mangânês (II) foi usado como catalisador desta reação.

Kraft⁽²³¹⁾ et al 1988 estudaram que a reação de formação de complexos entre Fe(III) e S(IV) espectrofotometricamente (UV-vis e FT-IR) e cineticamente em fluxo descontínuo, nas seguintes condições: $5 \times 10^{-4} \leq [\text{Fe(III)}] \leq 6 \times 10^{-3} \text{M}$; $5 \times 10^{-4} \leq [\text{S(IV)}] \leq 5 \times 10^{-2} \text{M}$; $1,2 \leq \text{pH} \leq 3,0$; $13 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ e força iônica 0,1M. Registrou-se a evidência de que os passos para formação de 1:1, 1:2 e 1:3 de sulfito complexos dependem do pH e da concentração molar total de S(IV).

Durante o primeiro passo $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}^{2+}$ é rapidamente substituído por $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ produzindo o complexo 1:1, e à medida que aumenta a concentração de S(IV) ocorre a subsequente substituição formando as espécies Cis e Trans.

Kraft⁽²²⁹⁾ et al (1989) basearam-se em estudos cinéticos e espectroscópicos; estudaram a formação/decomposição dos produtos da reação Fe(III)/S(IV) com ou sem oxigênio em $\text{pH} \leq 3$ (figura 13).

Neves⁽³⁰¹⁾ et al (1989) discutiram os fatores que influenciam a oxidação do Co(II) pelo oxigênio dissolvido, no tampão HN_3/N_3^- . Na presença de S(IV) propuseram a formação de complexo mistos de Co(III), N_3^- e O_2 , durante um período de indução com oxidação espontânea do Co(II) pelo sistema $\text{O}_2/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$. Complexos de azoteto/Co(III) oxidam o sulfito de acordo com o mecanismo de Bäckström para produzir espécies intermediárias altamente oxidadas. Reações secundárias, tais como a que levam à produção de $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, diminuem a quantidade de Co(III) formado.

Os autores apresentam alguns aspectos importantes da reação como:

a) a rápida adição da solução de sulfito, na solução de trabalho saturada de ar, contendo Co(II) em tampão HN_3/N_3^- , produz um aumento de absorbância, até que um valor constante é obtido após 30 minutos. Interpretaram este fato como sendo um processo catalítico não comum;

b) a reação apresenta um período de indução após a adição do sulfito. Este período desaparece pela adição de Co(III);

c) O Mn(II) acelera a reação. Para propósito analítico, deve existir uma relação otimizada de Mn(II)/Co(II);

d) uma pequena mas significativa concentração de Co(III) é formado;

e) a eficiência e a velocidade de formação do Co(III) depende do N_3^- livre, do pH e da razão Mn(II)/Co(II).

Kraft⁽²³⁰⁾ et al (1989) mostraram que os complexos mono, bis e tris (sulfito) de Fe(III) são produzidos durante a reação entre Fe(III) e S(IV) em meio aquoso.

Fig. 13: Possibilidades catalíticas de Fe(III) e do sulfito durante a autooxidação do S(IV)^{*}

^{*} Kraft, J. & Eldik, R. Van. Evidence for multistep reactions in the iron(III) catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides: Possible steps during acid rain formation. *J Chem. Soc. Commun.*, (12):790-92, 1989.

Coichev⁽⁷⁵⁾ et al (1989) demonstraram que em meio tamponado por azoteto/ácido azotídrico, com força iônica controlada por perclorato de sódio de 2M, ocorre a formação de diferentes complexos de Co(III) com azoteto. Medidas de potencial possibilitaram a determinação da composição do sistema em função da concentração do ânion azoteto. Os seguintes complexos podem ser formados: diazidocobaltato(III), triazidocobaltato(III), tetraazidocobaltato(III), pentaazidocobaltato(III) e hexaazidocobaltato(III) (Fig. 14).

Coichev⁽⁷²⁾ et al (1991) verificaram que a reação de autooxidação do Co(II) induzida pelo S(IV) em meio azoteto aquoso, mostra um comportamento autocatalítico com um período de indução dependente da concentração de Co(III). Esta etapa envolve a redução do Co(III) pelo S(IV), para produzir o radical $\text{SO}_3^\bullet$; este reage com o oxigênio dissolvido produzindo SO_5^- , que rapidamente oxida o Co(II).

Coichev⁽⁷³⁾ et al (1991) relatam estudos envolvendo a autooxidação induzida pelo sulfito em meio aquoso contendo azoteto de Mn(II) em função da concentração de Mn(II), Mn(III), S(IV) e O_2 . A reação tem comportamento autocatalítico e requer a presença de Mn(III). A concentração de O_2 , Mn(II) e S(IV) determina se ocorre a oxidação de Mn(II) a Mn(III), ou a redução de Mn(III) para Mn(II), ou se ambos os processos ocorrem.

Técnicas eletroquímicas usadas no estudo da formação e estabilidade de complexos de Mn(II), em meio azoteto, indicam que ocorre formação de complexo com azoteto nas relações 1:1, 1:2 e 1:3 nas concentrações de Mn(II)-azoteto.

A oxidação de Mn(II) a Mn(III) pelo oxigênio dissolvido em meio azoteto é muito lenta e compete com a redução de Mn(III) pelo azoteto com produção de Mn(II) e N₂.

A estabilidade do Mn(II) produzido depende do sulfito empregado e da concentração de Mn(II).

Foi estudado também um mecanismo para a reação.

Coichev⁽⁷⁷⁾ et al (1991) relatam estudos em que Mn(III) foi gerado em célula coulométrica pela oxidação de Mn(II) em meio azoteto. O processo exibe comportamento adequado para a equação de Nernst.

A interação de Mn(II/III) com Co(II/III) conforme a equação 67,

foi estudada e a constante de equilíbrio aumenta, de 0,0239 em azoteto, para 0,0289 em 0,1 M de azoteto.

Bal Reddy⁽¹²⁾ (1991) et al relatam, baseados em estudos anteriores, o ciclo do ferro na atmosfera. No ciclo, o Fe(III) é reduzido pelo sulfito, aldeídos, radicais HO₂•/O₂•, RO₂•, Cu(I), H₂O₂ e fotólise. O Fe(II) é novamente oxidado por O₂, O₃, H₂O₂ no escuro e H₂O₂, HO₂•/H• e OH• na luz.

A redução do Fe(III) pelo sulfito (ou Fe(III)) catalisando a autooxidação do sulfito a sulfato e Fe(II) a Fe(III), tem sido aproveitada para investigar os processos de oxidação na atmosfera.

Bal Reddy⁽¹¹⁾ et al (1992) realizaram um estudo espectrofotométrico empregando técnica de fluxo descontínuo, para a reação de autooxidação de Fe(II) em solução aquosa ácida (pH 3,9), induzida pelo S(IV). Na presença de excesso de sulfito ocorre a rápida formação de Fe(III), seguida por uma lentíssima

reação de oxi-redução onde Fe(II) e SO_4^{2-} são produzidos. A autooxidação de Fe(II) independe da concentração de Fe(II) .

Coichev⁽⁷⁶⁾ et al (1992) investigaram o efeito sinérgico do Mn(II) durante o processo de autooxidação de íons metálicos, induzido pelo S(IV) , no sistema $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$ e $\text{Fe(III)}/\text{N}_3^-$. Verificaram que o Mn(II) tem efeito catalítico na reação, mas o efeito sinérgico é devido a presença de Co(III) e Fe(III) . Sugeriram que estes íons metálicos podem oxidar Mn(II) a Mn(III) , em determinadas condições experimentais, o qual oxida o sulfito ao radical $\text{SO}_3^\bullet$, iniciando-se assim o ciclo catalítico.

Eldik⁽¹³³⁾ et al (1992) confirmaram que íons metálicos de transição tais como: Co(III) , Fe(III) e Mn(III) podem oxidar rapidamente $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ para produzir íons metálicos no estado de oxidação +2, e o radical $\text{SO}_3^\bullet$ pode iniciar uma série de reações de propagação. Resultados experimentais demonstraram que baixos níveis de concentração de SO_3^{2-} , induzem a autooxidação do metal reduzido, de modo a completar o ciclo catalítico. Apresentaram um mecanismo geral, levando em conta a natureza do processo redox, determinado pelos níveis de concentração do oxigênio e do sulfito. O efeito sinérgico foi considerado.

Guekezian⁽¹⁸¹⁾ (1992) estudou a estabilização com aminas de soluções padronizadas de S(IV) com ênfase ao sulfito. As soluções padronizadas de S(IV) são usadas no desenvolvimento de métodos de SO_2 , em amostras ambientais.

Dellert-Ritter⁽¹⁰⁶⁾ et al (1992) estudaram a cinética do complexo formado pelo $[\text{Fe(EDTA)}]^-$ com sulfito, em função do pH.

Dellert-Ritter⁽¹⁰⁷⁾ et al (1992) estudaram a reação de decomposição do $[(\text{Fe(III)(EDTA)})\text{SO}_3]^{3-}$ em função do sulfito total, $[\text{Fe(III)(EDTA)}]^-$, concentração de O_2 , pH e temperatura, usando técnicas potenciométricas, espectrofotométricas e cromatografia de íons.

Albuquerque⁽³⁾ (1993) desenvolveu um método amperométrico, em sistema por injeção em fluxo, para determinação de HSO_3^- , H_2O_2 e hidroxialcanossulfonato (HAS) em amostras ambientais. O método é

baseado na oxidação eletroquímica do H_2O_2 e HSO_3^- sobre platina, em meio sulfúrico. Na determinação do HSO_3^- , em amostras ambientais, foi adicionado formaldeído, formando-se hidroximetanossulfonato (HMS), eletroinativo e pouco dissociado. O HSO_3^- é determinado pelo decréscimo do sinal amperométrico após adição de HCHO .

Brandt⁽⁴³⁾ et al (1994) relataram que o complexo de sulfito e metal de transição decompõe-se espontaneamente produzindo o metal reduzido e espécies de sulfitos oxidados, tais como o radical $\text{SO}_3^\bullet$.

A decomposição do complexo de Fe(III) com sulfito produz na ausência de O_2 , SO_4^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (ditionato); as duas últimas espécies são resultantes da participação do radical sulfito.

Estudos em laboratório mostram a indução de S(IV) na oxidação de Co(II) complexado com azoteto na presença de Mn(II) . Com uso de técnicas de fluxo descontínuo e técnicas de detecção de oxigênio se tem estudado essa sequência de reação.

Quando soluções aquosas de Fe(III) e S(IV) são misturadas em equipamento de fluxo descontínuo, em pH 2,5, ocorre um rápido aumento na absorbância em 390 nm e, logo em seguida, um decréscimo devido a reação de redução (muito rápida) de Fe(III) pelo S(IV) . Quando a reação se realiza na ausência do oxigênio não é observado nenhum ponto de quebra, o que ocorre quando o oxigênio está presente. Esse ponto de quebra depende de $[\text{O}_2]$, $[\text{Fe(III)}]$, $[\text{Fe(II)}]$ e $[\text{S(IV)}]$.

Coichev⁽⁷⁴⁾ et al (1994) relataram que as reações de oxidação dos óxidos SO_x e NO_y em fase aquosa são muito importantes na química da atmosfera. SO_2 e NO são emitidos na atmosfera junto com oxidantes como O_2 , O_3 e H_2O_2 e apresentam uma grande sensibilidade para os efeitos catalíticos de íons metálicos complexados, presentes na chuva, nuvem e neblina.

Os autores definem o termo autooxidação assim: o íon metálico trivalente reduzido pelo S(IV) que forma um radical que dá início a sequência de reações de oxi-redução onde o íon metálico (II) é reoxidado a (III) e o S(IV) a S(VI) .

Neves⁽³⁰²⁾ et al (1994) relataram que um método usado para determinação de S(IV) em chuva foi adaptado para medir o SO₂ no ar. Uma solução contendo Tris(hidroximetil)-aminometano e azoteto de sódio coleta o SO₂ quando submetida a um fluxo de ar de 15 a 40 L.h⁻¹ num período de 30 minutos. Posteriormente, adiciona-se uma solução que contém Co(II), Mn(II) e HClO₄ (pH 5,2 a 5,4). Ocorre a reação de autooxidação de Co(II) a Co(III) e S(IV) a S(VI). Com formação de complexos do Co(III) com o azoteto que têm um máximo de absorbância em 365nm.

Obtém-se uma absorvidade molar específica para esse complexo de $(3,07 \pm 0,03) \times 10^4$ L.mol⁻¹cm⁻¹ para a curva de calibração.

O limite de detecção para cubeta com 5 cm de caminho ótico é de 8×10^{-8} M, ou seja o limite de detecção para SO₂ é de 2,8 µg de SO₂/m³ de ar.

Agentes oxidantes e H₂S são eliminados inserindo-se um cartucho cheio com FeSO₄.7H₂O e lã de prata no fluxo de amostragem. Óxidos de nitrogênio não interferem.

Eldik⁽¹³²⁾ et al (1994) estudaram reações de metais de transição divalentes com radicais alifáticos livres, produzindo intermediários instáveis de interesse nas reações catalíticas e sistemas biológicos.

Fig. 14: Diagrama de distribuição de complexos de azoteto-cobalto(III), calculado a partir das constantes de equilíbrio.

11. DIÓXIDO DE ENXOFRE - CARACTERÍSTICAS GERAIS

11.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

O SO_2 é um gás incolor, não inflamável, com forte odor sufocante.

O SO_2 no estado líquido é usado como solvente. No geral, produtos orgânicos são mais solúveis em SO_2 líquido do que em água. Porém, a solubilidade dos sais é maior em água do que no SO_2 líquido.

Como líquido puro o SO_2 é um não condutor elétrico, porém em soluções atua como eletrólito.

massa molecular	64,06 g/mol	
ponto de fusão	-72,7°C	
ponto de ebulição	-10,0°C	
calor latente de vaporização	172,3 BTU/Lb	(760 mm Hg)
pressão crítica	1159,8 psia	
temperatura crítica	157,12°C	
densidade do líquido	1,434 (0°C)	
	1,3829 (20°C)	
densidade relativa (ar= 1,000)	2,264	
solubilidade em água	68,6 (vol.)	(0°C)
	51,4 (Vol.)	(10°C)
	36,2 (vol.)	(20°C)
	26,8 (vol.)	(30°C)
	17,0 (vol.)	(40°C)
solubilidade em cânfora	300 (vol.)	
solubilidade em ácido fórmico	351 (vol.)	
solubilidade em acetona	589 (vol.)	
solubilidade ácido sulfúrico	6 (vol.)	

11.2 USO INDUSTRIAL

O dióxido de enxofre é largamente usado na indústria. Segundo Half⁽¹⁸⁴⁾ (1970) a indústria de papel consome 48% da produção de SO_2 ; produção de ditionato 16%; produção de proteína de soja 16%;

refinação de óleo 8% outros usos 12%, como preservação ou inativação de enzimas em grãos ou frutas e clarificação do açúcar.

11.3. PERICULOSIDADE

O SO₂ tem uma toxicidade relativamente baixa. O seu forte odor sufocante evita um contato maior.

sensibilidade fisiológica	ppm
• menor detecção pelo odor	3 - 5
• menor concentração que causa irritação imediata na garganta	8 - 12
• menor concentração que causa irritação imediata nos olhos	20
• menor concentração que causa tosse	20
• concentração máxima permissível por 8 horas de exposição	10
• concentração máxima permissível por 1 hora de exposição	50 - 100
• concentração de perigo imediato	400 - 500

Em caso de envenenamento por inalação, remover a vítima; se necessário aplicar respiração artificial. Chamar o médico. O fornecimento de oxigênio pelo médico evita edema pulmonar.

Estocado na forma de gás liquefeito os perigos adicionais são:

- explosão do cilindro ou mal funcionamento da válvula de segurança devido ao excesso de pressão,
- reação violenta quando ocorre refluxo de um líquido reativo para dentro do cilindro,
- a rápida expansão do gás comprimido, faz baixar a temperatura que pode congelar as mãos do operador,
- a expansão do gás expulsa o oxigênio ambiente, causando asfixia nas pessoas.

Ao trabalhar com o SO_2 líquido usar óculos de proteção ou máscara e luvas de borracha.

Ocorrendo contato do SO_2 líquido com a pele ou olhos, lavar imediatamente com água limpa abundante e corrente. Remover as roupas contaminadas. No caso dos olhos não aplicar colírio. É necessária a presença médica.

12. SUGESTÕES DE LITERATURA SOBRE A OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS DE S(IV).

A oxidação de compostos de S(IV) foi motivo de estudos de muitos pesquisadores.

Bassett⁽¹⁸⁾ et al (1935); Fuller⁽¹⁵⁵⁾ et al (1941); Winter⁽⁴³²⁾ et al (1951); Pollard⁽³³²⁾ et al (1961); Espenson⁽¹³⁶⁾ et al (1965); Betterton⁽³³⁾ et al (1988); Benner⁽²⁷⁾ et al (1992)

Alguns aspectos correlatos são apresentados a seguir:

- dimerização: Connick⁽⁷⁹⁾ et al (1982)
- fotólise: Dogliotti⁽¹¹⁹⁾ et al (1968)
- fotoquímica: Haion⁽¹⁸⁹⁾ et al (1972); Huie⁽²⁰³⁾ et al (1984)
- oxidação fotocatalítica: Frank⁽¹⁵⁰⁾ et al (1977)
- autooxidação: Anast⁽⁶⁾ et al (1981); Deister⁽¹⁰⁵⁾ et al (1990); Rani⁽³³⁸⁾ et al (1992)
- cinética e mecanismos de oxidação catalítica ou não catalítica em vários sistemas: Carlyle⁽⁶²⁾ et al (1971); Hoffmann⁽¹⁹⁷⁾ et al (1979); Lim⁽²⁴⁵⁾ et al (1982); Hobson⁽¹⁹⁶⁾ et al (1986); Ibusuki⁽²⁰⁷⁾ et al (1990); Ernst⁽¹³⁵⁾ et al (1992); Grgic⁽¹⁷⁸⁾ et al (1992)
- oxidação em gotas e aerossóis: Freiberg⁽¹⁵²⁾ et al (1974); Cains⁽⁵⁶⁾ et al (1978)
- oxidação em superfícies metálicas e oceânicas: Conte⁽⁸⁰⁾ et al (1989); Sievering⁽³⁷⁹⁾ et al (1992)

- oxidação em condições ambientais: Ibusuki⁽²⁰⁷⁾ et al (1990); Daum⁽¹⁰⁰⁾ et al (1990)
- oxidação enzimática Smith⁽³⁹⁴⁾ et al (1987)
- eletro-oxidação: Katagiri⁽²¹⁸⁾ et al (1988); Katagiri⁽²¹⁹⁾ et al (1989)

13. CHUVA ÁCIDA

13.1 INTRODUÇÃO.

A atmosfera é uma mistura de gases que cobre toda a superfície da Terra. Manahan⁽²⁵⁵⁾ (1972) elaborou a tabela 09, mostrando a composição do ar seco, livre de poluentes, ao nível do mar.

Tabela 09: Composição do ar seco livre de poluição.

Componentes gasosos	Fórmulas	Porcentagem por volume
Nitrogênio	N ₂	78,08
Oxigênio	O ₂	20,95
Argônio	Ar	9,34 x 10 ⁻¹
Dióxido de Carbono	CO ₂	3,14 x 10 ⁻²
Neônio	Ne	1,82 x 10 ⁻³
Hélio	He	5,24 x 10 ⁻⁴
Metano	CH ₄	2 x 10 ⁻⁴
Kriptônio	Kr	1,14 x 10 ⁻⁴
Óxido Nitroso	NO	5 x 10 ⁻⁵
Hidrogênio	H ₂	5 x 10 ⁻⁵
Xenônio	Xe	0 - 8,7 x 10 ⁻⁶
Dióxido de enxofre	SO ₂	0 - 1 x 10 ⁻⁴
Ozônio	O ₃	0 - 2 x 10 ⁻⁶
Dióxido de Nitrogênio	NO ₂	0 - 2 x 10 ⁻⁶
Amônio	NH ₃	0 - traços
Monóxido de Carbono	CO	0 - traços
Iodo	I ₂	0 - traços

A água é encontrada na atmosfera na proporção de 0,1 a 5% em volume. Ela é evaporada dos mares, rios e lagos e é neutra. Mas este vapor neutro reage essencialmente com o dióxido de carbono (equações 68 e 69), transformando-se em um ácido fraco. Em condições normais, a primeira reação predomina e fixa o pH em 5,65. Desta forma, define-se chuva ácida para precipitações onde o pH é menor que este valor devido à poluição do ar.⁽¹⁸³⁾

Outros pesquisadores⁽¹³⁴⁾ definem chuva ácida como sendo a precipitação líquida dos poluentes, SO_2/SO_3 e NO_2/HNO_3 . Entretanto, o termo chuva ácida pode ser generalizado para incluir também precipitações secas de poluentes gasosos e seus derivados gasosos e particulados.

13.2. Compostos de enxofre na atmosfera.

Uma estimativa de emissão de poluentes atmosféricos no Estados Unidos é apresentada na tabela 10⁽³⁹²⁾. Nesta tabela, verifica-se que a maior fonte de poluição são os transportes e o monóxido de carbono é o maior poluente individual. A maior fonte de emissão dos óxidos de enxofre é a combustão de combustível fóssil, pois o enxofre é uma impureza sempre presente.

Tabela 10: Estimativa de emissão de poluentes na atmosfera por fontes antropogênicas e poluidoras em 1983 nos Estados Unidos. (toneladas métricas por ano)

Fonte	Monóxido de Carbono	Óxidos de Nitrogênio	Compostos Orgânicos voláteis	Óxidos de Enxofre	Particulados	Massa total por fonte
Transportes	47,7	8,8	7,2	0,9	1,3	65,9
Combustão (combustíveis fósseis)	7,0	9,7	2,1	16,8	2,0	37,6
Processos industriais	4,6	0,6	7,5	3,1	2,3	18,1
Rejeitos sólidos	2,0	0,1	0,6	0,0	0,4	3,1
Outras	6,3	0,2	2,5	0,0	0,9	9,9
TOTAIS	67,6	19,4	19,9	20,8	6,9	134,6

De uma forma simplificada a combustão do enxofre no combustível é um processo de duas etapas. O enxofre é primeiramente convertido a SO_2 que reage posteriormente com O_2 para formar SO_3 .

Entretanto, o poluente que se forma em maior quantidade durante a combustão é o SO_2 , porque o SO_3 é instável para a temperatura de combustão do combustível fóssil.

Outras fontes de enxofre são as erupções vulcânicas e os decaimentos de bactérias de organismos naturais. O composto de enxofre provenientes de fontes naturais e que existe em maior concentração na atmosfera, não é um óxido, mas o ácido sulfídrico (H_2S). Na atmosfera o H_2S é oxidado a SO_2 (equação 72).

A tabela 11 ⁽³⁹²⁾ mostra as porcentagens de emissão de SO₂ de fontes naturais e antropogênicas.

Tabela 11: Fontes de SO₂ natural e antropogênica na natureza.

Fontes	Porcentagem em volume (%)
Oxidação H ₂ S de emissões naturais	55,2
Emissão antropogênica direta	42,9
Oxidação de H ₂ S de emissões antropogênicas	1,8

A partir da tabela 11, verifica-se que o óxido de enxofre provém de duas fontes, sendo que a contribuição natural é maior do que a antropogênica. Entretanto, a contribuição antropogênica para a poluição do ar, devido aos óxidos de enxofre, é maior do que as de outras formas de poluição.

Dentro da atmosfera uma grande parte do SO₂ é oxidada e forma SO₃, que por sua vez reage com o vapor de água para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). O ácido sulfúrico reage com outras substâncias para formar sulfatos. Por exemplo: o sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] é formado quando o ácido sulfúrico reage com a amônia. Estes sais são retirados da atmosfera pela chuva ou por deposição. Os mecanismos de produção e remoção de compostos de enxofre são apresentados na figura 15 ⁽³⁹²⁾. As linhas mais compridas indicam caminhos mais significativos de transferência de enxofre entre a terra e a atmosfera.

A composição do "smog" industrial pode ser descrita como uma mistura de SO_2 , fuligem, cinza, fumaça e compostos orgânicos voláteis. Este tipo de "smog" está associado a áreas onde grandes quantidades de carvão são consumidas. O "smog" fotoquímico difere essencialmente do "smog" industrial por ser livre de SO_2 e por conter poucas partículas suspensas (fuligem, cinza). Um dos problemas causados pelo "smog" é a inversão térmica.

Figura 15: Ciclo do enxofre na atmosfera.

onde: 1 é a fonte natural de H_2S devido a decomposição de plantas;

2 é a fonte industrial de H_2S ;

3 é a fonte industrial de SO_2 ;

4 é a fonte vulcânica de SO_2 ;

5 é a deposição de SO_2 em água de chuva;

6 é a deposição de SO_2 em folhas;

7 é a deposição de H_2SO_4 em água de chuva;

8 é a deposição de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em água de chuva.

A figura 16 apresenta uma paisagem fictícia da deposição ácida úmida no sistema hídrico e na terra. A mesma, mostra a deposição ácida seca sobre o solo e as principais fontes de poluição que causam a deposição ácida.

Fig. 16: Um esquema da precipitação ácida, devido a reação do vapor de água com SO_2

13.3. Química do enxofre na atmosfera.

Processos biogênicos geralmente emitem espécies reduzidas de enxofre, H_2S ; CS_2 ; OCS e sulfetos orgânicos, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ e $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$.

Na atmosfera o tempo de permanência do SO_2 pode ser de semanas, enquanto que para o sulfeto de carbonila (OCS) parece ser maior. Na troposfera, o SO_2 é oxidado homogeneamente e heterogeneamente a H_2SO_4 e o ciclo se fecha com a precipitação úmida do ácido sulfúrico.

A química do enxofre pode ser dividida em 2 partes. A primeira é a oxidação do H_2S a SO_2 . A segunda é a oxidação do SO_2 natural e antropogênico a H_2SO_4 .

O processo químico de transformação, dos dois grupos de oxidação na troposfera, é regido por radicais hidroxila. O enxofre reduzido reage com $\text{OH}^\bullet$ para formar radical $\text{SH}^\bullet$, conforme equações a seguir :⁽⁴²⁷⁾:

Na presença de O_2 , O_3 ou NO_2 , os radicais $\text{SH}\bullet$ são oxidados a SO_2 por intermédio do radical $\text{SO}\bullet$ e possivelmente de $\text{HSO}\bullet$ e do enxofre atômico.

Os mecanismos mais prováveis são:

a) Reação de oxidação:

b) Reação de desproporção, que cria um átomo de enxofre que poderá ser oxidado seguindo as equações 78 e 79.

A reação de $\text{SH}\bullet$ com $\text{HO}_2\bullet$, HCHO , H_2O_2 e CH_3OOH , também gera H_2S .

A figura 17, apresenta as principais transformações de compostos de enxofre a SO_2 .

Figura 17: Conversões de espécies de enxofre existentes na troposfera, mostrando a progressão dos compostos mais oxidados.⁽⁴²⁷⁾

O segundo grupo de oxidações que converte SO₂ a H₂SO₄ também envolve radicais OH•. A oxidação homogênea dominante tem início com a adição de OH• ao SO₂ conforme a equação a seguir:

O radical HOSO₂• é oxidado posteriormente a H₂SO₄ por meio de um mecanismo provavelmente mais complexo do que a reação de adição do radical OH•.

Estudos cinéticos sugerem que caminhos de reações $\text{HO}\bullet$ - $\text{HO}_2\bullet$ que terminam em SO_2 não são importantes. A reação geral mais representativa é apresentada na equação 82.

O radical $\text{OH}\bullet$ também pode reagir com SO_2 na presença de O_2 e H_2O , podendo haver formação de aerossol. A adição direta de O_2 a $\text{HOSO}\bullet$ é provavelmente endotérmica, de modo que o oxigênio ajuda a hidratar os radicais $\text{HOSO}_2\bullet$ formando-se radicais $\text{HOSO}_2\bullet \cdot \text{H}_2\text{O}$. Outra alternativa pode ser a adição de O_2 para produzir $\text{HSO}_5\bullet$ que se torna hidratado pelas equações: ⁽¹³⁴⁾

O composto $\text{HSO}_5\bullet$ hidratado é um agente oxidante que pode converter SO_2 a SO_3 , na reação que descreve uma reação "quase - heterogênea", porque para um número n grande, os radicais hidratados são virtualmente partículas de aerossol. A formação de ácido sulfúrico pode ocorrer segundo a reação 85 e 86.

Uma reação análoga ocorre para oxidar NO e $\text{HO}_2\bullet$, sendo o ácido nítrico o produto principal desta reação. Os produtos das reações referente as equações 81 a 86 são altamente reativos e poderão reagir entre si ou com $\text{HO}_2\bullet$ ou NO_2 .

Radicais peróxido podem oxidar SO_2 em menor escala. O próprio $\text{HO}_2\bullet$ reage lentamente com o SO_2 , mas a reação do metilperóxido (CH_3O_2) é relativamente rápida e em faixas de atmosfera poluída a oxidação do SO_2 por esta reação pode ser significativa.

Uma vez formado, o aerossol de ácido sulfúrico é rapidamente incorporado às gotas de água, ou pode atuar como núcleo de condensação. Algumas reações podem ocorrer com as superfícies sólidas do aerossol, mas dentro de uma nuvem a oxidação acontece na fase líquida. Soluções de SO_2 em água apresentam íons HSO_3^- e SO_3^{2-} , segundo as equações 87 e 88.

Estes íons são oxidados pelo peróxido de hidrogênio e ozônio dissolvidos na fase gasosa, mas estes radicais podem fazer parte também na oxidação heterogênea e formar o radical $\text{SO}_4^{\cdot-}.\text{OH}$, uma vez que $\text{HO}_2^{\cdot}$ gasoso pode estar dissolvido nas gotas de névoa. A hidroxila na fase aquosa reage com o HSO_3^- e SO_3^{2-} para produzir SO_4^{2-} enquanto $\text{HO}_2^{\cdot}$ produz H_2O_2 pela combinação, segundo a equação 89.

Nos mecanismos de oxidação, os íons H^+ permanecem dissolvidos nas gotas de água e diminuem o pH. Desta forma, a precipitação diminui a acidez e retira os sulfatos dissolvidos da atmosfera.

13.4. Compostos de nitrogênio.

Os compostos de nitrogênio encontrados na atmosfera são N_2O , NO , NO_2 , NH_3 e os sais de NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ . Dentre estes gases são considerados poluentes apenas o óxido e o dióxido de nitrogênio (NO e NO_2). O óxido de nitrogênio é formado durante a queima de combustíveis a altas temperaturas. O dióxido de nitrogênio é formado em pequenas quantidades juntamente com o NO durante a queima de combustíveis a altas temperaturas e pela oxidação do NO na atmosfera. Outros óxidos algumas vezes denotados por N_xO_y , tais como N_2O_3 , N_3O_4 , NO_3 e N_2O_5 , existem na atmosfera em pequenas

A amônia é o gás básico primário na atmosfera. As fontes significativas de NH_3 são de rejeito animal, amonificação de humus seguido de emissão do solo, perdas de fertilizantes a base de NH_3 do solos e atividades industriais. As outras fontes são devidas a atividades antropogênicas, com a contribuição predominante de rejeito animal. O NH_3 pode ser oxidado na atmosfera a No_x , mas a reação na fase gasosa do NH_3 não é bem entendida

De uma forma geral, a figura 19, apresentada por Goldberg⁽¹⁶⁴⁾ (1982) representa um resumo dos componentes ácidos e básicos que fazem parte da chuva ácida.

Figura 19: Fontes e componentes químicos conhecidos que fazem parte da chuva ácida.

14. LITERATURA SOBRE CHUVA ÁCIDA.

14.1 DISSERTAÇÃO SOBRE CHUVA ÁCIDA EM SÃO PAULO.

Fornaro⁽¹⁴⁷⁾ estudou a chuva na cidade de São Paulo - Campus da USP, durante vinte meses a partir de novembro de 1988. Destaca-se neste trabalho o desenvolvimento de um coletor automático de chuva, de baixo custo. Inicialmente, o referido estudo estava voltado para a determinação do pH e da condutividade da água de chuva. Foi verificado que o pH anual médio era 4,6. Posteriormente, foram feitas estimativas da deposição úmida, dos seguintes íons (tabela 13):

Tabela 13: Estimativa da deposição úmida de alguns íons.

Íons	Deposição (mg/m ² /ano)
H ⁺	45
SO ₄ ⁻	3800
NO ₃ ⁻	2100
Cl ⁻	526

14.2. SUGESTÃO DE LITERATURA SOBRE A CHUVA ÁCIDA.

Tópicos abordados:

- efeito da chuva ácida na saúde humana: Spengler⁽³⁹⁰⁾ et al (1979); Spengler⁽³⁸⁹⁾ et al (1990).
- acidificação do meio ambiente - solo, sistema aquático, fauna, flora: Glass⁽¹⁶²⁾ et al (1982); Kramer⁽²³²⁾ et al (1982); Hileman⁽¹⁹³⁾ et al (1983).

- efeito nas estruturas arquitetônicas: Haneef⁽¹⁸⁵⁾ et al (1992).
- acidificação de neblinas, aerossóis e cristais de neves: Huntzicker⁽²⁰⁴⁾ et al (1980); Hilemann⁽¹⁹⁴⁾ et al (1983); Calvert⁽⁵⁹⁾ et al (1985); Mitra⁽²⁷²⁾ et al (1990); Klemm⁽²²⁵⁾ et al (1992).
- revisão sobre chuva ácida: Cowling⁽⁸⁵⁾ et al (1982); Taugbol⁽⁴⁰²⁾ et al (1990); Gatz⁽¹⁵⁶⁾ et al (1991); Laquer⁽²⁴⁰⁾ (1990).
- determinação de metais, espécies carbonáceas e íons em orvalho, água de chuva e neblina: Likens⁽²⁴⁴⁾ et al (1974); Spengler⁽³⁹⁰⁾; Forti⁽¹⁴⁸⁾ et al (1990); Pierson⁽³²⁷⁾ et al (1990).
- dispersão de poluentes: Robinsohn⁽³⁴⁶⁾ et al (1992); Fruehauf⁽¹⁵⁴⁾ et al (199)
- otimização de processos que liberam gases para a atmosfera: Felder⁽¹⁴¹⁾ et al (1980).
- estocagem de água de chuva: Penkett⁽³¹⁶⁾ et al (1979)
- compostos orgânicos em água de chuva e aerossóis: Simoneit⁽³⁸²⁾ et al (1989).
- estabelecimento de padrões para ambientes poluídos: Lippmann⁽²⁴⁷⁾ et al (1987).
- coletores de amostras de água de chuva: Frenzel⁽¹⁵³⁾ (1994); Hoppel⁽²⁰¹⁾ et al (1994).

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

1.OBJETIVOS

Na parte experimental é analisado o comportamento da reação de oxidação do Co(II) complexado com azoteto induzida pelo S(IV), no caso o bissulfito de sódio. A reação é analisada frente a diferentes reagentes, ou diferentes concentrações de reagentes, ainda frente a temperatura e luz. O objetivo principal é criar uma metodologia para determinar SO₂ na atmosfera ou mesmo outro ambiente que ele venha a contaminar. Metodologia adaptada às condições do laboratório.

2.A REAÇÃO PROPOSTA

Senise⁽³⁶⁹⁾ observou que apesar do S(IV) ser um forte agente redutor, ele promove a oxidação do Co(II). O oxigênio reage com o radical livre sulfito, produzindo espécies reativas. Neves⁽²⁹⁹⁾ e colaboradores estudam esta reação onde um principal composto de coordenação hexaazidocobaltato(III), de fórmula [Co(N₃)₆]³⁻ é formado. Consideravelmente estável, este complexo apresenta um máximo de absorção em 365 nm. Mais recentemente, Coichev⁽⁷⁵⁾ et al (1989) verificam que outros complexos podem ser formados conforme a concentração de azoteto livre. As três principais reações que podem ocorrer no meio usado são, (equações de 90 a 92):

As três reações citadas ocorrem simultaneamente, porém as concentrações dos complexos são diferentes, sendo que na concentração de azoteto de sódio utilizada neste trabalho, há formação principalmente do complexo hexaazidocobaltato(III), reação 92.

2.1. MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO.

Um mecanismo para as equações 90 a 92 é proposto por Coichev⁽⁷⁵⁾, conforme as equações 93 a 98.

onde M é o metal de transição.

3. ESTUDOS PRELIMINARES

São feitas diversos ensaios preliminares visando determinar qual o melhor procedimento para realização da reação. Nesses estudos é levado em consideração a ordem da adição dos reagentes, tempo de espera de pré-misturas, velocidade de adição dos reagentes e qual o melhor tempo para leitura da absorbância após mistura dos reagentes. Esses procedimentos são padronizados visando obter uma reprodutibilidade para o método. Desta forma, são padronizados os seguintes procedimentos:

- ordem de adição dos reagentes

volume de água para completar o volume + volume de solução
AlBi + volume de solução A + volume de solução B.

O preparo destas soluções de trabalho é mostrado neste mesmo capítulo a partir do item 4.1.

Os quatro volumes descritos são colocados no momento imediato da leitura da absorbância. A mistura dos quatro volumes é feita em frasco de polietileno que é inerte e com capacidade para 20 mL.

Essa ordem tem razões químicas: o bissulfito é oxidado a sulfato pelo oxigênio, principalmente quando está em meio básico; a solução A é básica. A solução B é a que contém os íons metálicos em meio ácido; o Co(II) quando na presença de azoteto da solução A é oxidado, embora mais lentamente. Então a adição da solução B deve ser a última e determina o início da reação.

- **velocidade de adição dos reagentes**

o volume de água é medido e adicionado com uso de bureta tradicional de $50,00 \pm 0,05$ mL,

o volume de AlBi é medido e adicionado com uso de bureta de pistão de $5,0000 \pm 0,0025$ mL e

as soluções A e B são medidas e adicionadas com uso de pipeta de Eppendorf de 1,000 mL (erro 1,01%).

As soluções A e B são adicionadas o mais rápido possível, e a pipeta de Eppendorf possibilita esta ação. A solução A é adicionada e imediatamente após é adicionada a solução B.

- **temperatura**

As soluções usadas estão em equilíbrio com o ambiente, que tem sua temperatura controlada em 20°C. Ainda para a cubeta de 1 cm de caminho ótico é usado o equipamento Peltier que mantém a temperatura no suporte de leitura do espectrofotômetro em 20°C.

Para a cubeta de 5 cm de caminho ótico não é possível se usar o Peltier.

- **evolução da reação**

Inicialmente, são feitas leituras discretas após 40 minutos do início da reação; no entanto, observa-se que a reprodutibilidade é pequena. Para se contornar esse problema e para se ter mais informações são feitas leituras em intervalos de 30 segundos. O espectrofotômetro possibilita esse tipo de coleta de dados. A reação efetivamente começa com a adição da solução B. O tempo, desde o momento da adição da solução B até se colocar a cubeta no suporte de leitura, é cronometrado. Nesse intervalo de tempo é adicionada a solução B, lava-se a cubeta com a solução reagente, enche-se e coloca-se a cubeta para leitura. Esse intervalo de tempo é cronometrado diversas vezes obtendo-se um tempo médio de 0,33 minutos (20 segundos) para a cubeta de 1 cm, e de 0,63 minutos (38 segundos) para a cubeta de 5 cm. Para se construir a curva de evolução da reação, esse intervalo de tempo é somado ao tempo registrado pelo espectrofotômetro, então plota-se a absorbância em função da soma desses tempos. A curva de evolução da reação, assim obtida, possibilita determinar qual a absorbância máxima atingida e o tempo em que ela ocorre. Na construção da curva de calibração é usada a absorbância máxima. Os dados da curva de evolução ainda podem ser usados para um estudo da cinética da reação.

- **solução de referência**

Essa solução é usada para ajustar 100% de transmitância. O ajuste de 0% de transmitância é feito pelo próprio espectrofotômetro. O ideal é ela conter todos os reagentes nas respectivas concentrações usadas, exceto o bissulfito de sódio; no entanto, os íons metálicos Co(II) e Mn(II) sofrem oxidação quando

complexados com o azoteto. Fez-se então a opção de usar uma solução de referência que não contém esses íons metálicos. Ela contém:

NaN_3 0,55M, HClO_4 0,15M e TRIS 0,10M

Ocorre reação entre o ácido perclórico e o azoteto de sódio e TRIS; esses reagentes possibilitam a formação do tampão azoteto/ácido azotídrico.

Para a cubeta de 1 cm de caminho óptico, foi feita uma comparação: quando é usada a solução de referência sem os metais e com os metais. Para o intervalo de tempo de leitura de 40 minutos a solução que contém os metais apresenta uma absorbância de 0,0186, esta vai aumentando lentamente devido a oxidação do Co(II) . Portanto, a adição dos metais eleva a absorbância. Esse valor é muito importante na análise para determinação da equação que descreve a curva de calibração.

• água para preparação da solução de bissulfito e AlBi

O S(IV) é oxidado pelo oxigênio dissolvido na solução, portanto há necessidade de se eliminar o oxigênio dissolvido. Um Erlenmeyer de 3 litros é quase cheio com água deionizada. Nitrogênio puro é borbulhado durante 10 minutos. Há formação de uma corrente de bolhas de nitrogênio puro no interior da água. Por fenômenos explicados pelos princípios de transferência de massa, o oxigênio se transfere da água para a bolha de nitrogênio puro e então é arrastado para fora da água. A pequena área propiciada pelo formato do Erlenmeyer, que serve de interface entre a água e o ar, dificulta a dissolução do oxigênio e sobre essa superfície ainda se procura manter uma atmosfera de nitrogênio puro.

4. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA CUBETA DE 1 cm

Objetivos no estudo da curva de calibração da cubeta de 1 cm de caminho óptico:

- levantar a curva de Ringbon* e determinar em qual faixa de concentração de S(IV) ocorre a região linear da curva, e a partir dessa determinação construir a curva de calibração para a reação proposta.
- determinar os erros cometidos pelas diluições, e os erros espectrofotométricos. Também determinar os desvios que ocorrem quando se trabalha com uma regressão linear.
- determinar o valor da absorvidade molar para a espécie de interesse e leitura a 365nm.

4.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE BISSULFITO DE SÓDIO

São pesados 2,5 g de pirossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e que são dissolvidos em água destilada/deionizada e submetida a borbulhamento com nitrogênio, dentro de um balão volumétrico de 500 mL,

$$\begin{array}{cc} 190\text{g} & 2 \text{ mols} \\ 2,5\text{g} & x \end{array}$$

$$x = 0,0263 \text{ mols de NaHSO}_3$$

$$F = 0,0263/0,5 \quad \text{====>} \quad F = 0,0526\text{M}$$

Portanto, a concentração teórica dessa solução será de 0,0526M. Como há uma taxa de conversão de pirossulfito para bissulfito, e também como o bissulfito é instável, há necessidade de padronizações regulares para avaliação da concentração de bissulfito. Para padronização usa-se a titulação iodométrica.

A padronização feita resulta em uma concentração de 0,0435M de bissulfito. Essa solução é guardada em geladeira, temperatura aproximada de 8°C, e em frasco escuro e revestido com folha de alumínio.

4.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ALBI

*

Ringbon, A. - Über die Genauigkeit der Colorimetrischen Analysenmethoden I. *Z. Anal. Chem.* 115:332 - 43, 1939. Apud Chem. Abstr. 33:2839(6), 1939.

Solução AlBi, significa uma solução que contém aldeído (metanal) e bissulfito de sódio. Nessa solução o número de mols de metanal é 10% maior que a de bissulfito. 2mL de solução de bissulfito de sódio (0,0435M) são misturados em um béquer de 10mL com 1,3mL de metanal (0,073M). Esta reação ocorre em uma relação molar 1:1.

$$n = 0,0435 \times 2 \Rightarrow n = 8,70 \times 10^{-2} \text{ mmols de bissulfito de sódio}$$

$$n_1 = n \times 1,10 \Rightarrow n_1 = 8,70 \times 10^{-2} \times 1,10 \Rightarrow n_1 = 9,57 \times 10^{-2} \text{ mmols de metanal}$$

$$n_1 = Fv \Rightarrow 9,57 \times 10^{-2} = 0,073v \Rightarrow v = 1,30 \text{ mL de metanal.}$$

Esse material fica em repouso durante dez minutos, formando assim um aduto entre o sulfito e o metanal. Logo após, esse material é transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e completa-se o volume com água destilada, deionizada e desoxigenada.

A concentração de S(IV) nessa solução é:

$$n = Fv \Rightarrow 8,70 \times 10^{-2} = F \times 500 \Rightarrow F = 1,74 \times 10^{-4} \text{ M}$$

4.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CoSO_4 0,125M

Para preparar 100 mL dessa solução, são pesados em balança analítica 3,5138g de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PM = 281,10g/mol). O sal é pesado em um béquer de 20mL. Adiciona-se 0,10mL de HClO_4 (1M). Posteriormente, este material é transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL previamente aferido e completa-se o volume com água destilada e deionizada. O pH dessa solução é 3, que evita a hidrólise. A partir dos ensaios, concluiu-se que assim procedendo, não era necessário padronizar a solução obtida.

$$m = FMV \Rightarrow m = 0,125 \times 281,10 \times 0,1 \Rightarrow m = 3,5138 \text{ g}$$

4.4. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MnSO_4 0,250M

Para preparar 100 mL dessa solução, são pesados em balança analítica 4,2254g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = 169,01494 g/mol). O sal é pesado em béquer de 20 mL. Adiciona-se 0,10mL de HClO_4 (1M). Posteriormente, este material é transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL e completa-se o volume com água destilada e deionizada. O pH dessa solução é 3, que evita a hidrólise. A partir dos ensaios, concluiu-se que assim procedendo, não era necessário padronizar a solução obtida.

$$m = FMV \Rightarrow m = 0,250 \times 169,01494 \times 0,10 \Rightarrow m = 4,2254 \text{ g.}$$

4.5. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HClO_4 6,272M

539mL de HClO_4 (11,64M, $T=70\%$ e $d=1,67\text{g/mL}$) são medidos e colocados em balão volumétrico de 1 litro e completa-se o volume com água.

$$F_1V_1 = F_2V_2 \Rightarrow 11,64F_1 = 6,272 \times 1 \Rightarrow V_1 = 0,539\text{L} = 539\text{mL}$$

O ácido foi padronizado com padrão primário carbonato de sódio. Usou-se fenolftaleína como indicador na primeira etapa e vermelho de metila na segunda etapa.

4.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO A

São pesados 44,69g de NaN_3 ($\text{PM} = 65,01\text{g/mol}$). Também são pesados 15,14g de TRIS (Tris(hidroximetil) amino metano, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$, $M = 121,14\text{g/mol}$). Essa operação é feita em béquer de 50mL; esse material é transferido quantitativamente para um balão de 250mL e é completado o volume com água destilada e deionizada.

$$m = \text{FMV} \Rightarrow 44,69 = F \times 65,01 \times 0,25 \Rightarrow F = 2,75\text{Mol/L}$$

concentração de azoteto de sódio.

$$m = \text{FMV} \Rightarrow 15,14 = F \times 121,14 \times 0,25 \Rightarrow F = 0,50\text{Mol/L}$$

concentração de TRIS.

4.7. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES B

São medidos 4,00mL de solução de sulfato de cobalto (II) (0,125M) e 4,00mL de solução de sulfato de manganês (II). Esse material é colocado em balão volumétrico de 100mL. Adiciona-se ainda 24mL de HClO_4 (6,272M) e completa-se o volume com água destilada e deionizada.

$$F_1V_1 = F_2V_2 \Rightarrow F_1 \times 100 = 0,125 \times 4 \Rightarrow F_1 = 5 \times 10^{-3}\text{M}$$

concentração de Co(II) .

$$F_1V_1 = F_2V_2 \Rightarrow F_1 \times 100 = 0,250 \times 4 \Rightarrow F_1 = 1 \times 10^{-2}\text{M}$$

concentração de Mn(II) .

$$F_1V_1 = F_2V_2 \Rightarrow F_1 \times 100 = 6,272 \times 24 \Rightarrow F_1 = 1,5\text{M}$$

concentração de HClO_4 .

