UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo de alguns indicadores fluorescentes para
oxigênio em solução aquosa**

Luciene Cristina Stein

Dissertação de Mestrado

Profa. Dra. Nina Coichev

Orientadora

São Paulo

09 de março de 2004

*“Estudo de alguns indicadores fluorescentes
para oxigênio em solução aquosa”*

LUCIENE CRISTINA STEIN

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

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

Profa. Dra. PÉROLA DE CASTRO VASCONCELLOS
IQ - USP

Prof. Dr. JAIRÓ JOSÉ PEDROTTI
Mackenzie

SÃO PAULO
16 DE ABRIL DE 2004.

Aos meus queridos padrinhos Rosana e Marten,
com quem tenho aprendido muito sobre a arte de viver!!

Com suas palavras,
consegui buscar forças para superar os obstáculos da vida.

Com sua compreensão,
pude perceber o valor do verdadeiro carinho e respeito.

Minha eterna gratidão...

Agradecimentos

À profa. Dra. Nina Coichev e todo grupo de pesquisa pela amizade e paciência. Ao grupo da Profa. Dra. Silvia Serrano pelo companheirismo.

Aos professores Dr. Gianluca C. Azzellini e Dr. Jairo J. Pedrotti pela colaboração e muitas dúvidas sanadas.

A todos os funcionários, professores e alunos do Instituto de Química da USP pelo convívio agradável. A todos aqueles que de alguma forma colaboraram para este trabalho e aqueles que simplesmente não atrapalharam.

Ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

Aos amigos pelo carinho, apoio e incentivo constante.

Aos meus padrinhos Rosana e Marten pela confiança.

Ao meu Amor Ricardo por brilhar em meu mundo colorido!!

Aos meus pais, Adirce e Argeu, com quem aprendi a amar, respeitar e zelar meus maiores valores.

A mim mesma!!!

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de abreviações	iii
I Introdução e objetivos	1
I.1 Sensores ópticos para determinação de oxigênio dissolvido baseada na técnica de fluorescência	1
I.2 Efeito supressor do oxigênio na intensidade de radiação emitida por um indicador fluorescente	3
I.2.a Efeito supressor do oxigênio na fluorescência de alguns complexos de íons metálicos de transição	4
I.2.b Efeito supressor do oxigênio na luminescência de alguns complexos de íons metálicos de transição com porfirinas	8
I.2.c Uso do efeito supressor de luminescência do oxigênio em química analítica	12
I.3 Cálculo da concentração de oxigênio dissolvido	14
I.3.a Indicador fluorescente para oxigênio dissolvido em soluções aquosas	14
I.3.b Sensor amperométrico para oxigênio	17
II Parte Experimental	22
II.1 Síntese do complexo [PdTMPyP]	22
II.1.a Síntese de TPyP	22
II.1.b Síntese de TMPyP	23
II.1.c Síntese do complexo [PdTMPyP]	23

II.2	Preparo das soluções	24
II.3	Estudos espectrofotométricos	24
II.4	Estudos fluorimétricos	24
II.5	Unidade de degaseificação	25
III	Resultados e Discussão	28
III.1	Estudos espectrofotométricos	28
III.1.a	Características espectrofotométricas de [PdTMPyP]	28
III.1.b	Características espectrofotométricas de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	29
III.2	Estudo da fluorescência das soluções de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e [PdTMPyP]	33
III.3	Avaliação do sistema de remoção de gases	43
III.3.a	Estudo comparativo de tubos de silicone e polipropileno poroso	44
III.3.b	Comparação entre os indicadores fluorimétrico e amperométrico de oxigênio dissolvido em solução	47
III.3.c	Repetibilidade dos experimentos empregando-se fluorimetria com relação ao uso de diferentes tubos	47
III.4	Conclusões gerais	52
IV	Uso do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ como indicador luminescente do consumo de oxigênio na autooxidação de S(IV) catalisada por Mn(II) e complexo de Ni(II) com tetraglicina	53
IV.1	Introdução	53
IV.2	Autooxidação de S(IV) catalisada por Mn(II)	55
IV.2.a	Introdução	55
IV.2.b	Parte Experimental	56

IV.2.b.i	Reagentes	56
IV.2.b.ii	Procedimento Experimental	57
IV.2.c	Resultados e discussão	58
IV.2.c.i	Efeito da concentração de Mn (II) e S(IV)	58
IV.2.c.ii	Efeito da concentração de Mn(II) e S(IV) em meio de TRITON X-100	66
IV.2.c.iii	Mecanismo sugerido	70
IV.2.c.iv	Influência de possíveis reações paralelas na intensidade de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	73
IV.3	Autoxidação de S(IV) catalisada por Ni(II)/Tetraglicina	77
IV.3.a	Introdução	77
IV.3.a.i	Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por sulfito	80
IV.3.b	Parte experimental	84
IV.3.b.i	Reagentes	84
IV.3.b.ii	Procedimento Experimental	85
IV.3.c	Resultados e discussão	86
IV.3.c.i	Mecanismos e reações paralelas que podem afetar o sinal de fluorescência.	91
IV.4	Conclusão	92
V	Perspectivas futuras	95
VI	Referências bibliográficas	96
VII	Curriculum Vitae	115

Complexos de rutênio (II) tris(2,2'-bipiridina) e 5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il) porfirina de paládio (II) foram empregados como indicadores da concentração de oxigênio dissolvido em solução aquosa, baseando-se no efeito supressor do oxigênio na fluorescência desses íons complexos.