O ácido perclórico evita a hidrólise dos sais.

A solução B é aquela que contém os metais de transição.

4.8. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO B'

Esta solução é usada na preparação da solução de referência. Ela é semelhante a solução B, no entanto não contém os íons

metálicos Co(II) e Mn(II). Ela consiste de uma solução de ácido perclórico 1,5M.

4.9. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

As soluções de trabalho são preparadas a partir da mistura de diferentes soluções e água, conforme o procedimento abaixo:

10mL de solução reagente=2mL de solução A+7mL(vol. AlBi + água)+1mL de solução B

portanto são preparados 10mL de cada solução de trabalho; as concentrações de S(IV) são obtidas variando-se o volume de solução AlBi e o volume de água, sendo que a soma desses volumes é sempre 7 mL.

As concentrações das principais substâncias nas soluções de trabalho são:

$\text{NaN}_3 \Rightarrow 0,55\text{M}$ TRIS $\Rightarrow 0,1\text{M}$ $\text{CoSO}_4 \Rightarrow 5\text{e-}4\text{M}$ $\text{MnSO}_4 \Rightarrow 1\text{e-}3\text{M}$ $\text{HClO}_4 \Rightarrow 0,15\text{M}$

A concentração de bissulfito depende do volume de AlBi adicionado e a tabela 14 mostra os volumes usados e as respectivas concentrações de bissulfito:

Tabela 14: mostra os volumes de solução AlBi ($1,74\text{e-}4\text{M}$) e água e a concentração molar de bissulfito nas diferentes soluções de trabalho, usadas para o estudo. Cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico, temperatura 20°C e leitura em 365nm

número	volume (mL)		Conc. [S(IV)]		número	volume (mL)		Conc [S(IV)]
	AlBi	água				AlBi	água	
01	0,0250	6,975	4,35e-7		09	1,2000	5,800	2,09e-5
02	0,0500	6,950	8,69e-7		10	1,4000	5,600	2,43e-5
03	0,1000	6,900	1,74e-6		11	1,5000	5,500	2,61e-5
04	0,2000	6,800	3,48e-6		12	1,6000	5,400	2,78e-5
05	0,3000	6,700	5,21e-6		13	1,8000	5,200	3,13e-5
06	0,5000	6,500	8,69e-6		14	2,0000	5,000	3,48e-5
07	0,7000	6,300	1,22e-5		15	2,100	4,900	3,65e-5
08	1,0000	6,000	1,74e-5		16	2,300	4,700	4,00e-5

4.10, TAMPÃO AZOTETO/ÁCIDO AZOTÍDRICO

O pH da solução reagente é mantido aproximadamente constante devido ao tampão azoteto/ácido azotídrico.

O pH é calculado com a equação 101:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{N}_3^-] / [\text{HN}_3] \quad (101)$$

$$\text{pK}_a = 4,74 \text{ (ácido azotídrico)}$$

O HClO_4 (solução B) adicionado inicialmente protona a TRIS, um mol de HClO_4 protona 1 mol de TRIS:

$$[\text{HClO}_4]_R = [\text{HClO}_4]_{\text{total}} - [\text{TRIS}] \implies [\text{HClO}_4]_R = 0,15 - 0,1$$

$$\implies [\text{HClO}_4]_R = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Logo após, o HClO_4 restante protona o azoteto, reação 1:1

$$[\text{N}_3^-]_R = [\text{N}_3^-]_{\text{total}} - [\text{HClO}_4]_R \implies [\text{HN}_3]_R = 0,55 - 0,05 \implies$$

$$[\text{HN}_3]_R = 0,50 \text{ mol/L}$$

$$\text{Portanto } [\text{N}_3^-] = 0,50 \text{ mol/L} \quad [\text{N}_a^+] = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \log(0,5/0,05) \implies \text{pH} = 5,74$$

4.11. COLETA DOS DADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO

Usada cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico, temperatura 20°C. Solução de referência sem metais.

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras da absorbância, em 365nm, em intervalos de 10 segundos, durante 30 minutos.

4.12. RESULTADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO

Dos dados coletados, alguns são selecionados e são mostrados na tabela 15. Com estes dados é construída uma curva de calibração, figura 20, que mostra a absorbância em função da concentração de S(IV). Com os dados, também é feita uma regressão linear para os pontos de número 3 até 15, da tabela 15, pois são os que apresentam menores erros volumétricos e espectrofotométricos, menores que 5%. A regressão linear é feita com 95% de confiabilidade, sendo coeficiente angular igual a 29720 $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ e o coeficiente linear 0,0188.

Tabela 15: mostra as absorvâncias lidas em função do tempo de desenvolvimento da reação, em 365nm para as diferentes concentrações de bissulfito das soluções de trabalho, cubeta de 1cm de caminho ótico e 20°C.

tempo (min)	concentração de bissulfito de sódio (M)															
	4,35E-07	8,70E-07	1,74E-06	3,48E-06	5,22E-06	8,70E-06	1,22E-05	1,74E-05	2,09E-05	2,44E-05	2,61E-05	2,78E-05	3,13E-05	3,48E-05	3,65E-05	4,00E-05
0,33	0,0109	0,0089	0,0110	0,0103	0,0250	0,0431	0,0911	0,4110	0,5559	0,6769	0,7476	0,8001	0,9094	1,0280	1,0590	1,1681
0,50	0,0099	0,0087	0,0110	0,0123	0,0384	0,0803	0,1877	0,4913	0,5969	0,7160	0,7677	0,8164	0,9146	1,0297	1,0651	1,1601
0,83	0,0104	0,0101	0,0124	0,0210	0,0754	0,1706	0,3253	0,5197	0,6097	0,7259	0,7761	0,8249	0,9233	1,0371	1,0701	1,1467
1,33	0,0114	0,0114	0,0163	0,0387	0,1267	0,2493	0,3694	0,5279	0,6154	0,7329	0,7841	0,8333	0,9329	1,0467	1,0790	1,1504
1,83	0,0119	0,0127	0,0206	0,0596	0,1553	0,2723	0,3773	0,5324	0,6196	0,7377	0,7896	0,8390	0,9384	1,0529	1,0860	1,1521
2,33	0,0123	0,0140	0,0239	0,0794	0,1680	0,2797	0,3803	0,5354	0,6221	0,7406	0,7927	0,8424	0,9420	1,0567	1,0901	1,1526
2,83	0,0133	0,0149	0,0280	0,0944	0,1731	0,2829	0,3821	0,5373	0,6236	0,7423	0,7946	0,8446	0,9437	1,0587	1,0929	1,1524
3,33	0,0137	0,0157	0,0323	0,1046	0,1757	0,2846	0,3833	0,5381	0,6244	0,7433	0,7957	0,8453	0,9451	1,0600	1,0941	1,1530
3,83	0,0140	0,0171	0,0364	0,1107	0,1770	0,2856	0,3840	0,5387	0,6250	0,7436	0,7963	0,8460	0,9456	1,0606	1,0966	1,1537
4,33	0,0144	0,0183	0,0403	0,1115	0,1776	0,2860	0,3843	0,5389	0,6251	0,7439	0,7966	0,8461	0,9457	1,0607	1,0999	1,1547
4,83	0,0149	0,0194	0,0436	0,1170	0,1781	0,2866	0,3844	0,5390	0,6253	0,7439	0,7964	0,8459	0,9454	1,0609	1,0966	1,1550
5,33	0,0153	0,0206	0,0466	0,1184	0,1783	0,2869	0,3844	0,5387	0,6254	0,7437	0,7966	0,8459	0,9453	1,0609	1,0964	1,1554
5,83	0,0157	0,0216	0,0494	0,1194	0,1781	0,2869	0,3844	0,5387	0,6254	0,7436	0,7964	0,8457	0,9453	1,0609	1,0966	1,1556
6,33	0,0160	0,0227	0,0516	0,1200	0,1784	0,2869	0,3843	0,5386	0,6253	0,7433	0,7963	0,8454	0,9451	1,0607	1,0957	1,1561
6,83	0,0163	0,0239	0,0534	0,1203	0,1784	0,2867	0,3841	0,5389	0,6251	0,7431	0,7960	0,8456	0,9449	1,0606	1,0949	1,1559
7,33	0,0169	0,0249	0,0551	0,1207	0,1783	0,2869	0,3840	0,5387	0,6250	0,7431	0,7959	0,8451	0,9450	1,0604	1,0944	1,1556
8,33	0,0176	0,0269	0,0573	0,1207	0,1783	0,2869	0,3841	0,5381	0,6247	0,7426	0,7953	0,8447	0,9446	1,0601	1,0940	1,1550
9,33	0,0186	0,0290	0,0587	0,1210	0,1781	0,2867	0,3839	0,5379	0,6247	0,7426	0,7950	0,8444	0,9443	1,0601	1,0936	1,1541
10,33	0,0193	0,0307	0,0596	0,1211	0,1781	0,2866	0,3836	0,5377	0,6244	0,7421	0,7946	0,8444	0,9443	1,0599	1,0933	1,1536
11,33	0,0200	0,0321	0,0604	0,1210	0,1779	0,2864	0,3833	0,5374	0,6247	0,7419	0,7946	0,8440	0,9446	1,0929	1,0929	1,1531
12,33	0,0207	0,0333	0,0609	0,1211	0,1780	0,2864	0,3831	0,5376	0,6244	0,7417	0,7941	0,8437	0,9444	1,0924	1,0924	1,1530
14,33	0,0221	0,0351														
15,33	0,0226	0,0360														
17,83	0,0239	0,0371														
abs	0,0239	0,0371	0,0609	0,1211	0,1784	0,2869	0,3844	0,5390	0,6254	0,7439	0,7966	0,8461	0,9457	1,0609	1,0999	1,1681
máxima tempo abs	17,83	17,83	12,33	10,33	6,33	5,33	4,83	4,83	5,33	4,33	4,33	4,33	4,33	4,83	4,33	6,33
máxima

Figura 20: curva de calibração para cubeta de 1cm de caminho ótico, absorvâncias em 365nm em função da concentração molar de S(IV).

4.13. CONCLUSÕES PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO

✱ A curva de calibração pode ser descrita pela equação cujos coeficientes são determinados pela regressão linear:

$$A = 29720C + 0,0188 \quad (102)$$

A = absorvância em 365nm; C = concentração molar de S(IV)

A reta deve passar pela origem, ou seja, para concentração nula de S(IV) a absorvância deve ser zero. A reta não passa pela origem; no entanto, se for subtraído o valor 0,0188 de todas as absorvâncias, a reta passa pela origem e o coeficiente angular não se altera significativamente. Portanto, o valor do coeficiente angular (29720) é coincidente com a absorvância molar. Esse deslocamento para cima da reta é justificado pelo acréscimo na absorvância da solução de referência com e sem metais. Como é

explicado no item 3, sobre a solução de referência, ou melhor, a solução de referência mais os metais resulta numa absorbância de 0,0186, que é bastante próximo ao coeficiente linear obtido.

✱ A faixa de concentração de S(IV) que pode ser usada para a construção da curva de calibração é: $3,48 \times 10^{-6}$ a $3,65 \times 10^{-5} \text{M}$ (280 a 3000 ppb expressos em HSO_3^-).

✱ O tempo médio onde ocorre a absorbância máxima é ao redor de 10 minutos, a partir do início da reação. Portanto, esse é o melhor tempo para se coletar o valor da absorbância quando se faz medições discretas.

4.14. ERROS VOLUMÉTRICOS

São realizadas diversas operações de diluição que envolvem dispositivos volumétricos, como pipetas, balões volumétricos e buretas; portanto, se torna necessário a análise de como essas operações afetam as medições.

1ª ETAPA:

Nesta etapa se preparam 500mL de solução AlBi a partir de uma solução padronizada de bissulfito de sódio, com concentração de 0,0435M. Usando-se uma bureta de pistão de 5,0 mL são medidos 2mL da solução de bissulfito de sódio. Adiciona-se o volume de metanal e se dilui para 500mL em balão volumétrico, desta maneira se obtém uma solução AlBi com concentração $1,74 \times 10^{-4} \text{M}$ de S(IV). Como pode ser visto na tabela 16, essa diluição leva a erros desprezíveis na concentração final de S(IV).

2ª ETAPA:

A partir da solução AlBi, com preparação descrita anteriormente, prepara-se a solução trabalho, onde são adicionados quatro volumes de diferentes substâncias ou misturas.

volume de solução AlBi + volume de água até completar 7mL +
1 ml de solução B + 2ml de solução A .

volume de AlBi é medido com bureta de pistão de 5 mL,
volume de água é medido com bureta tradicional de 50 mL,
1 mL de solução B é medido com pipeta de Eppendorf de 1mL e
2 mL de solução A é medido com pipeta de Eppendorf de 1mL;
são feitas duas medições.

Os volumes e respectivas concentrações estão mostrados na
tabela 16.

volume médio: volume que se deseja usar;
volume mínimo: volume médio menos o valor da precisão;
volume máximo: volume médio mais o valor da precisão;
concentração média: concentração desejada;
concentração mínima: é calculada dividindo-se; o número de
mols de S(IV) contidos no volume mínimo de solução AlBi; pela soma
dos volumes: mínimo da solução AlBi, máximo de água, máximo da
solução A e máximo da solução B.

$$\text{Concentração mínima de S(IV)} = \frac{n_{\text{mín}}}{V_{\text{mín AlBi}} + V_{\text{máx água}} + V_{\text{máx A}} + V_{\text{máx B}}}$$

onde: $n_{\text{mínS(IV)}}$ é o número de mols de S(IV) contidos no volume
mínimo de solução AlBi;

$V_{\text{mín AlBi}}$ é o volume mínimo da solução AlBi;

$V_{\text{máx água}}$ é o volume máximo de água;

$V_{\text{máx A}}$ é o volume máximo da solução A;

$V_{\text{máx B}}$ é o volume máximo da solução B.

concentração máxima: é calculada dividindo-se; o número de
mols de S(IV) contidos no volume máximo de solução AlBi; pela soma

dos volumes: máximo da solução AlBi, mínimo de água, mínimo da solução A e mínimo da solução B. Ou seja:

$$\text{Concentração máxima de S(IV)} = \frac{n_{\text{máx S(IV)}}}{V_{\text{máx AlBi}} + V_{\text{min água}} + V_{\text{min A}} + V_{\text{min B}}}$$

onde: $n_{\text{máx S(IV)}}$ é o número de mols de S(IV) contidos no volume máximo de solução AlBi;

$V_{\text{máx AlBi}}$ é o volume máximo da solução AlBi;

$V_{\text{min água}}$ é o volume mínimo de água;

$V_{\text{min A}}$ é o volume mínimo da solução A;

$V_{\text{min B}}$ é o volume mínimo da solução B.

Este modo de calcular as concentrações mínima e máxima usa os extremos onde ocorrem os maiores erros, ou seja as piores condições.

erro (%): mostra quanto as medições variam em torno das respectivas médias. É calculado dividindo-se; a metade da diferença da concentração máxima e concentração mínima; pela concentração média, em valores absolutos e expressos em porcentagem.

A tabela 16 mostra o erro volumétrico progride, para o estudo da curva de calibração.

✱ Observa-se na tabela 16 que os maiores erros ocorrem para as menores concentrações, como era de se esperar, porque são usados volumes menores. Admitindo-se um erro volumétrico de até no máximo 5% pode-se trabalhar com uma faixa de concentração de S(IV) de $3,48 \times 10^{-6}$ até $4,00 \times 10^{-5} \text{M}$. Observar que o erro mostrado na tabela 16 é o extremo.

dispositivo	menor divisão (mL)	precisão (mL)	erro (%)	estoque [B(II)]					
bureta tradicional 50mL	0.1	0.05		0.0435					
bureta pistão 5mL	0.005	0.0025							
pipeta Eppendorf 1mL			1.01						
ETAPA 01 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AIBi					500mL	mínimo	volume (mL)	millimoles	[S(IV)]
					----	máximo	1.9975	0.0669	1.74E-04
							2.0025	0.0671	1.74E-04
ETAPA 02 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO REAGENTE									
solução B pipeta Eppendorf 1mL					solução A pipeta Eppendorf 1mL				
médio		mínimo	máximo		médio		mínimo	máximo	
1.00		0.99	1.01		2.00		1.98	2.02	
solução B bureta tradicional 50mL					FNAI				
volume (mL)					volume (mL)		concentração de S(IV) (M)		erro
médio	mínimo	máximo			médio	mínimo	máximo		(%)
0.0250	0.0225	0.0275	6.98	6.93	7.03	10.01	10.08	9.93	4.34E-07
0.0500	0.0475	0.0525	6.95	6.90	7.00	10.00	10.08	9.92	8.69E-07
0.1000	0.0975	0.1025	6.90	6.85	6.95	10.00	10.08	9.92	1.74E-06
0.2000	0.1975	0.2025	6.80	6.75	6.85	10.00	10.08	9.92	3.48E-06
0.3000	0.2975	0.3025	6.70	6.65	6.75	10.00	10.08	9.92	5.21E-06
0.5000	0.4975	0.5025	6.60	6.46	6.65	10.00	10.08	9.92	8.69E-06
0.7000	0.6975	0.7025	6.30	6.25	6.35	10.00	10.08	9.92	1.22E-05
1.0000	0.9975	1.0025	6.00	5.95	6.05	10.00	10.08	9.92	1.74E-05
1.2000	1.1975	1.2025	5.80	5.75	5.85	10.00	10.08	9.92	2.09E-05
1.4000	1.3975	1.4025	5.60	5.55	5.65	10.00	10.08	9.92	2.43E-05
1.6000	1.5975	1.6025	5.40	5.35	5.45	10.00	10.08	9.92	2.78E-05
1.8000	1.7975	1.8025	5.20	5.15	5.25	10.00	10.08	9.92	3.13E-05
2.0000	1.9975	2.0025	5.00	4.95	5.05	10.00	10.08	9.92	3.48E-05
2.1000	2.0975	2.1025	4.90	4.85	4.95	10.00	10.08	9.92	3.85E-05
2.3000	2.2975	2.3025	4.70	4.65	4.75	10.00	10.08	9.92	4.00E-05

Tabela 16: mostra os erros volumétricos cometidos na preparação das soluções reagentes para o estudo da curva de calibração para cubeta de 1 cm.

5. EFEITO DA TEMPERATURA NA REAÇÃO

Verificar quais são os efeitos da temperatura sobre a oxidação do Co(II) complexado com azoteto e induzida pelo S(IV), é o principal objetivo desta análise. Determinar a que temperatura deve se realizar a reação.

Tentativas de se construir curvas de calibração e verificar a influência de substâncias na reação, mostram que a temperatura influencia a reação. Certamente a velocidade de reação é afetada, basta saber como a temperatura afeta a reação. Observações feitas tem mostrado também que, na realidade não é uma simples reação, mas uma sequência de reações. Portanto, essa sequência provavelmente tem suas etapas afetadas de modo diferente pela temperatura.

São tomados cuidados com a condensação que ocorre nas paredes da cubeta para temperaturas baixas, no caso 15 e 18°C. Essa condensação, devido à umidade do ar, ocorre na parede externa da cubeta, as gotículas assim formadas refletem ou refratam a luz e com isto dão uma falsa leitura de absorbância. A condensação pode ocorrer nas paredes internas da cubeta e com isto alterar a concentração da solução reagente. A condensação é evitada com uso de um desumidificador (no caso é conseguida uma umidade relativa do ar próxima a 50%). Para diminuir ainda mais a umidade, silicagel é colocado no interior do compartimento de amostras do espectrofotômetro.

5.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TRABALHO.

São misturados:

1mL de solução AlBi ($1,75 \times 10^{-4}M$) em S(IV) + 6mL de água + 2mL de solução A + 1 mL de solução B.

Essa solução resulta em uma concentração de $1,75 \times 10^{-5}M$ de S(IV), cuja absorbância esperada, que é aquela calculada com a equação da curva de calibração, equação 102, é 0,5389. Como,

excepcionalmente, neste estudo se usa a solução de referência com os metais, então essa absorbância esperada é menor que 0,5201. As soluções A e B são preparadas de modo descrito nos itens 4.6 e 4.7 respectivamente. A solução AlBi é preparada como no item 4.2 porém sua concentração é $1,74 \times 10^{-4} \text{M}$ de S(IV). Para cada temperatura é preparada uma solução reagente conforme descrito anteriormente.

As três soluções usadas na preparação da solução reagente são mantidas num banho de água onde se controla a temperatura. Esse banho consiste de um vasilhame metálico envolvido por isopor, que atua como isolante térmico, isto possibilita manter a temperatura constante por diversas horas. Para se baixar a temperatura se usa gelo e para elevar a temperatura se usa água numa temperatura próxima a 50°C . A solução B e a solução AlBi são colocadas em béquer de 50mL e a solução A mais a água para completar o volume são colocadas no frasco de polietileno onde se faz a reação. Os béquers e o frasco de polietileno são mantidos no banho, e se espera o equilíbrio térmico quando então se misturam as três soluções e imediatamente inicia-se as leituras.

5.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA COM METAIS

Contém 2mL de de solução A, 7mL de água e 1mL de solução B. Os reagentes são misturados no momento de calibração do espectrofotômetro.

5.3. COLETA DE DADOS

Para cada temperatura, 15; 18; 20; 22; 25; 30°C , é feita uma curva de evolução da reação. O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10s. O tempo utilizado para adição da solução B, lavagem da cubeta e preenchimento da cubeta com solução de trabalho é cronometrado e adicionado ao tempo registrado pelo espectrofotômetro.

O suporte de cubeta no interior do compartimento de amostra do espectrofotômetro tem sua temperatura controlada no mesmo valor do banho e usa um acessório Peltier para controlar a temperatura. Isso garante que a temperatura se mantenha no valor desejado, para a solução de trabalho, já que são feitas leituras até 20 minutos após o início da reação.

Dos dados coletados, alguns são selecionados e são mostrados na tabela 17. Com os quais é construído o gráfico da figura 21.

5.4. CONCLUSÕES DO EFEITO DA TEMPERATURA

A análise do gráfico da figura 21 mostra que a temperatura acelera a reação; também é interessante observar que no patamar as temperaturas de 15 e 20°C são as que apresentam maiores absorbâncias. No patamar, as temperaturas de 25 e 30°C são as que apresentam menores absorbâncias. Isto mostra que existe uma competição entre a formação do complexo absorvente e o consumo do mesmo.

Figura 21: gráfico das curvas de evolução da reação para as diferentes temperaturas, cubeta de 1cm, $[S(IV)] = 1.75 \times 10^{-5} M$

Tabela 17: mostra as absorvâncias em 365nm, cubeta 1cm em função do tempo para diferentes temperaturas, 15; 18; 20; 22; 25 e 30°C. $[S(IV)]=1.75e-5M$; $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaNO_3]=0.55M$ e $[HClO_4]=0.15M$.

tempo (min)	temp. 15°C	tempo (min)	temp. 18°C	tempo (min)	temp. 20°C	tempo (min)	temp. 22°C	tempo (min)	temp. 25°C	tempo (min)	temp. 30°C
0,45	0,1303	0,28	0,0904	0,30	0,1146	0,38	0,3087	0,33	0,4300	0,37	0,4821
0,62	0,2237	0,45	0,2040	0,47	0,2650	0,55	0,4499	0,50	0,4893	0,54	0,4834
0,95	0,3901	0,78	0,4279	0,80	0,4721	0,88	0,5034	0,83	0,4990	0,87	0,4854
1,45	0,4856	1,28	0,5014	1,30	0,5131	1,38	0,5100	1,33	0,5019	1,37	0,4863
1,95	0,5083	1,78	0,5109	1,80	0,5183	1,88	0,5129	1,83	0,5033	1,87	0,4853
2,45	0,5166	2,28	0,5146	2,30	0,5211	2,38	0,5147	2,33	0,5041	2,37	0,4841
2,95	0,5210	2,78	0,5169	2,80	0,5227	2,88	0,5154	2,83	0,5043	2,87	0,4833
3,45	0,5237	3,28	0,5183	3,30	0,5237	3,38	0,5157	3,33	0,5033	3,37	0,4824
3,95	0,5254	3,78	0,5193	3,80	0,5246	3,88	0,5157	3,83	0,5027	3,87	0,4817
4,45	0,5266	4,28	0,5200	4,30	0,5249	4,38	0,5156	4,33	0,5026	4,37	0,4810
4,95	0,5274	4,78	0,5204	4,80	0,5247	4,88	0,5154	4,83	0,5021	4,87	0,4806
5,45	0,5281	5,28	0,5206	5,30	0,5246	5,38	0,5150	5,33	0,5019	5,37	0,4801
5,95	0,5286	5,78	0,5207	5,80	0,5246	5,88	0,5149	5,83	0,5016	5,87	0,4799
6,45	0,5290	6,28	0,5209	6,30	0,5241	6,38	0,5144	6,33	0,5013	6,37	0,4796
6,95	0,5290	6,78	0,5206	6,80	0,5240	6,88	0,5143	6,83	0,5011	6,87	0,4794
7,45	0,5293	7,28	0,5206	7,30	0,5237	7,38	0,5141	7,33	0,5009	7,37	0,4793
8,45	0,5294	8,28	0,5203	8,30	0,5236	8,38	0,5139	8,33	0,5006	8,37	0,4790
9,45	0,5294	9,28	0,5200	9,30	0,5236	9,38	0,5130	9,33	0,5003	9,37	0,4790
10,45	0,5293	10,28	0,5196	10,30	0,5229	10,38	0,5130	10,33	0,5004	10,37	0,4787
11,45	0,5290	11,28	0,5191	11,30	0,5226	11,38	0,5129	11,33	0,5003	11,37	0,4786
12,45	0,5290	12,28	0,5190	12,30	0,5224	12,38	0,5127	12,33	0,5003	12,37	0,4784
13,45	0,5289	13,28	0,5186	13,30	0,5224	13,38	0,5127	13,33	0,5001	13,37	0,4781
14,45	0,5286	14,28	0,5184	14,30	0,5223	14,38	0,5126	14,33	0,5000	14,37	0,4780
15,45	0,5286	15,28	0,5181	15,30	0,5224	15,38	0,5126	15,33	0,5000	15,37	0,4780
16,45	0,5284	16,28	0,5181	16,30	0,5224	16,38	0,5127	16,33	0,4999	16,37	0,4776
17,45	0,5284	17,28	0,5180	17,30		17,38					

O gráfico da figura 21 ainda mostra que após atingir uma absorbância máxima, esta começa a decrescer de modo linear. A tabela 18 mostra os valores das inclinações para estas retas nas diferentes temperaturas. A inclinação é calculada usando a equação 103:

$$I = \frac{abs_{final} - abs_{max}}{t_{final} - t_{max}} \quad (103)$$

Tabela 18: Valores máximos da absorbância e tempo que ocorrem na evolução da curva, e a absorbância e tempo da última medida feita, para as diferentes temperaturas. Cubeta 1cm. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3 M; [NaN₃]=0,55 M e [HClO₄]=0,15 M, [S(IV)]=1,75e-4 M.

temperatura (°C)	máximo		final		inclinação (min ⁻¹)
	tempo (min)	absorbância	tempo (min)	absorbância	
15	8,45	0,5294	17,45	0,5284	-1,11e-4
18	6,28	0,5209	17,28	0,5180	-2,64e-4
20	4,30	0,5249	16,30	0,5224	-2,08e-4
22	3,88	0,5147	16,38	0,5127	-2,40e-4
25	2,83	0,5043	16,33	0,4999	-3,26e-4
30	1,37	0,4863	16,37	0,4776	-5,80e-4

✱ A inclinação serve como o indicador da velocidade com que o complexo absorvente é consumido. Analisando seus valores absolutos observa-se que de 15 a 18°C ela aumenta, de 18 a 20°C ela diminui e enfim aumenta para temperaturas maiores. Isto mostra que existe uma competição entre a reação de formação do complexo e seu consumo; e que as velocidades das respectivas reações são afetadas diferentemente. É feita a opção de fazer as diferentes análises na temperatura de 20°C, onde são menores as oscilações das medições espectrofotométricas. Portanto, o controle de temperatura é importante para o estudo desta reação.

6. ESTABILIZANTES COM CARACTERÍSTICAS BÁSICAS

O S(IV) quando em solução, é bastante instável devido à oxidação causada pelo oxigênio do ar que se dissolve na solução. Então o objetivo é encontrar substâncias que possam coletar o S(IV) e estabilizá-lo. Verificar se estes, coletor e estabilizante, não interferem na reação ou na metodologia. Com

este propósito são usadas três substâncias com características básicas, que são: MEA, monoetanolamina, $M=61,08\text{g/mol}$; TRIS, tris(hidroximetil)aminometano, $M=121,14\text{g/mol}$ e NH_4OH , hidróxido de amônio, $M=35\text{g/mol}$. Também é usada uma solução que não contém nenhum estabilizante, cuja função é servir como controle para o estudo.

6.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE BISSULFITO DE SÓDIO 0,435M

Essa solução é usada para preparar as soluções que são estocadas para verificar o comportamento das substâncias estabilizantes.

Coloca-se 25g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ em um balão volumétrico de 500mL e dissolve-se com água destilada, deionizada e submetida a borbulhamento com nitrogênio. A concentração teórica dessa solução será:

$$25\text{g de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = 0,13\text{mols} \implies 0,26\text{mols de } \text{HSO}_3^-$$

$$F=0,26/0,5 \implies F = 0,52 \text{ M}$$

Dilui-se 10 vezes uma alíquota dessa solução e padroniza-se; resultando então numa concentração de 0,435M. A partir dessa solução (0,435M) são preparadas soluções que contêm os estabilizantes. Essa solução é diluída 10 vezes, acrescentam-se os estabilizantes, e elas são respectivamente denominadas:

solução:

Bi $\implies$ solução de bissulfito sem estabilizante,

Bi-MEA $\implies$ solução de bissulfito, estabilizante MEA,

Bi-TRIS $\implies$ solução de bissulfito, estabilizante TRIS e

Bi-Am $\implies$ solução de bissulfito, estabilizante amônia.

As soluções acima descritas possuem uma concentração de bissulfito de 0,0435M

6.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO Bi 0,0435M (CONTROLE)

A tabela 19 mostra os volumes e concentrações envolvidos na preparação dessa solução. Esta solução é usada para servir como controle, já que não possui nenhum agente estabilizante.

Tabela 19: mostra volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação da solução de bissulfito de sódio 0,0435M, solução Bi.

volume bissulfito (0,435M) (mL)	solução Bi volume final (mL)	solução Bi concentração de bissulfito (M)
50	500	0,0435

Essa solução é estocada em frasco de polietileno, e a partir dela se faz quatro soluções, com diferentes concentrações, com as

quais são preparadas soluções de trabalho determinando-se as absorvâncias.

6.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bi-MEA

São preparadas três soluções com diferentes concentrações de MEA e concentração constante de bissulfito (0,0435M). A tabela 20 mostra como são preparadas estas soluções. A solução estoque de MEA usada tem concentração de 16,484M.

Tabela 20: volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções de bissulfito estabilizada por MEA. Soluções Bi-MEA.

volume de bissulfito (0,435M) (mL)	volume MEA (16,484M) (mL)	solução Bi-MEA volume final (mL)	solução Bi-MEA conc. bissulfito (M)	solução Bi-MEA conc. MEA (M)
50	3,00	500	0,0435	0,10
50	7,60	500	0,0435	0,25
50	15,20	500	0,0435	0,50

As três soluções de MEA são estocadas em frascos de polietileno, e a partir delas se preparam as soluções com diferentes concentrações de S(IV) no momento da medida espectrofotométrica.

6.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bi-TRIS

São preparadas três soluções com diferentes concentrações de TRIS e concentração de S(IV) constante (0,0435M). A tabela 21 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 21: Volumes, masas e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções de bissulfito estabilizada por TRIS. Soluções Bi-TRIS

volume de bissulfito (0,0435M) (mL)	massa de TRIS (g)	solução Bi-TRIS volume final (mL)	solução Bi-TRIS conc. bissulfito (M)	solução Bi-TRIS conc. TRIS (M)
50	1,2114	500	0,0435	0,02
50	2,4228	500	0,0435	0,04
50	3,6343	500	0,0435	0,06

As três soluções de TRIS são estocadas em frascos de polietileno e, a partir delas são preparadas as soluções de trabalho com diferentes concentrações de S(IV), no momento da medida espectrofotométrica.

6.5. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bi-Am

Solução estoque de NH_4OH 1.006M

São preparadas três soluções com diferentes concentrações de hidróxido de amônio sendo constante a concentração de S(IV). A tabela 22 mostra como são preparadas essas soluções.

Tabela 22: volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções de bissulfito estabilizadas por amônio. Soluções Bi-Am.

volume de bissulfito (0,435M) (mL)	volume de amônio (1.006M) (mL)	solução Bi-Am volume final (mL)	solução Bi-Am conc. bissulfito (M)	solução Bi-Am conc. amônio (M)
50	14,90	500	0,0435	0,03
50	24,90	500	0,0435	0,05
50	34,80	500	0,0435	0,07

As três soluções de NH_4OH são estocadas em frascos de polietileno e, a partir delas são preparadas as soluções de trabalho com diferentes concentrações de S(IV), no momento da medida espectrofotométrica.

6.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AlBi

A partir da solução Bi, cuja preparação é descrita no item 6.2 é preparada uma solução AlBi seguindo o mesmo procedimento adotado no item 4.2. A tabela 23 mostra como é preparada esta solução.

Tabela 23: Preparação das soluções AlBi.

volume de Bi (0,0435M) (mL)	volume de metanal (0,073885M) (mL)	sol. AlBi-Sem volume final (mL)	sol. AlBi-Sem conc. metanal (M)	sol. AlBi-Sem conc. bissulfito (M)
2,00	1,30	500	1,92E-4	1,74E-4

6.7. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AlBi-MEA

A partir da solução Bi-MEA, descrita no item 6.3, se preparam as soluções AlBi-MEA seguindo o mesmo procedimento do item 4.2. A tabela 24 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 24: Preparação das soluções AlBi-MEA

solução Bi-MEA volume (mL)	solução Bi-MEA [S(IV)] (M)	solução Bi-MEA [MEA] (M)	solução AlBi-MEA [S(IV)] (M)	solução AlBi-MEA [MEA] (M)	solução AlBi-MEA volume (mL)
2,00	0,0435	0,10	1,74E-4	8E-4	500
2,00	0,0435	0,25	1,74E-4	1E-3	500
2,00	0,0435	0,50	1,74E-4	2E-3	500

O volume de metanal (0,073M) adicionado é de 1,3mL sendo sua concentração final na solução AlBi-MEA $1,92 \times 10^{-4}$ M.

6.8. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AlBi-TRIS

A partir da solução Bi-TRIS, preparação descrita no item 6.4, se preparam as soluções AlBi-TRIS seguindo os procedimentos adotados no item 4.2. A tabela 25 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 25: Preparação das soluções AlBi-TRIS.

solução Bi-TRIS volume (mL)	solução Bi-TRIS [S(IV)] (M)	solução Bi-TRIS [TRIS] (M)	solução AlBi-TRIS volume (mL)	solução AlBi-TRIS [S(IV)] (M)	solução AlBi-TRIS [TRIS] (M)
2,00	0,0435	0,03	500	1,74E-4	8,0E-5
2,00	0,0435	0,05	500	1,74E-4	1,6E-4
2,00	0,0435	0,07	500	1,74E-4	2,4E-4

Adiciona-se 1,30mL de metanal (0,073M), na solução AlBi-TRIS, resultando em uma concentração de $1,92 \times 10^{-4}$ M em metanal.

6.9. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AlBi-Am

A partir da solução Bi-Am, preparação descrita no item 6.5, se preparam as soluções AlBi-Am seguindo o procedimento adotado no item 4.2. A tabela 26 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 26: Preparação das soluções AlBi-Am

sol. Bi-Am volume (mL)	sol. Bi-Am [S(IV)] (M)	sol. Bi-Am [NH ₄ OH] (M)	sol. AlBi-Am volume (mL)	sol. AlBi-Am [S(IV)](M)	sol. AlBi-Am [NH ₃] (M)
2,00	0,0435	0,03	500	1,74E-4	1,2E-4
2,00	0,0435	0,05	500	1,74E-4	2,0E-4
2,00	0,0435	0,07	500	1,74E-4	2,8E-4

Adiciona-se 1,30 mL de metanal (0,073M), na solução AlBi-Am,, resultando em uma oncentração 1,92E-4M.

6.10. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO SEM ESTABILIZANTE

A partir da solução AlBi, item 6.6 são preparadas quatro soluções de trabalho, seguindo o procedimento do item 4.9. A tabela 27 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 27: preparação das soluções de trabalho sem estabilizante, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M.

solução A 2mL	solução AlBi-Sem			sol. reagente s/estabilizante (10mL)		
[TRIS]	volume (mL)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)	[TRIS] (M)	[metanal] (M)	[S(IV)] (M)
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	0,1	5,76E-6	5,22E-6
0,50	0,7	1,74E-4	1,92E-4	0,1	1,34E-5	1,22E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	0,1	2,11E-5	1,91E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	0,1	2,88E-5	2,61E-5

6.11. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO COM MEA

Para cada solução AlBi-MEA, item 6.7. são preparadas três soluções de trabalho, conforme o procedimento descrito no item 4.9. A tabela 28 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 28: preparação das soluções de trabalho contendo MEA. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$;

$[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$.

sol. A 2 mL	solução AlBi-MEA				solução reagente com AlBi-MEA (10mL)			
[TRIS]	volume (mL)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)	[MEA] (M)	[TRIS] (M)	[metanal] (M)	[MEA] (M)	[S(IV)] (M)
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	8E-4	0,10	5,76E-6	2,4E-5	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	1E-3	0,10	5,76E-6	3,0E-5	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	2E-3	0,10	5,76E-6	6,0E-5	5,22E-6
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	8E-4	0,10	2,11E-5	8,8E-5	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	1E-3	0,10	2,11E-5	1,1E-4	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	2E-3	0,10	2,11E-5	2,2E-4	1,91E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	8E-4	0,10	2,88E-5	1,2E-4	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	1E-3	0,10	2,88E-5	1,5E-4	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	2E-3	0,10	2,88E-5	3,0E-4	2,61E-5

6.12. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO COM TRIS

Para cada solução AlBi-TRIS, item 6.8, são preparadas três soluções de trabalho, conforme o item 4.9. A tabela 29 mostra como são preparadas estas soluções de trabalho.

Tabela 29: preparação das soluções de trabalho com TRIS. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$.

solução A (2mL)	solução AlBi-TRIS				solução reagente com AlBi-TRIS (10mL)		
[TRIS] (M)	vol. (mL) (M)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)	[TRIS] (M)	[TRIS] (M)	[metanal] (M)	[S(IV)] (M)
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	8,0E-5	0,1	5,76E-6	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	1,6E-4	0,1	5,76E-6	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	2,4E-4	0,1	5,76E-6	5,22E-6
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	8,0E-5	0,1	2,11E-5	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	1,6E-4	0,1	2,11E-5	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	2,4E-4	0,1	2,11E-5	1,91E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	8,0E-5	0,1	2,88E-5	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	1,6E-4	0,1	2,88E-5	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	2,4E-4	0,1	2,88E-5	2,61E-5

6.13. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Para cada solução AlBi-Am, item 6.9, são preparadas três soluções de trabalho conforme descrito no item 4.9. A tabela 30 mostra como são preparadas estas soluções de trabalho.

Tabela 30: preparação das soluções de trabalho com amônio. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$.

solução A (2mL)	solução AlBi-Am				solução reagente com AlBi-Am (10mL)			
[TRIS] (M)	vol. (mL)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)	[NH ₄ OH] (M)	[TRIS] (M)	[metanal] (M)	[NH ₃] (M)	[S(IV)] (M)
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	1,2E-4	0,10	5,76E-6	3,60E-6	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	2,0E-4	0,10	5,76E-6	6,00E-6	5,22E-6
0,50	0,3	1,74E-4	1,92E-4	2,8E-4	0,10	5,76E-6	8,40E-6	5,22E-6
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	1,2E-4	0,10	2,11E-5	1,32E-5	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	2,0E-4	0,10	2,11E-5	2,20E-5	1,91E-5
0,50	1,1	1,74E-4	1,92E-4	2,8E-4	0,10	2,11E-5	3,08E-5	1,91E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	1,2E-4	0,10	2,88E-5	1,80E-5	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	2,0E-4	0,10	2,88E-5	3,00E-5	2,61E-5
0,50	1,5	1,74E-4	1,92E-4	2,8E-4	0,10	2,88E-5	4,20E-5	2,61E-5

6.14. COLETA DE DADOS PARA ESTUDOS DOS ESTABILIZANTES

Imediatamente após a preparação da solução de trabalho, são feitas leituras espectrofotométricas, usando cubeta de quartzo com caminho ótico de 1cm, a temperatura da solução é mantida próxima a

20°C, e o suporte da cubeta é mantido a 20°C usando o equipamento Peltier.

A ordem de adição dos reagentes é a seguinte: solução A, água para completar 7mL, solução AlBi-Est e solução B. A mistura é feita em frascos de polietileno, que são agitados e o líquido então é transferido para a cubeta. Antes de fazer a leitura se faz uma lavagem da cubeta com a própria solução de trabalho.

As leituras de absorbância são feitas em intervalos de 10s, alguns dados são selecionados para construir os gráficos de evolução da absorbância, figuras 22 a 29. Os dados experimentais são apresentados nas tabelas 32 a 38:

tabela 32: mostra os dados para solução sem estabilizante, primeira e segunda leitura;

tabela 33: mostra os dados para a solução usando MEA como estabilizante primeira leitura;

tabela 34: mostra os dados para a solução usando MEA como estabilizante segunda leitura;

tabela 35: mostra os dados para a solução usando TRIS como estabilizante primeira leitura;

tabela 36: mostra os dados para a solução usando TRIS como estabilizante segunda leitura;

tabela 37: mostra os dados para a solução usando amônio como estabilizante primeira leitura e

tabela 38: mostra os dados para a solução usando amônio como estabilizante segunda leitura.

Primeira leitura: é feita imediatamente após a preparação da solução de bissulfito com o respectivo estabilizante, dos itens 6.2; 6.3; 6.4 e 6.5.

Segunda leitura: as soluções de bissulfito com o respectivo estabilizante - itens 6.2; 6.3; 6.4 e 6.5 - são armazenadas

em frascos de polietileno leitoso e guardadas no escuro durante cinco dias, quando então se faz a coleta de dados.

Nas tabelas de 32 a 38:

máximo: a curva de absorbância, em função do tempo, evolui até que se alcance um patamar onde ocorre um ponto de absorbância máxima, e é esta absorbância que está anotada.

tempo abs. máxima (t_{max}): é o tempo necessário para que a absorbância atinja o valor máximo a partir do início da reação.

coef. ang.: é o coeficiente angular, que no caso é coincidente com o valor da absortividade molar (cubeta de 1cm), obtido pela regressão linear entre as concentrações de S(IV) e a absorbância máxima. A confiabilidade para a regressão é de 95% (em 100 medidas 95 delas se enquadraram nesta regressão).

coef. linear: obtido pela regressão linear anteriormente descrita, este coeficiente deveria ser zero. No entanto, devido a pequenos desvios nas leituras ocasionados por oscilações do espectrofotômetro; também pode estar relacionado com a competição entre formação do complexo e sua foto-decomposição.

declínio ($(min)^{-1}$): após atingir o máximo a absorbância começa a decrescer, isso ocorre porque o complexo é fotossensível e sofre decomposição. A queda de absorbância, no intervalo de tempo que é usado, é linear. O declínio é o coeficiente angular dessa reta, dado pela equação 104:

$$\text{declínio} = \frac{A_{max} - A_{t_{final}}}{t_{max} - t_{final}} \quad (104)$$

A solução de referência é a tradicionalmente usada, item 3, mais o respectivo estabilizante. Esta solução é usada para se ajustar 100% de transmitância. Suas características estão mostradas na tabela 31,

Tabela 31: mostra as diferentes soluções de referência usadas para ajustar o espectrofotômetro, conforme a substância estabilizante usada.

solução estabilizada por	soluções de referência para calibrar T=100%				
	[N ₃ ⁻] (M)	[HClO ₄] (M)	[TRIS] (M)	[MEA] (M)	[NH ₄ OH] (M)
s/ estabilizante	0,55	0,15	0,1	-	-
MEA	0,55	0,15	0,1	3,05E-5	-
TRIS	0,55	0,15	0,1	-	-
amônio	0,55	0,15	0,1	-	2,9E-5

Tabela 32: mostra as absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, para as diferentes concentrações de S(IV) sem uso de estabilizante. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M.

Tempo (min)	1ª leitura - absorbâncias				2ª leitura - absorbâncias			
	concentração de S(IV) (M)				concentração de S(IV) (M)			
	5,22E-06	1,22E-05	1,91E-05	2,61E-05	5,22E-06	1,22E-05	1,91E-05	2,61E-05
0,33	0,0234	0,0727	0,4471	0,5121	0,0377	0,1463		0,7391
0,50	0,0283	0,1539	0,5397	0,7640	0,0469	0,2416		0,7417
0,83	0,0491	0,3101	0,5589	0,8220	0,0753	0,3460		0,7469
1,33	0,0921	0,3714	0,5641	0,8354	0,1181	0,3763	0,5830	0,7530
1,83	0,1316	0,3819	0,5676	0,8443	0,1457	0,3711	0,5891	0,7567
2,33	0,1564	0,3866	0,5700	0,8499	0,1607	0,3836	0,6039	0,7590
2,83	0,1691		0,5714	0,8533	0,1683	0,3850	0,6046	0,7600
3,33	0,1753		0,5723	0,8553	0,1719	0,3860	0,6056	0,7607
3,83	0,1786		0,5724	0,8563	0,1737	0,3867	0,6057	0,7609
4,33	0,1801		0,5726	0,8573	0,1747	0,3873	0,6057	0,7609
4,83	0,1811		0,5724	0,8573	0,1753	0,3877	0,6059	0,7610
5,33	0,1816	0,3929	0,5726	0,8574	0,1757	0,3877	0,6054	0,7606
5,83	0,1821	0,3929	0,5726	0,8571	0,1759	0,3879	0,6056	0,7604
6,33	0,1824	0,3931	0,5721	0,8569	0,1759	0,3879	0,6056	0,7601
6,83	0,1824	0,3931	0,5721	0,8567	0,1760	0,3879	0,6053	0,7599
7,33	0,1824	0,3931	0,5721	0,8566	0,1760	0,3877	0,6051	0,7596
8,33	0,1824	0,3929	0,5720	0,8561	0,1760	0,3876	0,6051	0,7591
9,33	0,1824	0,3929	0,5716	0,8559	0,1763	0,3874	0,6050	0,7590
máximo	0,1824	0,3931	0,5726	0,8574	0,1763	0,3879	0,6059	0,7610
coef. ang.	31708				28355			
coef. linear	0,0050				0,0389			
R ²	0,9910				0,9944			
tempo máximo	6,33	6,33	5,33	5,33	9,33	5,83	4,83	4,83
declínio (a/min)	0,00E+01	6,67E-04	2,50E-03	3,75E-03	-	1,43E-03	2,00E-03	4,44E-03

Tabela 36: mostra as absorvâncias em 365nm, cubeta de 1 cm, para as diferentes concentrações de S(IV), usando TRIS como estabilizante. $[Co(II)]=5e-4$ M; $[Mn(II)]=1e-3$ M; $[NaN_3]=0,55$ M e $[HClO_4]=0,15$ M. Segunda leitura.

tempo (min)	2ª leitura - TRIS 0,020M			2ª leitura - TRIS 0,040M			2ª leitura - TRIS 0,060M		
	concentração de S(IV) (M)			concentração de S(IV) (M)			concentração de S(IV) (M)		
	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05
0,33	0,0103	0,0503	0,0991	0,0150	0,2366	0,4343	0,0126	0,2596	0,4716
0,50	0,0106	0,1010	0,2213	0,0160	0,4024	0,6233	0,0151	0,4413	0,6827
0,83	0,0137	0,2279	0,3937	0,0277	0,4953	0,6684	0,0257	0,5337	0,7279
1,33	0,0197	0,3064	0,4410	0,0533	0,5074	0,6753	0,0521	0,5461	0,7354
1,83	0,0277	0,3244	0,4520	0,0839	0,5113	0,6800	0,0846	0,5511	0,7403
2,33	0,0379	0,3311	0,4570	0,1099	0,5139	0,6841	0,1137	0,5543	0,7440
2,83	0,0481	0,3347	0,4611	0,1254	0,5153	0,6849	0,1334	0,5563	0,7460
3,33	0,0584	0,3369	0,4626	0,1350	0,5161	0,6859	0,1454	0,5574	0,7469
3,83	0,0677	0,3383	0,4636	0,1401	0,5167	0,6863	0,1507	0,5580	0,7476
4,33	0,0754	0,3393	0,4643	0,1431	0,5169	0,6866	0,1541	0,5583	0,7479
4,83	0,0813	0,3397	0,4646	0,1447	0,5173	0,6863	0,1560	0,5584	0,7480
5,33	0,0856	0,3400	0,4649	0,1459	0,5174	0,6863	0,1569	0,5583	0,7476
5,83	0,0890	0,3400	0,4650	0,1464	0,5176	0,6860	0,1577	0,5580	0,7477
6,33	0,0913	0,3400	0,4650	0,1467	0,5176	0,6857	0,1580	0,5580	0,7473
6,83	0,0930	0,3403	0,4649	0,1471	0,5177	0,6854	0,1580	0,5579	0,7470
7,33	0,0941	0,3400	0,4647	0,1473	0,5181	0,6849	0,1580	0,5577	0,7469
8,33	0,0956	0,3399	0,4646	0,1473	0,5189	0,6844	0,1580	0,5574	0,7463
9,33	0,0966	0,3396	0,4643	0,1473	0,5193	0,6839	0,1580	0,5574	0,7460
10,33	0,0969	0,3396	0,4640	0,1474	0,5191	0,6836		0,5570	0,7457
11,33	0,0973			0,1474	0,5191				
máximo R^2	0,0973	0,3403	0,4650	0,1474	0,5193	0,6866	0,1580	0,5584	0,7480
coef.	1,0000			0,9992			0,9998		
ang. coef.	17596			25960			28340		
linear de abs máxima	0,0051			0,0148			0,0118		
	11,33	6,83	5,83	10,33	9,33	4,33	6,33	4,83	4,83

Tabela 38: mostra as absorvâncias em 365nm, cubeta de 1 cm, para as diferentes concentrações de S(IV), usando hidróxido de amônio como estabilizante. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15 M. Segunda leitura.

tempo (min)	2ª leitura - NH ₃ 0,03M			2ª leitura - NH ₃ 0,05M			2ª leitura - NH ₃ 0,07M		
	concentração de S(IV) (M)			concentração de S(IV) (M)			concentração de S(IV) (M)		
	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05	5,22E-06	1,91E-05	2,61E-05
0,33	0,0044	0,0176	0,0537	0,0144	0,1580	0,1631	0,0140	0,0706	0,1590
0,50	0,0039	0,0213	0,0807	0,0157	0,2257	0,2856	0,0141	0,1354	0,3107
0,83	0,0046	0,0407	0,1451	0,0203	0,2950	0,3831	0,0201	0,2681	0,4463
1,33	0,0067	0,0821	0,1996	0,0291	0,3170	0,4057	0,0281	0,3373	0,4741
1,83	0,0089	0,1201	0,2219	0,0406	0,3223	0,4129	0,0401	0,3519	0,4823
2,33	0,0110	0,1450	0,2326	0,0530	0,3266	0,4171	0,0539	0,3583	0,4871
2,83	0,0140	0,1591	0,2383	0,0650	0,3286	0,4196	0,0674	0,3610	0,4897
3,33	0,0169	0,1669	0,2414	0,0753	0,3299	0,4214	0,0793	0,3631	0,4921
3,83	0,0203	0,1716	0,2434	0,0829	0,3307	0,4221	0,0884	0,3644	0,4933
4,33	0,0234	0,1746	0,2450	0,0884	0,3311	0,4226	0,0954	0,3653	0,4944
4,83	0,0264	0,1764	0,2456	0,0930	0,3310	0,4230	0,0994	0,3656	0,4944
5,33	0,0294	0,1777	0,2460	0,0959	0,3313	0,4233	0,1024	0,3657	0,4947
5,83	0,0320	0,1786	0,2463	0,0979	0,3313	0,4233	0,1044	0,3659	0,4946
6,33	0,0346	0,1790	0,2464	0,0990	0,3313	0,4233	0,1057	0,3660	0,4943
6,83	0,0367	0,1793	0,2469	0,0999	0,3314	0,4233	0,1067	0,3661	0,4943
7,33	0,0384	0,1794	0,2470	0,1003	0,3311	0,4230	0,1073	0,3663	0,4943
8,33	0,0417	0,1799	0,2474	0,1009	0,3313	0,4229	0,1080	0,3664	0,4939
9,33	0,0437	0,1800	0,2474	0,1013	0,3311	0,4229	0,1081	0,3661	0,4937
10,33	0,0453	0,1797	0,2473	0,1010	0,3311	0,4229	0,1084	0,3661	0,4937
11,33	0,0463	0,1800		0,1010			0,1086	0,3661	0,4936
máximo	0,0463	0,1800	0,2474	0,1013	0,3314	0,4233	0,1086	0,3664	0,4947
R ²	1,0000			0,9970			1,0000		
coef.	9631			15584			18503		
ang.									
coef.	-0,0040			0,0234			0,0123		
linear									
tempo de abs máxima	11,33	11,33	8,33	9,33	6,83		11,33	8,33	5,33

Figura 22: curva de evolução, para $[SIV]=5,22e-6M$, em 365nm, cubeta 1cm, sem estabilizante, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$ (tabela 32).

Figura 23: curva de evolução, para $[SIV]=2,61e-5M$, em 365nm, cubeta 1cm, sem estabilizante, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 32)

Figura 24: curva de evolução, em 365nm, $[SIV]=1,91e-5M$, primeira leitura; usando MEA como estabilizante. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$ (tabela 33).

Figura 25: curva de evolução, em 365nm, $[SIV]=1,91e-5M$, segunda leitura; usando MEA como estabilizante. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 34)

Figura 26: curva de evolução, 365nm, $[S(IV)]=1.91e-5M$, cubeta de 1cm, usando TRIS como estabilizante, primeira leitura $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (A 1ª leitura é feita imediatamente após a reação) (tabela 35)

Figura 27: curva de evolução, 365nm, $[S(IV)]=1.91e-5M$, cubeta de 1cm, usando TRIS como estabilizante, segunda leitura $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (A 2ª leitura é feita após 5 dias). (tabela 36)

Figura 28: curva de evolução, 365nm, $[S(IV)]=1.91e-5m$, cubeta de 1cm, usando amônio como estabilizante, primeira leitura $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 37)

Figura 29: curva de evolução, 365nm, $[S(IV)]=1.91e-5m$, cubeta de 1cm, usando amônio como estabilizante, segunda leitura $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 38)

6.15 CONCLUSÕES DO ESTUDO DOS ESTABILIZANTES BÁSICOS

✱ Quando não é usado estabilizante, o patamar para a segunda leitura; que é feita 5 dias após a preparação da solução, ocorre numa absorbância menor do que para a de primeira leitura, que é feita imediatamente após preparação da solução. Logo, a solução de bissulfito não é estável e necessita de um estabilizante. Essa instabilidade do bissulfito se deve ao fato de que ele é oxidado a sulfato pelo oxigênio do ar que se dissolve na solução. Essa instabilidade é significativa e chega a dar uma diferença de 11,24% na absorbância, após a solução ter sido estocada por 5 dias numa temperatura aproximada de 20°C e num ambiente de penumbra. Isso conduz a um erro muito elevado numa análise espectrofotométrica.

✱ O declínio (equação 104 e tabela 32), mostra que a instabilidade do complexo aumenta com o aumento da concentração de S(IV) (tabela 31). Por exemplo: para 2,61E-5M de S(IV) a absorbância máxima (0,8574) é atingida aos 5,33 minutos do início da reação e o declínio é 3,75e-4M min⁻¹; portanto, 22,86 minutos após atingir a absorbância máxima, tem-se uma absorbância 1% menor do que a máxima; logo aos 28,19 minutos (5,33+22,86) do início da reação o erro cometido para essa concentração é de 1%, ou seja, 30 minutos após o início da reação os erros já são significativos.

✱ Na figura 23 onde a concentração do S(IV) é maior do que a concentração usada na figura 22, nota-se que o tempo de indução para ocorrer a reação é menor. Nestes ensaios não foram usados estabilizantes.

- **MEA:**

✱ Ela afeta a reação, pois há uma diferença significativa entre a absorbância da solução sem estabilizante, (tabela 32 e figura 22) para a que contém MEA, (tabela 33 e figura 24) chegando a apresentar uma diferença de 8,33% nesses valores de absorbâncias para a mesma concentração de S(IV). Há uma tendência da MEA aumentar o valor da absorbância obtida no patamar até uma concentração entre 0,1 e 0,25M de MEA na solução estocada. Acima dessa concentração essa absorbância tende a ser menor, no que se refere à primeira leitura; ou seja naquela feita imediatamente após a preparação da solução. Há possibilidade que isto ocorra porque a MEA forma um composto intermediário com um dos reagentes. Observar que os tempos para se atingir a absorbância máxima são maiores quando se usa MEA do que quando não se usa. Isto mostra que ela altera a velocidade de reação. Portanto, a MEA não serve como agente estabilizante, pois seu comportamento é exatamente oposto ao de estabilizar, ela pode ser usada para converter mais S(IV) a S(VI).

A figura 25 mostra que para a segunda leitura (5 dias após), a MEA faz com que a absorbância do patamar diminua, e que a velocidade da reação no período de indução seja menor, à medida que aumenta a concentração de MEA. Chegando mesmo a apresentar leitura de absorbância praticamente nula para concentração 0,50M de MEA

- **TRIS:**

✱ Na figura 26, o gráfico das figuras de evolução usando TRIS como estabilizante, para a primeira leitura (imediatamente após a preparação da solução) observa-se que não há diferença significativa no comportamento das soluções que contém TRIS e aquela que não contém TRIS. Na figura 27, gráfico da curvas de evolução usando TRIS como estabilizante, para a segunda leitura (5 dias após a preparação da solução), observa-se que há um abaixamento do patamar de máxima absorbância e menor inclinação do

período de indução, a medida que ocorre uma diminuição na concentração de TRIS. Isto mostra que a TRIS em concentrações menores que 0,060M interfere no método. A menor inclinação no período de indução indica uma menor velocidade de reação, ou um outro caminho que a reação siga.

Portanto a TRIS deve ser usada numa concentração maior que 0,060M para que atue como estabilizante.

- NH_3 :

✱ A figura 28 mostra o gráfico das curvas de evolução, usando amônia como estabilizante, para a primeira leitura (imediatamente após a preparação da solução). De imediato a amônia não interfere nos patamares de máxima absorbância. Há uma menor inclinação da curva, demonstrando que existe uma diminuição do período de indução nas soluções contendo amônio. Isto indica uma menor velocidade de reação, ou outro caminho que a reação siga.

A figura 29 usando amônia como estabilizante, para a segunda leitura (5 dias após), mostra um comportamento da amônia semelhante a da TRIS. Nota-se um abaixamento do patamar da máxima absorbância, à medida que ocorre uma diminuição da concentração de amônia. O amônio na concentração de 0,07M (máxima concentração usada no estudo) leva a um abaixamento do patamar de máxima absorbância de modo significativo. Isto indica que ele não serve como estabilizante. Talvez ele possa ser usado como estabilizante quando usado em concentração maior que 0,07M. É necessário se fazer um estudo para concentrações maiores que 0,07M, para verificar se é possível usa-lo como estabilizante.

Observar que para concentração de 0,03M de amônio (a menor usada no estudo) a inclinação do período de indução é menor do que nas demais. Isto indica uma menor velocidade de reação, ou outro caminho que a reação siga.

✱ Há um conflito, pois o bissulfito é mais rapidamente oxidado pelo oxigênio dissolvido em meio básico. Por quê então realizar um estudo usando compostos com características básicas como estabilizante?

Na prática observa-se que a TRIS serve como estabilizante, enquanto a MEA e o NH_3 , não, quando usados na concentração do estudo aqui feito.

Uma tentativa para explicar tais fatos pode ser a ordem de basicidade pois, $\text{NH}_3 > \text{MEA} > \text{TRIS}$. Logo a amônia sofrerá maior ionização do que a MEA e a TRIS. Estas substâncias quando não ionizadas apresentam um par de elétrons no átomo de nitrogênio, que podem participar de uma reação nucleófila com o bissulfito formando assim, um composto de adição. Este composto é mais estável que o bissulfito frente a oxidação causada pelo oxigênio.

Portanto, estas substâncias apresentam duas características que são: tornar o meio básico (aumento da oxidação) e formação de um composto de adição (mais estável) que evita a oxidação. Na TRIS, que pode ser considerada como estabilizante para o sulfito, há predominância da formação do composto de adição e a sua ionização é pequena. Na MEA e amônia suas ionizações são predominantes e suas características para formar o composto de adição com o sulfito, são reduzidas.

7. USO DO METANAL COMO ESTABILIZANTE

No item seis são estudados alguns estabilizantes com característica básica. No entanto, o S(IV) é mais facilmente oxidado a S(VI) em meio básico, logo é importante a análise de uma substância que possa coletar e estabilizar o S(IV) com característica ácida. Neste item 7 é estudado o metanal.

São preparadas soluções com diferentes concentrações de metanal, são feitas leituras da absorbância imediatas, e após sete dias de estocagem dessas soluções.

7.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE BISSULFITO DE SÓDIO 0,435M

Esta solução é preparada como descrito no item 6.1. Sua padronização possibilita verificar que sua concentração é 0,435M em bissulfito de sódio.

7.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE METANAL 0,2M

São diluídos 15,8mL de metanal (12,66M) em água destilada, deionizada e submetida a borbulhamento com nitrogênio. Completa-se o volume de 1000mL em um balão volumétrico. Desta forma obtém-se uma solução de metanal 0,2M.

7.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BISSULFITO-METANAL

A partir da solução de bissulfito (0.435M) são preparadas quatro soluções Bi-Met onde são usadas quatro diferentes concentrações de metanal (0; 0,02; 0,04 e 0,06). São essas as soluções que são estocadas para verificar o comportamento do metanal. A tabela 39 mostra os volumes e concentrações das substâncias usadas na preparação dessas soluções. O termo Bi-Met serve para descrever as soluções que contêm bissulfito e metanal.

Tabela 39: volumes e concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções contendo bissulfito e metanal

volume (mL)		solução Bi-Met (1 litro)	
Bi (0,435M)	metanal (0,2M)	[S(IV)]	[metanal]
100	0	0,0435	0
100	100	0,0435	0,02
100	200	0,0435	0,04
100	300	0,0435	0,06

7.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AlBi-Met

A partir das soluções Bi-Met são preparadas as soluções AlBi-Met, onde se adiciona mais aldeído fórmico com o objetivo de formar um aducto. Para isso adiciona-se igual número de mols de S(IV), mais 10% de metanal. A tabela 40 mostra os volumes e concentrações das soluções AlBi-Met. Em um béquer são misturadas 2mL de solução Bi-Met a 1,3 mL de solução de metanal (0.073M). Deixa-se em repouso por dez minutos e, com água, dilui-se então para 500 mL em balão volumétrico. O termo AlBi-Met serve para identificar as soluções contendo bissulfito e metanal que já formaram o aduto e já estão aptas para a determinação.

Estas soluções AlBi-Met tem uma concentração de $1,74 \times 10^{-4}$ M de bissulfito.

Tabela 40: mostra os volumes e concentrações das substâncias envolvidas na preparação das soluções contendo bissulfito e metanal que já formaram aducto

Solução Bi-Met			metanal (0,073M)	Solução AlBi-Met (500mL)	
[S(IV)]	[metanal] (M)	volume (mL)	volume (mL)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)
0,0435	0	2,00	1,30	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-4}$
0,0435	0,02	2,00	1,30	$1,74 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-4}$
0,0435	0,04	2,00	1,30	$1,74 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$
0,0435	0,06	2,00	1,30	$1,74 \times 10^{-4}$	$4,40 \times 10^{-4}$

7.5. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

A partir de cada solução AlBi-Met são preparadas três soluções de trabalho com diferentes concentrações de bissulfito.

As soluções de trabalho são preparadas misturando-se três soluções - A, AlBi-Met, B - conforme procedimento a seguir:

10mL solução reagente=2mL solução A+7mL(vol. AlBi-Met+ vol. água)+1mL solução B

A tabela 41 mostra os volumes e concentrações envolvidos na preparação dessas soluções de trabalho.

Tabela 41: mostra volumes e concentrações de reagentes envolvidos na preparação das soluções de trabalho.

solução Bi-Met	solução AlBi-Met			água	solução reagente (10mL)	
[metanal] (M)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)	volume (mL)	volume (mL)	[S(IV)] (M)	[metanal] (M)
0	1,74E-4	1,92E-4	0,300	6,70	5,22E-6	5,76E-6
0	1,74E-4	1,92E-4	1,100	5,90	1,91E-5	2,11E-5
0	1,74E-4	1,92E-4	1,500	5,50	2,61E-5	2,88E-5
0,02	1,74E-4	2,80E-4	0,300	6,70	5,22E-6	8,40E-6
0,02	1,74E-4	2,80E-4	1,100	5,90	1,91E-5	3,08E-5
0,02	1,74E-4	2,80E-4	1,500	5,50	2,61E-5	4,20E-5
0,04	1,74E-4	3,60E-4	0,300	6,70	5,22E-6	1,08E-5
0,04	1,74E-4	3,60E-4	1,100	5,90	1,91E-5	3,96E-5
0,04	1,74E-4	3,60E-4	1,500	5,50	2,61E-5	5,40E-5
0,06	1,74E-4	4,40E-4	0,300	6,70	5,22E-6	1,32E-5
0,06	1,74E-4	4,40E-4	1,100	5,90	1,91E-5	4,84E-5
0,06	1,74E-4	4,40E-4	1,500	5,50	2,61E-5	6,60E-5

7.6. COLETA DE DADOS PARA ESTUDOS DE METANAL COMO ESTABILIZANTE

As soluções de trabalho são preparadas no momento da leitura, ou seja os quatro volumes são misturados no momento da leitura.

São feitas leituras em 365nm em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10 s. Para se ajustar 100% de transmitância usa-se uma solução de referência normalmente usada, preparada conforme item 3. São feitas leituras no mesmo dia da preparação das soluções Bi-Met e sete dias após sua preparação. As

duas leituras são denominadas primeira e segunda respectivamente. Usando-se um aparelho Peltier, a temperatura no compartimento da cubeta do espectrofotômetro é controlada em 20°C. As soluções estão em equilíbrio térmico com o ambiente que tem sua temperatura mantida em aproximadamente 20°C.

Os dados coletados para a primeira leitura estão na tabela 42 e para a segunda leitura na tabela 43.

abs max: é a absorbância máxima medida, isso ocorre no patamar.

R^2 : coeficiente de determinação da regressão linear feita entre as absorbâncias e as respectivas concentrações de S(IV).

coef. angular: inclinação da reta, obtida pela regressão linear; como a cubeta é de 1 cm este valor é igual a absortividade molar.

coef. linear: obtido pela regressão linear, mede o quanto a reta passa distante da origem. Teoricamente ele deve ser zero.

Tabela 43: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1 cm, para as diferentes concentrações de S(IV) e metanal, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3 M; [NaN₃]=0,55 M e [HClO₄]=0,15 M. Segunda leitura.

tempo (min.)	metanal = 0,02M			metanal 0,04M			metanal 0,06M		
	[S(IV)] (M)			[S(IV)] (M)			[S(IV)] (M)		
0,33	0,0349	0,4959	0,7151	0,0249	0,3800	0,7030	0,0251	0,4353	0,6426
0,50	0,0410	0,5591	0,7394	0,0306	0,5030	0,7493	0,0307	0,5197	0,7153
0,83	0,0606	0,5824	0,7513	0,0470	0,5570	0,7647	0,0496	0,5563	0,7380
1,33	0,0970	0,5929	0,7613	0,0814	0,5746	0,7779	0,0839	0,5737	0,7526
1,83	0,1296	0,5993	0,7683	0,1160	0,5841	0,7859	0,1144	0,5847	0,7627
2,33	0,1513	0,6031	0,7726	0,1399	0,5901	0,7916	0,1350	0,5914	0,7686
2,83	0,1644	0,6054	0,7751	0,1540	0,5940	0,7946	0,1477	0,5957	0,7723
3,33	0,1716	0,6070	0,7764	0,1619	0,5963	0,7967	0,1540	0,5984	0,7749
3,83	0,1743	0,6079	0,7773	0,1664	0,5974	0,7976	0,1580	0,6000	0,7761
4,33	0,1764	0,6083	0,7777	0,1687	0,5983	0,7981	0,1604	0,6010	0,7770
4,83	0,1776	0,6083	0,7780	0,1703	0,5990	0,7991	0,1621	0,6016	0,7773
5,33	0,1781	0,6084	0,7777	0,1710	0,5991	0,7991	0,1631	0,6017	0,7776
5,83	0,1786	0,6086	0,7776	0,1717	0,5991	0,7989	0,1647	0,6020	0,7776
6,33	0,1787	0,6084	0,7776	0,1721	0,5991	0,7989	0,1641	0,6020	0,7776
6,83	0,1791	0,6083	0,7773	0,1726	0,5989	0,7987	0,1644	0,6019	0,7776
7,33	0,1791	0,6083	0,7773	0,1726	0,5989	0,7986	0,1647	0,6019	0,7776
8,33	0,1789	0,6079	0,7770	0,1727	0,5987	0,7987	0,1650	0,6017	0,7770
9,33	0,1791	0,6074	0,7769	0,1727	0,5986	0,7981	0,1650	0,6017	0,7769
10,33	0,1791	0,6073	0,7764	0,1730	0,5983	0,7980	0,1650	0,6014	0,7766
11,33	0,1790	0,6071	0,7766	0,1731	0,5986	0,7979	0,1650		
12,33	0,1791	0,6073	0,7761	0,1730	0,5983	0,7980	0,1653		
15,33	0,1789	0,6069		0,1730					
abs.	0,1791	0,6086	0,7780	0,1731	0,5991	0,7991	0,1653	0,6020	0,7776
máxima									
R ²	0,9967			0,9970			0,9971		
coef.	29002			30081			29626		
angular									
coef.	0,0345			0,0182			0,0170		
linear									

Com os dados coletados são construídos os gráficos das figuras de 30 a 34, que mostram a evolução da reação para as diferentes combinações de concentração de S(IV) e metanal.

Figura 30: gráfico das curvas de evolução da reação, $[S(IV)]=5,22e-6M$ e $[metanal]=0,02M$. Cubeta 1 cm, 365nm, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 42 e 43)

Figura 31: gráfico das curvas de evolução da reação, $[S(IV)]=2,61e-5M$ e $[metanal]=0,02$. Cubeta 1 cm, 365nm, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$ (tabela 42 e 43)

Figura 32: gráfico das curvas de evolução da reação, $[S(IV)]=5,22e-6M$ e $[metanal]=0,04M$. Cubeta 1 cm, 365nm, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 42 e 43)

Figura 33: gráfico das curvas de evolução da reação, $[S(IV)]=2,61e-5M$ e $[metanal]=0,04M$. Cubeta 1 cm, 365nm, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. (tabela 42 e 43)

Figura 34: gráfico das curvas de evolução da reação, $[S(IV)]=1,91e-5M$. Cubeta 1 cm, 365nm, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[HClO_4]=0,15M$. Primeira leitura. (tabela 42)

7.7. CONCLUSÕES DO ESTUDO DO METANAL COMO ESTABILIZANTE

✱ Há uma tendência da absorbância ser menor para as soluções que usam metanal como estabilizante. Provavelmente, isto ocorre devido a formação de um composto entre o aldeído e o bissulfito, (gráficos das figuras 30 a 33). O desvio da absorbância tende a crescer quando se aumenta a concentração de metanal, (gráfico da figura 34).

A comparação dos resultados quando usou-se 0,04M e 0,06M de metanal mostra que não há diferença significativa entre elas. Embora haja diferença significativa de ambas com relação à solução de referência. Quando se compara a solução 0,02M de metanal com a referência a diferença é significativa, assim como a de 0,04M e 0,06M de metanal. Entre o metanal e o bissulfito ocorre a seguinte reação:

Isto explica o desvio, pois o bissulfito assim ligado não reage para sofrer a oxidação. Essa reação é reversível e adição de base ou ácido causa destruição do produto de adição. Observar que o pH da solução reagente, que é tamponada, é próximo de 6. O produto da adição é um sólido cristalino que é solúvel em água. Esse produto de adição é resultado do ataque nucleófilo do bissulfito no metanal.

Portanto, o aumento da concentração de metanal, força a formação do produto de adição. Esta observação é válida para a primeira e segunda leituras.

* para o uso do metanal como estabilizante é necessário considerar o desvio causado pela sua ação.

* o metanal pode ser usado para purificar o bissulfito; cristaliza-se o produto de adição e purifica-se com sucessivas lavagens. Depois destrói-se o produto de adição, com NaOH, para posterior análise do bissulfito de sódio assim formado.

* o metanal também pode ser usado para alterar a faixa de concentração de bissulfito, para maiores concentrações de bissulfito daquelas usadas para construção da curva de calibração. Para isto é necessário uma nova cura de calibração. Já que ele diminui o valor da absorbância e com isto o erro espectrofotométrico é menor, para se calcular a concentração de bissufito, basta aplicar o fator de correção referente ao desvio da absorbância causado pelo metanal.

* O paraldeído fórmico é um sólido branco cristalino que pode ser purificado por recristalização. Estudos foram realizados para substituir a solução de aldeído fórmico (metanal). Para estabilizar soluções de metanal são usadas frações de etanol. O etanol, contido nestas soluções, pode interferir na reação proposta. Os resultados obtidos com o paraldeído fórmico não foram diferentes quando comparados com o estudo do metanal.

8. TEMPO DE ESPERA PARA OTIMIZAÇÃO DO USO DA SOLUÇÃO AlBi

O bissulfito reage com metanal para formar um aduto, item 4.2; gerando então a solução denominada AlBi. É um estudo para verificar a estabilidade desta solução AlBi.

8.1. SOLUÇÕES USADAS NESTE ESTUDO

É usada uma solução AlBi, com concentração $1.71 \times 10^{-4} \text{M}$ de S(IV).

A partir da solução AlBi é preparada uma solução reagente, da seguinte maneira: 2mL de solução A + 1mL de solução AlBi + 6mL de água + 1mL de solução B. Esta solução de trabalho tem uma concentração final $1,71 \times 10^{-5} \text{M}$ de S(IV).

8.2. COLETA DE DADOS

É preparada uma solução de trabalho imediatamente após a preparação da solução AlBi e mais cinco soluções de trabalho após os seguintes intervalos de tempo, a partir da preparação da solução AlBi: 15; 30; 60; 90 e 120 minutos.

Faz-se a leitura das absorvâncias em 365nm em intervalos de 10s a partir do início da reação.

A tabela 44 mostra alguns dados coletados e selecionados.

Tabela 44: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, $[S(IV)] = 1,71 \times 10^{-5} \text{M}$, $[Co(II)] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$; $[Mn(II)] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$; $[NaN_3] = 0,55 \text{M}$ e $[HClO_4] = 0,15 \text{M}$. Para os tempos de estocagem da solução AlBi. Temperatura 20°C .

tempo de reação (min)	tempo de estocagem solução AlBi (min)					
	0	15	30	60	90	120
0,00	0,4369	0,2104	0,0893	0,0530	0,0594	0,0397
0,17	0,5109	0,3447	0,1409	0,0873	0,0953	0,0630
0,50	0,5401	0,4904	0,2871	0,2110	0,2191	0,1566
1,00	0,5484	0,5310	0,4541	0,4131	0,4179	0,3601
1,50	0,5536	0,5420	0,5037	0,4849	0,4880	0,4670
2,00	0,5564	0,5486	0,5206	0,5064	0,5081	0,5003
2,50	0,5584	0,5533	0,5294	0,5176	0,5189	0,5140
3,00	0,5594	0,5561	0,5354	0,5247	0,5260	0,5227
3,50	0,5601	0,5580	0,5396	0,5296	0,5311	0,5284
4,00	0,5603	0,5590	0,5423	0,5331	0,5346	0,5323
4,50	0,5606	0,5603	0,5443	0,5353	0,5367	0,5351
5,00		0,5606	0,5456	0,5367	0,5379	0,5369
5,50			0,5461	0,5374	0,5386	0,5381
6,00			0,5466	0,5381	0,5393	0,5390
6,50			0,5469	0,5384	0,5396	0,5396
7,00				0,5389	0,5399	0,5397
abs. máxima	0,5606	0,5606	0,5469	0,5389	0,5399	0,5397

O gráfico da figura 35 mostra como decresce o valor da absorbância com o tempo de estocagem da solução AlBi.

Figura 35: mostra o decréscimo da absorbância para o tempo de estocagem da solução AlBi.

[S(IV)]= $1,71 \times 10^{-5}$ M, [Co(II)]= 5×10^{-4} M; [Mn(II)]= 1×10^{-3} M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M. Cubeta 1cm, 365nm. (tabela 44)

8.3. CONCLUSÕES DO ESTUDO DA ESTOCAGEM DA SOLUÇÃO AlBi

• De zero a 60 minutos ocorre um decréscimo acentuado da absorbância máxima. Isto evidencia que o metanal reage com o bissulfito formando o aduto. Após 60 minutos a absorbância máxima se estabiliza. Logo, o ideal é preparar a solução AlBi e aguardar 60 minutos. Nestas condições são adicionadas as outras soluções reagentes, para então, medir a absorbância.

Quando o tempo de contato entre o bissulfito e o metanal é próximo de 60 minutos, seguido da adição dos outros reagentes, a leitura espectrofotométrica decresce em cerca de 4% na absorbância. Isto leva a valores de absorvidade molar menores.

9. MANGANÊS COMO CATALISADOR

O íon $Mn(II)$ se comporta como catalisador na reação proposta, onde $S(IV)$ é oxidado a $S(VI)$ e $Co(II)$ a $Co(III)$, quando na presença do meio tamponado pelo azoteto/ácido azotídrico, pelo oxigênio dissolvido. Neste estudo procura-se encontrar quais são as melhores concentrações de $Mn(II)$ e $Co(II)$, bem como a melhor relação entre elas.

9.1. SOLUÇÕES AlBi

São preparadas duas soluções AlBi, conforme descrito no item 4.2. Sendo que uma tem concentração $1,75e-4M$ e a outra $1,55e-4M$ de $S(IV)$.

9.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bn

As diferentes concentrações de $Co(II)$ e $Mn(II)$ são obtidas pela adição de diferentes soluções Bn, que possuem diferentes concentrações desses íons. Para se preparar estas soluções são usadas as soluções de $CoSO_4$ ($0,125M$), item 4.3; $MnSO_4$ ($0,250M$), item 4.4 e $HClO_4$ ($6,272M$), item 4.5. A tabela 45 mostra os volumes e as concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções Bn.

Tabela 45: volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções Bn, que contém os íons metálicos.

Solução Bn	volume (mL)		concentração na solução Bn (M)		R_a
	$CoSO_4$ ($0,125M$)	$MnSO_4(0,250M)$	$Co(II)$	$Mn(II)$	
B1	4,00	0,00	$5,0e-3$	0,0	0,00
B2	4,00	0,10	$5,0e-3$	$2,5e-4$	0,05
B3	4,00	2,00	$5,0e-3$	$5,0e-3$	1,00
B4	4,00	4,00	$5,0e-3$	$1,0e-2$	2,00
B5	4,00	8,00	$5,0e-3$	$2,0e-2$	4,00
B6	2,00	0,00	$2,5e-3$	0,0	0,00
B7	2,00	0,10	$2,5e-3$	$2,5e-4$	0,10
B8	2,00	2,00	$2,5e-3$	$5,0e-3$	2,00
B9	2,00	4,00	$2,5e-3$	$1,0e-2$	4,00
B10	2,00	8,00	$2,5e-3$	$2,0e-2$	8,00
B11	8,00	0,00	$1,0e-2$	0,0	0,00
B12	8,00	0,10	$1,0e-2$	$2,5e-4$	0,03
B13	8,00	2,00	$1,0e-2$	$5,0e-3$	0,50
B14	8,00	4,00	$1,0e-2$	$1,0e-2$	1,00
B15	8,00	8,00	$1,0e-2$	$2,0e-2$	2,00
B16	2,00	1,00	$2,5e-3$	$1,0e-3$	1,00
B17	4,00	1,00	$5,0e-3$	$1,0e-3$	0,50
B18	8,00	1,00	$1,0e-2$	$1,0e-3$	0,25

São preparados 100mL de cada solução Bn, em balão volumétrico. Em todas as soluções são adicionados 24mL de HClO_4 (6,272M), e sua concentração nas soluções Bn é 1,5M. O valor R_n é a relação entre a concentração de Mn(II) e Co(II) ($[\text{Mn(II)}/\text{Co(II)}]$).

Devido a problemas com a solução B7, a mesma foi excluída.

9.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

Para cada solução Bn é preparada uma solução de trabalho. Para soluções de B1 a B15, a concentração final de S(IV) é $1,71\text{e-}5\text{M}$ e para as soluções B16 a B18, a concentração de S(IV) é $1,92\text{e-}5\text{M}$. A preparação utiliza o esquema a seguir:.

10mL solução de trabalho = 2mL de solução A + 1,1mL de solução AlBi + 5,9mL de água + 1 mL de solução Bn.

A preparação destas soluções segue o mesmo procedimento adotado no item 4.9.

9.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

As soluções de referência são utilizadas para o ajuste de 100% de transmitância do espectrofotômetro. Elas são preparadas conforme esquema a seguir:

10mL de solução de referência = 2mL de solução A + 7mL de água + 1mL de solução Bn

Para cada solução Bn é preparada uma solução de referência.

9.5. COLETA DE DADOS PARA O ESTUDO DO MANGANÊS

As absorbâncias são lidas, em 365nm, em intervalos de 10s. A temperatura é controlada em 20°C . Alguns dos dados coletados são selecionados e estão nas tabelas de 46 a 49.

Nas tabelas de 46 a 49 os termos B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, B13, B14, B15, B16, B17 e B18 significam as respectivas soluções Bn, que tem diferentes combinações de concentrações de Mn(II) e Co(II).

Tabela 46: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, para as diferentes soluções Bn, [S(IV)]=1,71e-5M; [Co(II)]=5e-4M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M. Temperatura 20°C.

tempo (min.)	B1 [Mn(II)] 0M	B2 [Mn(II)] 2,5e-4M	B3 [Mn(II)] 5,0e-3M	B4 [Mn(II)] 1,0e-2M	B5 [Mn(II)] 2,0e-2M
0	0,0863	0,0293	0,1454	0,4561	0,5353
0,17	0,0884	0,0309	0,2129	0,5237	0,5364
0,50	0,0926	0,0346	0,3433	0,5490	0,5389
1,00	0,0984	0,0397	0,4503	0,5554	0,5413
1,50	0,1037	0,0444	0,4869	0,5599	0,5436
2,00	0,1087	0,0493	0,5027	0,5629	0,5443
2,50	0,1131	0,0539	0,5110	0,5646	0,5451
3,00	0,1171	0,0583	0,5160	0,5657	0,5456
3,50	0,1210	0,0629	0,5194	0,5659	0,5459
4,00	0,1246	0,0670	0,5213	0,5661	
4,50	0,1281	0,0713	0,5224		
5,00	0,1316	0,0754	0,5236		
6,00	0,1374	0,0797	0,5239		
7,00	0,1431	0,0839	0,5241		
8,00	0,1481	0,0881	0,5243		
9,00	0,1526	0,0921	0,5244		
10,00	0,1563	0,0999			
15,00	0,1703	0,1066			
20,00	0,1776	0,1140			
25,00	0,1819	0,1404			
30,00	0,1841	0,1557			
40,00	0,1873	0,1629			
abs máxima	0,1873	0,1629	0,5244	0,5661	0,5459

Tabela 47: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, para as diferentes soluções Bn, [S(IV)]=1,71e-5M; [Co(II)]=2,5e-4M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M. Temperatura 20°C.

TEMPO (min)	B6 Mn(II) 0M	B8 Mn(II) 5,0e-3M	B9 Mn(II) 1,0e-2M	B10 Mn(II) 2,0e-2M
0,00	0,0667	0,4956	0,5280	0,4747
0,17	0,0700	0,5257	0,5304	0,4771
0,50	0,0770	0,5367	0,5317	0,4797
1,00	0,0853	0,5407	0,5340	0,4813
1,50	0,0926	0,5431	0,5356	0,4823
2,00	0,0994	0,5449	0,5363	0,4824
2,50	0,1056	0,5457	0,5367	0,4829
3,00	0,1116	0,5461	0,5369	
3,50	0,1173	0,5463		
4,00	0,1223			
4,50	0,1273			
5,00	0,1319			
5,50	0,1364			
6,00	0,1409			
6,50	0,1451			
7,00	0,1494			
7,50	0,1533			
8,00	0,1570			
9,00	0,1639			
10,00	0,1701			
11,00	0,1757			
12,00	0,1807			
13,00	0,1853			
14,00	0,1893			
15,00	0,1929			
16,00	0,1960			
17,00	0,1987			
18,00	0,2011			
19,50	0,2044			
abs max	0,2044	0,5463	0,5369	0,4829

Tabela 48: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, para as diferentes soluções Bn, [S(IV)]=1,71e-5M; [Co(II)]=1e-3M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M. Temperatura 20°C.

TEMPO (min)	B11 [Mn(II)] 0M	B12 [Mn(II)] 2,5e-4M	B13 [Mn(II)] 5,0e-3M	B14 [Mn(II)] 1,0e-2M	B15 [Mn(II)] 2,0e-2M
0,00	0,0204	0,0240	0,0269	0,0573	0,2421
0,17	0,0211	0,0254	0,0343	0,0957	0,4027
0,50	0,0237	0,0284	0,0546	0,2093	0,5241
1,00	0,0261	0,0320	0,0973	0,3747	0,5484
1,50	0,0283	0,0357	0,1544	0,4553	0,5556
2,00	0,0311	0,0390	0,2189	0,4864	0,5601
2,50	0,0326	0,0421	0,2797	0,5003	0,5629
3,00	0,0340	0,0451	0,3290	0,5080	0,5653
3,50	0,0359	0,0480	0,3643	0,5129	0,5664
4,00	0,0376	0,0509	0,3884	0,5157	0,5663
4,50	0,0393	0,0539	0,4049	0,5173	0,5664
5,00	0,0409	0,0569	0,4163	0,5186	0,5667
5,50	0,0427	0,0596	0,4260	0,5193	
6,00	0,0443	0,0624	0,4293	0,5194	
6,50	0,0459	0,0653	0,4330	0,5197	
7,00	0,0474	0,0679	0,4356	0,5200	
7,50	0,0490	0,0704	0,4373	0,5203	
8,00	0,0506	0,0730	0,4387		
9,00	0,0536	0,0779	0,4401		
10,00	0,0567	0,0826	0,4411		
11,00	0,0594	0,0869	0,4416		
12,00	0,0624	0,0911			
13,00	0,0654	0,0953			
14,00	0,0686				
15,00	0,0719				
16,00	0,0743				
17,00	0,0763				
18,50	0,0787				
abs máxima	0,0787	0,0953	0,4416	0,5203	0,5667

Tabela 49: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, para as diferentes soluções Bn, [S(IV)]=1,92e-5M; [Mn(II)]=2,5e-4M; [NaN₃]=0,55M e [HClO₄]=0,15M. Temperatura 20°C.

TEMPO (min)	B16 [Co(II)] 2,5e-4M	B17 [Co(II)] 5,0e-4M	B18 [Co(II)] 1,0e-4M
0,00	0,2666	0,0629	0,0259
0,17	0,3817	0,0861	0,0293
0,50	0,4781	0,1464	0,0381
1,00	0,5047	0,2519	0,0533
1,50	0,5124	0,3460	0,0703
2,00	0,5164	0,4076	0,0904
2,50	0,5190	0,4413	0,1123
3,00	0,5206	0,4597	0,1357
3,50	0,5217	0,4694	0,1603
4,00	0,5219	0,4756	0,1850
4,50	0,5221	0,4791	0,2309
5,00	0,5219	0,4814	0,2520
5,50	0,5219	0,4830	0,2706
6,00	0,5226	0,4841	0,2871
6,50	0,5217	0,4847	0,3014
7,00	0,5216	0,4851	0,3137
7,50	0,5216	0,4854	0,3241
8,00	0,5214	0,4857	0,3329
8,50	0,5213		0,3403
9,00	0,5211		0,3467
9,50	0,5210		0,3516
10,00	0,5207		0,3593
11,00	0,5204		0,3643
12,00	0,5201		0,3674
13,00	0,5200		0,3694
14,00	0,5200		0,3706
15,00	0,5197		0,3739
			0,3751
			0,3766
abs máxima	0,5226	0,4857	0,3766

Figura 36: curvas de evolução para a reação, 365nm, cubeta 1cm, $[S(IV)]=1,71e-5M$; $[NaN_3]=0,55M$. $[HClO_4]=0,15M$; $[Co(II)]=5e-4M$; diferentes concentrações de $Mn(II)$ que são adicionados pelas respectivas soluções Bn (tabela 46)

Figura 37: curvas de evolução para a reação, 365nm, cubeta 1cm, $[S(IV)]=1,71e-5M$; $[NaN_3]=0,55M$. $[HClO_4]=0,15M$; $[Co(II)]=2,5e-4M$; diferentes concentrações de $Mn(II)$ que são adicionados pelas respectivas soluções Bn (tabela 47)

Figura 38: curvas de evolução para a reação, 365nm, cubeta 1cm, $[S(IV)]=1,71e-5M$; $[NaN_3]=0,55M$. $[HClO_4]=0,15M$; $[Co(II)]=1,0e-3M$; diferentes concentrações de $Mn(II)$ que são adicionados pelas respectivas soluções Bn (tabela 48)

Figura 39: curvas de evolução para a reação, 365nm, cubeta 1cm, $[S(IV)]=1,92e-5M$; $[NaN_3]=0,55M$. $[HClO_4]=0,15M$; $[Mn(II)]=2,5e-4M$; diferentes concentrações de $Co(II)$ que são adicionados pelas respectivas soluções Bn (tabela 49)

9.6. CONCLUSÕES DO ESTUDO DO MANGANÊS COMO CATALISADOR

* A análise das curvas da figura 36 onde é fixada a concentração do Co(II) em $5,0\text{e-}4\text{M}$ mostra que o aumento da concentração de Mn(II) acelera a velocidade de reação. Isto pode ser visto pela maior inclinação do período de indução. Logo nesta faixa de concentração o Mn(II) atua como catalisador. Observar que as curvas das soluções B4 ($[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$) e B5 ($[\text{Mn(II)}]=2\text{e-}3\text{M}$) não apresentam diferenças significativas. Portanto, na concentração em redor de $1\text{e-}3\text{M}$ o Mn(II) tem sua capacidade de catálise saturada.

A figura 37 onde a concentração de Co(II) é $2,5\text{e-}4\text{M}$, menor que a da figura 36, mostra que isto não altera o patamar de máxima absorbância das soluções B8 a B10, com relação às soluções de B3 a B5 (figura 36). No entanto, a comparação da solução B3 com a B8, (ambas com a concentração de Mn(II) igual a $5\text{e-}4\text{M}$), na solução B3 a relação entre Mn(II) e Co(II) é de 1:1. Já na solução B8 é 2:1 (tabela 45). O Mn(II) quando está numa concentração duas vezes maior que a de Co(II) apresenta sua maior capacidade de catálise. Isto pode ser visto na solução B8 que nem sequer apresentou o período de indução, ao passo que a B3, sim. O gráfico da figura 38 mostra o mesmo comportamento. Refere-se à relação da concentração de Mn(II) e Co(II) .

O gráfico da figura 39, onde a concentração de Mn(II) é fixada em $2,5\text{e-}4\text{M}$ mostra que o aumento da concentração de Co(II) diminui o patamar de máxima absorbância. Provavelmente o aumento da concentração de Co(II) interfere no equilíbrio do Mn(II) e Mn(III) , diminuindo a concentração de Mn(III) . É o Mn(III) que inicia a reação conforme o mecanismo proposto (equações 60 a 66).

Portanto, o ideal para o método é fixar a concentração do Co(II) , que está em excesso em relação ao S(IV) ; e que a concentração do Mn(II) seja duas vezes maior que a do Co(II) .

10. ESTEQUIOMETRIA PARA O AZOTETO E COBALTO

O azoteto de sódio é um composto químico de custo elevado, com grande toxicidade. É um composto carcinogênico. Portanto é muito interessante reduzir sua concentração para minimizar esses efeitos.

O Co(II) quando complexado com azoteto, é oxidado a Co(III) induzido pelo S(IV). No entanto sempre se usa uma concentração de Co(II) muito maior do que S(IV), que para a curva de calibração apresenta uma faixa de $3,48 \times 10^{-6}$ até $3,65 \times 10^{-5} \text{M}$ de S(IV), (280 ppb a 3000 ppb em HSO_3^-). Normalmente se usa $5 \times 10^{-4} \text{M}$ de Co(II), então, o objetivo é determinar qual a relação estequiométrica entre S(IV) e Co(II). Também verifica-se qual é o comportamento do Mn(II) frente às variações de concentração do Co(II).

10.1. SOLUÇÕES ALBi PARA O ESTUDO ESTEQUIOMÉTRICO

Em todas as reações desse estudo de estequiometria é usada uma solução de trabalho que contém $1,70 \times 10^{-5} \text{M}$ de bissulfito, cuja absorbância, quando calculada pela equação que descreve a curva de calibração $A = 29720C + 0,0188$, é 0,5240 (102).

A preparação das diferentes soluções de trabalho seguem o seguinte procedimento:

10 mL sol. reagente = vol. sol. A + 1mL de AlBi + Vol. água + 1mL de solução Bn

A solução AlBi é preparada conforme explicado no item 4.2. Nela a concentração de S(IV) é de $1,70 \times 10^{-4} \text{M}$.

10.2. REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AZOTETO

São usadas quatro concentrações de azoteto de sódio. As soluções são preparadas a partir de uma solução A, normalmente usada, cuja concentração de azoteto de sódio é 2,75M e de TRIS, 0,50M. Portanto, o volume de água mais o volume da solução A é constante e igual a 8 mL. Como as reações são realizadas num meio tamponado pelo azoteto e ácido azotídrico, há necessidade de se reduzir a concentração de HClO_4 , que é adicionado pela solução B, de tal forma a não se alterar o pH do tampão. Embora o pH não seja alterado, sua capacidade tamponante é diminuída. São preparadas quatro soluções B que contém diferentes concentrações de HClO_4 mais as mesmas concentrações de Co(II) , $5\text{e-}4\text{M}$ e Mn(II) , $1\text{e-}3\text{M}$; e são, denominadas de B1 a B4, sendo que o volume final de cada solução Bn foi 10 mL. Na tabela 50, mostra os volumes e concentrações de reagentes envolvidos na preparação das soluções para o estudo da redução da quantidade de azoteto.

Tabela 50: mostra os volumes e concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções Bn, que contém os íons metálicos em meio ácido.

Bn (10 mL)	volume (mL)			solução de trabalho, concentração (M)		
	CoSO_4 0,125M	MnSO_4 0,250M	HClO_4 6,272M	Co(II)	Mn(II)	HClO_4
B19	0,40	0,40	1,80	$5\text{e-}4$	$1\text{e-}3$	1,13
B20	0,40	0,40	1,22	$5\text{e-}4$	$1\text{e-}3$	0,77
B21	0,40	0,40	0,60	$5\text{e-}4$	$1\text{e-}3$	0,38
B22	0,40	0,40	0,26	$5\text{e-}4$	$1\text{e-}3$	0,16

Na tabela 51 estão os volumes e concentrações envolvidos na preparação das soluções de trabalho.

Observe-se que a relação entre a concentração de azoteto e ácido perclórico é aproximadamente 3,5 para as quatro soluções de trabalho, mantendo com isto o meio tamponado.

Tabela 51: mostra os volumes e concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções de trabalho, quando se reduz a concentração de azoteto de sódio.

Sol.	Bn (1 mL)	volume (mL)		solução de trabalho, concentração (M)				
		azoteto 2.75M	água	azoteto	HClO ₄	S(IV)	Co(II)	Mn(II)
01	B19	1.50	6.50	0,41	0,11	1.70e-5	5e-4	1e-3
02	B20	1.00	7.00	0,28	0,08	1.70e-5	5e-4	1e-3
03	B21	0,50	7.50	0,14	0,04	1.70e-5	5e-4	1e-3
04	B22	0,20	7.80	0,06	0,02	1.70e-5	5e-4	1e-3

10.3. ESTEQUIOMETRIA PARA O COBALTO

São preparadas duas baterias de soluções de trabalho. No primeiro bloco são usadas as soluções de B23 a B27, onde a relação de concentração do S(IV) e a de Co(II) é 0,25; 0,50; 1.00; 2.00 e 4,00. A concentração de Mn(II) é duas vezes maior que a de Co(II). No segundo bloco são preparadas soluções de trabalho com as seguintes relações de S(IV) e Co(II) 0,50; 1.00 e 2.00 e a concentração de Mn(II) é sempre 1e-3M, tradicionalmente usada.

As diferentes concentrações de Co(II) e Mn(II) são obtidas pela preparação das seguintes soluções Bn, descritas na tabela 52. São preparados 10 mL de cada solução Bn. Na preparação das soluções Bn são usadas uma solução de CoSO₄ de 2,5e-5M e uma de MnSO₄ de 5.0e-3M. Para obtê-las parte-se das seguintes soluções:

1 mL de solução CoSO₄ (0,125M) ==> 50,0mL de solução CoSO₄
(2,5e-3M)

1 mL de solução MnSO_4 (0,250M) $\implies$ 50,0mL de solução MnSO_4 ($5.0\text{e-}3\text{M}$)

Tabela 52: mostra os volumes e concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções Bn, onde se variam as concentrações dos íons metálicos.

Bn (10 mL)	volume (mL)			concentração (M)		bloco
	CoSO_4 2.5e-3M	MnSO_4 5.0e-3	MnSO_4 0,25M	Co(II)	Mn(II)	
B23	0,17	0,17	0	4.25e-5	8.50e-5	01
B24	0,34	0,34	0	8.50e-5	1.70e-4	01
B25	0,68	0,68	0	1.70e-4	3.40e-4	01
B26	1.36	1.36	0	3.40e-4	6.80e-4	01
B27	2.72	2.72	0	6.80e-4	1.36e-3	01
B28	0,34	0	0,4	8.50e-5	1.00e-2	02
B29	0,68	0	0,4	1.70e-4	1.00e-2	02
B30	1.36	0	0,4	3.40e-4	1.00e-2	02

Em todas soluções Bn são colocados 2,4mL de HClO_4 (6.272M)

São preparadas 10 mL de cada solução de trabalho, conforme a equação:

10mL solução de trabalho = 2mL solução A + 7mL (vol. AlBi + Vol. água) + 2mL solução Bn

Em cada solução de trabalho são colocados 1 mL de solução AlBi ($1,70\text{e-}4\text{M}$ de S(IV)) e 6 mL de água. A tabela 53 mostra as concentrações referentes às soluções de trabalho. A concentração de S(IV) em todas soluções de trabalho é de $1.70\text{e-}5\text{M}$.

Tabela 53: mostra os volumes e concentrações dos reagentes envolvidos na preparação das soluções de trabalho, para o estudo estequiométrico do cobalto.

Bn (1 mL)	concentração (M)		relação [S(IV)]/[Co(II)]	bloco
	Co(II)	Mn(II)		
B23	4,25e-6	8,50e-6	4	01
B24	8,50e-6	1,70e-5	2	01
B25	1,70e-5	3,40e-5	1	01
B26	3,40e-5	6,80e-5	0,5	01
B27	6,80e-5	1,36e-4	0,25	01
B128	8,50e-5	1,00e-3	2	02
B29	1,70e-5	1,00e-3	1	02
B30	3,40e-5	1,00e-3	0,5	02

10.4. COLETA DOS DADOS PARA ESTUDO DO AZOTETO E COBALTO

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10s, sendo lidas as absorbâncias em 365nm. É usada cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A temperatura no suporte da cubeta é mantida constante em 20°C com o uso do equipamento Peltier. Todas as soluções usadas estão em equilíbrio térmico com o ambiente que tem sua temperatura controlada próxima a 20°C.

A tabela 54 mostra alguns dados coletados, para o estudo da redução da concentração do azoteto.

A tabela 55 mostra alguns dados para o estudo estequiométrico do cobalto em relação ao S(IV).

Nas tabelas 54 e 55:

abs máxima: é a maior absorbância atingida na evolução da reação. Ela ocorre quando se atinge o patamar da curva de evolução.

desvio (%): é o desvio porcentual entre a absorbância calculada pela equação da curva de calibração e a absorbância máxima obtida neste estudo.

Com os dados são construídos:

gráfico da figura 41: evolução da reação quando se reduz a concentração de azoteto.

gráfico da figura 42: evolução da reação para o estudo estequiométrico do cobalto, bloco 01, onde a concentração molar de Mn(II) é duas vezes maior do que a de Co(II).

gráfico da figura 43: evolução da reação para o estudo estequiométrico do cobalto, bloco 02, onde a concentração de Mn(II) é constante e igual a $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$.

Tabela 54: mostra as absorvâncias, em 365nm, cubeta de 1cm, $[\text{S(IV)}] = 1,70 \times 10^{-5} \text{M}$; $[\text{Co(II)}] = 5 \times 10^{-4} \text{M}$ e $[\text{Mn(II)}] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$. Temperatura 20°C . Redução da concentração de azoteto.

tempo (min)	B19 [NaN3]=0,41M	B20 [NaN3]=0,28M	B21 [NaN3]=0,14M	B22 [NaN3]=0,06M
0,33	0,5191	0,3787	0,2450	0,1110
0,83	0,5124	0,3731	0,2441	0,1017
1,33	0,5149	0,3721	0,2469	0,1009
1,83	0,5171	0,3721	0,2486	0,1000
2,33	0,5193	0,3716	0,2490	0,0994
2,83	0,5201	0,3713	0,2496	0,0989
3,33	0,5209	0,3709	0,2490	0,0986
3,83	0,5216	0,3706	0,2490	0,0980
4,33	0,5219	0,3703	0,2486	0,0979
4,83	0,5220	0,3699	0,2481	0,0974
5,33	0,5223	0,3696	0,2479	0,0971
5,83	0,5221	0,3694	0,2474	0,0970
6,33	0,5221	0,3690	0,2470	0,0967
7,33	0,5224	0,3684	0,2463	0,0961
8,33	0,5221	0,3680	0,2454	0,0960
9,33	0,5220	0,3676	0,2449	0,0957
10,33	0,5220	0,3671	0,2441	
12,33	0,5220	0,3657		
14,33	0,5219			
16,33	0,5217			
18,33	0,5214			
20,33	0,5211			
abs máxima	0,5224	0,3787	0,2496	0,1110
desvio (%)	0,31	27,73	52,37	78,82

Tabela 55: mostra as absorvâncias, em 365nm, cubeta de 1cm, $[S(IV)]=1,70e-5M$; $[NaN_3]=0,55M$. Temperatura 20°C. Estequiometria do cobalto.

tempo (min)	$[Co^{2+}]/[Mn^{2+}] = 0,5$					$[Mn^{2+}] = 1e-3$		
	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30
0,33	0,0554	0,0631	0,1204	0,1966	0,2697	0,0856	0,1410	0,2164
0,83	0,0811	0,1119	0,2047	0,2929	0,3964	0,0844	0,1297	0,1993
1,33	0,0867	0,1276	0,2163	0,3004	0,4024	0,0746	0,1216	0,1970
1,83	0,0883	0,1336	0,2174	0,3019	0,4046	0,0703	0,1180	0,1956
2,33	0,0900	0,1357	0,2167	0,3023	0,4053	0,0676	0,1156	0,1937
2,83	0,0896	0,1363	0,2154	0,3020	0,4056	0,0661	0,1139	0,1924
3,33	0,0887	0,1360	0,2143	0,3013	0,4054	0,0649	0,1121	0,1913
3,83	0,0887	0,1353	0,2129	0,3007	0,4050	0,0637	0,1110	0,1904
4,33	0,0881	0,1344	0,2119	0,3000	0,4047	0,0629	0,1099	0,1893
4,83	0,0877	0,1334	0,2109	0,2994	0,4043	0,0619	0,1090	0,1887
5,33	0,0876	0,1326	0,2100	0,2987	0,4037	0,0611	0,1083	0,1880
5,83	0,0870	0,1316	0,2091	0,2981	0,4034	0,0606	0,1076	0,1876
6,33	0,0866	0,1306	0,2084	0,2974	0,4027	0,0601	0,1070	0,1871
7,33	0,0856	0,1287	0,2070	0,2963	0,4019	0,0594	0,1061	0,1864
8,33	0,0844	0,1271	0,2061		0,4017	0,0587	0,1054	0,1859
9,33	0,0833	0,1259	0,2054		0,4011	0,0579	0,1049	0,1853
10,33		0,1246			0,4007	0,0576		
abs	0,0900	0,1363	0,2174	0,3023	0,4056	0,0856	0,1410	0,2164
máxima								
desvio (%)	82,82	73,99	58,51	42,31	22,60	83,66	73,09	58,70

Figura 40: desvio (%) da absorbância em relação ao valor teórico calculado com a equação 102 em função da concentração de azoteto. Cubeta 1cm, 365nm, $[S(IV)]=1,70e-5$; $[Co(II)]=5e-4$ e $[Mn(II)]=1e-3$; temperatura $20^{\circ}C$. (Tabela 54)

Figura 41: curvas de evolução, em 365nm, cubeta 1cm, $[S(IV)]=1,70e-5M$, $[Co(II)]=5e-4M$ e $[Mn(II)]=1e-3M$. Temperatura $20^{\circ}C$. Redução da concentração do azoteto. (tabela 54)

Figura 42: curvas de evolução, em 365nm, cubeta de 1cm, $[S(IV)]=1,70e-5M$ e $[NaN_3]=0,55M$. Temperatura $20^{\circ}C$. Estequiometria do cobalto, bloco 01, relação $[Co(II)]/[Mn(II)]=0,5$. (tabela 55)

Figura 43: curvas de evolução, em 365nm, cubeta de 1cm, $[S(IV)]=1,70e-5M$ e $[NaN_3]=0,55M$. Temperatura $20^{\circ}C$. Estequiometria do cobalto, bloco 02, $[Mn(II)]=1e-3M$. (tabela 55)

10.5. CONCLUSÕES PARA REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AZOTETO

✱ Observando-se que o desvio percentual que é calculado com relação ao valor teórico dado pela equação 102, mostrado na tabela 54 e figura 40, é muito pequeno para a solução de trabalho. Ela contém 0,41M de azoteto de sódio. Para as demais concentrações, o desvio é grande.

Como no modo tradicional a concentração de azoteto usada é de 0,55M, então pode-se abaixar esta concentração para 0,41M. Com isto economiza-se reagente e trabalhar-se com uma concentração menor de azoteto, o que minimiza sua atuação tóxica. A evolução da curva não revela uma alteração significativa no desenvolvimento da reação, somente alteração na absorbância máxima. Em trabalhos anteriores,⁽⁷⁵⁾ verifica-se que diferentes concentrações de azoteto geram diferentes complexos com o cobalto. De 0,2 a 1,8M de azoteto predomina $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]]^{3-}$; porém, há formação de $[\text{Co}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^-$, que tem significância.

A tabela 56 mostra a distribuição dos diferentes complexos formados nas diferentes concentrações de azoteto usadas. Os valores são obtidos a partir da figura 14, (Coichev⁽⁷⁵⁾). O azoteto é fornecido à solução de trabalho pela solução A que contém 2,75M de azoteto de sódio e 0,5M de TRIS.

Inicialmente, o HClO_4 protona a TRIS. O ácido restante então reage com o azoteto de sódio e forma HN_3 . Em consequência o que resta de azoteto de sódio se ioniza e resulta no ânion azoteto livre, que forma complexos com o Co(III) e Co(II) .

Tabela 56: Distribuição percentual dos complexos: tetraazidocobaltato(III), pentaazidocobaltato(III) e hexazidocobaltato(III), nas diferentes concentrações de ânion azoteto.

solução A			solução B	solução de trabalho				
volume (mL)	NaN ₃ (mols)	TRIS (mols)	HClO ₄ (mols)	concentração (M)		teor (%)		
				HN ₃	N ₃ ⁻	[Co(N ₃) ₄] ⁻	[Co(N ₃) ₅] ²⁻	[Co(N ₃) ₆] ³⁻
1,5	4,13e-3	0,75e-3	1,13e-3	0,04	0,38	41	18	41
1,0	2,75e-3	0,50e-3	0,77e-3	0,03	0,25	55	18	27
0,5	1,38e-3	0,25e-3	0,38e-3	0,01	0,13	79	9	12
0,2	0,55e-3	0,10e-3	0,16e-3	0,01	0,05	91	7	2

À medida que se diminui a concentração de azoteto, a absorvância diminui. Disto podem ser feitas as seguintes hipóteses:

✱ Cada complexo tem um valor de absorvidade molar diferente para 365nm. Logo, a diferença na distribuição percentual dos complexos leva a um abaixamento na absorvância; que é resultado da soma das diferentes absorvâncias para cada complexo;

✱ além de ocorrer variação na distribuição percentual dos complexos, menor número de íons de Co(II) é oxidada a Co(III) devido à alteração do potencial de oxidação, causada pela variação do azoteto;

✱ ocorre uma combinação das duas hipóteses anteriores.

Na concentração tradicional de azoteto, 0,55M, o teor de cada complexo (figura 14) é:

Uma sugestão é elevar a concentração de azoteto para 2M, quando se espera a formação do complexo hexa mais próximo possível

de 100%. Com isto seria eliminada a interferência dos outros compostos de coordenação.

Um estudo mais detalhado desta elevação da concentração do azoteto se faz necessário. Então verificando-se a absorvividade, existe a possibilidade de determinar o valor da absorvividade molar para o complexo hexa isolado.

10.6. CONCLUSÕES PARA ESTEQUIOMETRIA DO COBALTO

✱ Quando a concentração de azoteto de sódio é 0,55M, há predominância da formação de $[\text{Co}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, e 2 mols de íons Co(II) (equação 92) complexados reagem com 1 mol de S(IV) reações descritas no item 2 (equação 96). Admitindo-se que todo S(IV) reage quando há excesso de Co(II) , e usando a equação da curva de calibração

$A = 29720C + 0,0188$ (equação 102), elabora-se a tabela 57.

Tabela 57: mostra a absorvância, em 365nm que é calculada pela equação da curva de calibração, item 4.13 e a absorvância medida. Temperatura 20°C, cubeta de 1cm, $[\text{S(IV)}]=1,70\text{e-}5\text{M}$ e $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$. Para as soluções de B23 a B27 a relação $[\text{Mn(II)}]/[\text{Co(II)}] = 2$ Para as soluções de B28 a B30 $[\text{Mn(II)}] = 1,0\text{e-}3\text{M}$. Estequiometria do cobalto

Bn	reagiram		relação o(II):S(IV))	absorvância	
	Co(II)(M)	S(IV) (M)		calculada	medida
B23	4,25e-6	2,12e-6	1:4	0,0818	0,0900
B24	8,50e-6	4,25e-6	1:2	0,1451	0,1363
B25	1,70e-5	8,50e-6	1:1	0,2714	0,2174
B26	3,40e-5	1,70e-5	2:1	0,5240	0,3023
B27	6,80e-5	1,70e-5	4:1	0,5240	0,4056
B28	8,50e-6	4,25e-6	1:2	0,1451	0,0856
B29	1,70e-5	8,50e-6	1:1	0,2714	0,1410
B30	3,40e-5	1,70e-5	2:1	0,5240	0,2164

O objetivo deste experimento é mostrar que dois íons Co(II) complexados reagem com um de S(IV) . Baseado nisto, é elaborada a tabela 57. No entanto, a absorvância medida é menor que a calculada, com exceção da 1ª medição B23 onde os erros

espectrofotométricos são grandes. Observar que a relação entre as concentrações de S(IV) e Co(II) ($[\text{Co(II)}]/[\text{S(IV)}]$) são mostradas na tabela 58.

Tabela 58: relação entre as concentrações dos reagentes envolvidos na reação. Para as soluções de B23 a B27 a relação $[\text{Mn(II)}]/[\text{Co(II)}] = 2$ Para as soluções de B28 a B30 $[\text{Mn(II)}] = 1,0\text{e-}3\text{M}$. Estequiometria do cobalto

Bn	concentração (M)		Relação $[\text{Co(II)}]/[\text{S(IV)}]$
	Co(II)	S(IV)	
B23	4,25e-6	1,70e-5	1/4
B24	8,50e-6	1,70e-5	1/2
B25	1,70e-5	1,70e-5	1/1
B26	3,40e-5	1,70e-5	2/1
B27	7,80e-5	1,70e-5	4/1
B28	8,50e-6	1,70e-5	1/2
B29	1,70e-5	1,70e-5	1/1
B30	3,40e-5	1,70e-5	2/1

✱ A tabela 57 é calculada baseando-se na estequiometria. Porém os resultados obtidos não confirmam isto porque o cobalto (II) além de reagir com o S(IV), reage com o Mn(II), para formar o Mn(III) e com isto possibilita o início da reação. Para que ele oxide o Mn(II) tem que ter um potencial de oxidação determinado que possibilite a formação da quantia suficiente de Mn(III) para que a reação se inicie.

11. INTERFERÊNCIA DO COBRE E FERRO

Ferro, cobre, cobalto e manganês são metais de transição com configurações eletrônicas semelhantes. Portanto, isso possibilita que esses metais atuem como catalisadores ou formem complexos que absorvem radiações na faixa de interesse do método. Ferro e cobre formam complexos. O objetivo é verificar qual é o grau de suas influências, quando se usa o sistema proposto para determinar S(IV). Obter as curvas de calibração para os seguintes comprimentos de onda: 340; 365; 412 e 470nm - para o S(IV), cobre e ferro. O complexo de ferro absorve em 340 e 470nm; o complexo de cobre em 412nm; e o de cobalto induzido pelo S(IV), em 365nm. Com estas curvas de calibração é montado um sistema de equações que possibilitem a determinação simultânea das três substâncias. As figuras 60 a 63, mostram os espectros para cobre e ferro, e mostram os picos de absorção característicos de cada metal.

Os íons metálicos são adicionados na forma de sulfatos.

11.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE 0,1M

São pesados 24,97g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em balança analítica. Coloca-se em um béquer de 20mL e adiciona-se 8,6mL de HClO_4 (11,64M). Transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 1 litro. Completa-se o volume com água destilada e deionizada. A adição de ácido leva o pH a 1 e evita a hidrólise do sal.

11.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE 0,01M

São medidos 10mL da solução de CuSO_4 (0,1M) e dilui-se com água destilada e deionizada em balão volumétrico de 100mL.

11.3. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE FERRO 2,5E-3M

São pesados 0,6951g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em balança analítica, coloca-se em um béquer de 20mL e adiciona-se 8.6mL de HClO_4 (11,64M). Transfere-se para um balão volumétrico de 1 litro e completa-se o volume com água destilada e deionizada. O ácido adicionado leva o pH a 1 e evita a hidrólise do sal. No caso do ferro isso é muito importante devido à grande facilidade do sulfato de ferro sofrer hidrólise.

11.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bn PARA O COBRE

São preparados 10mL de cada solução. Elas são denominadas de B31 a B35. Em todas as soluções são adicionados: 0,40mL de CoSO_4 (0,125M); 0,40mL de MnSO_4 (0,250M) e 2,40mL de HClO_4 (6,272M). A quantidade de ácido proveniente das soluções de sulfato de cobre, sulfato de cobalto e sulfato de manganês é desprezível diante da quantidade adicionada de HClO_4 . As concentrações finais para estes são: $[\text{Co}^{++}] = 5\text{e-}3\text{M}$, $[\text{Mn}^{++}] = 1\text{e-}2\text{M}$ e $[\text{HClO}_4] = 1,50\text{M}$. O volume de sulfato de cobre 0,01M adicionado para as soluções Bn estão na tabela 59.

Tabela 59: preparação das soluções Bn contendo diferentes concentrações de cobre, $[\text{Co(II)}] = 5\text{e-}3\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 1\text{e-}2\text{M}$ e $[\text{HClO}_4] = 1,5\text{M}$.

Solução Bn (10mL)	volume CuSO_4 (0,01M) (mL)	concentração final Cu(II) (M)
B31	0,60	6,0e-4
B32	1,00	1,0e-3
B33	1,50	1,5e-3
B34	2,00	2,0e-3
B35	2,40	2,5e-3

Os volumes são completados com água destilada e deionizada.

11.5. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bn PARA O FERRO

São preparados 10mL de cada solução Bn. Os volumes das soluções de sais são medidos com bureta de pistão de 5mL e são preparadas em balão volumétrico de 10mL. Em todas as soluções são adicionados: 0,40mL de CoSO_4 (0,125M); 0,40mL de MnSO_4 (0,250M) e 2.40mL de HClO_4 (6,272M). As concentrações finais são: $[\text{Co}^{++}] = 5\text{e-}3$, $[\text{Mn}^{++}] = 1\text{e-}2$ e $[\text{HClO}_4] = 1.50$, Observar que as quantidades de HClO_4 provenientes das soluções de sais são desprezíveis. Os volumes de FeSO_4 e CuSO_4 adicionados nas soluções Bn são mostrados na tabela 60.

Tabela 60: preparação das soluções Bn contendo ferro e cobre, $[\text{Co(II)}] = 5\text{e-}3\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 1\text{e-}2\text{M}$ e $[\text{HClO}_4] = 1,5\text{M}$.

Bn	volume (mL)		concentrações finais (M)	
	FeSO_4 (2,5e-3M)	CuSO_4 (0,01M)	Fe(II)	Cu(II)
B36	0,10	0	2,5e-5	0
B37	0,40	0	1,0e-4	0
B38	2,00	0	5,0e-4	0
B39	3,00	0	7,5e-4M	0
B40	4,00	0	1,0e-3	0
B41	0,40	1,00	1,0e-4	1,0e-3

Completam-se os volumes com água destilada e deionizada. A solução B41 contém ferro e cobre e é usada para verificar a influência de um íon sobre o outro.

11.6. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AlBi

A partir de uma solução de bissulfito de sódio padronizada, de concentração 0,0424M, é preparada a solução AlBi conforme descrito no item 4.2. São preparados 500mL desta solução, que tem uma concentração de $1,70\text{e-}4\text{M}$ de bissulfito de sódio.

11.7. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO PARA O COBRE

As soluções de trabalho são preparadas misturando-se quatro volumes de acordo com seguinte procedimento:

10mL de solução de trabalho = 2mL de solução A + 7mL(vol. AlBi + vol. água) + 1mL de solução Bn

A tabela 61 mostra como são preparadas as soluções para estudo do cobre

Tabela 61: preparação das soluções de trabalho contendo cobre, , $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$, $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$,

Solução reagente (10mL)	Solução Bn (1mL)	volume (mL)		concentração (M)	
		AlBi	água	Cu(II)	S(IV)
01	B31	0	7	6,00e-5	0
02	B32	0	7	1,00e-4	0
03	B33	0	7	1,50e-4	0
04	B34	0	7	2,00e-4	0
05	B35	0	7	2,50e-4	0
06	B32	0,5	6,5	1,00e-4	8,5e-6
07	B'	0	7	0	0

As soluções de trabalho são preparadas conforme descrito no item 4.9. Porém, que ao invés do uso da solução B tradicional são usadas as soluções Bn aqui descritas.

11.8. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO PARA O FERRO

São preparadas as soluções de modo semelhante ao caso do cobre, somente se usa as soluções Bn contendo ferro. A tabela 62 mostra a preparação destas soluções.

Tabela 62: preparação das soluções de trabalho contendo ferro, $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$, $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$,

solução		volume (mL)		concentração (M)			cor
reagente (10mL)	Bn (1mL)	AlBi	água	Fe(II)	Cu(II)	S(IV)	
01	B36	0	7	2,5e-6	0	0	vermelha
02	B37	0	7	1,0e-5	0	0	vermelha
03	B38	0	7	5,0e-5	0	0	vermelha
04	B39	0	7	7,5e-5	0	0	vermelha
05	B40	0	7	1,0e-4	0	0	vermelha
06	B37	0,5	6,5	1,0e-5	0	8,5e-6	castanha averm.
07	B41	0,5	6,5	1,0e-5	1,0e-4	8,5e-6	castanha
08	B37	1,8	5,2	1,0e-5	0	3,06e-5	castanha
09	B40	0,5	6,5	1,0e-4	0	8,5e-6	vermelha

As cores das soluções mostradas na tabela 62 são observadas durante o experimento.

11.9. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO PARA S(IV)

São preparadas cinco soluções que contém S(IV), que servem como controle; e quatro soluções que contém S(IV) e cobre, que servem para o estudo da interferência. A preparação destas soluções estão na tabela 63.

Tabela 63: preparação das soluções contendo S(IV) e das soluções contendo cobre, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

solução		volume (mL)		concentração (M)	
reagente (10mL)	Bn (1mL)	AlBi 1,74e-4M	água	S(IV)	Cu(II)
01	B	0,3	6,7	5,10e-6	0
02	B	0,7	6,3	1,19e-5	0
03	B	1,1	5,9	1,87e-5	0
04	B	1,5	5,5	2,55e-5	0
05	B	1,9	5,1	3,23e-5	0
06	B35	0,3	6,7	5,10e-6	2,5e-4M
07	B31	1,9	5,1	3,23e-5	6,0e-5
08	B33	1,0	6,0	1,70e-5	1,5e-4M
09	B31	1,0	6,0	1,70e-5	6,0e-5

A preparação das soluções seguem o descrito no item 4.9. A solução B é a descrita no item 4.7.

11.10. COLETA DE DADOS

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em quatro comprimentos de onda: 340; 365; 412 e 470nm. Ele faz a leitura começando em 340nm até 470nm. Para ler as absorbâncias nesses quatro comprimentos de onda ele necessita de 29 segundos, ou seja, gasta 7,25s para cada comprimento de onda.

São feitas leituras conforme os tempos mostrados nas tabelas de 64 a 73. O tempo é medido com cronômetro. Observar que os tempos são diferentes para cada comprimento de onda para a mesma leitura. Por exemplo: quando o tempo de leitura é 0,5 minutos para 340nm, para 365nm será $0,5 + 7.25/100 = 1.23$ minutos e, assim, sucessivamente até 470nm. Para o estudo da evolução da reação,

essa diferença de tempo não é significativa. Porém, para uma análise cinética mais rigorosa é necessário considerar essa correção.

Nas tabelas de 64 a 73.

abs 1 dia: é a absorbância lida 1 dia após o início da reação

abs 14min: é a absorbância lida 14 minutos após o início da reação

abs 24min: é a absorbância lida 24 minutos após o início da reação

São feitas regressões lineares com 95% de confiabilidade para S(IV), cobre e ferro. São também feitas regressões com o coeficiente linear zero, ou seja a reta deve passar na origem.

Para se ajustar o espectrofotômetro em 100% de transmitância é usada a solução de referência sem metais, descrita no item 3. Observar que a inclusão dos metais aumenta a absorbância. O valor deste incremento praticamente fica constante durante o período dessa análise.

11.11. COLETA DE DADOS PARA S(IV)

Tabela 64: absorvâncias em 340 e 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV), [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	340nm					365nm				
	concentrações de S(IV) (M)					concentrações de S(IV) (M)				
	5,10E-05	1,19E-04	1,87E-04	2,55E-04	3,23E-04	5,10E-05	1,19E-04	1,87E-04	2,55E-04	3,23E-04
0,5	0,0547	0,1331	0,3994	0,6236	0,8282	0,0417	0,1904	0,5111	0,7337	0,9461
1,5	0,1001	0,3372	0,5200	0,6886	0,8709	0,0987	0,3630	0,5670	0,7580	0,9654
2,5	0,1520	0,3509	0,5273	0,6953	0,8806	0,1535	0,3743	0,5739	0,7644	0,9739
3,5	0,1744	0,3541	0,5299	0,6976	0,8837	0,1744	0,3774	0,5766	0,7667	0,9767
4,5	0,1810	0,3553	0,5306	0,6983	0,8844	0,1806	0,3786	0,5771	0,7673	0,9773
5,5	0,1826	0,3559	0,5308	0,6985	0,8843	0,1820	0,3789	0,5773	0,7671	0,9769
6,5	0,1830	0,3559	0,5306	0,6978	0,8841	0,1825	0,3787	0,5769	0,7666	0,9766
7,5	0,1831	0,3557	0,5312	0,6976	0,8839	0,1826	0,3786	0,5773	0,7661	0,9761
8,5	0,1836	0,3556	0,5301	0,6974	0,8834	0,1827	0,3786	0,5764	0,7658	0,9756
9,5	0,1836	0,3554	0,5300	0,6973	0,8833	0,1829	0,3783	0,5761	0,7656	0,9753
11,0	0,1838	0,3553	0,5300	0,6970	0,8833	0,1831	0,3781	0,5759	0,7651	0,9754
12,0	0,1837		0,5397	0,6969	0,8836	0,1830		0,5757	0,7650	0,9756
14,0	0,1839	0,3550	0,5297	0,6967	0,8834	0,1830	0,3779	0,5755	0,7649	0,9753
16,0	0,1839	0,3549	0,5295	0,6966	0,8836	0,1830	0,3777	0,5754	0,7646	0,9753
18,0	0,1840	0,3551	0,5297	0,6969	0,8834	0,1830	0,3779	0,5754	0,7649	0,9748
20,0	0,1836	0,3551	0,5296	0,6969	0,8834	0,1829	0,3778	0,5751	0,7646	0,9749
22,0		0,3551	0,5297	0,6970	0,8835		0,3776	0,5753	0,7649	0,9750
24,0	0,1839	0,3553	0,5297	0,6970	0,8836	0,1829	0,3779	0,5753	0,7646	0,9751
26,0	0,1837	0,3553				0,1826	0,3779			
28,0	0,1837	0,3551	0,5296			0,1826	0,3776	0,5750		
30,0	0,1834	0,3551				0,1823	0,3776			
abs 14min	0,1839	0,3550	0,5297	0,6967	0,8834	0,1830	0,3779	0,5755	0,7649	0,9753
abs 24min	0,1839	0,3553	0,5297	0,6970	0,8836	0,1829	0,3779	0,5753	0,7646	0,9751

Tabela 65: absorvâncias em 412 e 470nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV), [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaNO₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	412 nm					470 nm				
	concentração de S(IV) (M)					concentrações de S(IV) (M)				
	5,10E-05	1,19E-04	1,87E-04	2,55E-04	3,23E-04	5,10E-05	1,19E-04	1,87E-04	2,55E-04	3,23E-04
0,5	0,0329	0,1472	0,3104	0,4221	0,5387	0,0253	0,0504	0,0789	0,0997	0,1266
1,5	0,0669	0,2091	0,3210	0,4255	0,5431	0,0327	0,0584	0,0801	0,1001	0,1279
2,5	0,0943	0,2133	0,3240	0,4281	0,5467	0,0375	0,0590	0,0804	0,1007	0,1290
3,5	0,1037	0,2143	0,3249	0,4290	0,5479	0,0389	0,0593	0,0803	0,1004	0,1291
4,5	0,1064	0,2149	0,3250	0,4293	0,5481	0,0396	0,0596	0,0806	0,1010	0,1295
5,5	0,1067	0,2151	0,3250	0,4287	0,5481	0,0396	0,0594	0,0806	0,1007	0,1297
6,5	0,1071	0,2151	0,3247	0,4287	0,5479	0,0400	0,0597	0,0803	0,1006	0,1296
7,5	0,1071	0,2151	0,3251	0,4281	0,5474	0,0399	0,0594	0,0807	0,1005	0,1296
8,5	0,1073	0,2149	0,3244	0,4281	0,5473	0,0401	0,0591	0,0801	0,1007	0,1296
9,5	0,1074	0,2146	0,3244	0,4280	0,5469	0,0403	0,0596	0,0805	0,1006	0,1296
11,0	0,1076	0,2146	0,3243	0,4277	0,5470	0,0406	0,0597	0,0805	0,1001	0,1299
12,0	0,1073		0,3241	0,4277	0,5473	0,0407		0,0805	0,1005	0,1300
14,0	0,1074	0,2143	0,3240	0,4274	0,5470	0,0406	0,0596	0,0804	0,1006	0,1299
16,0	0,1071	0,2142	0,3237	0,4273	0,5470	0,0406	0,0594	0,0803	0,1004	0,1297
18,0	0,1074	0,2144	0,3238	0,4271	0,5470	0,0407	0,0599	0,0801	0,1004	0,1300
20,0	0,1071	0,2143	0,3237	0,4274	0,5470	0,0407	0,0596	0,0803	0,1002	0,1297
22,0		0,2143	0,3237	0,4274	0,5470		0,0596	0,0804	0,1006	0,1300
24,0	0,1071	0,2143	0,3236	0,4271	0,5470	0,0407	0,0597	0,0801	0,1004	0,1301
26,0	0,1069	0,2144				0,0403	0,0596	0,0803		
28,0	0,1066	0,2143				0,0401	0,0596			
30,0	0,1066	0,2141				0,0403	0,0597			
abs 14min	0,1074	0,2143	0,3240	0,4274	0,5470	0,0406	0,0596	0,0804	0,1006	0,1299
abs 24min	0,1071	0,2143	0,3236	0,4271	0,5470	0,0407	0,0597	0,0801	0,1004	0,1301

11.12. COLETA DE DADOS PARA O COBRE

Tabela 66: absorbâncias em 340 e 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20° C, para diferentes concentrações cobre, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	absorbâncias em 340 nm					absorbâncias em 365 nm				
	B31	B32	B33	B334	B35	B31	B32	B33	B34	B35
0,5	0,1416	0,1853	0,2703	0,3501	0,4294	0,2311	0,3340	0,5031	0,6606	0,8186
1,5	0,1486	0,1856	0,2710	0,3510	0,4308	0,2381	0,3350	0,5054	0,6626	0,8213
2,5	0,1454	0,1865	0,2719	0,3519	0,4317	0,2600	0,3360	0,5069	0,6639	0,8233
3,5	0,1471	0,1874	0,2729	0,3527	0,4326	0,2384	0,3369	0,5080	0,6651	0,8246
4,5	0,1486	0,1879	0,2734	0,3534	0,4334	0,2397	0,3374	0,5087	0,6657	0,8257
5,5	0,1503	0,1889	0,2741	0,3540	0,4344	0,2419	0,3383	0,5093	0,6666	0,8270
6,5	0,1526	0,1891	0,2747	0,3546	0,4347	0,2436	0,3386	0,5103	0,6672	0,8274
7,5	0,1550	0,1897	0,2750	0,3550	0,4354	0,2466	0,3389	0,5109	0,6679	0,8281
8,5	0,1570	0,1900	0,2756	0,3556	0,4360	0,2484	0,3396	0,5114	0,6684	0,8289
9,5	0,1590	0,1903	0,2761	0,3560	0,4367	0,2503	0,3401	0,5117	0,6689	0,8299
11	0,1606	0,1910	0,2766	0,3566	0,4371	0,2519	0,3409	0,5126	0,6697	0,8303
12	0,1614	0,1914	0,2771	0,3570	0,4375	0,2526	0,3411	0,5129	0,6699	0,8307
14	0,1623	0,1917	0,2779	0,3576	0,4386	0,2535	0,3417	0,5135	0,6710	0,8319
16	0,1634	0,1925	0,2784	0,3576	0,4394	0,2550	0,3423	0,5143	0,6710	0,8326
18	0,1647	0,1931	0,2790	0,3587	0,4398	0,2560	0,3431	0,5149	0,6724	0,8333
20	0,1656	0,1933	0,2770	0,3597	0,4406	0,2571	0,3436	0,5156	0,6732	0,8340
22	0,1664	0,1941	0,2801	0,3603	0,4413	0,2579	0,3441	0,5162	0,6738	0,8346
24	0,1671	0,1947	0,2807	0,3610	0,4416	0,2588	0,3449	0,5167	0,6743	0,8353
26	0,1680	0,1951	0,2813	0,3611	0,4424	0,2596	0,3454	0,5173	0,6750	0,8360
28	0,1686	0,1957	0,2819	0,3616		0,2603	0,3460	0,5178	0,6756	
30	0,1690	0,1963	0,2821	0,3621	0,4435	0,2609	0,3464	0,5181	0,6761	0,8371
35	0,1704	0,1971	0,2830	0,3629	0,4447	0,2626	0,3474	0,5194	0,6773	0,8386
40	0,1716	0,1981	0,2841	0,3639	0,4459	0,2638	0,3486	0,5206	0,6781	0,8394
50	0,1741	0,1997	0,2858	0,3654	0,4480	0,2664	0,3502	0,5223	0,6801	0,8423
60	0,1759	0,2011	0,2877	0,3672	0,4499	0,2687	0,3520	0,5244	0,6820	0,8440
abs 1 dia	0,2374	0,2417	0,3327	0,4113	0,5096	0,3406	0,3996	0,5766	0,7320	0,9109
abs 14 min	0,1634	0,1925	0,2784	0,3576	0,4394	0,2550	0,3423	0,5143	0,6710	0,8326
abs 24 min	0,1671	0,1947	0,2807	0,3610	0,4416	0,2588	0,3449	0,5167	0,6743	0,8353

Tabela 67: absorvâncias em 412 e 470nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de cobre, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaNO₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	absorvância em 412 nm					absorvâncias em 470 nm									
	B31	B32	B33	B34	B35	B31	B32	B33	B34	B35	B31	B32	B33	B34	B35
0,5	0,4106	0,5344	0,8063	1,0571	1,3116	0,2181	0,2799	0,4201	0,5491	0,6811					
1,5	0,3765	0,5361	0,8096	1,0599	1,3171	0,2042	0,2800	0,4201	0,5492	0,6814					
2,5	0,3754	0,5373	0,8110	1,0615	1,3193	0,2029	0,2801	0,4201	0,5494	0,6814					
3,5	0,3776	0,5382	0,8123	1,0630	1,3209	0,2040	0,2803	0,4203	0,5496	0,6816					
4,5	0,3789	0,5387	0,8130	1,0637	1,3221	0,2050	0,2804	0,4204	0,5497	0,6819					
5,5	0,3807	0,5394	0,8136	1,0644	1,3230	0,2063	0,2807	0,4206	0,5499	0,6820					
6,5	0,3824	0,5396	0,8139	1,0650	1,3236	0,2077	0,2807	0,4207	0,5499	0,6819					
7,5	0,3851	0,5400	0,8144	1,0654	1,3240	0,2101	0,2809	0,4207	0,55M01	0,6820					
8,5	0,3861	0,5401	0,8149	1,0656	1,3245	0,2107	0,2810	0,4207	0,55M01	0,6821					
9,5	0,3886	0,5404	0,8150	1,0659	1,3250	0,2129	0,2809	0,4209	0,55M01	0,6824					
11	0,3890	0,5409	0,8155	1,0664	1,3252	0,2129	0,2811	0,4210	0,55M03	0,6824					
12	0,3897	0,5413	0,8157	1,0667	1,3255	0,2132	0,2811	0,4207	0,55M03	0,6824					
14	0,3903	0,5414	0,8161	1,0673	1,3559	0,2134	0,2814	0,4210	0,55M04	0,6827					
16	0,3913	0,5420	0,8167	1,0676	1,3267	0,2141	0,2814	0,4213	0,55M07	0,6827					
18	0,3922	0,5424	0,8169	1,0680	1,3269	0,2147	0,2816	0,4213	0,55M07	0,6828					
20	0,3929	0,5427	0,8173	1,0684	1,3274	0,2151	0,2817	0,4213	0,55M09	0,6830					
22	0,3933	0,5431	0,8175	1,0687	1,3278	0,2153	0,2820	0,4215	0,55M09	0,6831					
24	0,3939	0,5436	0,8180	1,0691	1,3282	0,2156	0,2821	0,4216	0,55M10	0,6833					
26	0,3944	0,5439	0,8181	1,0694	1,3284	0,2157	0,2822	0,4216	0,55M12	0,6833					
28	0,3947	0,5441	0,8184	1,0696		0,2160	0,2824	0,4216	0,55M13						
30	0,3951	0,5446	0,8189	1,0700	1,3288	0,2160	0,2826	0,4217	0,55M11	0,6834					
35	0,3961	0,5451	0,8190	1,0703	1,3299	0,2163	0,2828	0,4220	0,55M14	0,6836					
40	0,3968	0,5457	0,8200	1,0706	1,3303	0,2167	0,2829	0,4220	0,55M13	0,6838					
50	0,3984	0,5468	0,8208	1,0717	1,3319	0,2174	0,2833	0,4221	0,55M14	0,6841					
60	0,3996	0,5477	0,8219	1,0724	1,3329	0,2176	0,2837	0,4240	0,55M13	0,6840					
abs 1 dia	0,4333	0,571	0,8473	1,0953	1,3642	0,2129	0,2844	0,4233	0,5494	0,6854					
abs 14 min	0,3913	0,5420	0,8167	1,0676	1,3267	0,2141	0,2814	0,4213	0,55M07	0,6827					
abs 24 min	0,3939	0,5436	0,818	1,0691	1,3282	0,2156	0,2821	0,4216	0,55M1	0,6833					

11.13. COLETA DE DADOS PARA FERRO

Tabela 68: absorvâncias em 340 e 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de ferro, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaNO₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	absorvância 340 nm						absorvância 365 nm					
	B36	B37	B38	B39	B40		B36	B37	B38	B39	B40	
0,5	0,0323	0,0394	0,1006	0,1238	0,1575		0,0147	0,0220	0,0839	0,1077	0,1426	
1,5	0,0394	0,0570	0,1804	0,2384	0,3139		0,0209	0,0374	0,1496	0,2017	0,2707	
2,5	0,0450	0,0737	0,2430	0,3360	0,4355		0,0253	0,0507	0,2010	0,2819	0,3704	
3,5	0,0474	0,0860	0,2940	0,4053	0,5350		0,0273	0,0611	0,2427	0,3389	0,4523	
4,5	0,0486	0,0961	0,3356	0,4664	0,6154		0,0281	0,0693	0,2767	0,3891	0,5186	
5,5	0,0487	0,1036	0,3681	0,5157	0,6813		0,0283	0,0754	0,3039	0,4299	0,5729	
6,5	0,0489	0,1096	0,3951	0,5569	0,7352		0,0284	0,0801	0,3261	0,4639	0,6170	
7,5	0,0488	0,1137	0,4179	0,5901	0,7791		0,0284	0,0834	0,3447	0,4913	0,6534	
8,5	0,0487	0,1166	0,4359	0,6177	0,8159		0,0285	0,0858	0,3596	0,5140	0,6837	
9,5	0,0486	0,1184	0,4510	0,6401	0,8457		0,0285	0,0874	0,3720	0,5327	0,7083	
11,0	0,0487	0,1204	0,4683	0,6669	0,8811		0,0287	0,0890	0,3863	0,5546	0,7375	
12,0	0,0490	0,1210	0,4774	0,6801	0,8994		0,0287	0,0894	0,3937	0,5646	0,7527	
14,0	0,0489	0,1219	0,4906	0,7008	0,9273		0,0287	0,0900	0,4044	0,5826	0,7756	
16,0	0,0489	0,1220	0,4992	0,7145	0,9463		0,0290	0,0904	0,4117	0,5937	0,7916	
18,0	0,0491	0,1226	0,5047	0,7236	0,9596		0,0292	0,0906	0,4163	0,6013	0,8022	
20,0	0,0490	0,1227	0,5084	0,7294	0,9686		0,0293	0,0907	0,4193	0,6061	0,8097	
22,0	0,0490	0,1227	0,5109	0,7334	0,9746		0,0293	0,0910	0,4210	0,6094	0,8146	
24,0	0,0493	0,1227	0,5124	0,7360	0,9787		0,0293	0,0910	0,4224	0,6117	0,8180	
26,0	0,0493	0,1231	0,5134	0,7379	0,9814		0,0294	0,0913	0,4234	0,6130	0,8206	
28,0	0,0497	0,1232	0,5140	0,7390	0,9835		0,0299	0,0911	0,4240	0,6141	0,8219	
30,0	0,0494	0,1237	0,5146	0,7399	0,9846		0,0298	0,0913	0,4243	0,6147	0,8227	
35,0	0,0496	0,1234	0,5151	0,7409	0,9864		0,0297	0,0914	0,4247	0,6154	0,8245	
40,0	0,0498	0,1234	0,5153	0,7415	0,9873		0,0299	0,0916	0,4253	0,6164	0,8253	
50,0	0,0504	0,1239	0,5161	0,7424	0,9887		0,0311	0,0923	0,4263	0,6170	0,8266	
60,0	0,0517	0,1243	0,5169	0,7427	0,9900		0,0323	0,0923	0,4269	0,6173	0,8281	
abs 1 dia	0,0780	0,1546	0,5173	0,7616	1,0064		0,0560	0,1229	0,4284	0,6370	0,8454	
abs 14min	0,0489	0,1219	0,4906	0,7008	0,9273		0,0287	0,0900	0,4044	0,5826	0,7756	
abs 24min	0,0493	0,1227	0,5124	0,7360	0,9787		0,0293	0,0910	0,4224	0,6117	0,8180	

Tabela 69: absorvâncias em 412 e 470nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de ferro, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaNO₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	absorvância 412nm					absorvância 470 nm				
	B36	B37	B38	B39	B40	B36	B37	B38	B39	B40
0,5	0,0117	0,0190	0,0744	0,0957	0,1281	0,0187	0,0285	0,0994	0,1329	0,1759
1,5	0,0170	0,0307	0,1239	0,1661	0,2239	0,0247	0,0429	0,1573	0,2160	0,2880
2,5	0,0203	0,0406	0,1362	0,2269	0,2991	0,0283	0,0541	0,2028	0,2867	0,3765
3,5	0,0216	0,0486	0,1639	0,2697	0,3607	0,0293	0,0635	0,2395	0,3375	0,4490
4,5	0,0222	0,0546	0,2194	0,3076	0,4105	0,0297	0,0706	0,2697	0,3819	0,5078
5,5	0,0224	0,0594	0,2400	0,3384	0,4514	0,0303	0,0757	0,2938	0,4184	0,5560
6,5	0,0224	0,0629	0,2569	0,3640	0,4849	0,0300	0,0800	0,3137	0,4483	0,5951
7,5	0,0223	0,0653	0,2710	0,3846	0,5123	0,0303	0,0827	0,3303	0,4729	0,6276
8,5	0,0224	0,0670	0,2821	0,4017	0,5350	0,0304	0,0847	0,3434	0,4933	0,6546
9,5	0,0223	0,0683	0,2916	0,4154	0,5536	0,0304	0,0861	0,3444	0,5096	0,6764
11,0	0,0222	0,0693	0,3024	0,4323	0,5758	0,0306	0,0873	0,3671	0,5289	0,7024
12,0	0,0226	0,0697	0,3080	0,4404	0,5873	0,0306	0,0879	0,3737	0,5388	0,7161
14,0	0,0227	0,0701	0,3161	0,4536	0,6044	0,0306	0,0883	0,3835	0,5540	0,7367
16,0	0,0229	0,0704	0,3217	0,4621	0,6164	0,0311	0,0882	0,3897	0,5639	0,7506
18,0	0,0228	0,0709	0,3250	0,4676	0,6246	0,0311	0,0887	0,3937	0,5704	0,7604
20,0	0,0229	0,0706	0,3274	0,4714	0,6303	0,0311	0,0887	0,3963	0,5749	0,7672
22,0	0,0229	0,0709	0,3289	0,4737	0,6343	0,0311	0,0887	0,3979	0,5778	0,7714
24,0	0,0230	0,0710	0,3297	0,4754	0,6367	0,0310	0,0886	0,3989	0,5794	0,7747
26,0	0,0230	0,0710	0,3303	0,4756	0,6385	0,0311	0,0886	0,3997	0,5807	0,7766
28,0	0,0234	0,0709	0,3307	0,4772	0,6397	0,0313	0,0885	0,4000	0,5815	0,7779
30,0	0,0234	0,0710	0,3310	0,4776	0,6403	0,0310	0,0886	0,4001	0,5821	0,7787
35,0	0,0233	0,0709	0,3311	0,4781	0,6414	0,0309	0,0886	0,4004	0,5824	0,7797
40,0	0,0229	0,0709	0,3319	0,4786	0,6421	0,0309	0,0884	0,4013	0,5830	0,7801
50,0	0,0241	0,0716	0,3324	0,4794	0,6430	0,0319	0,0889	0,4016	0,5836	0,7813
60,0	0,0250	0,0716	0,3326	0,4794	0,6441	0,0190	0,0889	0,4016	0,5835	0,7823
abs 1 dia	0,0420	0,0900	0,3311	0,4923	0,6531	0,0434	0,0969	0,3966	0,5894	0,7830
abs 14min	0,0227	0,0701	0,3161	0,4536	0,6044	0,0306	0,0883	0,3835	0,5540	0,7367
abs 24min	0,0230	0,0710	0,3297	0,4754	0,6367	0,0310	0,0886	0,3989	0,5794	0,7747

11.14. DADOS PARA SOLUÇÕES CONTENDO S(IV) + COBRE

Tabela 70: absorvâncias em 340 e 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV) + cobre, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	soluções mistas 340 nm				soluções mistas 365 nm			
	B35+S(IV)1	B31+S(IV)3	B33+S(IV)2	B31+S(IV)2	B35+S(IV)1	B31+S(IV)3	B33+S(IV)2	B31+S(IV)2
0,5	0,4409	0,7995	0,4040	0,1932	0,8290	1,0380	0,7350	0,3390
1,5	0,4604	0,8936	0,6459		0,8546	1,0784	0,9281	
2,5	0,4927	0,9086	0,6628	0,5356	0,8914	1,0931	0,9437	0,6709
3,5	0,5181	0,9147	0,6677		0,9179	1,0993	0,9483	
4,5	0,5315	0,9171	0,6699	0,5481	0,9311	1,1017	0,9506	0,6833
5,5	0,5366	0,9183	0,6711	0,5500	0,9360	1,1026	0,9521	0,6853
6,5	0,5389	0,9186	0,6713	0,5506	0,9384	1,1029	0,9522	0,6854
7,5	0,5397	0,9189	0,6714	0,5510	0,9394	1,1030	0,9521	0,6861
8,5	0,5409	0,9189	0,6710	0,5520	0,9404	1,1027	0,9519	0,6869
9,5	0,5410	0,9187	0,6707	0,5514	0,9404	1,1025	0,9514	0,6861
11,0	0,5413	0,9186	0,6707	0,5515	0,9408	1,1026	0,9511	0,6863
12,0	0,5413	0,9185	0,6706	0,5516	0,9406	1,1020	0,9510	0,6864
14,0	0,5414	0,9186	0,6703	0,5516	0,9410	1,1023	0,9506	0,6864
16,0	0,5418	0,9181	0,6699	0,5516	0,9411	1,1019	0,9503	0,6863
18,0	0,5417	0,9174	0,6696	0,5517	0,9413	1,1009	0,9499	0,6864
20,0	0,5420	0,9170	0,6691	0,5517	0,9414	1,1004	0,9491	0,6863
22,0	0,5420	0,9167	0,6687	0,5517	0,9414	1,0997	0,9487	0,6863
24,0	0,5422	0,9136	0,6682	0,5518	0,9416	1,0993	0,9481	0,6863
26,0	0,5421				0,9416			
28,0	0,5423				0,9416			
30,0	0,5421				0,9415			
abs 14min	0,5414	0,9186	0,6703	0,5516	0,9410	1,1023	0,9506	0,6864
abs 24min	0,5422	0,9136	0,6682	0,5518	0,9416	1,0993	0,9481	0,6863

Tabela 71: absorvâncias em 412 e 470nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV) + cobre, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaNO₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	soluções mistas 412 nm			soluções mistas 470 nm		
	B35+S(IV)I	B31+S(IV)3	B33+S(IV)2	B1+S(IV)2	B35+S(IV)I	B31+S(IV)2
0,5	1,3090	0,8060	0,9754	0,4505	0,6749	0,4636
1,5	1,3259	0,8176	1,0416		0,6776	0,4702
2,5	1,3466	0,8247	1,0491	0,5885	0,6814	0,4718
3,5	1,3603	0,8274	1,0517		0,6837	0,4720
4,5	1,3671	0,8287	1,0529	0,5948	0,6849	0,4721
5,5	1,3699	0,8293	1,0540	0,5959	0,6854	0,4723
6,5	1,3711	0,8293	1,0541	0,5960	0,6856	0,4724
7,5	1,3716	0,8293	1,0537	0,5961	0,6859	0,4721
8,5	1,3721	0,8294	1,0539	0,5966	0,6861	0,4721
9,5	1,3721	0,8291	1,0539	0,5964	0,6861	0,4723
11,0	1,3722	0,8290	1,0537	0,5964	0,6861	0,4723
12,0	1,3724	0,8293	1,0533	0,5963	0,6863	0,4723
14,0	1,3726	0,8294	1,0534	0,5964	0,6863	0,4726
16,0	1,3728	0,8297	1,0533	0,5964	0,6863	0,4727
18,0	1,3727	0,8285	1,0529	0,5962	0,6863	0,4726
20,0	1,3730	0,8285	1,0526	0,5961	0,6863	0,4725
22,0	1,3730	0,8281	1,0523	0,5960	0,6864	0,4724
24,0	1,3729	0,8280	1,0523	0,5964	0,6864	0,4723
26,0	1,3733				0,6864	
28,0	1,3733				0,6866	
30,0	1,3731				0,6866	
abs 14min	1,3726	0,8294	1,0534	0,5964	0,6863	0,4726
abs 24min	1,3729	0,8280	1,0523	0,5964	0,6864	0,4723

0,2361
0,2369
0,2367
0,2370
0,2371
0,2367
0,2370
0,2371
0,2369
0,2370
0,2367
0,2370
0,2369
0,2370
0,2369
0,2370
0,2369
0,2370

11.15. DADOS PARA AS SOLUÇÕES CONTENDO S(IV) + FERRO

Tabela 72: absorbâncias em 340 e 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV) + ferro, [Co(II)]=5e-4M, [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	soluções mistas 340 nm				soluções mistas 365 nm			
	B37 + S(IV)1	B40 + S(IV)1	B37 + S(IV)2	B41 + S(IV)1	B37 + S(IV)1	B40 + S(IV)1	B37 + S(IV)2	B41 + S(IV)1
0,5	0,0434	0,1582	0,0637	0,2630	0,0256	0,1446	0,0441	0,3808
1,5	0,0610	0,3176	0,0837	0,2660	0,0404	0,2738	0,0609	0,3849
2,5	0,0765	0,4399	0,0996	0,2707	0,0533	0,3740	0,0738	0,3909
3,5	0,0889	0,537	0,1115	0,2876	0,0633	0,4537	0,0834	0,4137
4,5	0,0986	0,6160	0,1192	0,3299	0,0716	0,5189	0,0897	0,4642
5,5	0,1064	0,6792	0,1240	0,3711	0,0776	0,5708	0,0936	0,5064
6,5	0,1124	0,7307	0,1289	0,3891	0,0823	0,6132	0,0995	0,5237
7,5	0,1166	0,7733	0,1587	0,3960	0,0859	0,6483	0,1391	0,5300
8,5	0,1198	0,8081	0,1859	0,3987	0,0884	0,6770	0,1609	0,5326
9,5	0,1221	0,8272	0,2019	0,4000	0,0904	0,6927	0,1836	0,5339
11,0	0,1243	0,8711	0,2348	0,4009	0,0923	0,7290	0,2196	0,5347
12,0	0,1255	0,8889	0,2577	0,4009	0,0930	0,7439	0,2466	0,5350
14,0	0,1267	0,9161	0,3000	0,4018	0,0940	0,7663	0,2923	0,5354
16,0	0,1272	0,9347	0,3177	0,4020	0,0944	0,7816	0,3101	0,5358
18,0	0,1277	0,9472	0,3234	0,4023	0,0949	0,7920	0,3160	0,5360
20,0	0,1279	0,9559	0,3261	0,4024	0,0950	0,7991	0,3187	0,5362
22,0	0,1281	0,9618	0,3281	0,4027	0,0954	0,8039	0,3211	0,5366
24,0	0,1291	0,9656	0,3304	0,4028	0,0967	0,8071	0,3234	0,5366
26,0	0,1314	0,9684	0,3331	0,4029	0,0994	0,8094	0,3264	0,5367
28,0	0,1363	0,9703	0,3361	0,4033	0,1053	0,8109	0,3300	0,5368
30,0	0,1443	0,9716	0,3386	0,4033	0,1145	0,8120	0,3328	0,5371
35,0	0,1647	0,9733	0,3466	0,4037	0,1374	0,8135	0,3421	0,5374
40,0	0,1721	0,9743	0,3559	0,4041	0,1451	0,8144	0,3526	0,5379
50,0	0,1760	0,9774	0,3730	0,4049	0,1492	0,8179	0,3716	0,5384
60,0	0,1782	0,9850	0,3873	0,4056	0,1517	0,8267	0,3871	0,5393
abs 1 dia	0,3134	1,1360	0,7778	0,4292	0,3017	0,9948	0,8249	0,5630
abs 14min	0,1267	0,9161	0,3000	0,4018	0,0940	0,7663	0,2923	0,5354
abs 24min	0,1291	0,9656	0,3304	0,4028	0,0967	0,8071	0,3234	0,5366

Tabela 73: absorvâncias em 412 e 470nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C, para diferentes concentrações de S(IV) + ferro, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M,

tempo (min)	soluções mistas 412 nm				soluções mistas 470 nm			
	B37 + S(IV)I	B40 + S(IV)I	B37 + S(IV)2	B41 + S(IV)I	B37 + S(IV)I	B40 + S(IV)I	B37 + S(IV)2	B41 + S(IV)I
0,5	0,0223	0,1293	0,0370	0,5363	0,0319	0,1764	0,0473	0,3211
1,5	0,0336	0,2253	0,0497	0,5403	0,0457	0,2889	0,0617	0,3225
2,5	0,0434	0,3006	0,0596	0,5446	0,0567	0,3769	0,0731	0,3236
3,5	0,0510	0,3604	0,0665	0,5591	0,0656	0,4474	0,0810	0,3271
4,5	0,0569	0,4091	0,0710	0,5876	0,0724	0,5050	0,0861	0,3326
5,5	0,0616	0,4480	0,0743	0,6080	0,0779	0,5506	0,0894	0,3363
6,5	0,0652	0,4801	0,0791	0,6160	0,0820	0,5884	0,0923	0,3379
7,5	0,0677	0,5067	0,1037	0,6186	0,0850	0,6196	0,0983	0,3384
8,5	0,0697	0,5284	0,1130	0,6201	0,0869	0,6451	0,1003	0,3386
9,5	0,0711	0,5403	0,1267	0,6207	0,0887	0,6593	0,1031	0,3389
11,0	0,0726	0,5679	0,1459	0,6211	0,0900	0,6916	0,1071	0,3389
12,0	0,0732	0,5789	0,1619	0,6212	0,0909	0,7046	0,1100	0,3389
14,0	0,0736	0,5957	0,1859	0,6217	0,0917	0,7243	0,1153	0,3390
16,0	0,0740	0,6073	0,1949	0,6217	0,0920	0,7379	0,1169	0,3391
18,0	0,0743	0,6153	0,1979	0,6219	0,0921	0,7471	0,1171	0,3390
20,0	0,0744	0,6206	0,1992	0,6219	0,0923	0,7536	0,1173	0,3393
22,0	0,0745	0,6241	0,2005	0,6220	0,0924	0,7579	0,1180	0,3393
24,0	0,0754	0,6263	0,2019	0,6220	0,0929	0,7607	0,1184	0,3394
26,0	0,0770	0,6281	0,2034	0,6223	0,0933	0,7627	0,1186	0,3394
28,0	0,0804	0,6292	0,2053	0,6224	0,0939	0,7637	0,1191	0,3397
30,0	0,0854	0,6301	0,2067	0,6226	0,0951	0,7646	0,1193	0,3397
35,0	0,0984	0,6312	0,2121	0,6229	0,0977	0,7659	0,1209	0,3400
40,0	0,1023	0,6316	0,2179	0,6231	0,0983	0,7665	0,1221	0,3401
50,0	0,1044	0,6340	0,2286	0,6233	0,0987	0,7676	0,1243	0,3399
60,0	0,1057	0,6391	0,2373	0,6236	0,0991	0,7687	0,1263	0,3400
abs 1 dia	0,1886	0,7347	0,4749	0,6324	0,1170	0,7921	0,1727	0,3421
abs 14min	0,0736	0,5957	0,1859	0,6217	0,0917	0,7243	0,1153	0,3390
abs 24min	0,0754	0,6263	0,2019	0,6220	0,0929	0,7607	0,1184	0,3394

11.16. REGRESSÕES LINEARES PARA S(IV) , COBRE E FERRO

Tabela 74: regressões lineares para os dados coletados das soluções de trabalho contendo S(IV), cobre e ferro, para 340 e 365 nm, T=20°C, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M, Cubeta de 1cm.

coeficientes	comprimento de onda 340nm			comprimento de onda 365nm			espécie
	14 min	24 min	1 dia	14 min	24 min	1 dia	
R ²	0,9997	0,9997		0,9998	0,9997		S(IV)
angular	25598	25604		28994	28987		S(IV)
linear	0,0510	0,0511		0,0331	0,0331		S(IV)
R ²	0,9907	0,9997		0,9968	0,9680		S(IV)
angular	27757	27765		30395	30387		S(IV)
linear		0 forçado			0 forçado		S(IV)
R ²	0,9997	0,9997	0,9983	0,9996	0,9997	0,9993	cobre
angular	1640	1642	1765	3255	3258	3379	cobre
linear	0,0300	0,0321	0,0650	0,0204	0,0227	0,0635	cobre
R ²	0,9898	0,9884	0,9582	0,9985	0,9982	0,9888	cobre
angular	1795	1809	2102	3361	3375	3708	cobre
linear		0 forçado			0 forçado		cobre
R ²	0,9997	0,9998	0,9997	0,9997	0,9998	0,9996	ferro
angular	8980	9580	9463	7638	8071	8035	ferro
linear	0,0314	0,0282	0,0541	0,0134	0,0112	0,0363	ferro
R ²	0,9964	0,9974	0,9908	0,9989	0,9993	0,9940	ferro
angular	9388	9875	10167	7813	8216	8580	ferro
linear		0 forçado			0 forçado		ferro

Tabela 75: regressões lineares para os dados coletados das soluções de trabalho contendo S(IV), cobre e ferro . para 412 e 470 nm, T=20°C, [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M ; [HClO₄]=0,15M, [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M, Cubeta de 1cm.

coeficientes	comprimento de onda 412nm			comprimento de onda 470nm			espécie
	14 min	24 min	1 dia	14 min	24 min	1 dia	
R ²	0,9995	0,9995		0,9926	0,9917		S(IV)
angular	16063	16068		3229	3228		S(IV)
linear	0,0236	0,0234		0,0218	0,0218		S(IV)
R ²	0,9946	0,9947		0,8900	0,8890		S(IV)
angular	17063	17055		4153	4151		S(IV)
linear		0 forçado			0 forçado		S(IV)
R ²	0,9967	0,9997	0,9996	0,9997	0,9998	0,9997	cobre
angular	5210	5210	5255	2667	2666	2658	cobre
linear	0,0265	0,0280	0,0498	0,0174	.0179	0,0204	cobre
R ²	0,9989	0,9988	0,9969	0,9985	0,9984	0,9979	cobre
angular	5347	5355	5513	2757	2759	2764	cobre
linear		0 forçado			0 forçado		cobre
R ²	0,9997	0,9997	0,9998	0,9998	0,9994	0,9999	ferro
angular	5949	6277	6243	7220	7609	7586	ferro
linear	.0108	0,0090	0,0252	0,0156	.0131	0,0215	ferro
R ²	0,9988	0,9992	0,9953	0,9985	0,9991	0,9997	ferro
angular	6090	6394	6571	7424	7780	7866	ferro
linear		0 forçado			0 forçado		ferro

Nas tabelas de 70 a 73 [S(IV)]1 indica uma concentração de $8,00\text{e-}6\text{M}$ de bissulfito e [S(IV)]2 indica uma concentração de $3,06\text{e-}5\text{M}$ de bissulfito. A solução B41 contém cobre e ferro. Nas tabelas 74 e 75 as regressões lineares para o cobre são feitas para as soluções de trabalho que contém as soluções B32 a B35. Os coeficientes angulares são coincidentes com os valores da absortividade molar, pois a cubeta é de 1cm de caminho óptico.

As curvas de evolução da reação são semelhantes às de S(IV) que são apresentadas no item de avaliação da curva de calibração para esta substância. No entanto, as curvas de evolução para a reação das soluções que contém S(IV), cobre e ferro, em 340, 365 e 412nm, apresentam um comportamento diferente das demais. Nas figuras de 44 e 45 estão mostradas as curvas de evolução da reação.

Figura 44: curvas de evolução para a reação, cubeta 1cm, temperatura 20°C, [Co(II)]= $5\text{e-}4\text{M}$; [Mn(II)]= $1\text{e-}3\text{M}$; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M, [S(IV)]1= $8,00\text{e-}6$; [S(IV)]2= $3,06\text{e-}5$. B41 contém cobre e ferro. Absorbância em 340nm (tabela 68)

Figura 45: curvas de evolução para a reação, cubeta 1cm, temperatura 20°C, [Co(II)]= $5\text{e-}4\text{M}$; [Mn(II)]= $1\text{e-}3\text{M}$; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M, [S(IV)]1= $8,00\text{e-}6$; [S(IV)]2= $3,06\text{e-}5$. B41 contém cobre e ferro. Absorbância em 365nm (tabela 68)

Figura 46: curvas de evolução para a reação, cubeta 1cm, temperatura 20°C, $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$, $[\text{S(IV)}]_1=8,00\text{e-}6$; $[\text{S(IV)}]_2=3,06\text{e-}5$. B41 contém cobre e ferro. Absorvância em 412 nm (tabela 69)

11.17. CONCLUSÕES PARA ESTUDO DO COBRE E FERRO

As regressões lineares fornecem os dois coeficientes, angular e linear, para a equação da reta:

$$A = kC + m \quad (106)$$

A = absorvância

k = coeficiente angular para um determinado comprimento de onda

m = coeficiente linear para um determinado comprimento de onda

C = concentração molar da substância.

A tabela 76 apresenta as equações da reta para cada comprimento de onda e para os tempos de reação de 14 e 24 minutos. Esses tempos são escolhidos porque a reação proposta

para determinação de S(IV) completa seu desenvolvimento entre 10 e 30 minutos. Para as condições usadas, após esse período a decomposição do complexo absorvente passa a ser significativo. No caso de Cu(II) e Fe(II) a reação continua evoluindo normalmente mesmo após 1 dia do início da reação. Portanto, as reações de cobre e ferro são mais lentas. Logo, recomenda-se que a leitura seja feita dentro do intervalo de 10 a 30 minutos e escolhe-se então 24 minutos.

O coeficiente linear da equação da reta, teoricamente, deve ser zero; o que não ocorre na prática. Provavelmente, em virtude do ruído do aparelho, ou de reações paralelas no meio reacional. As equações da tabela 76 podem ser usadas e o coeficiente linear serve como um fator de correção. Porém, o principal motivo para que a reta não passe pela origem é que se usa a solução de referência sem os íons metálicos (Co(II), Mn(II), Cu(II) e Fe(II)). A inclusão destes íons nas soluções de trabalho aumenta a absorbância de um valor constante, que é praticamente o coeficiente linear determinado nas regressões lineares.

Tabela 76: mostra as equações das retas de calibração para os reagentes individualmente, em diferentes comprimentos de onda e tempo de medições de absorbância a partir do início da reação. a = absorbância e C = concentração molar da espécie. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. Temperatura 20°C . Cubeta de 1 cm.

λ (nm)	S(IV)		Cu(II)		Fe(III)	
	14min	24min	14min	24min	14min	24min
340	$a=25598C+0.0510$	$a=25604C+0.0511$	$a=1640C+0.0300$	$a=1642C+0.0321$	$a=8980C+0.0314$	$a=9580C+0.0282$
365	$a=28994C+0.0331$	$a=28987C+0.0331$	$a=3225C+0.0204$	$a=3558C+0.0227$	$a=7638C+0.0314$	$a=8071C+0.0112$
412	$a=16063C+0.0236$	$a=16068C+0.0234$	$a=5210C+0.0265$	$a=5210C+0.0280$	$a=5949C+0.0108$	$a=6277C+0.0090$
470	$a=3229C+0.0218$	$a=3228C+0.0218$	$a=2667C+0.0174$	$a=2667C+0.0179$	$a=7220C+0.0156$	$a=7609C+0.0131$

Observa-se que as equações fornecem valores próximos aos lidos e com erros menores que 2,5%, com exceção para a menor concentração de Cu(II) e Fe(II). Sendo assim, pode-se usar as equações para as seguintes faixas de concentração:

[Cu(II)] de $1.0e-4$ a $2,5e-4$,

[Fe(II)] de $1,0e-5$ a $1.0e-4$

[S(IV)] de $5.10e-6$ a $3.23e-5$

As equações são válidas quando se analisam soluções que contenham somente uma das substâncias. Provavelmente, as faixas de cobre e ferro possam ser ampliadas. Estas equações são obtidas com poucos pontos e pequena faixa de concentração das espécies. Portanto, é necessário aprimorá-las.

Quando se misturam duas ou três das substâncias - (Fe(II), Cu(II) e S(IV)) - ocorrem interferências, e há uma tendência da absorvância lida ser menor que a calculada, e o desvios são muito grandes. Fe(II) e S(IV) quando misturados apresentam os maiores desvios. Para se aplicar o princípio da aditividade, a soma das três absorvâncias lidas individualmente deve ser igual à absorvância lida quando se mede a absorção da solução contendo a mistura. Porém, isto não ocorre. Portanto, o método não serve para determinação simultânea dos componentes propostos.

Um mecanismo proposto por Coichev^(72,73,76) para a reação de oxidação do complexo de Co^{++} com participação do S(IV) é:

ou

Nas equações acima M(II) e M(III) representam o complexo do íon metálico com o azoteto.

12. INTERFERÊNCIA DO MOLIBDÊNIO NA REAÇÃO PROPOSTA

O molibdênio é um metal de transição, com configuração eletrônica semelhante à do cobalto e manganês. Portanto, talvez ele tenha possibilidade de formar complexo com o azoteto, tal como o cobalto, ou então agir como catalisador da reação de oxidação do Co(II), induzida pelo bissulfito.

O molibdato, em uma reação competitiva, pode reagir com peróxidos contidos na solução, evitando que estes oxidem o S(IV). A oxidação do S(IV) pelos peróxidos na reação em estudo, não é desejável.

Um 'scan' realizado demonstrou que ele não forma complexos, que absorvem em comprimento de onda de 190 a 900nm, quando submetido ao mesmo meio da reação proposta.

Com a eliminação da possibilidade de formação de complexos, é estudada a possibilidade dele atuar, como catalisador, substituindo o Mn(II) ou mesmo reforçando a capacidade de catálise desse último. Para testar essa possibilidade são

preparadas três soluções Bn que contém os íons metálicos em meio ácido.

12.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MOLIBDATO DE AMÔNIO 0,01M

São pesados 1,2359g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = 1235,86 \text{ g/mol}$) e 0.3634g de TRIS ($M = 121,14 \text{ g/mol}$) em balança analítica. São dissolvidos em água destilada e deionizada até completar 100mL em balão volumétrico. A função da TRIS é facilitar a dissolução do molibdato de amônio.

$$m = FVM$$

$m = 0,01 \times 0,1 \times 1235,86 \Rightarrow m = 1,2359\text{g}$ de molibdato de amônio tetrahidratado

$$m = 0,03 \times 0,1 \times 121,14 \Rightarrow m = 0,3634\text{g de TRIS}$$

12.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE MOLIBDATO DE AMÔNIO 0,001M

10mL da solução de molibdato 0,01M são diluídos com água destilada e deionizada em balão volumétrico até completar 100mL

$$F_1V_1 = F_2V_2$$

$$10^{-2}V_1 = 10^{-3} \times 100 \Rightarrow V_1 = 10\text{mL}$$

12.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bn

Estas soluções são usadas para adicionar os íons metálicos Co(II), Mn(II) e molibdênio.

Tabela 77: mostra volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções Bn

Bn	volume (mL)				concentração na solução B (M)			
	CoSO ₄ 0,125M	MnSO ₄ 0,250M	molibdato 10 ⁻² M	molibdato 10 ⁻³ M	Co(II)	Mn(II)	molibdato	Mo
B42	2,00	0	0	1,24	5e-3	0	2,49e-5	1,74e-4
B43	2,00	2,00	0	1,24	5e-3	1e-2	2,49e-5	1,74e-4
B44	2,00	0	7,14	0	5e-3	0	1,43e-3	1e-2

Na tabela 77 os valores dos volumes são para a preparação de 50mL de solução B. Em todas elas são adicionados 12mL de HClO₄ (6,272M) para tornar o meio ácido. Também são mostradas as concentrações de molibdato de amônio e de átomos de molibdênio, que no caso estão em quantidade sete vezes maior. As concentrações de molibdato são escolhidas de maneira que o número de átomos de molibdênio seja igual a de íons bissulfito na reação para as soluções B42 e B43. Na B44 o número de átomos de molibdênio é igual ao de Mn(II) que é usado na solução B tradicional. As soluções Bn são usadas para determinar a capacidade de catálise do molibdênio para a reação.

$$n = 10^{-3} \times 1,24 \times 10^{-3} = 1,24 \times 10^{-6} \text{ (número de mols de molibdato)}$$

$$\text{volume} = 50 \times 10^{-3} \text{L}$$

$$\text{Concentração de molibdato} = 1,24 \times 10^{-6} / 5 \times 10^{-2} = 2,48 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

$$\text{Concentração de molibdênio} = 2,48 \times 10^{-5} \times 7 \text{mol/L} = 1,74 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

12.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO, MOLIBDÊNIO COMO CATALISADOR

Sua preparação segue o procedimento:

10mL sol. reagente=2mL de sol. A+7mL(Vol.Albi+Vol. água)+1mL sol. Bn

solução A: é a normalmente usada. Sua preparação é descrita no item 4.6. Contém, azoteto e TRIS em meio aquoso.

solução AlBi: preparada a partir de uma solução de bissulfito de sódio padronizada 0,0435M, conforme descrito no item 4.2. A concentração do bissulfito é $1.74e-4M$.

A tabela 78 mostra os volumes e concentrações das Soluções de trabalho.

Tabela 78: mostra os volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções de trabalho para o estudo de molibdênio como catalisador.

Bn (1mL)	volume (mL)		concentração na solução de trabalho (M)				
	S(IV) $1,74e-4M$	água	S(IV)	Co(II)	Mn(II)	molibdato	Mo
B42	1,0	6,0	$1,74e-5$	$5e-4$	0	$2,49e-6$	$1,74e-5$
B43	1,0	6,0	$1,74e-5$	$5e-4$	$1e-3$	$2,49e-6$	$1,74e-5$
B44	1,0	6,0	$1,74e-5$	$5e-4$	0	$1,43e-4$	$1,00e-3$

12.5. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO, MOLIBDATO COMO SEQUESTRANTE DE PERÓXIDOS

Com esta finalidade uma solução de molibdato é adicionada à solução de trabalho, conforme o procedimento a seguir:

10mL sol. reagente = 2mL sol. A+

7mL (vol. água+vol. AlBi+vol. molibdato)+1mL de solução B

As soluções são colocadas na mesma ordem que estão indicadas. A soma dos volumes de água, AlBi e de molibdato é sempre 7mL.

A preparação das soluções A, AlBi e de molibdato (0,01M) está descrita no item 12.4.

A solução B é a normalmente usada e contém $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}3\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}2\text{M}$ e $[\text{HClO}_4]=1,5\text{M}$.

A tabela 79 mostra os volumes e concentrações usados na preparação das soluções de trabalho no estudo do molibdato como sequestrante de peróxidos.

Tabela 79: mostra volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções de trabalho, para o estudo do molibdato como sequestrante de peróxidos.

Nº	volume (mL)			concentração final (M)		
	AlBi [S(IV)]= 1,74e-4M	água	molibdato 0,01M	S(IV)	molibdato	Mo
10	1,0	6,0	0	1,74e-5	0	0
11	1,0	5,5	0,5	1,74e-5	5e-4	3,5e-3
12	1,0	5,0	1,0	1,74e-5	1e-3	7,0e-3
13	1,0	4,0	2,0	1,74e-5	2e-3	1,4e-2

12.6. COLETA DE DADOS PARA ESTUDO DO MOLIBDÊNIO

Para ambos os estudos o espectrofotômetro é programado para executar leituras em intervalos de 10 segundos. As absorbâncias são lidas em 365nm. É usada cubeta de quartzo com 1 cm de

caminho óptico. A temperatura é mantida em 20°C no suporte de cubetas pelo equipamento Peltier, e as soluções usadas estão em equilíbrio térmico com o ambiente, que tem sua temperatura controlada em aproximadamente 20°C.

São selecionados alguns dados que são mostrados na tabela 80 (molibdênio como catalisador) e na tabela 81 (molibdato como "sequestrante" de peróxidos).

Tabela 80: Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm. $[S(IV)]=1,74e-5M$; $[Co(II)]=5-e4M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$; e $[TRIS]=0,10M$, Temperatura 20°C. Molibdênio como catalisador.

tempo (minutos)	solução B		
	B42	B4	B44
0,33	0,0621	0,5219	0,0624
0,83	0,0767	0,5491	0,0763
1,33	0,0940	0,5580	0,0859
1,83	0,1016	0,5634	0,0939
2,33	0,1090	0,5666	0,1017
2,83	0,1153	0,5684	0,1084
3,33	0,1210	0,5700	0,1147
3,83	0,1260	0,5707	0,1207
4,33	0,1309	0,5713	0,1261
4,83	0,1359	0,5713	0,1311
5,33	0,1401	0,5714	0,1359
5,83	0,1446	0,5716	0,1406
6,33	0,1486	0,5716	0,1449
7,33	0,1561	0,5716	0,1531
8,33	0,1630	0,5714	0,1601
9,33	0,1690	0,5714	0,1667
10,33	0,1744	0,5713	0,1726
12,33	0,1833	0,5710	0,1830
14,33	0,1907		0,1911
16,33	0,1966		0,1977
18,33	0,2011		0,2031
20,33	0,2049		0,2070
abs 10 min	0,1744	0,5713	0,1726
abs 15 horas após	0,4650	0,5646	0,4561

Tabela 81: Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm. $[S(IV)]=1,74e-5M$; $[Co(II)]=5e-4M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55 M$; $[Mn(II)]=1e-3 M$ e $[TRIS]=0,10 M$, Temperatura $20^{\circ}C$. Molibdato como sequestrante de peróxidos.

tempo (minutos)	concentração de molibdato (M)			
	0	5,00E-03	1,00E-02	2,00E-02
0,33	0,5237	0,3341	0,1333	0,1586
0,83	0,5301	0,4469	0,1506	0,2293
1,33	0,5359	0,4577	0,1657	0,2559
1,83	0,5391	0,4640	0,1777	0,2667
2,33	0,5410	0,4679	0,1863	0,2713
2,83	0,5420	0,4701	0,1917	0,2746
3,33	0,5429	0,4714	0,1953	0,2759
3,83	0,5437	0,4726	0,1979	0,2767
4,33	0,5440	0,4733	0,1994	0,2773
4,83	0,5439	0,4739	0,2004	0,2776
5,33	0,5439	0,4743	0,2011	0,2777
5,83	0,5439	0,4746	0,2016	0,2779
6,33	0,5439	0,4747	0,2020	0,2779
7,33	0,5441	0,4750	0,2024	0,2776
8,33	0,5443	0,4750	0,2026	0,2774
9,33	0,5449	0,4756	0,2027	0,2774
10,33		0,4759	0,2024	
abs 9 min	0,5449	0,4756	0,2027	0,2774
abs 1 dia após	0,5609	0,4609	0,1719	0,3190

Nas tabelas 80 e 81 os dois últimos valores de cada tabela mostram a absorbância referente ao tempo marcado, desde o início da reação.

gráfico da figura 47: (molibdênio como catalisador), mostra a evolução da reação para as diferentes concentrações de molibdato. A curva para $[Mo]=0$ é a tradicional e serve de controle. Trata-se da solução número 10 da tabela 79,

grafico da figura 48: (molibdato como sequestrante), mostra a evolução da reação para as diferentes concentrações de molibdato.

Para a solução número 12, da tabela 79, é feito um 'scan' de 190 a 900nm, onde é comparado o branco normal com o que contém molibdato verifica-se que não há diferença alguma, ou seja, o molibdato. Não interfere no branco. Para se ajustar 100% de transmitância usa-se uma solução de branco tradicional que não

contém os metais, somente azoteto, TRIS e HClO_4 , nas mesmas concentrações das soluções de trabalho.

Figura 47: curva de evolução, absorvâncias em 365nm, cubeta 1cm. $[\text{S(IV)}]=1,74\text{e-}5\text{M}$; $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$, Temperatura 20°C . Molibdênio como catalisador. (tabela 80)

Figura 48: curva de evolução absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm. $[\text{S(IV)}]=1,74\text{e-}5\text{M}$; $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$, Temperatura 20°C . Molibdato como sequestrante de peróxidos. (tabela 81)

$[\text{MO}]$ = concentração molar de molibdato

$[\text{Mo}]$ = concentração molar de molibdênio

12.7. CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DO MOLIBDÊNIO

Pelo gráfico da figura 47 é verificado que o molibdênio não substitui o manganês, ou seja, não atua como catalisador, pois nas soluções que não contém Mn(II) (B42 e B44) a reação é bastante lenta. No entanto quando na presença de Mn(II), o molibdato tem tendência a acelerar a reação, pois a velocidade da solução de trabalho que contém B43 é maior do que a da solução de controle (solução número 10 da tabela 79). Portanto, o molibdênio tem uma atuação sinérgica na oxidação do Co(II). A absorvância da solução contendo B43 é 4,8% maior que a de controle. Usando a equação encontrada para descrever a curva de calibração ($A=29720C+0,0188$) (equação 102), é calculada uma absorvância de 0,5420 para a concentração de S(IV) usada ($1,74 \times 10^{-5} M$).

No gráfico da figura 48 verifica-se que o molibdato, que está em maior concentração com relação ao seu estudo como catalisador, interfere na reação impedindo que ela ocorra.

Há uma diferença entre se colocar o molibdato na solução B e na sequência usada para analisá-lo como "sequestrante". Na solução B, ele é colocado em meio fortemente ácido. No caso do "sequestrante" o molibdato é colocado em meio básico. No meio básico ocorre a decomposição do molibdato com produção de amônio. O amônio inibe a reação. Veja itens 6, referentes ao estudo de estabilizantes onde se estuda o amônio.

13. INTERFERÊNCIA DO NÍQUEL

O níquel é um metal de transição com configuração eletrônica semelhante ao cobalto e ao manganês. Isto talvez possibilite ao níquel atuar como catalisador substituindo o manganês; ou então ele forme complexo como o cobalto. Os objetivos desse experimento é verificar se ele atua como catalisador para a reação proposta, ou se ele forma um complexo como o cobalto e ainda verificar, caso haja formação desse complexo, se este absorve em algum comprimento de onda.

13.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NiSO_4 0,50M

Pesou-se 13,1430g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 262,86\text{g/mol}$), em balança analítica. O sal é colocado em béquer de 20mL e recebe 1,00mL de HClO_4 (0,1M). Esse material é transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL. É completado o volume com água deionizada. O ácido evita a hidrólise do sal.

$$m = FMV \Rightarrow m = 0,5 \times 262,86 \times 0,10 \Rightarrow m = 13,1430\text{g de } \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

13.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE NiSO_4 2,0E-3M

Mediu-se 0,5mL da solução 0,5M, do item 13.1, com bureta de pistão de 5mL e coloca-se em balão volumétrico de 100mL. E completou-se o volume com água deionizada.

$$F_1V_1 = F_2V_2 \Rightarrow 0,5 \times v_1 = 0,002 \times 100 \Rightarrow v_1 = 0,5\text{mL de solução de } \text{NiSO}_4 (0,5\text{M}).$$

13.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES Bn

Estas soluções possibilitam as diferentes concentrações de níquel (Ni(II)) nas soluções de trabalho.

Preparou-se seis soluções contendo diferentes concentrações de íons metálicos - Co(II), Mn(II) e Ni(II) - em meio ácido (HClO_4). O pH final é 1, isto evita a hidrólise dos sais. Para a preparação das soluções de trabalho são usadas: CoSO_4 (0.125M),

MnSO₄ (0.250M), NiSO₄ (0.5M), NiSO₄ (2.0e-3M) e HClO₄ (6.272M). Preparou-se 100 mL de cada solução de acordo com a tabela 82.

Tabela 82: volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação de 100mL de cada solução Bn.

Bn	volume (mL)				concentrações na solução Bn (M)		
	CoSO ₄ 0,125M	MnSO ₄ 0,250M	NiSO ₄ 0,5M	NiSO ₄ 2,0e-3M	[Co(II)]	[Mn(II)]	[Ni(II)]
B45	4,00	4,00	0	2,50	5,0e-3	1,0e-2	5,0e-5
B46	4,00	4,00	0	12,00	5,0e-3	1,0e-2	2,4e-4
B47	4,00	4,00	0	17,50	5,0e-3	1,0e-2	3,5e-4
B48	4,00	0	0	17,50	5,0e-3	0	3,5e-4
B49	4,00	0	2,00	0	5,0e-3	0	1e-2
B50	0	4,00	1,00	0	0	1,0e-3	5,0e-3

Aos volumes da tabela 82 são adicionados 24mL de ácido perclórico (6,272M). Completa-se o volume até 100mL com água deionizada. Operação realizada em balão volumétrico.

13.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

Para cada solução Bn são preparados 10mL de solução de trabalho, conforme o procedimento:

10mL sol. reagente = 2mL sol. A + 7mL(vol. AlBi + vol. água) + 1mL sol. Bn

A solução A é descrita no item 4.6. A solução AlBi é descrita no item 4.2. Possui uma concentração de bissulfito de 1,74e-4M. É usado 1,1mL desta solução que resulta numa concentração de 1,92e-5M de bissulfito em todas soluções de trabalho.

13.5. COLETA DE DADOS PARA O ESTUDO DO NÍQUEL

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10s durante 30 minutos. São feitas leituras de absorbância em 365nm. Usa-se cubeta de 1cm de caminho óptico, e a

temperatura é controlada pelo equipamento Peltier, no suporte de cubeta em 20°C.

A solução de referência para ajustar 100% de transmitância é descrita no item 3 e não contém os íons Co(II), Mn(II) e Ni(II).

Alguns dados são selecionados e estão mostrados na tabela 83.

São feitos 'scans' de 190 a 900nm para as diferentes Soluções de trabalho, e não é verificado nenhum composto formado pelo níquel que absorva nesta faixa de comprimento de onda.

Tabela 83: absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C. [(S)IV]=1,92e-5M; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M. Para as seis diferentes soluções de trabalho.

tempo (min)	soluções de trabalho referentes as respectivas soluções Bn					
	B45	B46	B47	B48	B49	B506
0,33	0,3851	0,3527	0,3936	0,0763	0,0731	0,0150
0,83	0,5337	0,5046	0,5419	0,0881	0,0854	0,0129
1,33	0,5416	0,5144	0,5510	0,0966	0,0939	0,0124
1,83	0,5461	0,5193	0,5553	0,1034	0,1010	0,0123
2,33	0,5487	0,5224	0,5580	0,1094	0,1073	0,0121
2,83	0,5503	0,5239	0,5599	0,1149	0,1130	
3,33	0,5513	0,5250	0,5607	0,1197	0,1181	
3,83	0,5519	0,5257	0,5607	0,1243	0,1230	
4,33	0,5519	0,5259	0,5616	0,1286	0,1276	
4,83	0,5519	0,5257	0,5616	0,1324	0,1320	
5,33	0,5517	0,5259	0,5616	0,1361	0,1360	
5,83	0,5517	0,5259	0,5614	0,1396	0,1399	
6,33	0,5514	0,5257	0,5614	0,1430	0,1437	
6,83	0,5511	0,5257	0,5613	0,1461	0,1471	
7,33	0,5509	0,5257	0,5610	0,1490	0,1506	
7,83	0,5506	0,5254	0,5607	0,1517	0,1537	
8,33	0,5506	0,5253	0,5607	0,1543	0,1587	
9,33	0,5500		0,5604	0,1591	0,1624	
10,33	0,5500			0,1633	0,1673	
abs max	0,5519	0,5259	0,5616	0,1633	0,1673	0,0150
desvio abs (%)	6,36	10,77	4,72	72,29	71,62	97,46

$$A = 29720C + 0,0188 \quad (102)$$

$$\text{desvio} = \frac{(A_{\text{calculada}} - A_{\text{medida}}) \times 100}{A_{\text{calculada}}}$$

Figura 49: curvas de evolução. Absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C. [(S)IV]=1,92e-5M; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M. Níquel como interferente.

13.6. CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DO NÍQUEL

✱ A análise do gráfico da figura 49, mostra que as curvas de evolução para as soluções contendo os íons Co(II), Mn(II) e Ni(II) (B45, B46 e B47) são semelhantes ao caso em que não tem o Ni(II). No entanto, observa-se na tabela 83 que o desvio da abs (%), das soluções de B45, B46 e B47, que é o desvio da leitura feita na presença de Ni(II), para a calculada pela equação da curva de calibração ($A=29720C+0,0188$) (102), situa-se entre 4,72 e 10,77%, isto indica que o níquel interfere na reação. Provavelmente porque ele altere o equilíbrio entre íons bivalentes e trivalentes. As curvas de evolução para as soluções B48 e B49 que não contêm Mn(II), tem sua absorvância aumentada lentamente, porque, como já se mencionou, o Co(II) é oxidado a Co(III) quando complexado pelo azoteto, mesmo sem a presença do manganês. Nestas soluções, busca-se substituir o manganês pelo níquel como catalisador, e isto não ocorre. Na tabela 83 observa-se que a absorvância permanece praticamente constante, ao redor de 0,0136, para a solução B50 que não contém Co(II) e procura-se substituir o cobalto pelo níquel.

Isso vem confirmar que o níquel não forma composto que absorva neste comprimento de onda (365nm). Isso já se observa nos 'scans' feitos.

14. INFLUÊNCIA DO SULFATO NA REAÇÃO PROPOSTA

Verificar como a adição de sulfato de sódio influencia na reação de oxidação do Co(II) induzida pelo S(IV):

Portanto, um dos produtos da reação é o sulfato. Com a adição de SO_4^{2-} , fornecido pelo Na_2SO_4 , deve existir maior dificuldade na reação, devido ao efeito do íon comum.

Caso haja influência do sulfato, vale verificar se existe possibilidade de controle da reação ou até mesmo estabelecer um mecanismo.

Caso seja constatado a influência de retardamento da reação, isto é uma indicação da possibilidade de que o SO_4^{2-} é um dos produtos da reação.

O enxofre (IV) não é somente oxidado a SO_4^{2-} e sim a outros compostos. Para otimizar o método é interessante se limitar que o S(IV) se oxide somente a um composto. O sulfato foi usado em grande quantidade para evitar que o S(IV) se oxide para esta forma. Caso isto seja possível abre-se caminho para verificar os demais compostos.

14.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 2M

Pesam-se 28,41g de Na_2SO_4 (142,04g/mol). O sal é pesado em béquer. Esse material é transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL, e completa-se o volume com água destilada e deionizada.

$$m = FMV$$

$$m = 2 \times 142,04 \times 0,1 \implies m = 28,41\text{g de Na}_2\text{SO}_4$$

14.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE Na_2SO_4 0,01M

5,00mL da solução de Na_2SO_4 2M são diluídos em 1000mL em balão volumétrico, com água destilada e deionizada.

$$F_1V_1 = F_2V_2$$

$$2V_1 = 0,01 \times 1000 \implies V_1 = 5,00\text{mL de solução Na}_2\text{SO}_4 \text{ 2M}$$

14.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

São preparadas de acordo com a equação a seguir:

10mL sol. reagente = 2mL sol. A + 7mL (vol. AlBi + Vol. Na_2SO_4 + Vol. água) + 1mL sol. B

As soluções A e B são as usadas normalmente e descritas nos itens 4.6 e 4.7, respectivamente.

Solução AlBi, preparada como descrito no item 4.2, apresenta uma concentração de bissulfito de $1,70\text{e-}4\text{M}$.

A soma dos volumes de AlBi, Na_2SO_4 e água é constante e igual a 7mL.

A tabela 84 mostra os volume de AlBi, Na_2SO_4 e água na preparação das nove soluções de trabalho. Também são mostradas as concentrações de bissulfito e sulfato.

Tabela 84: volumes e concentrações dos reagentes usados para preparar as soluções de trabalho.

N°	volume (mL)			concentração (M)	
	AlBi ($1,70\text{e-}5\text{M}$)	Na_2SO_4 (2M)	Na_2SO_4 (0,01M)	S(IV)	Na_2SO_4
01	1,0	0	0	$1,70\text{e-}5$	0
02	1,0	0	0,5	$1,70\text{e-}5$	$5\text{e-}4$
03	1,0	0	1,0	$1,70\text{e-}5$	$1\text{e-}3$
04	1,0	0	2,0	$1,70\text{e-}5$	$2\text{e-}3$
05	1,0	0,5	0	$1,70\text{e-}5$	01
06	1,0	2,5	0	$1,70\text{e-}5$	0,5
07	1,0	5,0	0	$1,70\text{e-}5$	1,0
08	0,5	6,5	0	$8,50\text{e-}5$	1,3
09	0	5,0	0	0	1,0

Na tabela 84 só é mostrada a concentração de Na_2SO_4 porque a diferença na concentração de SO_4^{2-} é devido a adição de Na_2SO_4 . Isto deve ser dito porque a solução B contém SO_4^{2-} , pois é preparada com CoSO_4 e MnSO_4 . No entanto, o sulfato proveniente da solução B é constante e igual para todas as soluções de trabalho.

14.4 COLETA DE DADOS PARA ESTUDO DO SULFATO

O espectrofotômetro é programado para ler a absorbância em 365nm em intervalos de 10s até completar 30 minutos de leituras, a partir do início da reação. O ajuste de 100% de transmitância é feito com uma solução de referência descrita no item 3. O sulfato não é usado nesta solução porque os 'scans', entre 190 e 900nm, não revelam nenhum pico de absorção devido ao sulfato. Usa-se cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico. A temperatura é controlada em 20°C.

Alguns dos dados coletados são selecionados e estão mostrados na tabela 85.

Na tabela 85:

1 dia após: é a absorbância lida 1 dia após o início da reação.

8 minutos: é a absorbância lida 8 minutos após o início da reação.

desvio 1 dia após (%): é o desvio porcentual que ocorre da absorbância lida para a solução sem Na_2SO_4 e as absorbâncias para as demais soluções quando lida 1 dia após o início da reação.

desvio 8 minutos (%): é o desvio porcentual semelhantemente calculado como no caso acima, porém para as absorbâncias lidas 8 minutos após o início da reação.

Com os dados da tabela 85 são construídos:

gráfico da figura 50 para as soluções mais diluídas de sulfato de sódio e

gráfico da figura 51 para as soluções mais concentradas de sulfato de sódio.

Tabela 85: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55 Me [TRIS]=0,10M, Influência do anion sulfato na reação de oxidação do Co(II).

Tempo (minutos)	concentração de sulfato de sódio (M)										[S(IV)]= 8,50e-6M
	[S(IV)] = 1,70e-5 M										
	Concentração do sulfato (M)										
	0	5,00E-03	1,00E-02	2,00E-02	0,1	0,5	1,0				
0,33	0,2399	0,3493	0,2686	0,2470	0,3309	0,2444	0,1327				0,0843
0,83	0,4880	0,5103	0,4950	0,4860	0,5044	0,4187	0,2083				0,0587
1,33	0,5094	0,5219	0,5100	0,5054	0,5200	0,4816	0,2889				0,0621
1,83	0,5154	0,5269	0,5150	0,5120	0,5260	0,5026	0,3493				0,0697
2,33	0,5189	0,5299	0,5179	0,5161	0,5294	0,5124	0,3903				0,0790
2,83	0,5209	0,5319	0,5199	0,5183	0,5311	0,5176	0,4181				0,0901
3,33	0,5221	0,5330	0,5207	0,5194	0,5324	0,5203	0,4343				0,1001
3,83	0,5230	0,5339	0,5213	0,5201	0,5331	0,5217	0,4449				0,1104
4,33	0,5231	0,5337	0,5217	0,5207	0,5336	0,5229	0,4517				0,1181
4,83	0,5234	0,5341	0,5216	0,5210	0,5337	0,5231	0,4557				0,1260
5,33	0,5234	0,5341	0,5219	0,5213	0,5337	0,5233	0,4580				0,1343
5,83	0,5231	0,5341	0,5217	0,5213	0,5337	0,5236	0,4594				0,1417
6,33	0,5231	0,5341	0,5217	0,5214	0,5337	0,5234	0,4606				0,1481
7,33	0,5231	0,5339	0,5216	0,5213	0,5336	0,5236	0,4621				0,1573
8,33	0,5230	0,5339	0,5213	0,5213	0,5334	0,5233	0,4630				0,1647
9,33	0,5221	0,5337	0,5211	0,5213	0,5334	0,5234	0,4637				0,1703
10,33	0,5219	0,5337	0,5210		0,5331		0,4641				0,1746
12,33	0,5214				0,5330		0,4650				0,1806
14,33	0,5214						0,4659				0,1841
16,33	0,5214						0,4667				
18,33							0,4673				
20,33							0,4680				
25,33							0,4697				
1 dia após	0,5291	0,5306	0,5223	0,5205	0,5328	0,5516	0,5550				0,2790
8 minutos	0,5230	0,5339	0,5213	0,5213	0,5334	0,5233	0,4630				0,1647
desvio 1 dia após (%)	0,00	0,28	-1,29	-1,63	0,70	4,25	4,90				
desvio 8 minutos (%)	0,00	2,08	-0,33	-0,33	1,99	0,06	-11,47

Figura 50: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3$; $[\text{HClO}_4]=0,15$; $[\text{NaN}_3]=0,55$ e $[\text{TRIS}]=0,10$, Influência do anion sulfato na reação de oxidação do Co(II). (tabela 85)

Figura 51: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura 20°C. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3$; $[\text{HClO}_4]=0,15$; $[\text{NaN}_3]=0,55$ e $[\text{TRIS}]=0,10$, Influência do anion sulfato na reação de oxidação do Co(II). (tabela 85)

Os gráficos das figuras 50 e 51 mostram a evolução da reação, nas legendas C = concentração molar de sulfato de sódio

14.5. CONCLUSÕES DO ESTUDO DO ÂNION SULFATO

✿ A análise do gráfico da figura 50 mostra que em baixas concentrações o sulfato não interfere significativamente na reação. Veja que as curvas para as diferentes concentrações praticamente se sobrepõem.

✿ Já o gráfico da figura 51 mostra que, para a concentração 1M de sulfato de sódio a reação tem sua velocidade retardada. A velocidade diminui, no entanto, a reação não pára, pois a absorbância continua aumentando. Para as soluções contendo 0,1; 0,5 e 1M, a diferença é significativa. Observar os desvios %. Pelo gráfico da figura 51 é verificado que a velocidade é menor.

✱ Já as leituras feitas um dia após o início da reação mostram uma maior absorbância, ou seja, maior quantidade de Co(II) é oxidada. A combinação dessas observações leva à hipótese de que há pelo menos um outro caminho para a reação, onde provavelmente o SO_4^{2-} não seja formado, e onde maior quantidade de Co(II) é oxidada a Co(III). Então, pode-se dizer que existe mais de um caminho para se realizar a oxidação do Co(II) induzida pelo S(IV). Concluindo, Co(II) pode ser oxidado a Co(III) por reações paralelas.

Uma sugestão é levantar uma curva de calibração onde se adiciona Na_2SO_4 numa concentração próxima a sua saturação. Com isto se bloqueia a seqüência de reações onde há formação de SO_4^{2-} .

A título de comparação calcula-se a absorbância usando a equação 102:

$$A = 29720C + 0,0188 \quad (102)$$

$$C=1,70\text{e-}5\text{M}; A=0,5240(\text{calculada}); A=0,5230 \text{ (lida a 8 minutos)}$$

Logo, o desvio é 0,19% e mostra que a equação 102 descreve significativamente a curva de calibração.

15. ETANOL COMO MELHOR FORNECEDOR DE O₂

Na reação proposta para oxidação do Co(II) induzida pelo bissulfito, o oxigênio dissolvido na solução toma parte. Sua concentração em uma solução a 20°C e 1atm é aproximadamente 2e-4M.

A concentração de O₂ dissolvido na solução pode ser calculada pela equação 114:

$$c = \frac{475}{3.35T} \quad \text{para água pura} \quad (1\text{atm}) \quad (114)$$

c = concentração de O₂ dissolvido em ppm e

T = temperatura em °C

$$c = \frac{475}{3.35 \times 20} \implies c = 7.1 \text{ ppm } (20^\circ\text{C})$$

O valor acima calculado fornece a concentração para o oxigênio dissolvido na água pura. Como se tem uma mistura esse valor tende a ser 20% menor.

$$c = 7.1 \times 0.80 \implies c = 5.7 \text{ ppm}$$

$$10^6 \text{ Kg de solução} \text{ ----- } 5.7 \text{ Kg de O}_2$$

$$1 \text{ Kg de solução} \text{ ----- } x$$

$$x = 5.7 \times 10^{-6} \text{ Kg de O}_2 / \text{Kg de solução}$$

como a densidade da solução é aproximadamente 1Kg/litro então

$$x = 5.7 \times 10^{-6} \text{ Kg de O}_2 / \text{litro de solução} \implies x = 5.7 \times 10^{-3} \text{ g de O}_2 / \text{litro} \implies x = 2 \times 10^{-4} \text{ M concentração molar de O}_2 \text{ dissolvido estimada.}$$

Reação proposta:

Portanto, o aumento na concentração de O_2 leva a um deslocamento da reação no sentido da direita, ou seja, do $Co(III)$. A função do etanol é facilitar a dissolução do oxigênio do ar na solução de reação.

Torna-se, então, importante verificar essa atuação do etanol e também verificar se não há outra interferência dele na reação.

15.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES BEN

Preparou-se quatro soluções Ben, que contém $Co(II)$, $Mn(II)$, $HClO_4$ e etanol em meio aquoso, onde o teor de etanol é 0%, 20%, 50% e 68%. Essas porcentagens são em volume/volume. Para cada solução Ben é preparada uma solução B'En que é usada para a preparação da solução que serve como branco.

O índice n das soluções descreve o teor porcentual (V/V) de etanol na solução que contém os íons metálicos. Assim, BE20 significa uma solução com 20% (V/V) de etanol a 96%.

O álcool usado é 96%. Portanto, as porcentagens citadas são para esta mistura azeotrópica água + etanol. O cálculo do volume de etanol puro, é multiplicado por 0,96. A densidade dessa mistura é aproximadamente $\rho = 0,80g/cm^3$.

$$m = 0,96pv \quad m = \text{massa de etanol} \quad v = \text{volume em mL}$$

Tabela 86: volumes e concentrações dos reagentes usados na preparação das soluções Ben. $[HClO_4]=1,5M$; $[Co(II)]=5e-3M$ e $[Mn(II)]=1e-2M$.

BEn	volume (mL)			massa (g)	concentração na sol. BEn (M)		
	CoSO ₄	MnSO ₄	etanol	etanol	CoSO ₄	MnSO ₄	etanol
	4	4					
BE0	0,4	0,4	0	0	5e-3	1e-2	0
BE20	0,4	0,4	2,0	1,5	5e-3	1e-2	4,4
BE50	0,4	0,4	5,0	3,8	5e-3	1e-2	14,7
BE68	0,4	0,4	6,8	5,2	5e-3	1e-2	20,0
B'E0	0	0	0	0	0	0	0
B'E20	0	0	2,0	1,5	0	0	4,4
B'E50	0	0	5,0	3,8	0	0	14,7
B'E68	0	0	6,8	5,2	0	0	20,0

$\text{H}_5\text{C}_2\text{-OH}$ (etanol) ($M = 34\text{g/mol}$)

Na tabela 86 os volumes são para a preparação de 10mL de solução Ben. Em todas soluções são adicionados 2,4mL de HClO_4 (6.272M), cuja concentração final será 1,5M.

As soluções usadas na preparação das soluções Ben são: CoSO_4 0.125M e MnSO_4 0.250M.

Nas soluções Ben a soma dos volumes de CoSO_4 , MnSO_4 e HClO_4 é constante e igual a 3,2mL. Portanto, a soma do volume de etanol e água usada para completar 10mL, é 6,8mL. Portanto, à medida que se adiciona o etanol se subtrai o mesmo volume de água. As soluções são preparadas em balão volumétrico de 10mL.

15.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

O etanol é adicionado à solução que contém os metais, pois é esta solução que contribui com a maior parte do oxigênio envolvido na reação. Para cada concentração de etanol são preparadas cinco soluções de trabalho conforme o procedimento seguinte:

10mL sol. reagente = 2mL sol. A + 7mL(vol. AlBi + vol. água)
+ 1mL sol. BEn

solução A preparação descrita no item 4.6.

solução AlBi é preparada conforme item 4.2. Tem uma concentração de $1,74\text{e-}4\text{M}$ de bissulfito.

A tabela 87 mostra como são preparadas estas soluções.

Tabela 87: volumes e concentrações de reagentes usados na preparação das soluções de trabalho. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. Estudo dos efeitos do etanol.

sol. Nº	sol. BEn	volume (mL)		concentração na solução de trabalho (M)	
		AlBi 1,74e-4M	água	S(IV)	etanol
01	BE0	0,3	6,7	5,22e-6	0
02	BE0	0,7	6,3	1,22e-5	0
03	BE0	1,1	5,9	1,91e-5	0
04	BE0	1,5	5,5	2,61e-5	0
05	BE0	1,9	5,1	3,31e-5	0
06	BE20	0,3	6,7	5,22e-6	0,44
07	BE20	0,7	6,3	1,22e-5	0,44
08	BE20	1,1	5,9	1,91e-5	0,44
09	BE20	1,5	5,5	2,61e-5	0,44
10	BE20	1,9	5,1	3,31e-5	0,44
11	BE50	0,3	6,7	5,22e-6	1,47
12	BE50	0,7	6,3	1,22e-5	1,47
13	BE50	1,1	5,9	1,91e-5	1,47
14	BE50	1,5	5,5	2,61e-5	1,47
15	BE50	1,9	5,1	3,31e-5	1,47
16	BE68	0,3	6,7	5,22e-6	2,00
17	BE68	0,7	6,3	1,22e-5	2,00
18	BE68	1,1	5,9	1,91e-5	2,00
19	BE68	1,5	5,5	2,61e-5	2,00
20	BE68	1,9	5,1	3,31e-5	2,00

15.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE REFERÊNCIA

Para cada solução Ben, é usada uma solução branco para ajustar 100% de transmitância. Essas soluções de branco são preparadas com as respectivas soluções B'En.

A preparação das soluções de referência é descrita e o procedimento é:

10mL sol. branco = 2mL sol. A + 7mL água + 1mL sol. B'En

Como pode ser visto na tabela 86, B'En não contém os íons Co(II) e Mn(II) .

15.4. COLETA DE DADOS PARA ESTUDO DO ETANOL

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10s, e as absorbâncias são lidas em 365nm, usando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. A temperatura no suporte de cubetas é mantida constante, em 20°C, pelo equipamento Peltier e as soluções estão em equilíbrio térmico com o ambiente que está a 20°C.

Dos dados coletados alguns são selecionados e estão mostradas nas tabelas 88 e 89.

Nas tabelas 88 e 89:

abs máxima: é o maior valor de absorbância obtido durante a evolução da reação.

Também são feitas regressões lineares para as máximas absorbâncias em relação a concentração de S(IV). Seus parâmetros (R^2 , coef. angular e coeficiente linear) são mostrados nas tabelas 88 e 89. As regressões são feitas com 95% de confiabilidade. Nas concentrações de 0% e 20% de etanol são usados os valores das quatro maiores concentrações de S(IV). Para se fazer as regressões. Para as demais concentrações de etanol são usados todos os pontos; os pontos foram desprezados após a análise do gráfico da figura 57. Observar que eles estão muito fora da reta.

Dos dados coletados alguns são selecionados e estão mostrados nas tabelas 88 e 89.

Tabela 88: absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20 °C. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [HClO₄]=0,15M; [NaN₃]=0,55M e [TRIS]=0,10M. Estudo do etanol. Sem etanol e etanol 20%.

tempo (min.)	concentração de S(IV) (M) - Sem Etanol					concentração de S(IV) (M) - Etanol 20%				
	5,22E-05	1,22E-04	1,91E-04	2,61E-04	3,31E-04	5,22E-05	1,22E-04	1,91E-04	2,61E-04	3,31E-04
0,33	0,2029	0,2556	0,5483	0,6960	0,9381	0,2893	0,2383	0,4836	0,7441	0,9324
0,83	0,2437	0,3714	0,5683	0,7334	0,9471	0,2987	0,3563	0,5924	0,8199	0,9477
1,33	0,2516	0,3836	0,5751	0,7397	0,9549	0,3004	0,3741	0,6004	0,8181	0,9569
1,83	0,2547	0,3879	0,5794	0,7446	0,9610	0,3019	0,3794	0,6051	0,8183	0,9636
2,33	0,2564	0,3909	0,5821	0,7477	0,9644	0,3029	0,3847	0,6073	0,8169	0,9680
2,83	0,2571	0,3924	0,5831	0,7490	0,9653	0,3033	0,3844	0,6091	0,8164	0,9686
3,33	0,2576	0,3933	0,5837	0,7493	0,9653	0,3036	0,3860	0,6106	0,8157	0,9699
3,83	0,2579	0,3941	0,5843	0,7497	0,9661	0,3041	0,3869	0,6109	0,8150	0,9700
4,33	0,2580	0,3943	0,5843	0,7501	0,9659	0,3043	0,3864	0,6109	0,8127	0,9700
4,83	0,2581	0,3935	0,5846	0,7504	0,9654	0,3044	0,3899	0,6114	0,8104	0,9701
5,33	0,2583	0,3949	0,5843	0,7504	0,9651	0,3044	0,3887	0,6103	0,8070	0,9700
5,83	0,2581	0,3950	0,5841	0,7510	0,9647	0,3046	0,3890	0,6100	0,8050	0,9700
6,33	0,2583	0,3949	0,5841	0,7499	0,9644	0,3046	0,3889	0,6094	0,8039	0,9699
7,33	0,2581	0,3949	0,5837	0,7490	0,9643	0,3046	0,3891	0,6090	0,8031	0,9694
8,33	0,2577	0,3950	0,5836	0,7483	0,9634	0,3044	0,3890	0,6076	0,8016	0,9689
9,33	0,2576	0,3947	0,5834	0,7476	0,9634	0,3046	0,3890	0,6066	0,8006	0,9683
10,33	0,2574	0,3947	0,5833	0,7476	0,9629	0,3047	0,3891	0,7994	0,7994	0,9684
abs máxima	0,2583	0,3950	0,5846	0,7510	0,9661	0,3047	0,3899	0,6114	0,8199	0,9701
R ²	0,9977					0,9923				
coef. angular	26969					27957				
coef. linear	0,0640					0,0653				

Tabela 89: absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20 °C. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3 M; [HClO₄]=0,15M; [Na₂]=0,55 M e [TRIS]=0,10 M. Estudo do etanol. Etanol 50% e etanol 68%.

tempo (min.)	concentração de S(IV) (M) - Etanol 50%					concentração de S(IV) (M) - Etanol 68%				
	5,22E-05	1,22E-04	1,91E-04	2,61E-04	3,31E-04	5,22E-05	1,22E-04	1,91E-04	2,61E-04	3,31E-04
0,33	0,0601	0,1876	0,5333	0,7461	0,9326	0,0681	0,2453	0,5059	0,7710	0,9007
0,83	0,1051	0,3561	0,5741	0,7617	0,9333	0,1153	0,3400	0,5591	0,7724	0,8946
1,33	0,1383	0,3723	0,5803	0,7679	0,9430	0,1504	0,3500	0,5653	0,7797	0,9047
1,83	0,1533	0,3771	0,5841	0,7737	0,9491	0,1666	0,3559	0,5699	0,7851	0,9110
2,33	0,1636	0,3796	0,5869	0,7767	0,9530	0,1736	0,3571	0,5729	0,7887	0,9149
2,83	0,1677	0,3816	0,5884	0,7790	0,9550	0,1769	0,3584	0,5749	0,7907	0,9173
3,33	0,1694	0,3821	0,5894	0,7806	0,9563	0,1789	0,3597	0,5760	0,7920	0,9187
3,83	0,1706	0,3830	0,5897	0,7813	0,9571	0,1799	0,3604	0,5770	0,7927	0,9197
4,33	0,1713	0,3833	0,5901	0,7820	0,9573	0,1806	0,3610	0,5776	0,7934	0,9201
4,83	0,1719	0,3837	0,5904	0,7824	0,9573	0,1811	0,3614	0,5779	0,7936	0,9206
5,33	0,1720	0,3840	0,5906	0,7827	0,9574	0,1814	0,3616	0,5781	0,7940	0,9209
5,83	0,1724	0,3840	0,5904	0,7827	0,9574	0,1817	0,3620	0,5783	0,7940	0,9209
6,33	0,1726	0,3841	0,5904	0,7829	0,9573	0,1819	0,3620	0,5783	0,7941	0,9210
7,33	0,1730	0,3846	0,5900	0,7833	0,9573	0,1821	0,3624	0,5783	0,7940	0,9210
8,33	0,1736	0,3843	0,5900	0,7836	0,9561	0,1824	0,3626	0,5783	0,7939	0,9214
9,33	0,1740	0,3846	0,5897	0,7837	0,9559	0,1826	0,3626	0,5783	0,7939	0,9209
10,33	0,1740	0,3849	0,5891	0,7841	0,9559		0,3626	0,5784	0,7940	0,9211
abs máxima	0,1740	0,3849	0,5906	0,7841	0,9574	0,1826	0,3626	0,5784	0,7941	0,9214
R ²	0,9984					0,9932				
coef. angular	28221					27402				
coef. linear	0,0379					0,0432

Figura 52: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$. $[S(IV)]=5,22e-6M$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

Figura 53: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$. $[S(IV)]=1,22e-5M$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

Figura 54: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$. $[S(IV)]=1,91e-5M$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

Figura 55: curvas de evolução. Absorbâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[Co(II)]=5e-4M$; $[Mn(II)]=1e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$ e $[TRIS]=0,10M$. $[S(IV)]=2,61e-5M$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

Figura 56: curvas de evolução. Absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. $[\text{S(IV)}]=3,31\text{e-}5\text{M}$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

Figura 57: curvas de calibração. Absorvâncias em 365nm, cubeta de 1cm, temperatura de 20°C. $[\text{Co(II)}]=5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. Estudo do etanol. (tabela 88 e 89)

15.5. CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DO ETANOL

✱ Quando é usado o álcool a 20% ele aumenta a velocidade de reação. Já as concentrações de 50% e 68%, para determinadas concentrações de S(IV) tem tendência de aumentar a velocidade. Para outras concentrações a tendência é diminuir. Portanto, há uma relação entre concentração de S(IV) e álcool. Como até 20% de etanol acelera a reação, talvez até essa concentração ele contribua para melhorar o fornecimento de O_2 na solução de trabalho.

Uma hipótese é que o etanol compete com o S(IV) em alguma reação.

✱ A análise dos 'scans', figura 65, para $[\text{S(IV)}] = 1.91\text{e-}5\text{M}$ usando o branco normal, mostra que o pico em 274nm é acentuado

pelo etanol em 20% e 50%. Para 68% ele é acentuado em menor grau. Na análise dos 'scans' (figura 66) para a mesma concentração de S(IV), quando se usa a solução de referência contendo etanol 68%, esse pico diminui muito. Como na solução de referência só há azoteto, TRIS, HClO_4 e etanol em meio aquoso, isso indica que o etanol forma um composto com uma dessas substâncias que absorve em 274nm.

✱ Para a concentração de etanol de 20%, a absorbância máxima que ocorre no patamar é sempre igual ou maior do que a que não contém etanol. Para as outras concentrações de etanol e a menor concentração de S(IV), a absorbância no patamar é menor; e nas concentrações mais altas de S(IV) ela é maior. Portanto, há possibilidade de que maior número de mols de Co(II) seja oxidado.

✱ Outra hipótese é que o etanol, forte competidor pela água, deixa exposto maior número de mols de Co^{3+} e com isto há maior número de mols complexados pelo azoteto, aumentando assim a absorbância.

16. EFEITO DA LUZ NA REAÇÃO

Em diversos experimentos realizados anteriormente, notou-se a possibilidade da luz influenciar a reação estudada. Após atingir o patamar de máxima absorbância, ocorre o declínio da absorbância, e na presença de luz esse declínio é maior do que na ausência dela.

Neste experimento estudou-se o comportamento da reação na presença e ausência de luz.

16.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

Cinco diferentes concentrações de S(IV) são testadas na ausência de luz e duas delas na presença de luz. (tabela 90).

A preparação das soluções de trabalho segue o procedimento abaixo:

10mL solução de trabalho = 2mL solução A + 7mL(vol. AlBi + vol. água) + 2mL solução B

As soluções A e B são as normalmente usadas, e sua preparação é descrita nos itens 4.6 e 4.7 respectivamente (curva de calibração). A solução AlBi é preparada a partir de uma solução de bissulfito de sódio, padronizada de 0.0424M. Sua preparação está descrita no item 4.2. A solução AlBi resultante tem $1,70 \times 10^{-4}$ M de bissulfito de sódio.

Tabela 90: volumes e concentração de reagentes usados na preparação das soluções de trabalho. $[\text{Co(II)}] = 5 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$; $[\text{NaN}_3] = 0,55\text{M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,15\text{M}$ e $[\text{TRIS}] = 0,10\text{M}$. Estudo da luz.

Nº	volume (mL)		solução de trabalho concentração (M) S(IV)	LUZ
	AlBi $1,70 \times 10^{-4}\text{M}$	água		
01	0,3	6,7	$5,10 \times 10^{-6}$	ausente
02	0,6	6,4	$1,02 \times 10^{-5}$	ausente
03	0,9	6,1	$1,53 \times 10^{-5}$	ausente
04	1,2	5,8	$2,04 \times 10^{-5}$	ausente
05	1,5	5,5	$2,55 \times 10^{-5}$	ausente
06	0,3	6,7	$5,10 \times 10^{-6}$	presente
07	0,9	6,1	$1,53 \times 10^{-5}$	presente

16.2. COLETA DE DADOS PARA ESTUDO DA LUZ

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras da absorbância em 365nm. Para se ajustar 100% de transmitância é usada uma solução de referência que contém azoteto, HClO_4 e TRIS nas mesmas concentrações das soluções de trabalho. Sua preparação é descrita no item 3. É usada cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. A temperatura no suporte de cubetas do espectrofotômetro, é mantida constante pelo equipamento Peltier em 20°C. As soluções previamente estão em equilíbrio térmico com o ambiente, que tem sua temperatura controlada próxima a 20°C.

Luz ausente não significa escuridão absoluta, pois se usa uma luminária fluorescente cuja luz é filtrada por um filme 'Uranus'; que absorve quase totalmente os comprimentos de onda na faixa de 200 a 600nm. É feito um 'scan' para verificar essa capacidade do filme, usando o ar como branco; para esta faixa a menor absorção é de 1,5 ($T=3\%$); portanto, este filme absorve os comprimentos de onda próximos a 365nm onde o complexo formado absorve. A finalidade desta luz filtrada é para que se possa fazer a mistura dos volumes na preparação das soluções de trabalho. São feitas diversas leituras para a mesma solução de trabalho em diferentes tempos, que são medido em cronômetro digital. A cubeta durante todo o período de leitura permanece no suporte do espectrofotômetro e para se evitar que a radiação com comprimento de onda de 365nm fique atravessando a solução de trabalho, entre as leituras, é colocado um anteparo escuro. O anteparo é retirado no momento de leitura.

O termo luz presente significa que as soluções de trabalho são preparadas com o ambiente iluminado por luz fluorescente, e não se coloca o anteparo entre as leituras, ou seja, o feixe em 365nm atravessa a cubeta durante todo o tempo.

O experimento foi realizado durante a noite.

Os dados colhidos estão na tabela 91, onde:

abs max: máxima absorbância atingida na evolução da reação,

tempo max: é o tempo em que a reação atinge absorbância máxima,

desvio 1 (%): é o desvio percentual verificado da reação com luz para a sem luz e

desvio 2 (%): é o desvio percentual das absorbâncias para as reações em relação a absorbância calculada pela equação que descreve a curva de calibração: $A = 29720C + 0,0188$ (102)

O valor negativo significa que a absorbância da reação, aqui estudada, é maior do que a calculada.

É feita a regressão linear e seus parâmetros (R^2 , coef. angular e coef. linear, são mostrados. A regressão é feita com 95% de confiabilidade.

Tabela 91: absorbâncias em 365nm, cubeta 1cm. Temperatura 20°C. [Co(II)]=5e-4M; [Mn(II)]=1e-3M; [NaN₃]=0,55M; [HClO₄]=0,15M e [TRIS]=0,10M. Estudo do efeito da luz

tempo (minutos)	sem luz					com luz	
	[S(IV)] (M)					[S(IV)] (M)	
	5,10E-05	1,02E-04	1,53E-04	2,04E-04	2,55E-04	5,10E-05	1,53E-04
0,50	0,0339	0,1108	0,3472	0,5645	0,7233	0,0324	0,3674
1,50	0,0951	0,2852	0,4379	0,5957	0,7495	0,0883	0,4491
2,50	0,1423	0,3029	0,4455	0,6021	0,7584	0,1426	0,4555
3,50	0,1616	0,3069	0,4484	0,6044	0,7614	0,1634	0,4579
4,50	0,1677	0,3081	0,4493	0,6050	0,7623	0,1696	0,4586
5,50	0,1704	0,3087	0,4494	0,6078	0,7623	0,1720	0,4587
6,50	0,1713	0,3089	0,4496	0,6060	0,7621	0,1730	0,4587
7,50	0,1717	0,3087	0,4493	0,6056	0,7620	0,1735	0,4586
8,50	0,1719	0,3084	0,4491	0,6054	0,7619	0,1734	0,4587
9,50	0,1720	0,3085	0,4490	0,6051	0,7617	0,1734	0,4584
11,00	0,1719	0,3081	0,4488	0,6049	0,7617	0,1734	0,4583
12,00	0,1720	0,3083	0,4487	0,6050	0,7618	0,1734	0,4583
20,00	0,1729	0,3081	0,4486	0,6050	0,7617	0,1739	0,4581
30,00	0,1729	0,3077				0,1744	
40,00	0,1730						
abs max	0,1730	0,3089	0,4496	0,6078	0,7623	0,1744	0,4587
tempo max	40,00	6,50	6,50	5,50	4,50	30,00	5,50
abs 1 dia	0,1671	0,3170	0,4540	0,6050	0,7767	0,1730	0,4631
R ²	0,9989						
coef.	28971						
angular							
coef. linear	0,171						
desvio 1 (%)						0,81	2,02
desvio 2 (%)	-1,54	4,05	5,05	2,77	1,85	-2,36	3,13

16.3. CONCLUSÕES SOBRE EFEITO DA LUZ

✱ A luz não interfere significativamente nas medições, desde que não se ultrapasse aproximadamente 30 minutos do início da reação. As soluções mais concentradas de S(IV) são as mais afetadas. Especificamente a radiação com comprimento de onda de 365nm não interfere em nada.

✱ A luz não tem efeito catalisador.

✱ A luz da lâmpada fluorescente não contém os mesmos comprimentos de onda que a luz solar. A luz solar pode interferir na reação, e necessita ser estudada, uma vez que a amostra é colhida no meio ambiente.

✱ As curvas de evolução, para a reação, apresentam o mesmo comportamento daquelas determinadas no estudo da curva de calibração para cubeta de 1cm.

✱ O desvio, entre o coeficiente angular calculado para a reação feita sem a presença de luz e o da curva de calibração ($29720 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), é de 2,5%. Portanto, a luz interfere pouco na inclinação da curva de calibração. Os coeficientes lineares de ambas as situações são praticamente iguais.

17. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA CUBETA DE 5cm DE CAMINHO ÓPTICO, PARA REAÇÃO PROPOSTA

Para aumentar a sensibilidade do método proposto será obtida a curva de Ringbon, a curva de calibração, e será determinada a faixa de concentração onde é válida a lei de Beer. Ainda, será determinado o coeficiente de absortividade molar para a cubeta de quartzo de 5cm de caminho óptico.

17.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AlBi

Mediu-se 0,40mL de uma solução de bissulfito de sódio(0,0435M) padronizada (método de iodométrico); usa-se bureta de pistão de 5 mL, coloca-se em béquer de 20 mL e adiciona-se 0,26mL de metanal (0,073885M). Essa mistura repousa 15 minutos e forma-se o aducto entre bissulfito e metanal. Para garantir a formação do aducto é colocado 10% a mais de mols de aldeído em relação ao bissulfito.

$n_1 = FV \Rightarrow n_1 = 0,0435 \times 0,40 \times 10^{-3} \Rightarrow n_1 = 1,74 \times 10^{-5}$ mols de bissulfito.

$n_2 = n_1 \times 1,10 \Rightarrow n_2 = 1,74 \times 10^{-5} \times 1,10 \Rightarrow n_2 = 1,91 \times 10^{-5}$ mols de metanal

logo o volume de metanal a ser adicionado é:

$n_2 = FV \Rightarrow 1,91 \times 10^{-5} = 0,073885V \Rightarrow V = 2,6 \times 10^{-4}L \Rightarrow V=0,26mL$

Esse material é transferido quantitativamente para um balão de 500mL e, então, completa-se o volume com água destilada, deionizada e submetida a borbulhamento com nitrogênio durante 10 minutos. A concentração final dessa solução AlBi é:

$n_1 = FV \Rightarrow 1,74 \times 10^{-5} = F \times 0,5 \Rightarrow F = 3,48 \times 10^{-5}$ M de bissulfito de sódio.

17.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO

A tabela 92 mostra os volumes e concentrações envolvidas na preparação das soluções de trabalho. As soluções A e B são preparadas conforme descrito nos itens 4.6 e 4.7, respectivamente, na determinação da curva de calibração para a cubeta de 1cm. Em todas soluções de trabalho as concentrações são:

$[\text{Co(II)}] = 5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4] = 0,15\text{M}$; $[\text{TRIS}] = 0,10\text{M}$ e $[\text{NaN}_3] = 0,55\text{M}$.

O ácido perclórico reage com a TRIS e com o azoteto de sódio e proporciona a formação do tampão azoteto/ácido azotídrico cujo pH é próximo a 5,8.

Tabela 92: volumes e concentrações de reagentes usados na preparação das soluções de trabalho. $[\text{Co(II)}] = 5\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}] = 1\text{e-}3\text{M}$; $[\text{NaN}_3] = 0,55\text{M}$ e $[\text{HClO}_4] = 0,15\text{M}$.

N°	volume (mL)		concentração (M)
	AlBi 1,74e-5M	água	S(IV)
01	0,10	6,90	3,48e-7
02	0,20	6,80	6,96e-7
03	0,30	6,70	1,04e-6
04	0,50	6,50	1,74e-6
05	0,80	6,20	2,78e-6
06	1,00	6,00	3,48e-6
07	1,20	5,80	4,18e-6
08	1,40	5,60	4,87e-6
09	1,60	5,40	5,57e-6
10	1,80	5,20	6,26e-6
11	2,00	5,00	6,96e-6
12	2,20	4,80	7,66e-6
13	2,40	4,60	8,35e-6
14	2,80	4,20	9,74e-6

O volume de AlBi é medido com bureta de pistão de 5mL. O volume de água é medido em bureta tradicional de 50 mL.

17.3. COLETA DE DADOS PARA CUBETA DE 5cm DE CAMINHO ÓPTICO

O espectrofotômetro é programado para fazer leituras em intervalos de 10 segundos. As absorbâncias são lidas em 365nm. Procura-se manter a temperatura constante e próxima a 20°C. Para se executar esse controle, as soluções envolvidas na preparação das soluções de trabalho precisam estar em equilíbrio térmico com o ambiente, que tem sua temperatura controlada em 20°C. com a

cubeta de 5 cm não é possível usar o equipamento Peltier para controle de temperatura.

Para se ajustar 100% de transmitância se usa uma solução de referência que contém:

$[\text{NaN}_3] = 0,55\text{M}$; $[\text{TRIS}] = 0,10\text{M}$ e $[\text{HClO}_4] = 0,15\text{M}$; descrita no item 3.

A solução de referência não contém os metais Co e Mn.

Alguns dos dados colhidos são selecionados e estão mostrados na tabela 93:

abs máxima: máxima absorbância atingida na evolução da reação, ocorre no patamar. Ver gráfico da figura 59.

tempo máximo: é o tempo quando ocorre a absorbância máxima.

É feita uma regressão linear para os pontos referentes às concentrações de $1,04\text{e-}6$ a $6,26\text{e-}6\text{M}$ de bissulfito de sódio, com 95% de confiabilidade. Os valores dos coeficientes desta regressão estão mostrados na tabela 93.

Figura 58: curvas de evolução, absorvâncias em 365nm, cubeta 5cm. Temperatura 20°C. [Co(II)]=5e-4; [Mn(II)]=1e-3; [HClO₄]=0,15; [NaN₃]=0,55 e [TRIS]=0,10, Diferentes concentrações de S(IV).

(tabela 93)

Figura 59: curva de calibração. Absorvância em 365nm, cubeta de 5cm. Temperatura 20°C. [Co(II)]=5e-4; [Mn(II)]=1e-3; [HClO₄]=0,15; [NaN₃]=0.55 e [TRIS]=0,10. Diferentes concentrações de S(IV).

(Tabela 93)

17.4. CONCLUSÕES PARA A CUBETA DE 5cm DE CAMINHO ÓPTICO

★ A principal é que a faixa de concentração de S(IV) é de $1,04 \times 10^{-6}$ a $6,26 \times 10^{-6} \text{M}$ (84 a 507 ppb), expressos na forma de HSO_3^- . Essa faixa corresponde ao trecho reto da curva de Ringbon, também onde é válida a lei de Beer, e os erros espectrofotométricos são pequenos.

A curva de calibração é mostrada no gráfico da figura 59, Há necessidade de melhorar o controle de temperatura para a cubeta de 5 cm.

A equação que descreve a reta de calibração é:

$$A = 102915C + 0,0541 \quad (\text{para cubeta de quartzo de 5cm}) \quad (115)$$

A = absorbância em 365nm e C = concentração molar de S(IV).

★ Quando é determinada a curva de calibração para a cubeta de 1 cm, é verificado que a adição dos metais ocasiona uma diferença entre a absorbância da solução de referência e da solução de referência mais os metais (Co e Mn). Neste estudo com cubeta de 5,0cm de caminho ótico observa-se o mesmo comportamento que é cerca de 5 vezes maior. Este é o principal motivo para que a reta da curva de calibração não passe pela origem. Portanto, a inclusão dos metais desloca a curva para cima. Porém, não altera o coeficiente angular da regressão. As espécies Co(II), Mn(II), HClO_4 , TRIS e NaN_3 estão nas mesmas concentrações daquelas usadas no estudo da curva de calibração para cubeta de 1cm. Portanto, o coeficiente angular da regressão corresponde ao produto do caminho ótico da cubeta pela absortividade molar.

$$102,915 = 5\varepsilon \implies \varepsilon = 20583 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

★ A absortividade molar é menor que no caso da cubeta de 1 cm. Isto, mais uma vez evidencia que a reação segue mais de um caminho, pois a faixa de concentração de S(IV) é menor e existe a possibilidade de se formar diversos complexos, cada complexo podendo ter uma absortividade molar diferente. Também o S(IV) é oxidado a diferentes formas de enxofre, como SO_2^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL

✱ A reação proposta onde Co(II) se oxida a Co(III) (no tampão HN_3/N_3^- induzida pelo S(IV) e catalisada pelo Mn(II) na presença de oxigênio), formando como principal produto o hexaazidocobaltato(III), (que absorve em 365nm, com um valor de ϵ próximo de $3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$, usando cubeta de 1 cm de caminho ótico), foi adaptada às condições de laboratório. A faixa de concentração de S(IV) determinada está entre 280 a 3000ppb (expresso em HSO_3^-) nas soluções de trabalho.

✱ Dentro do estudo realizado, relacionado com a temperatura a 20°C, a velocidade de formação do composto de coordenação e a sua estabilidade apresentam um período maior de absorbância máxima e constante. Nesta temperatura, a leitura espectrofotométrica entre 10 e 20 minutos, após início da reação, apresenta um erro relativo desprezível.

✱ Levando em conta as condições experimentais, a estabilidade do S(IV), quando usados os estabilizantes básicos - amônia, MEA e TRIS - este último mostra-se mais eficaz. Baseando-se neste estudo a amônia não pode ser considerada como um estabilizante para S(IV). O metanal, como estabilizante, com caráter ácido, se aproxima da eficiência da TRIS. Porém, a TRIS interfere em menor grau na complexação do que o metanal.

✱ O manganês(II), atua como catalisador para concentrações entre $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$. A proporção ideal de manganês(II) e cobalto (II) é de 2 para 1, respectivamente.

✱ É possível a redução da concentração de azoteto de sódio até 0,41M, ao invés da concentração 0,55M, que foi usada.

✱ Individualmente, as soluções de ferro e cobre, nas condições da reação proposta, podem ser determinadas. Ferro e cobre interferem na reação de determinação do S(IV). As ações catalíticas do cobre e do ferro, na reação proposta, ainda são motivo de estudos. Possivelmente, será necessário o uso de outras técnicas, além da espectrofotometria.

✱ O molibdênio, baseado no presente estudo, não acusou propriedades catalíticas na reação. Não forma composto de coordenação que tenha absorção na faixa de 190 a 900nm, razão pela qual não pode substituir o Co(II). Como sequestrante de peróxido pelo molibdato, não foi possível verificar o fato.

✱ O níquel, na faixa de concentração de $3,5\text{e-}4\text{M}$ a $1,0\text{e-}2\text{M}$, não atua como catalisador da reação e também não forma complexos com absorção na faixa de 190 a 900nm.

✱ O etanol a 20% aumenta a absorção. Possivelmente, as moléculas do etanol "expulsam" as moléculas de água que estão ao redor do metal, facilitando a entrada do ligante. O etanol a 50 e 68% faz diminuir a absorção. Possivelmente ele inibe a oxidação do cobalto(II). Pode ser que ele fique muito ligado ao metal, impedindo a entrada do ligante.

✱ Radiação com comprimento de onda de 365nm não interfere na reação. As radiações de lâmpadas fluorescentes não interferem na reação. Porém, a luz solar necessita ser melhor estudada.

✱ Usando cubeta de 5cm de caminho óptico, onde o controle de temperatura não foi tão eficiente quanto na de 1cm de caminho óptico, resultou o valor de ϵ de $2,0\text{e}4 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$, que é abaixo do valor esperado. Possivelmente, isto indica que a reação possui outros caminhos.

CAPÍTULO VI

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

1. DETALHES EXPERIMENTAIS.

1.1 INSTRUMENTAÇÃO USADA.

1.1.1. Espectrofotômetro UV-visível BECKMAN, modelo DU - 70.

1.1.2. Medidor de pH METROHM, modelo 654.

Calibração do eletrodo - tampão METROHM (pH 4,0 - 7,0).

1.1.3. Deionizador - DIONEX.

1.2. SALA DO ESPECTROFOTÔMETRO - CONDIÇÕES AMBIENTAIS.

1.2.1. Temperatura: $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

1.2.2. Umidade relativa do ar: $\pm 60\%$.

1.3. REAGENTES

1.3.1. Água: - água destilada é passada no deionizador Dionex. Na medida do possível, esta água tratada não foi estocada.

1.3.2. Todos os reagentes envolvidos tem grau analítico. Procedência Merck do Brasil e Merck Darmstadt.

1.3.2.1. Padronização do bissulfito de sódio* - Iodometria.

* Vogel, A. Análise Inorgânica Quantitativa, 4ª ed. Rio de Janeiro, RJ. Editora Guanabara S. A., 1981. p.285.

- procedimento:

Em um erlenmeyer com rolha esmerilhada, adicionar:

2,0 mL de ácido acético concentrado;

3,0 mL de água deionizada;

10,000 mL de solução de iodo recém padronizado $\pm 0,100$ M;

(uso de bureta de pistão)

5,000 mL de HSO_3^- (aproximadamente 0,050 M); (uso de bureta de pistão)

titular com tiossulfato de sódio recém padronizado $\pm 0,100$ M; (uso de bureta de pistão) e amido como indicador;

$$e_{\text{I}_2} \text{ (total)} = e_{\text{I}_2 \text{ S}_2\text{O}_3^-} + e_{\text{I}_2 \text{ HS}_3\text{O}^-} \left(\frac{\text{eq g/L}}{2} = \text{mol/L} \right) \quad (119)$$

1.4. LAVAGEM DO MATERIAL

Vidrarias usadas como béquer e erlenmeyer e os frascos de polietileno são lavados com água corrente, água destilada, água deionizada/HCl concentrado. p.a. (1:1) e finalmente água deionizada. Geralmente, nos frascos já limpos, uma passivação da superfície é feita com a própria solução.

1.5. RECUPERAÇÃO DO AZOTETO OU SUA DESTRUÇÃO.

No princípio o azoteto residual e as soluções contendo azoteto; metais como Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Mo; ácidos como HClO_4 , HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH e compostos orgânicos como álcool, aldeído, EDTA, Etilenoglicol, MEA, THF e Tris, eram destruídos em meio ácido com nitrito de sódio, produzindo nitrogênio. Operação realizada na capela.

Posteriormente, estes resíduos foram estocados convenientemente, para se processar a recuperação do azoteto. Ao resíduo será adicionado um ácido que irá liberar HN_3 , que será recolhido em NaOH.

2. PRINCIPAIS ESPECTROS DESTE TRABALHO

Fig. 60: mostra espectro para solução contendo $[Cu(II)] = 2,5e-4M$. Solução de referência sem os metais. $[Co(II)] = 5,0e-4M$; $[Mn(II)] = 1,0e-3M$; $[HClO_4] = 0,15M$; $[NaN_3] = 0,55M$ e $[TRIS] = 0,10M$. Temperatura $20^\circ C$. Cubeta 1 cm.

Fig. 61: espectros para diferentes concentrações de $Cu(II)$. Solução de referência sem os metais. $[Co(II)] = 5,0e-4M$; $[Mn(II)] = 1,0e-3M$; $[HClO_4] = 0,15M$; $[NaN_3] = 0,55M$ e $[TRIS] = 0,10M$. Temperatura $20^\circ C$. Cubeta 1 cm.

a = $[Cu(II)] = 1,0e-3M + [S(IV)] = 8,5e-6M$; b = $[Cu(II)] = 1,0e-3M$; c = $[Cu(II)] = 1,5e-3M$ e d = $[Cu(II)] = 2,5e-3M$.

Fig. 62: espectro para solução contendo $[\text{Fe(II)}] = 1,0\text{e-}4\text{M}$. Solução de referência sem os metais. $[\text{Co(II)}]=5,0\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1,0\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. Temperatura 20°C . Cubeta 1 cm.

Fig. 63: espectros para concentrações de Fe(II) . Solução de referência sem os metais. $[\text{Co(II)}]=5,0\text{e-}4\text{M}$; $[\text{Mn(II)}]=1,0\text{e-}3\text{M}$; $[\text{HClO}_4]=0,15\text{M}$; $[\text{NaN}_3]=0,55\text{M}$ e $[\text{TRIS}]=0,10\text{M}$. Temperatura 20°C . Cubeta 1 cm.
 a = $[\text{Fe(II)}]=2,5\text{e-}6\text{M}$; b = $[\text{Fe(II)}]=1,0\text{e-}5\text{M}$; c = $[\text{Fe(II)}]=5,0\text{e-}5\text{M}$; d = $[\text{Fe(II)}]=7,5\text{e-}5\text{M}$ e e = $[\text{Fe(II)}]=1,0\text{e-}4\text{M}$.

Fig. 64: espectros para etanol. Solução de referência sem os metais e sem etanol. $[Co(II)]=5,0e-4M$; $[Mn(II)]=1,0e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$; $[TRIS]=0,10M$ e $[S(IV)]=1,91e-5M$. Temperatura $20^{\circ}C$. Cubeta 1 cm. a=s/etanol; b= etanol 20%; c= etanol 50% e d= etanol 68%.

Fig. 65: espectros para etanol. Solução de referência sem os metais e com etanol. $[Co(II)]=5,0e-4M$; $[Mn(II)]=1,0e-3M$; $[HClO_4]=0,15M$; $[NaN_3]=0,55M$; $[TRIS]=0,10M$ e $[S(IV)]=1,91e-5M$. Temperatura $20^{\circ}C$. Cubeta 1 cm. a=s/etanol; b= etanol 20%; c= etanol 50% e d= etanol 68%.

3. METAS A SEREM CUMPRIDAS POSTERIORMENTE.

3.1. ESTUDO SOBRE A ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO PROPOSTA.

3.1.1. Determinação do oxigênio consumido na reação $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-/\text{S(IV)}$ em tampão HN_3/N_3^- , utilizando polarografia.

O caminho a ser seguido será estudar polarograficamente todos os reagentes participantes da reação proposta, sem adição do S(IV). Posteriormente, o estudo será feito com adição de S(IV).

3.1.2. SO_4^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ são formados a partir da oxidação do S(IV).

Utilizando cromatografia de íons, será feita a determinação destas espécies, visando obter dados para a elucidação estequiométrica.

Uma dificuldade a ser contornada, é que a solução de trabalho apresenta uma alta concentração de azoteto, (0,55M) o que pode danificar as colunas do cromatógrafo.

3.1.3. Uso da técnica de injeção por fluxo

Como o estudo espectrofotométrico desta reação consome quantidades elevadas de azoteto de sódio e de Tris, o acoplamento com a técnica de análise por injeção em fluxo possibilitará trabalhar com concentrações menores. Além disso, a restrição de operações manuais, em prol de operações automáticas, resultará na amenização de erros experimentais.

3.2. CONSTRUÇÃO DE UM COLETOR PARA ÁGUA DE CHUVA.

Encontra-se em fase final a construção de um protótipo de um coletor para água de chuva com características múltiplas de amostragem. Tal amostrador, servirá para determinações de diversos componentes químicos existentes na atmosfera. Este coletor será oportunamente instalado em um terreno, na cidade de Paulínia-SP, na região rural/industrial. A escolha é considerada estratégica, pois a área, que é um mini pantanal, abriga grandes complexos químicos industriais. Além disto, existe para o local, um projeto de construção de uma usina termoelétrica. Então, a atual e eminente fonte de poluição atmosférica deverá ser monitorada e controlada, para preservação deste santuário ecológico regional, formado pelos rios Atibaia, Jaguari e Piracicaba.

4. SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS.

O extenso levantamento bibliográfico mostra quão interessante é o estudo envolvendo o azoteto. Com a recente retomada das investigações a respeito deste ânion, voltada para o meio ambiente, é aberto um amplo campo de pesquisa.

Na metodologia científica deve ser adicionado mais um fator: o espírito de participação de todos. Somente com um trabalho científico praticado em conjunto, é que objetivos serão alcançados, em prol de uma vida com melhores padrões.

Sugestões para trabalhos futuros. Considerando o sistema proposto $\text{Co(III)/N}_3\text{/S(IV)}$:

- Substituição do ligante. Apesar da utilidade do ligante N_3^- , ele exige certos cuidados em sua manipulação, devido ao seu potencial tóxico e explosividade de seus compostos. Economicamente, também não é uma substância muito acessível. Um

ligante que apresente as características do azoteto, sem estas desvantagens, trará grandes avanços nesta pesquisa.

- Um estudo mais detalhado da reação do ferro e do enxofre(IV) em tampão HN_3/N_3^- .
- Verificar se realmente é o Mn(III) que inicia a reação em cadeia.
- Testar a fração molar do etanol ideal para a reação.
- Verificar o valor da absortividade molar em 365 nm de cada espécie de compostos de coordenação que coexistem, uma vez que são produzidos principalmente tetra, penta e hexacobaltato
- Verificar em estudo mais aprofundado o efeito da luz solar na reação.
- Prosseguir os estudos com a cubeta de 5,0 cm de caminho óptico, visando aumentar a sensibilidade do método.
- Otimizar o método para as condições de uma amostra real de água de chuva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Hajjaji. M. A. 2,4,6-Trinitrophenyl-amino acid derivates as spectrophotometric reagents for sulfur dioxide. *Anal. Lett.* 17(A4):297-308, 1984.
2. Al-Tamrak, S. A.; Townshend, A.; Wheatley, A. R. Flow injection chemiluminescence determination of sulphite. *Analyst*, 112:883-6, 1987.
3. Albuquerque, Y.D.T. Nova metodologia para Determinação Amperométrica Sequencial por Injeção em Fluxo Contínuo de H_2O_2 , HSO_3^- e hidroxialcanosulfonatos em amostras ambientais. São Paulo, 1993. (Tese de Doutorado - Instituto de Química - Univ. de São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Ivano G.R. Gutz - IQUSP).
4. Aleixo, L.M. *Estudo da reação entre íon de Mn(II) e íons Azoteto em Solução Aquosa*. Campinas, 1975. (Dissertação de Mestrado - Univ. Estadual de Campinas - Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho).
5. Alian, A. & Sansoni, B. A Review on Activation Analysis of Air Particulate Matter. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 89: (1):191-275, 1985.
6. Anast, J. M. & Margerum, D. W. Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglucine reactions with sulfite. *Inorg. Chem.*, 20:2319-26, 1981.
7. Anton, A.; Dodd. J. G.; Harvey, A. E. Spectrophotometric determination of azide with ferric perchlorate. *Anal. Chem.*, 32(9):1209-10, 1960.
8. Arowolo, T. A. & Cresser, M. S. Automated determination of sulphite by gas-phase molecular absorption spectrometry. *Analyst*, 116:1135-9, 1992.
9. Audrieth, L. F. Hydrazoic acid and its inorganic derivates. *Chem. Rev.*, 15 : 169 - 224, 1924.

10. Augelli, M.A. *Titulações Argentimétricas do Íon Azoteto*. São Paulo, 1981. (Dissertação de Mestrado - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, Instituto de Química, Univ. São Paulo).
11. Bal Reddy, K. & Eldik, R.V. Kinetics and Mechanism of the Sulfite - Induced Autoxidation of Fe(II) in Acid Aqueous Solution. *Atmos. Environ.*, 26A(4):661-5, 1992.
12. Bal Reddy, K.; Coichev, N.; Eldik, R.V. Redox Cycling of from in Atmospheric Water: the Importance Role of Sulphite. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 481-3, 1991.
13. Balasubramanian, N. & Kumar, B.S.M. Extration - Spectrophotometric Determination of Sulfur Dioxide. *Analyst*, 116:207-11, 1991.
14. Baldwin, A.C. Heterogeneous Reaction of Sulfur Dioxide with Carbonaceous Particles. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14:269-77.
15. Bardin, V. V.; Kalmykov, Y. M.; Tolstousov, V. N.; Schartuskov, O. F. Potentiometric determination of small amounts of azide ions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 14(10):1496- , 1971. Apud: *Chem. Abstr.* 76:67815g, 1972.
16. Barrie & Georgri, An Experimental Investigation of The Absortion of Sulfur Dioxide by Cloud - and Rain Drops Containing Heavy Metals. *Ber Inst. Meteorogic der Universitat Frankfurt*, A.M. n°28, 1976.
17. Bartuniki, H. D.; Potzel, W.; Mössbauer, R. L.; Kaindl, G. Resonance spectroscopy of γ -radiation on gold(I) and gold(III) compounds. *Z. Phys.*, 240(1):1-16, 1970. Apud: *Chem. Abstr.* 74:17813t, 1971.
18. Basset, H. & Henry, A. H. The formation of dithionate by the oxidation of sulfurous acid and sulphites. *J. Chem. Soc.* p. 914-28, 1935.
19. Beck, W. & Becker, W. ^{14}N Nuclear magnetic resonance of covalent azides. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, p. 245-7,

1972.

20. Beck, W.; Fehlhammer, W.P.; Pullmans, P.; Schuierer, E.; Feldl, K. Pseudohalo metal compounds. XVIII. Preparation, IR and electron spectra of azido metal complexes. *Chem. Ber.*, 100(7):2335-61, 1967.
21. Beck, W.; Fehlhammer, W. P. Complexes of metal with nitrogen containing pseudohalide ligands. In: Addison, C. C. & Sowerb, D. B., eds. Main Group elements groups V and VI. London, Butterworth, 1972 v. 2, p. 253 - 300. [M T P International Review of Science - Inorganic Chemistry Series One]
22. Becker, K. H.; Inocêncio, M.; Schurath, U. The reactions of ozone with hydrogen sulphide and its organic derivatives. *Int. J. Chem. Kinet.*, 7(suppl) 1:205-20, 1975. [Symposium n.1]
23. Becker, K. H.; Shurath, U.; Seitz, H. Ozone-olefin reactions in the gas phase-rate constants and activation energies. *Int. J. Chem. Kinet.* 6(5):725-39, 1974.
24. Beilke, S. Untersuchungen Über "Rainout" und "Washout" von Schwefel - Dioxid. Diplomarbeit. Universität Frankfurt a. M. 1965. vide referência 25
25. Beilke, S. & Gravenhorst, G. Heterogeneous SO₂ - Oxidation in the Droplet Phase. *Atmos. Environ.*, 12:231-39, 1978. 1P
26. Benner, W. H.; Ogorevc, B.; Novakov, T. Oxidation of SO₂ in thin water films containing NH₃. *Atmos. Environ.*, 26A(9):1713-23, 1992.
27. Benner, W.H.; Brodizinsky, R.; Novakov, T. Oxidation of SO₂, in Droplets which Contain Soot Particles. *Atmos. Environ.*, 16:1333-9, 1982.
28. Berneira, L. T. Determination of azide by conductometric titration. *Rev. Fac. Bioquim. Univ. Fed. Santa Maria (RS)*, 16:175- , 1970. Apud: *Chem. Abstr.*

75:126052k, 1971.

29. Bertotti, M. *Estudos Polarográficos Envolvendo Aquo-ions de Molibdênio em Meio Sulfúrico e Caracterização de Processo Catalítico na Presença de Ácido Azotídrico*. São Paulo, 1992. (Tese de doutoramento - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro,).
30. Bertotti, M. *Estudos Potenciométricos sobre a Formação de Complexos entre Índio(III) e Azoteto, em Meio Aquoso*. São Paulo, 1986. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro.).
31. Bertotti, M. & Tokoto, R. Potenciometric studies of indium(III) azide complexes in aqueous medium. *Talanta*, 36(3):424-6, 1989.
32. Bethge, P. O. & Carlson, M. p-Nitroaniline as a colorimetric reagent for sulphur dioxide. *Talanta*, 16:144-7, 1969.
33. Betterton, E. A. & Hoffman, M. R. Oxidation of aqueous SO₂ by peroxymonosulfate. *J. Phys. Chem.*, 92:5962-65, 1988.
34. Bhatt, A. & Gupta, V. K. Monoethanolamine as an absorbing reagent for the spectrophotometric determination of atmospheric sulphur dioxide. *Analyst*, 108(1284):374-79, 1983.
35. Biffin, M. E. C.; Miller, J.; Paul, D. B. Introduction of the Azide Group. In: Patai, S., ed. *The Chemistry of the Azide Group*. London, Interscience, 1971, p.61-3.
36. Biggs, W. R. & Gaver, R. W. Titrimetric determination of ionic and coordinated azide ion by oxidation with excess nitrite ion acid solution. *Anal. Chem.*, 44(11):1870-71, 1972.

37. Birckenbach, L. & Kellermann, K. Über Pseudohalogen(II):
1. Dr Knallsäure-rest. 2. das Gleichgewicht Zwischen jod,
Selenocyan und den Entsprechenden Silbersalzen. 3.
Polypseudohaloeide. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58 : 2377 -
86, 1925
38. Blum, A.; Zagorski, Z.; Broszkiewicz, P.; Roman, K.
Oscillopolarographic determination of traces of azides.
Chem. Anal. (Warsaw), 18(1):57-63, 1973. Apud: *Chem.*
Abstr. 79:26822a, 1973.
39. Borrull, F.; Torres, J.; Gonzalez, J.; Cerda, V. Étude des
diverses méthodes pour la détermination du SO₂ comme
contaminant atmosphérique. *Analisis*, 7(10):471-6,
1979.
40. Bosque-Sendra, J. M.; Molina, F.; Lopez, E. Determination
of atmospheric sulphur dioxide by solid-phase
spectrophotometry *Analyst*, 116:871-4, 1991.
41. Botre, C.; Macini, M.; Bencivenga, B.; Pallotti, G. F.
Potenciometric determination of azides with specific
electrodes. *Farmaco Ed. Prat.*, 28:218-25 , 1973.
Apud: *Chem. Abstr.* 78:157919q, 1973.
42. Bottenheim, J. W. & Strausz, O. P. Review of pollutant
transformation processes relevant to the Alberta oil
sands area proposals for further studies. Hydrocarbon
Research Center; Univ. Alberta, Edmonton; Alberta,
1977. [Report to Atmospheric Environment Service. Dept.
Supply and Services Canada, contract n° OSU 76-00169]
43. Brandt, C.; Fábian, I. Eldik, R.V. Kinetics and Mechanism
of 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(4):687-701, 1992.
44. Brasted, R. C. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. New York,

- D. van Nostrand. p. 1954. v.3 4D
45. Bretherick, L. *Handbook of reactive chemical hazards*.
2.ed. Boston, Butterworths, 1979.
 46. Brimblecombe, P. Review Article The Composition of Museum
Atmospheres. *Atmos. Environ.*, 24B:(1), 1-8, 1990.
 47. Brimblecombe, P. & Spedding, D.I. The Catalyzed Oxidation
of Micromolar Aqueous Sulphur Dioxide, *J. Atmos.*
Environ., 8:937-45, 1974.
 48. Brimblecombe, P. & Speeding, D. J. The catalytic
oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide. I.
Oxidation in dilute solutions containing iron(III).
Atmos. Environ., 8:937-45, 1974.
 49. Brimblecombe, P.E. & Spedding, D.I. Rate of Solution of
Gaseous Sulphur Dioxide of Atmospheric Concentrations.
Nature, (London), 236:225, 1972.
 50. Britton, L.G. & Clarke, A.G. Heterogeneous Reactions of
Sulfur Dioxide and SO₂/NO₂ Mixtures with a Carbon Soot
Aerosol. *Atmos. Environ.*, 14:829-39, 1980.
 51. Brodzinsky, R.; Chang, S.G.; Markowitz, S.S.; Novakov, T.
Kinetics and Mechanism for the Catalytic Oxidation of
Sulfur Dioxide on Carbon in Aqueous Suspensions. *J.*
Phys. Chem., 84:3354-8, 1980.
 52. Browne, A. W. & Hoel, A. B. Reaction between potassium
trinitride nd iodine in the presence of carbon
dissufide. *J. Am. Chem. Soc.* 44:2106-16, 1922.
 53. Bueno, L. A. O. *Comportamento de extração de espécies*
complexas metal-azoteto com tri-n-octilamina-benzeno.
Aplicação à determinação de impurezas em tório puro.
São Paulo, 1979. (Tese de Doutorado - Instituto
de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr.
Alcídio Abrão).
 54. Bunn, G.; Dainton, H. H.; Duckworth, G. Redox exchange
between ferrous ions and FeN₃²⁺ in aqueous solution.

- Trans. Faraday Soc.*, 57:1131-9, 1961.
55. Butler, F. E.; Knoll, J. E.; Suggs, J. C.; Midgett, M. R.; Mason, W. The collaborative test of method 6-B: Twenty-four-hour analysis of SO₂ and CO₂. *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 33(10):874-9, 1983.
 56. Cains, P. W. Carabine, M. D. Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 11:2689-702, 1978.
 57. Calvert, J. C.; Su, F.; Bottenheim, J. W.; Strausz, O. Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. *Atmos. Environ.*, 12:197-226, 1978.
 58. Calvert, J. G. & McQuigg, R. D. The computer simulation of the rates and mechanisms of photochemical smog formation. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* I:113-54, 1975.
 59. Calvert, J. G.; Lazrus, A.; Kok, G. L.; Heikes, B. G.; Walega, J. G.; Lind, J.; Cantrell, C. A. Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere, *Nature*, (London), 371:27-35, 1985.
 60. Campbell, M. M. & Dunn, A. D. Mass spectra of some sulphonil azides. *Org. Mass Spectrom.*, 6:599-600, 1972.
 61. Cardoso, A.A. Importância da Química Analítica no Estabelecimento do Ciclo do Enxofre na Atmosfera. *Quim. Nova*, 14 (4 supl.):19-20, 1991.
 62. Carlyle, D. W. A kinetic study of the aquation of sulfiteiron(III) ion. *Inorg. Chem.*, 10(4):761-64, 1971.
 63. Champaign, I. L. *Weed Science Society of America Herbicide Handbook*. 4. ed. Weed Science Society of America. 1979.
 64. Chaube, A.; Baveja, A. K.; Gupta, V. K. Toxicity and spectrophotometric determination of sulphur dioxide in

- air using a new absorbing agent. *Analyst*, 109:391-, 1984.
65. Cheney, J. L. & Homolya, J. B. A systematic approach for the evaluation of triethanolamine as a possible sulfur dioxide sorption detector coating. *Anal. Lett.* 8:175-93, 1975.
 66. Chierice, G. O. *Potencialidades analíticas dos sistemas UO_2^{++}/N_3^- e UO_2^{++}/SCN^- . Estudos de equilíbrios e novas idéias para o tratamento de dados experimentais.* São Paulo, 1979. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
 67. Ciola, R. Comunicação pessoal (Prof. Dr. do IQUSP, 1990). 1B
 68. Ciola, R. *Fundamentos da catálise.* São Paulo, Moderna, 1981.
 69. Clem, R. G. & Huffman, E. H. Determination of azide ion by hydrogen ion titration after oxidation with nitrite. *Anal. Chem.*, 37(3):366-8, 1965.
 70. Cofer, W.R.; Schryer, D.R.; Rogowski, R.S. The Enhanced Oxidation of SO_2 , by NO_2 on Carbon Particulates. *Atmos. Environ.*, 14:571-5, 1980.
 71. Coichev, N. *Aspectos cinéticos em química analítica.* São Paulo, 1994. (Tese de Livre-Docência, Instituto de Química, Univ. São Paulo).
 72. Coichev, N. & Eldik, R. Van Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Cobalt(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chem.*, 30(10):2375-80, 1991.
 73. Coichev, N. & Eldik, R.V. A Mechanistic Study of the Sulfite Induced Autoxidation of Mn(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chim. Acta*, 185(11):69-73, 1991.
 74. Coichev, N. & Eldik, R.V. Metal Catalyzed Atmospheric Oxidation Reactions. A Challenge to Coordination

- Chemistry. *News J. Chem.*, 18(1):123-31, 1994.
75. Coichev, N. & Neves, E.F.A. The Stepwise Complex Formation in the Cobalt(III)-Azide System. *Polyhedron*, 8(5):641-5, 1989.
 76. Coichev, N.; BalReddy, K.; Eldik, R. Van The Synergistic Effect of Manganese(II) in the Sulfite-Induced Autoxidation of Metal Ions and Complexes in Aqueous Solution. *Atmos. Environ.*, 26A(13):2295-300, 1992.
 77. Coichev, N.; Neves, E.F.A.; Eldik, R.V. A Study of the Stability of Mn(II) and its Redox Reaction With Co(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chim. Acta*, 179:133-7, 1991.
 78. Conklin, M.H. Thermodynamics, Kinetics and Mechanisms of the Reactions of S(IV) with Cu(II) and Fe(III). Pasadena 1986. (Tese de Doutorado - California Institute of Technology).
 79. Connick, R. E.; Tam, T. M.; Deuster, Eckart von. Equilibrium constant for the dimerization of bisulfite ion to form $S_2O_5^{2-}$. *Inorg. Chem.*, 21:103-7, 1982.
 80. Conte C.; Devitofrancesco, G.; Di Castro, V. Surface reactions of SO_2 on metallic particles. *Atmos. Environ.*, 23(9):1939-43, 1989.
 81. Cortese, A.D. Education for an Environmentally Suitable Future. *Environ. Sci. Technol.*, 26:(6):1108-14, 1992.
 82. Cotton, F. A. & Wilkinson, F. R. S. *Química Inorgânica Avanzada*. México, Limusa, 1978.
 83. Cotton, F. A. & Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3. ed. New York, Interscience, 1972, p.352.
 84. Coughanowr, D.R. & Krause, F.E. The Reaction of SO_2 and O_2 in Aqueous Solution of $MnSO_4$. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 4:61-7, 1965.
 85. Cowling, E. B. Acid precipitation in historical perspective. *Environ. Sci. Technol.*, 16(2):110A-

23A, 1982. 5V

86. Curtius, T & Darapsky, A. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H . *J. Prakt. Chem.*, 61(2):408-22, 1900.
87. Curtius, T. Remarque su les hydrazides d'acide et sur les azides . *Bull. Soc. Chim. Paris. Ser.3.* 14:1004, 1895.
88. Curtius, T. Neues vom Stickstoffwasserstoff. *Ber.* 24 : 3341- 49, 1891.
89. Curtius, T. Azomid aus (azoimid) Hydrazinhydrat und salpetriger Säure. *Ber.* 26:1263., 1893.
90. Curtius, T. Ueber Stickstoffwasserstoffsäure (azomid) (N_3H). *Ber.* 23 : 3023 - 33, 1890.
91. Curtius, T. Ueber Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe. *Ber.* 29 :759 - 83, 1896.
92. Curtius, T. & Heidenreich, K. Stickstoffhohlenoxyd und Diharnsroff. *Ber.*, 27 : 2684 - 89, 1894.
93. Curtius, T. & Heidenreich, K. Die Hydrazide und Azide de Kohlensäur. *J. Prakt. Chem.* 52(2):454-89 , 1896.
94. Curtius, T. & Radanhausen, Zur Kenntnis der Stickstoffwasserstoffsäure. *J. Prakt. Chem.* 43(2):207-8, 1891.
95. Curtius, T. & Risseom, J. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H . *J. Prakt. Chem.*, 58 (2) : 261- , 1898.
96. Cvijin, P. V.; Gilmore, D. A.; Leugers, M. A.; Atkinson, G. H. Determination of sulfur dioxide by pulsed ultraviolet laser photoacoustic spectroscopy. *Anal. Chem.* 59(2):300-4, 1987.
97. Dasgupta, P. K. Determination of atmospheric sulfur dioxide without tetrachloromercurate(II): further refinements of

- a Pararosaniline method and field application. *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 31(7):779-82, 1981.
98. Dasgupta, P. K. & Yang H.- C. Trace determination of aqueous sulfite, sulfide and methanethiol by fluorometric flow injection analysis. *Anal. Chem.* 58(13):2839-44, 1986.
 99. Dasgupta, P. K.; DeCesare, K. B.; Brummer, M. Determination of S(IV) in particulate matter. *Atmos. Environ.* 16(5):917-27, 1982.
 100. Daum, P. H. Observation of H₂O₂ and S(IV) in air, cloud water and precipitation and their implications for the reactive scavenging of SO₂. *Atmos. Res.* 25:89-102, 1990.
 101. Davies, D. M. & Ivey, J. P. Sulphur(IV) in rain water and Antarctic ice by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 194:275-9, 1987.
 102. Davis, D. D. & Klauber, G. Atmospheric gas phase oxidation mechanisms for molecular SO₂. *Int. J. Chem. Kinet. Symp.* I:543-56, 1975.
 103. De Andrade, J. F. *Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com Cu(II) e Fe(III). Formação de complexos e equilíbrios.* São Paulo, 1981. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
 104. De Andrade, J. F. & Guimarães, O. M. Potentiometric study of azide complexes of copper(II) in aqueous medium. *Anal. Chim. Acta*, 271:149-53, 1993.
 105. Deister, U. & Warneck, P. Photooxidation of SO₃⁻ in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 94:2191-98, 1990.
 106. Dellert-Ritter, M. & Eldik, R.V. Kinetics and Mechanism of the Complex Formation of Ethylenediaminetetraacetatoferrate(III) With Sulfur(IV)

- Oxides in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1037-44, 1992.
107. Dellert-Ritter, M. & Eldik, R.V. Kinetics and Mechanism of the Redox Behaviour of the Ethylenediaminetetraacetatoferrate(III)-Sulfite System in Aqueous Solution. *J. Chem. Dalton Trans*: 1045-9, 1992.
108. Dennis, L. M. The separation of thorium from the other rare earths by means of potassium trinitride. *J. Am. Chem. Soc.* 18 :947- 55, 1896.
109. Dennis, L. M. & Benedict, C.H. Upon the salts of hydronitric acid. *J. Am. Chem Soc.* 20 : 225- 32, 1898.
110. Dennis, L. M. & Browne, A. Stickstoffwasserstoffsäure und die Anorganischen Trinitride. *Z. Anorg. Chem.* 40:68-109, 1904.
111. Dennis, L. M. & Browne, A. W. Hydronitric acid and the inorganic trinitrides. *J. Am. Chem. Soc.* 26 :577- 612, 1904.
112. Dennis, L. M. & Doam M. Some new compounds of thallium. *J. Am. Chem. Soc.*, 18 : 970 - 77, 1896.
113. Dennis, L. M. & Isham, H. Hydronitric acid. V. *J. Am. Soc.*, 29(18):216 - 23, 1907.
114. Department of Transportation. *Emergency Response Guidebook* 1987. DOT P 5800.4 Washington, U.S. Government Printing Office, 1987, p.G-56.
115. Dias, S. L. P. *Determinações potenciométricas das constantes de estabilidade do sistema In(III)/N₃⁻ em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos.* São Paulo, 1994. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro).
116. Dlugi, R. & Jordan, S. Heterogeneous SO₂: Its Contribution to the Cloud Condensation Nuclei Formation Process. *J.*

Hungarian Meteor. Service, 86:82-8, 1982.

117. Dlugi, R.; Jordan, S. & Lindermann, E. The Heterogeneous Formation of Sulfate Aerosols in the Atmosphere. *J. Aerosp. Sci.*, 12:185-97, 1981.
118. Dogliotti, L. & Hayon, E. Flash photolysis study of sulfite thiocyanate, and thiosulphate in solution. *J. Phys. Chem.*, 72(5):1800-7, 1968
119. Dori, A. & Ziolo, R. F. The chemistry of coordinated azides. *Chem. Rev.*, 73 (3) : 247 - 54, 1973.
120. Douglas, D. W.; Neves, E. F. A.; De Andrade, J. F. Spectrophotometric determination of azide ion through carbon disulphide-azide reaction. *Anal. Lett.*, 10(3):243-9, 1977.
121. Drexler, C.; Elias, H.; Fecher, B; Wannowius, K.J. Kinetics and Mechanism of Sulfur(IV) by Hydrogen Peroxide in Aqueous Phase: the Non linear Parts of the pH-Profile. *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 96(33):481-5, 1992.
122. Driedger III, A. R.; Thornton, D. C.; Lalevic, M.; Bandy, A. R. Determination of part-per-trillion levels of atmospheric sulfur dioxide by isotopic dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 59(8):1196-200, 1987.
123. Dugan, G. Automatic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur analyzer chemistry of sulfur reactions. *Anal. Lett.* 10(7&8)639-57, 1977.
124. Dukes, E. K. & Wallace, R. M. Determination of hydrazoic acid and ferric ion by spectrophotometric measurement of the ferric azide complex. *Anal. Chem.*, 33(2):242-3, 1961.
125. Durham, J. L.; Wilson, W. E.; Bailey, E. B. Application of an SO₂ denuder for continuous measurement of sulfur in submicrometric aerosols. *Atmos. Environ.* 12:883-6, 1978.

126. Dür, H. & Kober, H. Triplets states from azides.
Top. Curr. Chem., 66 : 89 - 112, 1976.
127. Dziegieg, J. & Ignaczak, M. Amperometric determination
of some inorganic nitrogen compounds with no emf
applied. *Soc. Sci. Lodziensis, Acta Chim.*, 16:69-75,
1971. Apud: *Chem. Abstr.* 76:94178h, 1971.
128. Eater, R.C. & Hobbs, P. The Formation of Sulphates and
Enhancement of Cloud Condensation Nuclei in Clouds., *J.*
Atmos. Sci., 31:1586-1594, 1974.
129. Eggleton, A. E. J. & Cox, R. A. Homogeneous oxidation of
sulphur compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*
12:227-30, 1978.
130. El-Sayrafi, O.; Gott, G. A.; Kelly, D. G.; McAuliffe, C. A.;
MacRory, P. P. Spectrophotometric detection of sulfur
dioxide: a study of solution equilibria of the reaction
of sulfur dioxide with manganese(II) complexes.
Inorg. Chim. Acta, 174:165-8, 1990.
131. Eldik, R.V. & Harris, G.M. Kinetics And Mechanism of the
Formation Acid-Catalyzed Decomposition and
Intramolecular Redox Reaction of Oxygen-Bonded (sulfito)
Pentamminecobalt(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg.*
Chem., 19(41):880-6, 1980.
132. Eldik, R.V.; Cohen, H.; Meyerstein, D. Ligand Interchange
Controls Many Oxidations of Divalent First-Row
Transition Metal Ions by Free Radicals. *Inorg. Chem.*,
33(7):1566-8, 1994.
133. Eldik, R.V.; Coichev, N.; Bal Reddy, K.; Gerhard, A. - Metal
Ion Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides: Redox
cycling of Metal Ions Induced by Sulfite. *Ber. Bunsenger*
Phys. Chem., 96(3): 478-85, 1992.
134. Environmental Resouces Limited. In: Acid rain. A review
of the phenomenon in the EEC and Europe. Brussels,
Graham & Trotman for the Commission of the Europeam

Communities, 1983.

135. Ernst, T.; Cyfert, M.; Wilgocki, M. Kinetics and mechanism of sulfite oxidation by permanganate in basic medium. *Int. J. Chem. Kinet.*, 24:903-8, 1992.
136. Espenson, J. H. & Taube, H. Tracer experiments with ozone as oxidizing agent in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 4(5):704-9, 1965.
137. Evans, B. L.; Yoffe, A. D.; Gray, P. Physics and chemistry of the inorganic azides. *Chem Rev.*, 59:515-68, 1959.
138. Fagá, I.; Massaro, S.; Pitombo, L.R.M. Compostos de Enxofre na Atmosfera - Contribuição de Fontes Naturais e Antropogênicas. *Quím. Nova*, 8:162-67, 1985.
139. Farwell, S.O.; Liebowitz, D.P.; Kagel, R.A.; Adams, D.F. Determination of total biogenic sulfur gases by filter/flash vaporization/flame photometry. *Anal. Chem.*, 52:2370-5, 1980.
140. Feigl, F. *Spot testes*. Amsterdam, Elsevier, 1954. 26E
141. Felder, R. M.; Kelly, R. M.; Ferrell, J. K.; Rousseau, R. W. How clean gas is made from coal. *Environ. Sci. Technol.*, 13(6):658-65, 1980.
142. Fernández, T.; Garcia Luis, A.; Garcia Montelongo, F. Spectrophotometric determination of sulphate for measuring sulphur dioxide in air. *Analyst*, 105:317-27, 1980.
143. Fischer, E. Ueber die hydrazinverbindungen. *Ann.* 190 : 67- 183, 1878.
144. Fogg, A. G.; Fernández-Arciniega, M. A.; Alonso, R. M. Oxidative amperometric flow injection determination of sulphite at an electrochemically pre-treated glass carbon electrode. *Analyst* 110:851-, 1985.
145. Fonong, T. Amperometric determination of sulfite with sulfite oxidase immobilized at a platinum electrode

- surface. *Anal. Chim. Acta*, 184:287-90, 1986.
146. Formosinho, S. J. *Fundamentos de cinética*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
 147. Fornaro, A. *Chuva ácida em São Paulo: caracterização química de amostras integradas e seqüenciais de deposição úmida*. São Paulo, 1991, (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo Orientador: Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz).
 148. Forti, M. C.; Moreira-Nordemann, L. M.; Andrade, M. F.; Orsini, C. Q. Elements in the precipitation of S. Paulo city (Brazil). *Atmos. Environ.*, 24B(2):355-60, 1990.
 149. Franco, D. W. *Sobre a formação de complexos de pseudo-haleta 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso*. São Paulo, 1972. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
 150. Frank, S. N., & Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.*, 81(15):1484-8, 1977.
 151. Frechette, M. W.; Fasching, J. C.; Rosle, D. M. Evaluation of substrates for use on a piezoelectric detector for sulfur dioxide. *Anal. Chem.* 45(9):1765-6, 1973.
 152. Freiberg, J. Effects of relative humidity and temperature on iron-catalyzed oxidation of SO_2 in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 8(8):731-4, 1974.
 153. Frenzel, W. Permeation denuder for sampling and continuous analysis of gases. Part 1. System configuration, basic studies and application to atmospheric ammonia and sulfur dioxide. *Anal. Chim. Acta*, 291:305-20, 1994.
 154. Fruehauf, G. L. C. & Bruni, A. C. de *Dispersão atmosférica: aplicação de dois modelos*. *Ambiente*,

- 4(1):44-8, 1990.
155. Fuller, E. C. & Crist, R. H. The rate of oxidation of sulfite ions by oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 63:1644-50, 1941.
 156. Gatz, D. F. Urban precipitation chemistry: A review and synthesis. *Atmos. Environ.*, 25B(1):1-15, 1991.
 157. Gebert, J.; Neves, E.F.A.; Klockow, D. Evaluation of Sulfur(IV) Catalyzed Autoxidation of Cobalt(II) in Azide Containing Medium as a Means for the Determination of Sulfite in Precipitation. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331:260-7, 1988.
 158. GENE-TOX Program: Current Status of Bioassay in Genetic Toxicology. U. S. Environmental Protection Agency. Washington. Office of Toxic Substances and Pesticides.
 159. Giolito, I. Comunicação pessoal - Prof. Titular IQUSP, 1991.
 160. Giovedi, C. *Estudo da Redução do Cobalto(II) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio por Polarografia de Pulso*. São Paulo, 1994. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro).
 161. Giry, L.; Chaigneau, M.; Ricard, L. P. Détection de faibles teneurs de H_2S , SCO , SO_2 et CH_3SH par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse. *Analisis*, 6(5):203-06, 1978.
 162. Glass, N. R.; Arnold, D. E.; Galloway, J. N.; Hendrey, G. R.; Lee, J. J.; McFee, W. W.; Norton, S. A.; Powers, C. F.; Rambo, D. L.; Schofield, C. L. Effects of acid precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, 16(3):162A-9A, 1982.
 163. Godinho, O. E. S. *Estudos de reações de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico*. São Paulo, 1969. (Tese de

Doutoramento - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Paschoal Senise).

164. Goldberg, E. D. ed. *Atmospheric Chemistry*, Berlin, Springer-Verlag, 1982.
165. Golub, A. .; Köhler, H.; Skopenski, V. V. *Chemistry of pseudohalides*. Amsterdam, Elsevier, 1986. [Topics in Inorganic and General Chemistry Monograph 21]
166. Golub, A. M.; Köhler, H.; Skopenko, V. V. *Chemistry of pseudo-halides*. . Amsterdam, Elsevier, 1986. [Topics in Inorganic and General Chemistry Monograph 21]
167. Golub, A. M.; Köhler, H.; Skopenko, V.V. . Amsterdam, Elsevier, 1986. [Topics in Inorganic and General Chemistry Monograph 21]
168. Golub, A. M.; Köhler, H.; Skopewko, V. V. *Chemistry of Pseudoalides* . . Amsterdam, Elsevier, 1986. [Topics in Inorganic and General Chemistry Monograph 21]
169. González, E. R. *Adsorção do íon azoteto sobre mercúrio em soluções de força iônica constante*, São Carlos, 1976. (Tese de Livre-Docência, Instituto de Física e Química de São Carlos, Univ. São Paulo).
170. Gosselin, R. E.; Hodge, H. C.; Smith, R. P.; Gleason, M. N. *Clinical Toxicology of Commercial Products*. Baltimore, Williams and Wilkins, 1976, p.III-171.
171. Gottlieb, O.R. Os fenômenos da química ecológica. *Quím. Derivados* n. 194, out, 1982, p.40.
172. Granados, M.; MasPOCH, S.; Blanco, M. Determination of sulphur dioxide by flow injection analysis with amperometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 179:445-51, 1986.
173. Grant, W. M. *Toxicology of the Eye*. 2.ed Springfield, Charles C. Thomas, 1974. p. 928.

174. Grases, J. G.; March, R.; Forteza, R.; Cerda, V. Sensitive reaction rate determination of Co(II) based on its catalytic action in the aerial oxidation of sulphite by use of a simple monitored thermometric. *Thermochim. Acta*, 73:181-6, 1984.
175. Gray, P. Chemistry of the inorganic azides. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 17 (4) : 515 - 68, 1963.
176. Gray, P. Chemistry of the inorganic azides. *Q. Rev. Chem. Soc.* 17(4):441-73, 1963.
177. Gray, P. & Waddington, T. C. Thermochemistry and reactivity of the azides. I. Thermochemistry of the inorganic azides. II. Lattice energies of ionic azides, electron affinity and heat of formation of the azide radical and related properties. *Proc. Royal Soc.*, 235A:106-19; 235A:481-95, 1956. Apud: *Chem. Abstr.* 50:12627g, 1956. *Chem. Abstr.* 50:15203e, 1956.¹
178. Grgic, I.; Hudnik, V; Bizjak, M.; Levec, J. Aqueous S(IV) oxidation - II. synergistic effects of some metal ions. *Atmos Environ.*, 26A(4):571-77, 1992.
179. Griess, P. Ueber eine nene Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist, *Ann.* 137 : 39 - 51, 1866. 1E
180. Grove, E. L.; Braman, R. S.; Combs, H. F.; Nicholson, S. B. Determination of azides in organic solvents. *Anal. Chem.*, 34(6):682-85, 1962.
181. Guekezian, M. Estudo da estabilidade de soluções de S(IV). São Paulo, 1992 (Dissertação de Mestrado Instituto de Química - Univ. de São Paulo - Orientador Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
182. Gutz, I. G. R. & Klockow, D. Amperometric flow injection technique for determination of hydrogen peroxide and sulfur(IV) in atmospheric liquid water. *Fresenius Z.*

¹ Leitura complementar: *Chem. Abstr.* 50: 62371; 2268g; 3763a; 4692f, 1956.

- Anal. Chem.* 335:919-23, 1989.
183. Haag, H. P., coord. *Chuvas ácidas.* Campinas, Fundação Cargill, 1985.
 184. Half, L.V. Oxygen Containing Inorganic Compounds. In: Karchmer, J.H. ed., *The Analytical Chemistry of Sulfur and Its Compounds.* New York, Interscience, 1970. part 1, p. 183.
 185. Haneef, S. J.; Johnson, J. B.; Dickinson, C.; Thompson, G. E.; Wood, G. C. Effect of dry deposition of NO_x and SO_2 gaseous pollutants on the degradation of calcareous building stones. *Atmos. Environ.*, 26A(16):2963-74, 1992.
 186. Hassan, S. S. M.; Ahmed, M. A.; Marzouk, S. A. M.; Elnemma, E. M. Potentiometric gas sensor for the selective determination of azides. *Anal. Chem.* 63 (15) : 1447 - 52, 1991.
 187. Haul, R. & Scholz, E. Anodic surface boundary reactions at the mercury electrode. *Z. Elektroden.*, 52:226-34, 1948. Apud: *Chem. Abstr.* 44:54, 1950.
 188. Haul, R. & Uhlen, G. Determination of azides by precipitation titration with adsorption indicator. *Z. Anal. Chem.*, 21, 129- , 1949. Apud: *Chem. Abstr.* 43:4603e, 1949.
 189. Hayon, E., Treinin, A.; Wilf, J. Electronic spectra photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite system. The $\text{SO}_2^\bullet$, $\text{SO}_3^\bullet$, $\text{SO}_4^\bullet$, and $\text{SO}_5^\bullet$ radicalis. *J. Am. Chem. Soc.* 94(1):47-57, 1972.
 190. Hendricks, S. B. & Pauling, L. The crystal structures of sodium and potassium trinites and potassium cyanate and the nature of the trinite group. *J. Am. Chem. Soc.*, 47 : 2904 - , 1925.
 191. Hendrixson, W. S. The action of some oxidizing agents on

- sulfite and its determinations with iodate. *J. Am. Chem. Soc.*, 47:1319-25, 1925.
192. Herzog, K. & Rudolph, W. Determination of azide ions in aqueous protein solution by FTIR spectroscopy. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 343 (8) : 619 - 20, 1992.
 193. Hileman, B. 1982 Stockholm conference on acidification of the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 17(1):15A-8A, 1983.
 194. Hileman, B. Acid fog. *Environ. Sci. Technol.*, 17(3):117A-20A, 1983.
 195. Hitch, A. R. Thermal decomposition of certain inorganic trinites. *J. Am. Chem. Soc.* 49 : 1195- 204, 1918.
 196. Hobson, D. B.; Richardson, P. J.; Robinson, P. J. Kinetics and mechanism of the cobalt-catalysed reaction of oxygen and sulphite at very low concentrations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82:869-81, 1986.
 197. Hoffmann, M. R. & Lim, B. C. Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 13(11):1406-14, 1979.
 198. Hoffmann, M.R. & Calvert, J.G. Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Deposition Models. Volume II. The Aqueous-Phase Chemistry. National Center for Atmosphere Research, Boulder, Co, 1985. In: Seinfeld, J.H.
 199. Hoffmann, M.R.; Edwards, J.O. Kinetics of the Oxidation of Sulfite by Hydrogen Peroxide in Acidic Solution, *J. Phys. Chem.*, 79:2096-8, 1975.
 200. Holsboer, F. & Beck, W. Spectroscopic studies of complexes. XVI. X - ray photoelectron spectra of planar pseudohalo d^8 -transition metal complexes. *Z. Naturforsch. B*, 27(8):884-7, 1972. Apud: *Chem. Abstr.* 77:171008c, 1972.

201. Hoppel, W. A.; Frick, G. M.; Fitzgerald, J. W.; Wattle, B. J. A cloud chamber study of the effect that nonprecipitating water clouds have on the aerosol size distribution. *Aerosol Sci. Technol.*, 20(1):1-30, 1994.
202. Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*, New York, Harper & Row, 1975.
203. Huie, R. E. & Neta, P. Chemical behavior of $\text{SO}_3^{\cdot-}$ and $\text{SO}_5^{\cdot-}$ radicals in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 88(23):5665-9, 1984.
204. Huntzicker, J. J.; Cary, R. A.; Ling, C.-S. Neutralization of sulfuric acid aerosol by ammonia. *Environ. Sci. Technol.*, 14(7):819-24, 1980.
205. Huss, A.Jr.; Lim, P.K.; Eckert, C.A. Oxidation of Aqueous SO_2 . 2.High Pressure Studies and Proposed Reaction Mechanisms. *J. Phys. Chem.*, 86:4229-33, 1982b.
206. Huss, A.Jr.; Lim, P.K.; Eckert, C.A. Oxidation of Aqueous SO_2 . 1.Homogeneous Manganese(II) and Iron(II) Catalysis at Low pH. *J. Phys. Chem.*, 86:4224-8, 1982a.
207. Ibushuki, T.; Ohsawa, M.; Takeuchi, K. Metal ion catalyzed oxidation of SO_2 in the presence of trace H_2O_2 in aqueous solution under environmental reaction conditions. *Atmos. Environ.* 24A(5): 1325-30, 1990.
208. Ilcheva, C. & Todorova, G. Analytical application of trifluoroacetic acid and inorganic azides by solvent extraction with (1,10-phenanthroline)iron(II) chelate. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 102:113-20, 1979. Apud: *Chem. Abstr.*, 92:173924g, 1980.
209. Ilcheva, L. ; Todorova, G; Beck, M. Analytical application of outer-sphere complexe. II. Spectrophotometric determination of soluble azides with tris(1,10-phenantroline)iron(II). *Vish. Khimikotkhonol., Inst. Sofia*, 16:127-35, 1971.

Apud: Chem. Abstr. 78(8):48876y, 1973.

210. Irgum, K. Pararosaniline colorimetric determination of sulfur dioxide stabilized with ethanedial. Anal. Chem., 57(7):1335-8, 1985.
211. Irgum, K. & Lindgren, M. Solid sorbent for sampling of sulfur dioxide in occupational hygiene. Anal. Chem. 57(7):1330-5, 1985.
212. Iversen P. E. Eletrochemistry of compounds with three or more nitrogen atoms in a chain. In: Bard, A. J. & Lund, H., eds. *Encycl. Eletrochem. Elem.*, 1979. New York, Dekker, 1979. v. 3, p. 209.
213. Jedrzejewski, W. & Ciesielki, W. Coulometric titration of thiourea and thiocyanate using induced oxidation reaction of sodium azide with anode-produced iodine. Chem. Anal. (Warsaw) 23(5):781-8, 1978. Apud: Chem. Abstr. 90:96954w, 1979.
214. Johar, G. S. New tests for the determination of azide. Talanta, 19:1461-5, 1972.
215. Judeikis, H.S.; Steward, T.B.; Wren, A.G. Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO₂, Atmos. Environ., 12:1633-41, 1978.
216. Junge, C.E. & Scheich, G. Studien zur Bestimmung des Säuregehaltes von Aerosolteilchen, Atmos. Environ., 3:423-41, 1969.
217. Kasper, A. & Puxbaum, H. Determination of SO₂, HNO₃, NH₃ and Aerosol Components at a High Alpine Background Site with a Filter Pack Method., Anal. Chim. Acta. 291:297-304, 1994.
218. Katagiri, A. & Matsubara, T. Electro-oxidation of sulfite to dithionate in the presence of copper ion. J. Electrochem. Soc. 135(7):1709-14, 1988.
219. Katagiri, A. & Matsubara, T. Kinetics of the electro-oxidation of sulfite catalyzed by copper ion. J.

- Electrochem. Soc.*, 136(1):101-3, 1989.
220. Kellogg, W.W.; Cadle, R.D.; Allen, E.R.; Lazrus, A.L.; Martell, E.A. The Sulfur Cycle. *Science*, 175 (4022):587-96, 1972.
221. Khalifa, M. E. M.; Greff, C.; Baiulescu, G. E. Use of triaminotriphenylamine as a reagent for the spectrophotometric determination of sulfur dioxide and nitrogen dioxide. *Anal. Lett.* 14(A4):249-59, 1981.
222. Kharsan, R. S.; Patel, K. S.; Mishra, R. K. *Indian J. Chem., Sect.A*, 19A:499- , 1980.
223. Kharsan, R. S.; Patel, K. S.; Mishra, R. K. Extractive photometric determination of vanadium (V) as thiocyanate and azido mixed-ligand complexes with N-hydroxy-N-p-chlorophenyl-N'-(2-methyl-4-chlorophenyl)benzamidime hydrochloride. *Talanta*, 26:254-6, 1979.
224. *Kirk-Othmer Encyc.Chem. Tech.* 3.ed. 1978, v.9, p.571. 3J
225. Klemm, O.; Talbot, R. W.; Klemm, K. I. Sulfur dioxide in coastal New England fog. *Atmos. Environ.*, 26A(11):2063-75, 1992.
226. Klockow, D. & Teckentrup, A. Sampling and analysis of sulfur dioxide and particulate sulfate in air using impregnated filters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 8:137-48, 1980.
227. Kok, G. L.; Gitlin, S. N.; Gandrud, B. W.; Lazrus, A. L. Automated determination of sulfur(IV) using the Schiff reaction. *Anal. Chem.* 56(11):1993-84, 1984.
228. Kotronarov, A. Sigg, L.P. SO₂ Oxidation in Atmospheric Water: Role of Fe(II) and Effect of Ligands. *Environ. Sci. Technol.*, 27(13):2725-35, 1993.
229. Kraft, J. & Eldik, R. Van The Possible Role of Iron(III)-Sulfur(IV) Complexes in the Catalyzed Autoxidation of

- Sulfur(IV)-oxides. A Mechanistic Investigation. *Atm Environ.*, 23(12):2709-13, 1989.
230. Kraft, J. & Eldik, R.V. Kinetics and Mechanism of the Iron(III) Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides in Aqueous Solutions. 2 Decomposition of Transient Iron(III)-Sulfur(IV) Complexes. *Inorg. Chem.*, 28(12):2306-12, 1989.
231. Kraft, J. & Eldik, V.R. Kinetics and Mechanism of the Iron(III) Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides in Aqueous Solution. 1 Formation of Transient Iron(III) Sulfur(IV) complexes. *Inorg. Chem.*, 28(12):2297-305, 1988.
232. Kramer, J. & Tessier, A. Acidification of aquatic systems: A critique of chemical approaches. *Environ. Sci. Technol.*, 13(10):606A-15A, 1982.
233. Krejsova, E.; Simon, V.; Zyka, J. Titrations with quinol and analogous reducing agents. IV. Determination of azides by double decomposition. *Chem. Listy.*, 51:1764-6, 1957. *Apud: Chem. Abstr.* 52:959f, 1958.
234. Kuroda, R.; Yoshikuni, N.; Kamimura, Y. Extraction spectrophotometric determination of traces of palladium with azide and methylene blue. *Analyt. Chim. Acta*, 60:71-7, 1972.
235. Kuster, W.C. & Goldan, P.D. Quantitation of the losses of gaseous sulfur compounds to enclosure walls. *Environ. Sci. Technol.* 21(8):810, 1987.
236. L'Abbé, G. Le role des aziridinones, thiaziridinimines et autres petits cycles. Ayant une double liaison exocyclique dans le comportement chimique des azutures. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (5-6) : 1127 - 33, 1975. 36E
237. Lagowski, J. J. *Modern Inorganic Chemistry*, New York, Marcel Dekker, 1973.
238. Laila, A. A. R. & Isaacs, N. S. A novel analytical

- procedure for atmospheric sulfur dioxide based on 1,3-diene entrainment. *Microchem. J.*, 33:25-8, 1986.
239. Lambert, J. L.; Chejlava, M. J.; Beyad, M. H.; Pauksteus, H. V. The protonated 4,4'-diaminotriphenylmethyl cation as a reagent and cyclohexanone as an absorbant for sulphur dioxide determination. *Talanta*, 29:37-40, 1982.
240. Laquer, F. C. Sequential precipitation sampler: A literature review. *Atmos. Environ.* 24A(9):2289-97, 1990.
241. Lee, Y.N. & Schwartz Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfur(IV) by Nitrogen Dioxide. In: *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension, proceedings of the 4th International Conference on ... held in Santa Monica, 1982.*
242. Levy, A.; Drewes, D. R.; Hales, J. M. SO_2 oxidation in plumes. A review and assessment of relevant mechanistics and rate studies. Washington, USA, Battelle Pacific North West Laboratories Richland, 1976. (EPA 450/3-76-022).
243. Liberti, A.; Brocco, D.; Possanzini, M. Adsorption and Oxidation of Sulfur Dioxide on Particles. *Atmos. Environ.*, 12:255-61, 1978.
244. Likens, G. E. & Bormann, F. H. Acid rain: A serious regional environmental problem. *Science*, (Washington) 184:1176-9, 1974.
245. Lim, P. K.; Huss, Jr., A.; Eckert, C. A. Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 3. The effects of chelating agents and phenolic antioxidants. *J. Phys. Chem.*, 86(21):4233-7, 1982.
246. Lindgren, M. & Cedergren, A. Condition for sulfite stabilization and determination by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 141:279-86, 1982.

247. Lippmann, M. Role of science advisory groups in establishing standards for ambient air pollutants. *Aerosol Sci. Technol.*, 6(2):93-114, 1987.
248. Liss, P. S. Exchange of SO₂ Between the Atmosphere and Natural Waters. *Nature*, (London), 233:327-29, 1971.
249. Liss, P.S. & Slater, P.G. Flux of Gases Across the Air-Sea Interface. *Nature*, (London), 247:181-84, 1974.
250. LittleJohn, D.; Wang, Y.; Chang, S.G. Oxidation of Aqueous Sulfite ion by Nitrogen Dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 27(10):6162-67, 1993.
251. Lovelock, J.E. & Maggs, R.J. Atmospheric Dimethyl Sulphide and the Natural Sulphur Cycle. *Nature*, (London), 237:452-3, 1972.
252. Macedo, R. O. *Estudo polarográfico sobre a redução catalítica do ácido azotídrico na presença de Ru(IV)*. São Paulo, 1988. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro).
253. Mackie, H., Speciale, S. J.; Throop, L. J.; Yang, T. Ion chromatographic determination of the azide ion in a prealbumin fraction from human serum. *J. Chromatogr.* 242(1):177-80, 1982.
254. Majumdar, A. K.. & Mitra, B. K. Electrochromatography in the separation of ions. *Mikrochim. Acta*, (Wien), (3):576-99, 1970.
255. Manahanm, S. E. *Environmental chemistry*. Boston, Willard Grant Press, 1972.
256. Marques, E. P. & Franco, D. W. Spectrophotometric determination of sulphite based on the catalytic oxidation of hydrogen sulphite. *Analyst*, 115(6):795-6, 1990.
257. Marques, E.P. *Estudo Cinético e Mecanístico do Sistema CS₂N₃⁻/HSO₃⁻/O₂*. São Paulo, 1991. (Tese de Doutorado -

Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador:
Prof. Douglas W. Franco,).

258. Marshall, G. B. & Midgley, D. Potentiometric determination of sulphite by use of mercury(I) chloride-mercury(II) sulphide electrodes in flow injection analysis and in air-gap electrodes. *Analyst*, 108:701-11, 1983.
259. Martin, L.R. Atmospheric Liquid Water as a Reaction Medium. Conference on Gas-Liquid Chemistry of Natural Waters, Upton, Brookhaven National Laboratory, 1984
260. Martin, L.R. Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solution. In: Calvert, J.G., ed. *SO₂, NO, NO₂ Oxidation Mechanism: Atmospheric Considerations*. Boston, Butterworth, 1984. p. 63-100.
261. Martin, L.R. & Damshen, D.E. Aqueous Oxidation of Sulphur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH, *Atmos. Environ.*, 15:1615-22, 1981.
262. Martin, L.R.; Damschen, D.E.; Judeikis, H.S. The Reactions Of Nitrogen Oxides with SO₂ in Aqueous Aerosols. *Atmos. Environ.*, 15:191-5, 1981.
263. McArdle, J.V. & Hoffmann, M.R. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Aqueated Sulphur Dioxide by Hydrogen Peroxide at Low pH, *J. Phys. Chem.*, 87:5425-9, 1983.
264. McDermott, D. L.; Reiszner, K. D.; West, P. W. Development of long-term sulfur-dioxide monitor using permeation sampling. *Environ. Sci. Technol.* 13(9):1087-90, 1979.
265. McKay, H.A.C. The Atmosphere Oxidation of Sulphur in Water Droplets in Presence of Ammonia, *Atmos. Environ.*, 5, 7-14, 1971.
266. McTaggard, D.L., Kagel, R.A.; Farwell, S.O. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 37:143, 1987.
267. Meguro, H.; Takahashi, C.; Matsui, S.; Ohru, H. A novel fluorometry of sulfite with high specificity. *Anal. Lett.* 16(A20):1625-32, 1983.

268. Meister, Farm Chemicals Habdbook 1981. Ohio, Willoughby, 1981, p.C-29.
269. Meixner, F. & Jaeschke, W. Chemilumineszenzverfahren zum Nachweis von Schwefeldioxid im ppt. Bereich. Frezenius Z. Anal. Chem. 317:343-4, 1984.
270. Merck Index 10.ed. Rahway 1983. p.1230.
271. Merck Index. 9.ed. Rhway, 1976.
272. Mitra, S. K.; Barth, S.; Pruppacher, H. R. A laboratory study on the scavenging of SO₂ by snow crystals. Atmos. Environ., 24A(9):2307-12, 1990.
273. Mitsch, W.J. Ecological Engineering. Environ. Sci. Technol., 27(3):438-45, 1993.
274. Mizushima, Y. & Sekine, T. Colorimetry of azide ions. Repts. Gov. Chem. Ind. Research. Inst. Tokio, 50:255-8, 1955. Apud: Chem. Abstr. 50:111e, 1956.
275. Moeller, J.; Bailar, J.C.J.; Kleinberg, J.; Guss, C.O.; Castellion, M.E.; Metz, C. The Atmosphere in: Chemistry with Inorganic Qualitative Analysis, International Edition, 1980, Acad. Press, p.137-156.
276. Moeller, T. Química Inorgânica. Barcelona, Reverté, 1976.
277. Monok, F. & Varhelyi, C. Rev. Roum Chim., 23:917, 1978. 19G
278. Moya, H.D. Estudos Potenciométricos dos Equílbrios no Sistema Manganês(II)/Azoteto. São Paulo, 1993. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
279. Mueller, J. ¹⁴N - NMR spektreneiniger metallorganicker azide. J. Organomet. Chem., 51:119-23, 1973.
280. Müller, V. In: Dunitz, ed., Structure and Bonding 14 - Inorganic Chemistry, New York, Springer-Verlag, 1973.
281. Nakamoto, K. I.R. Spectra of inorganic and coordination compounds. New York, Wiley, 1963.
282. National Fire Protection Association. Fire Guide on

- Hazardous Materials.* 7.ed. Boston, National Fire Protection Association, 1978.
283. National Research Council. *Prudent Practices fo Handling Hazardous Chemicals in Laboratories.* Washington. National Academy Press, 1981.
284. Nebesar, B. LXI. Specialized instruments for the determination of sulfur by the combustion method - Part I. *J. Chem. Educ.* 48(12):A751-62, 1971.
285. Neves, E. F. A. *Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos em meio aquoso.* São Paulo, 1965. (Tese de Doutorado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Paschoal Senise).
286. Neves, E. F. A. Copper-azide reaction in aqueous solutions calculations of β_1^0 formation constants. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33:571-2, 1971.
287. Neves, E. F. A. & Franco, D. W. Características polarográficas do íon 1,2,3,4-titriazol-5-tialato. *Ciênc. e Cult.*, 25(7 supl):107, 1973).
288. Neves, E. F. A. & Franco, D. W. Spectrophotometric determination of the pseudo-halide 1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolate ion, CS_2N_3^- . *Talanta*, 26:81-4, 1979.
289. Neves, E. F. A. & Sant'Agostino, L. Separation and spectrophotometric determination of azide. *Anal. Chim. Acta*, 87:243-6, 1976.
290. Neves, E. F. A. & Sant'Agostino, L. Potentiometric determination of the stability constants of zinc thiocyanate and zinc azide complexes. *Anal. Chim. Acta.*, 49:591-6, 1970.
291. Neves, E. F. A. & Santos Z. L. Spectrophotometric study of the equilibrium in aqueous copper(II) azide solution. *Talanta*, 27(7):609-12, 1980.
292. Neves, E. F. A. & Senise, P. Formation constants of the

- tetrazido cuprate(I) an triazido cuprate(I) ions in sodium azide solutions of ionic strength. 4,0. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34:1923-7, 1972.
293. Neves, E. F. A. & Senise, P. Solubility study of copper(II) azide in aqueous sodium azide solutions of high ionic strength. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34:1915-21, 1972.
294. Neves, E. F. A. & Tokoro, R. Estudo polarográfico de onda catalítica no sistema azoteto ácido azotídrico e íons de cobalto(II). *Ciênc. Cult.*, 26(7 supl):137, 1974.
295. Neves, E. F. A.; Franco, D. W.; Romanelli, P. Determinação de dissulfeto de carbono. *Ciênc. Cult.*, 26(7 supl):138, 1974.
296. Neves, E. F. A.; Franco, D. W.; Romanelli, P. F. Spectrophotometric determination of carbon disulphide as the 1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolate ion. *Anal. Chim. Acta*, 92(2):393-7, 1977.
297. Neves, E. F. A.; Suáres, M. E. V.; Tokoro, R. Dados finais sobre a formação de complexos polinucleares no sistema Ni(II)/N₃⁻. ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 2. Araraquara, 1980. Anais, Araraaquarra, Sociedade Brasileira de Química. 1980, p.97.
298. Neves, E. F. A.; Tokoto, R.; Franco, D. W. Características polarográficas de corrente catalítica do íon CS₂N em meio ácido. *Ciênc. Cult.*, 26(7 supl):137, 1974.
299. Neves, E. F. A.; Tokoto, R.; Suárez, E. M. V. Potentiometric study of the constants of cobalt(II) azide complexes in aqueous solution. *J. Chem. Research (S)*, (11):375, 1979. *J. Chem. reearch. (M)*, 4401-9, 1979.
300. Neves, E. F. A.; Valdes, J.; Klockow, D. Development of a manual catalytic method for determination of sulfur(IV) in the environment. Publ. ACIESP, 1992, (ACIESP - 82)
301. Neves, E.F.A.; Coichev, N.; Gebert, J. Klockow, D.

- Autoxidation of Cobalt(II) in Azide Containing Medium in Presence of Sulfur(IV): An Interpretative Study. *Frezenius Z. Anal. Chem.*, 335:386-9, 1989.
302. Neves, E.F.A.; Valdes, J.; Klockow, D. Determination of Sulfur Dioxide in Air on the Basis of the Catalyzed Autoxidation of Co(II)^o in an Azide Medium. *Submetido para publicação*, 1994.
303. Oetker, C. J. & Beck, W. Resonanz-Raman-effeket an einigen azido-und carbonylmetall-komplexen. *Spectrochim. Acta*, A29:1975-87, 1973.
304. Oliveira, E. *Aproveitamento analítico da reação cobre(II) - azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos*. São Paulo, 1974. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo- Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
305. Oliveira, E. & Neves, E. F. A. Determinação espectrofotométrica do íon azoteto. *Ciênc. Cult.*, 23(6 supl.) 67, 1971.
306. Oliveri - Mandalá, E. Sopra un triazoturo di cromo. *Gazz. Chim. Ital.* 49 (11) : 43 - 6, 1919.
307. Oliveri - Mandalá, E. & Comella, G. Sopra l'azoturo di cromo normale e la formazione di sali complessi. *Gazz. Chim. Ital.* 52 (1) : 112 - 5, 1922.
308. Owens, F. J. *Radiat. Eff.*, 21, 1-17, 1974.²
309. Pacheco, S. L. P. & Tokoro, R. Estudos polarográficos sobre a determinação das constantes de estabilidade do complexo de azoteto de zinco(II). *Quím. Nova*, 14(4):71, 1991.

² Leitura complementar. *Chem. Abstr.* 81:70727p, 1974; *Chem. Abstr.* 81:8073u, 1974; *Chem. Abstr.* 83:185967a, 1975; *Chem. Abstr.* 83:105544x, 1975.

310. Palli, D. & Salerno, E. Determination of azide ions with specific electrodes. *G. Med. Mil.*, 125(1-2):83-90, 1975. Apud: *Chem. Abstr.* 83:204743t, 1975.
311. Panckenkov, G. M. & Lebedev, V. P. *Chemical Kinetics and Catalysis*. Mir, Moscou, 1976.
312. Patai, S., ed. *The chemistry of the azido group*. London, Interscience, 1971.
313. Patai, S., *The Chemistry of the Azido Group*. London, Interscience, 1971.
314. Pate, J. B.; Lodge, J. P. ; Wartburg, A. F. Effect of pararosanine in the trace determination of sulfur dioxide. *Anal. Chem.*, 34(12):1660-2, 1962.
315. Patel, K. S.; Deb, K. K.; Mishra, R. K. Studies on N¹-hidroxy-N¹,N²-diarilbenzamidines as metal complexing agents: extraction photometric determination of iron(III) as thiocyanato and azido mixed ligand complexes with N¹-hidroxy-N¹-N²-diphenyl-p-toluamidine (HDPTA). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 52(2):595-7, 1979. Apud: *Chem. Abstr.* 90:145312w, 1979.
316. Patty, F. (ed) *Industrial Hygiene and Toxicology*. 2.ed. New York, Interscience, 1963. v. 2.
317. Penket, S. A.; Jones, B. M. R.; Eggleton, A. E. A study of SO₂ oxidation in stored rainwater samples. *Atmos. Environ.*, 13(13):139-47, 1979.
318. Penkett, S.A. Oxidation of SO₂ and other Atmospheric Gases by Ozone in Aqueous Solution, *Nature*, (London) *Phys. Sci.*, 240:105-6, 1972.
319. Penkett, S.A. & Garland, J.A. Oxidation of Sulphur Dioxide in Artificial Fogs by Ozone. *Tellus*, 26:284-90, 1974.
320. Penkett, S.A.; Jones, B.M.R.; Eggleton, A.E.J. A Study of SO₂ - Oxidation in Stored Rainwater Samples. Paper present at the European Sulfur Symposium, Paris, 1975.

321. Penkett, S.A.; Jones, B.M.R.; Brice, K.A.; Eggleton, A.E.J.
The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen Peroxide in Oxidizing Sulphur Dioxide in Cloud and Rain Water, *Atmos. Environ.*, 13:123-37, 1979.
322. Penkett, S.A.; Brice, K.A.; Eggleton, A.E. As Study of the Rate of Oxidation of Sodium Sulphite Solution by Hydrogen Peroxide and Its Importance to the Formation of Sulphate in Cloud and Rain Water. In: Ispra. Paper presented at the European. Sulphur Symposium, 1976.
323. Penzhorn, R. D.; Gusten, H.; Schurath, U.; Becker, K. W.
The quenching of singlet molecular oxygen by some air pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 8:907-9, 1974.
324. Pepkowitz, L. P. Microdetermination of azide by a Kjeldahl procedure. *Anal. Chem.*, 24(5):900-1, 1952.
325. Pera, A. J. *Redução Polarográfica do Ródio(III) em Meio Aquoso de Azoteto de Sódio*. São Paulo, 1991. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro).
326. Peters, M. P. *Estudos de equilíbrio em sistemas mistos cobre(II)/aminas heterocíclicas/azoteto e aproveitamento analítico*. São Paulo, 1980. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
327. Peters, M. P. & Neves, E. F. A. Identificação do íon azoteto por "spot test". ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 1. São Carlos, 1979. Anais, São Carlos, Sociedade Brasileira de Química, 1979. p.90.
328. Pierson, W. R. & Brachaczek, W. W. Dew chemistry and acid deposition in Glendora, California, During the 1986 carbonaceous species methods comparison study. *Aerosol Sci. Technol.*, 12(1):8-27, 1990.
329. Pinheiro, P.C. *Alguns Estudos sobre as Oxidações Químicas e Eletroquímicas de Soluções Aquosas de $Mn(ClO_4)_2$ em Meio*

- de NaN_3 e HN_3 . São Paulo, 1994. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo- Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro).
330. Pitombo, L.R.M. comunicação pessoal, (1992).
331. Polito, W. L. *Estudos oxidimétricos e eletroanalíticos do íon 1,2,3,4-tiatriazol-5-tiolato, CS_2N_3^-* . São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
332. Polito, W. L. & Neves, E. F. A. Determinação de íons azoteto pela reação iodo-azoteto catalisada por composto de enxofre. In: III SIMPÓSIO BRAS. ELETROQ. E ELETROAN. *Simpósio Bras. Eletroq. e Eletroan.: anais do 3º simpósio ...realizado no Instituto de Física-Química - São Carlos, 1982.* São Carlos, 1982. p.637-47.
333. Pollard, F. H.; Hanson, P.; Nickless, G. Chromatography studies on the oxidation of sulphurous acid by ferric iron in aqueous acid solution. *J. Chromatogr.*, 5:68-73, 1961.
334. Prasad, D. S.N.; Rani, A.; Madnawat, P. V. S.; Bhargava, R.; Gupta, K. S. Kinetic of surface-catalyzed oxidation of sulphur(IV) by dioxigen in aqueous suspensions of Co(II) oxide. *J. Mol. Catal.*, 69:393-405, 1991.
335. Puacz, W. & Kurzawa, Z. Determination of microgram amounts of elemental sulfur by means of induced reaction between sodium azide and iodine. *Zh. Anal. Khim.*, 34(4):734-7, 1979. Apud: *Chem. Abstr.* 91:82463u, 1979.
336. Raman, V.; Singh, M.; Parashar, D. C. Indirect spectrophotometric determination of sulfur dioxide (sulfite). *Microchem. J.* 33:323-5, 1986.
337. Ramos, G. R.; Garcia Alvarez - Coque, M. C.; Villanueva Camañas, R. M. Analytical applications of the

- catalysed iodine - azide reaction. A review. *Analyst*, 111 (9) : 1001-12, 1986.
338. Rand, M. C. & Gale, S.B. Kinetics of the Oxidation of Sulfites by Dissolved Oxygen. In: Faust, S.D. & Hunter, J.V. eds. Principles and Applications of Water Chemistry. New York., Wiley, 1967. p.380-404.
339. Rani, A.; Prasad, D. S. N.; Madnawat, P. V. S.; Gupta, K. S. The role of free fall atmospheric dist in catalysing autoxidation of aqueous sulphur dioxide. *Atmos. Environ.*, 26A(4):667-73, 1992.
340. Rao, A. L. & Puri, B. K. Gravimetric conductometric and amperometric determination of azide ion as copper isoquinoline azide complex. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 248(3):33-4, 1969.
341. Readman, J.W.; Fowler, S.W.; Vileneuve, J.P.; Cattin, C.; Origioni, B.; Mee, L.D. Oil and Combustion-product Contamination of the Gulf Marine Environment Following the War. *Nature*, (London), 358:662-4, 1992.
342. Reeve, R. N. Determination of inorganic main group anions by high-performance liquid chromatography. *J.Chromatogr.*, 177(2):393-7, 1979.
343. Reith, J. F. & Bouwman, J. H. A. Determination of azides. *Pharm. Weekblad*, 67:475-80, 1930. Apud: *Chem. Abstr.* 24:3968, 1930.
344. Riccoboni, L.; Foffani, A.; Vecchi, E. Studi di Cinetica Chimica Sue Processi di Autoossidazione in Fase Liquida Diluita. *II Gazz. Chim. Ital.*, 79:418-42, 1949.
345. Richter, T. A. Synthesis and the chemical properties [of inorganic azides] *Energ. Mater*, 1 : 15-86, 1977. Apud: *Chem. Abst.*, 88, 15174a, 1978.
346. Roberson, C. E. & Austin, C. M. Colorimetric estimation of milligram quantities of inorganic azides. *Anal. Chem.*, 29(5):854-5, 1957.

347. Robinsohn, J.; Mahrer, Y.; Wakshal, E. The effects of mesoscale circulation on the dispersion of pollutants (SO_2) in the eastern Mediterranean, southern coastal plain of Israel. *Atmos. Environ.*, 26B(3):271-7, 1992.
348. Rogowski, R.S.; Schryer, D.R.; Cofer, W.R.; Edahl, R.A.Jr. Oxidation of SO_2 by NO_2 and Air in an Aqueous Suspension of Carbon. In: D.R. SCHRYER, ed. *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*. Washington Am. Geophys., 1982. p. 174-7
349. Rosenwasser, H. *Hydrazoic acid and the metal azides*. U. S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Ft. Belvoir, Va, 1958. (1551-TR),
350. Sander, S. P. & Seinfeld, J. K. Chemical kinetics of homogeneous atmospheric oxidation of sulfur dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 10:1114-23, 1976.
351. Santos, Z. L. *Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de Cu(II) e Cu(I). Novos procedimentos para o tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio*. São Paulo, 1980. (Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
352. Santos, Z. L. & Neves, E. A. O carácter pseudo-halogênio, pseudo-haleto. *Quím. Nova*, 7 (1):15 - 20, 1983.
353. Santos, Z. L. & Neves, E. F. A. Sobre a determinação precisa de $E_{1/2}$ em sistemas com duas ondas próximas. II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2. São Paulo, 1980. *Anais, São Paulo*. 1980. p.29-34.
354. Scaringelli, F. P.; Saltzman; Frey, S. A. Spectrophotometric determination of atmospheric sulfur dioxide. *Anal. Chem.* 39(14):1709-19, 1967.
355. Scharader, P. & Pretzschner, G. Polarographiche bestimmung von azid-ionenin gegenwart won

- stickstoffverbindungen aller übrigen oxydationsstufen. *Talanta*, 13(8):1105-12, 1966.
356. Schiavon, G.; Zotti, G.; Toniola, R.; Bontempelli, G. Amperometric monitoring of sulphur dioxide in liquid and air samples of low conductivity by electrodes supported on ion-exchange membranes. *Analyst*, 116:797-801, 1991.
357. Schroeter, L.C. Kinetics of Air oxidation of Sulfurous Acid Salts. *J. Pharm. Sci.* 52:559-63, 1963.
358. Schubert, S. A.; Clayton, Jr., J. W.; Fernando, Q. Simultaneous determination of sulfide, elemental sulfur, sulfite and sulfate in solids by time resolved molecular emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 52(6):963-7, 1980.
359. Scott, W.D. & Hobbs, P.V. The Formation of Sulfate in Water Droplets. *J. Am. Sci.*, 24:54-7, 1967.
360. Scriven, E. F. V. & Turnbull, K. Azides: Their preparation and synthetics uses. *Chem. Rev.* 88 (2) : 298 - 368, 1988.
361. Segeda, A. S. Titrimetric study of an iodine-azide reaction inducible by cysteine. *Ukr. Khim. Zh.*, 36(2):213-17, 1970. Apud: *Chem. Abstr.* 73:7786b, 1970. 10G
362. Seinfeld, J. H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. New York, Interscience, 1986.
363. Seinfeld, J.H. Comunicacion Atmosferica: Fundamentos Físicos y Químicos. Madrid, Intituto de Estudios de Administracion Local, 1978. p.470-3.
364. Selig, W. Microdetermination of chloride and azide by sequential titration. *Mikrochim. Acta*, [Wien], 46-53, 1971.
365. Selvapathy, P.; Ramakrishna, T. V.; Balasubramanian, N.; Pitchai, R. Extraction-spectrophotometric determination

- of sulphur dioxide. *Analyst*, 112:1139-41, 1987.
366. Senise, P. *Sobre a reação entre íons de cobalto(II) e íons azoteto.* São Paulo, 1955. (Tese de Livre-Docência, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Univ. São Paulo).
 367. Senise, P. Spot test for cobalt based on the induced oxidation of cobalt-azide solutions. *An. Assoc. Brasil. Quim.*, 18: 77-82, 1959. Apud: *Chem. Abstr.* 54:8451c, 1960.
 368. Senise, P. A new reaction for the identification and determination of perchlorate. *Anal. Chim. Acta*, 34:53-8, 1966.
 369. Senise, P. On the reaction between cobalt(II) and azide ions in aqueous and aqueous-organic solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 81:4196-9, 1959.
 370. Senise, P. Spot test for sulfites based on induced oxidation of cobalt-azide solutions. *Mikrochim. Acta*, 5:640-3, 1957.
 371. Senise, P. The catalyzed iodine-azide reaction in microanalysis II. A gas volumetric methods for the microdetermination of thiocyanate. *Mikrochim. Acta*, 210-3, 1951.
 372. Senise, P. The catalyzed iodine-azide reaction in microanalysis. I. The spot test for detection of thiocyanate. *Mikrochim. Acta*. 206-09, 1951.
 373. Senise, P. The catalyzed iodine-azide reaction in microanalysis. I. The spot test for detection of thiocyanate. *Mikrochim. Acta*. 206-9, 1951.
 374. Senise, P. & Godinho, O. E. S. Spectrophotometry study of cobalt(II) and nickel(II) monoazido complexes in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32:3641-5, 1970.
 375. Senise, P. & Neves, E. F. A. Polarographic studies of

- aqueous solutions of metal and azide ions. I. The cadmium azide reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 83:4146-8, 1961.
376. Senise, P. & Neves, E. F. A. Solubility study of copper(II) azide in aqueous sodium azide solutions of low ionic strength. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33:351-8, 1971.
377. Senise, P. & Neves, E. F. A. Data on the complexing power of azide ions with regard to several metal ions in aqueous solutions. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 41(3): 333-40, 1969.
378. Senise, P. & Neves, E. F. A. Polarographic characteristics of copper ions in azide solutions. *Anal. Chim. Acta*, 48:177-83, 1969.
379. Senise, P.; Alonso, D. C.; Massaro, S. Determinação espectrofotométrica de monóxido de carbono. *Ciênc. Cult.*, 25(7 supl.):107, 1973.
380. Sievering, H.; Boatman, J.; Gorman, G.; Kim, Y.; Anderson, L.; Ennis, G.; Luria, M.; Pandis, S. Removal of sulphur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols. *Nature*, (London), 360:571-2, 1992.
381. Sill'én, L. G.; Martell, A. E. *Stability constant of metal ions complexes*. London, Chem. Soc. 1964. [Special Publ. n. 17], p. 161
382. Silva, T. V. *Uso analítico do íon azoteto. Estudos de equilíbrios químicos e correlatos nos sistemas $U(VI)/N_3^-$ e $Co(III)/N_3^-$* . São Paulo, 1984. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
383. Simoneit, B. R. & Mazurek, M. A. Organic tracers in ambient aerosols and rain. *Aerosol Sci. Technol.*, 10(2):267-91, 1989.

384. Sittig, M. *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals*.
1981, p.602.
385. Sittig, M. *Handbook Toxic & Hazard Chem & Carcinogens*.
2.ed. 1985, p.793.
386. Slanina, J.; Keuken, M. P.; Schoonebeek, C. A. M.
Determination of sulfur dioxide in ambient air by a
computer-controlled thermodenuder system. *Anal. Chem.*
59(23):2764-6, 1987.
387. Smith V. J. Determination of sulfite using a sulfite
oxidase enzyme. *Anal. Chem.*, 59(18):2256-59, 1987.
388. Smoluchowski, M. Versuch Einer Mathematischen Theorie
der Koagulations Kinetik. *Z. Phys. Chem.* 151, 1918.
Apud: in 25
389. Soffer, N. The determination of dithionate sulphite and
sulphur in manganese leach liquors. *Analyst*, 86:843-9,
1961.
390. Spengler, J. D.; Brauer, M.; Kouttrakis, P. Acid air and
health. *Environ. Sci. Technol.*, 24(7):1946-55, 1990.
391. Spengler, J. D.; Ferris, Jr. B. G.; Dockery, D. W.; Speizer,
F. E. Sulfur dioxide and nitrogen dioxide levels
inside and outside homes and the implications on health
effects research. *Environ. Sci. Technol.*, 13(10):1276-
80, 1979.
392. Staples, P. J. A colorimetric method for estimation of
azide ions. *Chem. Ind.*, 1210- , 1960. Apud:
Chem. Abstr. 55:7165, 1961.
393. Stoker, H. S. Air pollution. In: *Chemistry a Science
for today*. New York, MacMillan, 1989. cap. 20.
394. Stumm, W. & Morgan, J.J. *Aquatic Chemistry*, New York,
Wiley, 1981.
395. Suárez, M. E. V. *Estudos de equilíbrio nos sistemas
Co(II)/N₃⁻. Desenvolvimento de método para cálculo de
constantes de equilíbrio para complexos polinucleares.*

- São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
396. Suárez, M. E. V.; Neves, E. F. A.; Tokoro, R. The existence of binuclear species in the niquel(II)/azide system. *Can. J. Chem.*, 61:1907-10, 1983.
 397. Suleiman, A. & Guilbault, G. G. Assay of sulfur in organic liquide using a mercury displacement method. *Anal. Lett.*, 17(A17):1927-35, 1984.
 398. Summers, J. C. Reaction of sulfur dioxides with aluminium and platinumium/alumina. *Environ. Sci. Technol.* 13(3):323-5, 1979.
 399. Suzuki, Y. & Imai, S. Colorimetric determination of sulfur dioxide using 1,3,5-trinitrobenzene. *Anal. Chem.* 58(14):3271-3, 1986.
 400. Swinehart, J. H. The kinetics of the hexacyano-ferrate(III) - sulphite reaction. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27:2313-20, 1967.
 401. Szekeres, L. Analytical chemistry of the sulphur acids. *Talanta*, 21:1-44, 1974.
 402. Takeuchi, K. & Ibusuki, T. Determination of traces of Hydrogensulfite by chemiluminescence with cerium(IV) sulphate as the reagent. *Anal. Chim. Acta*, 174:359-63, 1985.
 403. Taugbol, G. Acid precipitation monitoring and research. Review of current norwegian activities. *Sci. Total Environ.*, 96:23-43, 1990.
 404. Thayer, J. S. Azide derivatives of organo metallic compounds. *Organomet. Chem. Rev.*, 1(2):157-8, 1966.
 405. Thiele, J. Über die konstitution der aliphatischen diazoverbindungen und der stickstoffwasserstoff säure. *Ber.*, 44 : 2522 - , 1911.

406. Thielemann H. Separation and identification of the three isomeric toluidines with 1,1'-diazido-4-4'-disulfostibellene impregnated film in thin-layer chromatography. *Z. Chem.*, 12(9):343, 1972. Apud: *Chem. Abstr.* 78:52355z, 1973.
407. Thornton, D. C.; Driedger, III, A. R.; Bandy, A. R. Determination of part-per-trillion levels of sulfur dioxide in humid air. *Anal. Chem.* 58(13):2688-91, 1986.
408. Tilling, R.I. & Dvorak, J.J. Anatomy of Basaltic Volcano. (review article). *Nature*, (London), 363(6425):125-33, 1993.
409. Titoff, A. Beiträge zur Kenntnis der Negativen Katalyse in Homogen System. *Z. Phys. Chem.*, 45:641-83, 1903.
410. Tokoro, R. *Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas.* São Paulo, 1976. (Tese de Doutorado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
411. Tokoro, R. *Estudos polarográficos sobre o comportamento do índio(III) em meio aquoso de azoteto de sódio.* São Paulo, 1988. (Tese de Livre-Docência, Instituto de Química, Univ. São Paulo).
412. Tokoro, R. *A existência de Onda Catalítica no Sistema Cobalto(II)/Azoteto/Ácido Azotídrico.* São Paulo, 1974. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Univ. São Paulo - Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves).
413. Tokoro, R. & Neto, G. O. Alguns aspectos polarográficos de onda catalítica no sistema azoteto/ácido azotídrico e íons de rutênio(IV). *SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANÁLITIA. 2.* São Paulo, 1980. *Anais*, São Paulo, 1980. p.93-104.
414. Tomosi, C.; Guzzi, R. Vittori, O. The SO₂ - NH₃ Solution

- Droplet System in an Urban Atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, 32:1580-6, 1975.
415. Travis, C.C. & Hester, S.T. Global Chemical Pollution. *Environ. Sci. Techol.*, 25(5):814-819, 1991.
416. Treinin, A. General and theoretical aspects. In: Patai, S. ed. *The chemistry of the azido group*. London, Interscience, 1971. p.1.
417. Tseng, P. K. C. & Gutknecht, W. F. Direct potentiometric measurement of sulfite ion with mercuric sulfide/chloride membrane electrode. *Anal. Chem.* 48(13):1996-8, 1976.
418. Tsunogai, S. Oxidation of Sulfite du Water and Its Bearing on The Origin of Sulphate in Meteoric Precipitation, *Geochem. J.*, 5:175, 1971.
419. Turrentine, J. W. The reduction of hydronithic acid. I. A preliminary note on the structure of hyddronitric acid. *J. Am. Chem. Soc.* 34:385-87, 1912.
420. U.S. Department of Interior, Fish and Wildlife Service. *Handbook of Acute Toxicity of Chemical to Fish and Aquatic Invertebrates*. Resource Publication n° 137 Washington, U. S. Government Printing Office, 1980.
421. Urone, P.: Evans, J. B.; Noyes, C. M. Tracer os techniques in sulfur dioxide. - *Air Pollution Methods*. *Anal. Chem.*, 37(9):1104-7, 1965.
422. USEPA; *Chemical Hazard Information Profile: Sodium Azide*. EPA, 1977, p.239 (EPA 560/11-80-011)
423. Utsumi, S. & Okutani, T, Photometric determination of ultramicro amounts of thiosulfate by catalytic reaction. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1:75-78, 1973. Apud: *Chem. Abstr.* 78:92122c, 1973.
424. Van der Heuvel A.P. & Mason, B.J. The Formation of Ammonium Sulfate in Water Droplets Exposed to Gaseous Sulfur Dioxide and Ammonia. *O.J.L.R. Met. Soc.*, 89:271-5, 1963.

425. Van Der Meulen, J. H. Permanganometric studies. III. Determination of azides and hydrazoic acid with potassium permanganate. *Rec. Trav. Chim.*, 67:600-2, 1948. (in Germany). Apud: *Chem. Abstr.* 43:1288e, 1949.
426. Walden, P. & Audrieth, L. F. Free inorganics radicals. *Chem. Revs.* 5:339-59, 1925.
427. Wayne, R. P. *Chemistry of atmospheres. An introduction to the chemistry of the atmospheres of Earth, the planets and their satellites.* Oxford, Clarendon Press, 1985.
428. Wayne, R.P. *Chemistry of Atmospheres.* Oxford, Claredon press 1986.
429. Wear, J. O. Does sodium azide waste enter copper or lead plumbing in your laboratory?. *J. Chem. Educ.*, 52, A23-A25, 1975.
430. West, C. A. The dissociation constant of azoimide (hydrazoic acid). *J. Chem. Soc.*, 77:705-7, 1900.
431. West, P. W. & Gaeke, G. C. Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate(II) and subsequent colorimetric estimation. *Anal. Chem.*, 28(12):1816-9, 1956.
432. Winkelmann, D. Die Elektrochemische Messung der Oxidationsgeschwindigkeit von Na_2SO_3 durch gelösten Sauerstoff. *Z. Elektrochemie*, 59:891-95, 1955.
433. Winter, E. R. S. & Briscoe, H. V. A. Oxygen atom transfer during the oxidation of aqueous sodium sulfite. *J. Am. Chem. Soc.*, 63:496-7, 1951.
434. Woehler, L. & Kruplo, W. Über die Lichtempfindlichkeit der Azide des Silbers, Quecksilberoxyduls, Bleis und Kupferoxyduls, sowie über basisches Blei- und Kupriazid. *Ber.*, 46 : 2045 - 57, 1013.
435. Woehler, L. & Martin, F. Die Sensibilität der Azide. *Z. angew. Chem.* 30 : 3 - 39, 1917.

436. Woehler, L. & Martin, F. Über neue fulminate und azide.
Ber. 50 : 586 - 96, 1917.
437. Wopenka, B. & Pasteris, J. D. Raman intensities and
detection limits of geochemically relevant gas mixtures
for a laser Raman microprobe. *Anal. Chem.* 59(17):2165-
70, 1987.
438. Wtorkowska-Zaremba, A. Use of the induced iodo-azide
reaction for the quantitative determination of azide
ions. *Chem. Anal., (Warsaw)*, 14(4):847-52, 1969.
(In Polish). Apud: *Chem. Abstr.* 72:8996m, 1970.
439. Wtorkowska-Zaremba, A. Use of the induced iodo-azide
reaction for quantitative determination of azides ions.
Chem Anal. [Warsw], 14:847- , 1969. Apud: *Chem.*
Abstr. 72:8996m, 1970.
440. Yatsimirkii, K. B.; Vasil'ev, V. P. *Instability constants*
of complex compounds. London, Pergamon Press, 1960.
441. Yoffe, A. D. In: Colburn, C.B. ed. *Developments in inorganic*
nitrogen chemistry. New York, Elsevier, 1966. v. 1.

A N E X O S

"INTERSOCIETY COMMITTEE METHODS OF AIR SAMPLING AND
ANALYSIS*" composta por:

APCA - AIR POLLUTION CONTROL ASSOCIATION.

ACS - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.

AIChE - AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS.

APWA - AMERICAN PUBLIC WORKS ASSOCIATION.

ASME - AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS.

HPS - HEALTH PHYSICS SOCIETY.

ISA - INSTRUMENTS SOCIETY OF AMERICA.

* Lodge, J. P. *Methods of Air Sampling and Analyses* 3th ed. Lewis Publishers Inc. 1989

SIGLAS USADAS PELO GRUPO DE ASSESSORAMENTO
CIENTÍFICO NO ESTABELECIMENTO DE PADRÕES PARA
POLUIÇÃO DO AR⁽²⁵⁰⁾.

AQG	Air Quality Guideline used by WHO-Europe.
CAA	Clean Air Act.
CASAC	Clean Air Scientific Advisory Committee.
CHESS	Community Health and Environmental Surveillance System.
CD	Criteria Document - Prepared by ECAO for NAAQS.
EPA	U.S. Environmental Protection Agency.
ERDDAA	Environmental Research and Development Demonstration Authorization Act.
HAD	Health Assessment Document - Prepared by ECAO for NESHAPs.
HEW	U.S. Department of Health, Education and Welfare.
NAAQS	National Ambient Air Quality Standard.
NAQCAC	National Air Pollution Control Technologies Advisory Committee.
NAPCTAC	National Air Pollution Control Technologies Advisory Committee.
NESHAPs	National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants.
OAQPS	Office of Air Quality Planning and Standards, EPA.
SAB	Science Advisory Board.
SP	Staff Paper - Prepared by OAQPS.
WHO-Europe	European Regional Office of the World Health Organization.

Constituição da República Federativa do Brasil.

TÍTULO VIII

DA ORDEM SOCIAL

CAPÍTULO VI

DO MEIO AMBIENTE

Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem como de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

#1.º - Para assegurar a efetividade desse direito, incumbe ao Poder Público:

I - preservar e restaurar os processos ecológicos essenciais e prover o manejo ecológico das espécies e ecossistemas;

II - preservar a diversidade e a integridade do patrimônio genético do País e fiscalizar as entidades dedicadas à pesquisa e manipulação de material genético;

III - definir, em todas as unidades da Federação, espaços territoriais e seus componentes a serem especialmente protegidos, sendo a alteração e a supressão permitidas somente através de lei, vedada qualquer utilização que comprometa a integridade dos atributos que justifiquem sua proteção;

IV - exigir, na forma da lei, para instalação de obra ou atividade potencialmente causadora de significativa degradação do meio ambiente, estudo prévio de impacto ambiental, a que se dará publicidade;

V - Controlar a produção, a comercialização e o emprego de técnicas, métodos e substâncias que comportem risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente;

VI - promover a educação ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente;

VII - proteger a fauna e a flora, vedadas, na forma da lei, as práticas que coloquem em risco sua função ecológica, provoquem a extinção de espécies ou submetam os animais a crueldade.

#2.º - Aquele que explorar recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma da lei.

#3.º - As condutas e atividades consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados.

#4.º - A Floresta Amazônica brasileira, a Mata Atlântica, a Serra do Mar, o Pantanal Mato-Grossense e a Zona Costeira são patrimônio nacional, e sua utilização far-se-á, na forma da lei, dentro de condições que assegurem a preservação do meio ambiente, inclusive quanto ao uso dos recursos naturais.

#5.º - São indisponíveis as terras devolutas ou arrecadadas pelos Estados, que por ações discriminatórias, necessárias à proteção dos ecossistemas naturais.

#6.º - As usinas que operem com reator nuclear deverão ter sua localização definida em lei federal, sem o que não poderão ser instaladas.

Série Documentos

Legislação Federal

Controle da Poluição Ambiental

Governo do Estado de São Paulo

Secretaria do Meio Ambiente

CETESB - Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental

Fev. - 1993.

Legislação Estadual

Lei nº 997 de 31 de maio de 1976

Dispões sobre a preservação e o controle da poluição do meio ambiente

TÍTULO III

Da Poluição do Ar

CAPÍTULO II

Dos padrões

SEÇÃO I

Dos Padrões de Qualidade

Art. 29. Ficam estabelecidos para todo o território do Estado de São Paulo os seguinte Padrões de Qualidade do Ar:

II - para dióxido de enxofre:

a) 80 (oitenta) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior - concentração média aritmética anual; ou

b) 365 (trezentos e sessenta e cinco) microgramas por metro cúbico, ou valor inferior - concentração média de 24 (vinte e quatro) horas consecutivas, não podendo ser ultrapassada mais de uma vez por ano.

1º Todas as medidas devem ser corrigidas para a temperatura de 25°C (vinte e cinco graus Celsius) e pressão de 760 mm (setecentos e sessenta milímetros de mercúrio).

2º Para a determinação de concentrações das diferentes formas de matéria, objetivando compará-las com os Padrões de Qualidade do Ar, deverão ser utilizados os métodos de análises e amostragem definidos neste regulamento ou normas dele decorrentes, bem como Estações Medidoras localizadas adequadamente, de acordo com critérios da CETESB.

3º A frequência de amostragem deverá ser efetuada no mínimo por um período de 24 (vinte e quatro) horas a cada 6 (seis) dias, para dióxido de enxofre e partículas em suspensão, e continuamente para monóxido de carbono e oxidantes fotoquímicos.

#4º Os Padrões de Qualidade do Ar, para outras formas de matéria, serão fixados por decreto.

Art. 30. Para os fins do #2º do artigo anterior, ficam estabelecidos os seguintes métodos:

II - para dióxido de enxofre: Método de Pararosanilina, ou equivalente, conforme Anexo 2 deste Regulamento;

ANEXO 2, A QUE SE REFERE O ARTIGO 30, II

1. Princípio e Aplicabilidade

1.1 O dióxido de enxofre (SO_2) é absorvido do ar em uma solução de tetracloromercurato de potássio (TCM), formando-se um diclorosulfito-mercurato complexo, que resiste a oxidação por oxigênio do ar. Uma vez formado, este complexo é estável a oxidantes fortes (ozona, óxidos de nitrogênio). O complexo reage com pararosanilina e formaldeído para formar o ácido pararosanilina metil, sulfônico, intensamente colorido. A absorbância da solução é medida espectrofo-tometricamente.

1.2. O método é aplicável à medida de dióxido de enxofre no ar ambiente usando períodos de amostragem de até 24 horas.

2. Faixa de Concentração e Sensibilidade.

2.1. Concentrações de dióxido de enxofre na faixa de 25 a 1.050 microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [0,01 a 0,40 partes por milhão, ppm] podem ser medidas nas condições dadas. Pode-se medir concentrações abaixo de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, amostrando-se volumes maiores de ar, desde que se determine antes a eficiência de absorção do sistema em particular. Concentrações mais altas que $1.050 \mu\text{g}/\text{m}^3$ podem ser medidas usando-se volumes menores de amostra. A lei de Beer é seguida na faixa de absorvância de 0,03 a 1,0 que corresponde a 0,8 a 27 micrograma (μg) de íon sulfito em 25 mililitros (ml) de solução.

2.2 O limite inferior de detecção de dióxido de enxofre em 10 ml de TCM é $0,75 \mu\text{g}$ (baseado em duas vezes o desvio padrão) representando uma concentração de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 (0,01 ppm) numa amostra de 30 litros de ar.

3. Interferências

3.1. Os efeitos das principais interferências conhecidas foram minimizadas ou eliminadas. A interferência dos óxido de nitrogênio é eliminada com ácido sulfâmico, a de ozona é eliminada por espera antes da análise, e a de metais pesados é eliminada com EDTA (sal disódico do ácido etilenodiaminotetraacético) e ácido fosfórico. No mínimo $60 \mu\text{g}$ de Fe(III) , $10 \mu\text{g}$ de Mn(II) e $10 \mu\text{g}$ de Cr(III) em 10 ml de reagente absorvente podem ser tolerados no procedimento. Nenhuma interferência significativa foi encontrada em $10 \mu\text{g}$ de Cu (II) e $22 \mu\text{g}$ de V (V) .

4. Precisão, Exatidão e Estabilidade

4.1. Usando-se amostras padrões, o desvio relativo é de 4,6%, para um intervalo de confiança de 95%.

4.2. Após a coleta de amostra a solução é relativamente estável. A 22°C ocorre uma perda de SO_2 de 1% ao dia. Quando as amostras são guardadas a 5°C por 30 dias, as perdas que ocorrem não são detetáveis. A presença de EDTA aumenta a estabilidade do SO_2 em solução, e as perdas de SO_2 independem, da concentração.

A íntegra deste documento que aborda os itens: 5. Aparelhagem;
6. Reagentes;
7. Procedimentos;
8. Calibração e Eficiência,
pode ser encontrado na Legislação Estadual - Controle da Poluição Ambiental - Estado de São Paulo - Governo do Estado de São Paulo - Secretaria do Meio Ambiente - CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental São Paulo, 1992.

APOIO TÉCNICO

Desenhista: Eliana Viana Prado

Digitação: Alberto Bona; Irene A. Tomiyoshi.

Arte Final: Alberto Bona; Arnaldo Bona

Revisão Bibliográfica: Moema Rodrigues dos Santos

Elaboração da Ficha Catalográfica:

Maria Luiza Trotta Carmo;

Marina Mayumi Yamashita

Purificação da MEA: Técnico químico: Laerte Vilela da Silva

Construção do suporte para cubeta de 5,0cm de caminho ótico:

Mecânico: Antonio Gomes de Oliveira;

Prof. Ivano G. R. Gutz; Arnaldo Bona

Manutenção do espectrofotômetro DU-70:

Eng. Angelo Cezário Pereira

Eng. Wladimir Luiz Fernandes

APOIO FINANCEIRO:

FAPESP: Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo.

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

"CURRICULUM VITAE"

Nome: **ARNALDO BONA**

Local e data de nascimento: Campinas - SP em 23/10/49

EDUCAÇÃO:

Segundo ciclo: Colégio Técnico Industrial Conselheiro Antonio Prado

Campinas- SP.

1970- 1973

Título: Técnico Industrial Químico.

Superior: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

São Carlos- SP.

1975 - 1982

Títulos: Bacharel em Química

Licenciatura em Ciências - habilitação em Química

Extensão universitária: Introdução à Engenharia Nuclear.

Primeiros Socorros.

Pós - Graduação: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN - SP.

Título: Mestre em Tecnologia Nuclear - Química Analítica.

Título da Tese: Análise espectrográfica de aços inoxidáveis pela técnica ponto a ponto.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Roberto Lordello

1983- 1986

Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Título: Doutor em Ciências - Química Analítica

Título da Tese: Desenvolvimento de métodos catalíticos para

determinação de dióxido de enxofre no meio ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves.

1987- 1994

OCUPAÇÃO: Professor titular - Química Analítica

Sociedade Unificada Paulista de Ensino Renovado - Objetivo

Universidade Paulista. (UNIP).

1991 -