Soluções aquosas desses complexos foram empregadas como indicadores luminescentes, para verificar a eficiência de um sistema de degaseificação aplicado para remoção de oxigênio de amostras de solução.

O uso do íon rutênio (II) tris(2,2'-bipiridina) como indicador foi avaliado no monitoramento do consumo de oxigênio na reação de autooxidação de S(IV) catalisada por Mn(II) e pelo complexo de Ni(II)/tetraglicina.

The complexes of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) and 5,10,15,20-tetrakis(1-methylpyridyl-4) porphyrin palladium (II), were used as luminescent probes of dissolved oxygen in aqueous solutions, based on the quenching effect of oxygen in fluorescence spectrometry.

Aqueous solutions of these complexes served as a luminescent probe to check the performance of one flow degassing device applied to the removal of oxygen from sample solution.

The ion tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) was used as one probe to evaluate the oxygen consumption on the autoxidation reactions of S(IV) catalyzed by Mn(II) and Ni(II)/tetraglycine complex.

Lista de abreviações

CAB	celulose acetato de butirato
DMF	dimetilformamida
ETEOS	etiltriétóxisilano
I	intensidade relativa de fluorescência de solução contendo oxigênio dissolvido
I_{ar}	Intensidade relativa de fluorescência em solução saturada de ar
I_i	intensidade inicial relativa de fluorescência
$I_{Nitrogênio}$	Intensidade relativa de fluorescência de uma solução saturada de nitrogênio
I_0	intensidade relativa de fluorescência de uma solução na ausência de oxigênio
I_t	Intensidade relativa de fluorescência de uma solução no tempo t
IRF	Intensidade relativa de fluorescência
M	íon metálico
MTEOS	metiltriétóxisilano
Ni(II)/G ₄	complexo de níquel(II) com tetraglicina
[O ₂] _f	concentração de oxigênio final
[O ₂] _i	concentração de oxigênio inicial
[O ₂] _t	concentração de oxigênio no tempo t
PdOEP	octaetil porfirina de paládio(II)

$[\text{PdTMPyP}]^{2+}$	5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il) porfirina de paládio(II)
Ph_4B	tetrafenilborato
PMMA	polimetilmetacrilato
p-PEGMA	poli(etilenoglicol)etil éter metacrilato
PS	poliestireno
PtOEP	octaetil porfirina de platina(II)
Pt-OEKP	octaetil cetoporfirina de platina(II)
PVC	policloreto de vinila
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	tris(2,2"-bipiridina) rutênio(II)
$^*[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	tris(2,2"-bipiridina) rutênio(II) fotoexcitado
$\text{Ru}(4,7\text{-Me}_2\text{phen})_3(\text{Ph}_4\text{B})_2$	tetrafenilborato de tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina) rutênio (II)
$\text{Ru}(4,7\text{-Me}_2\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$	perclorato de tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina) rutênio (II)
$\text{Ru}(4,7\text{-Me}_2\text{phen})_3$	tris(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina) rutênio (II)
$\text{Ru}(\text{phen})_2^{3+}$	bis(1,10-fenantrolina) rutênio(II)
$\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{CN})_2$	cianeto de bis(1,10-fenantrolina) rutênio(II)
$\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$	tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina) rutênio (II)
S(IV)	espécies de óxido de enxofre(IV) (SO_3^{2-} , HSO_3^- ou H_2SO_3)
TEOS	tetraetilorto-silicato

[TMPyP]	5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il) porfirina
[TPyP]	5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirina
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação (nm)
λ_{em}	comprimento de onda de emissão (nm)

I Introdução e objetivos

O objetivo do presente trabalho foi estudar a viabilidade do uso do efeito supressor do oxigênio sobre a intensidade de fluorescência de uma solução do íon [PdTMPyP] (5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina paládio (II)) comparada ao íon [Ru(bipy)₃]²⁺ (tris(2,2'-bipiridina) rutênio(II)), como indicadores para detecção de oxigênio dissolvido em meio aquoso.

O consumo de oxigênio de uma solução, introduzida em sistema de remoção de gases, foi monitorado baseado em seu efeito supressor, sendo possível avaliar a eficiência do sistema empregando-se vários tubos plásticos de condução de solução que permitem a difusão de gases.

Em reações de oxidação de S(IV) pelo oxigênio catalisada por íons Mn(II) e complexo de Ni(II) com tetraglicina, o consumo de oxigênio foi avaliado com base no aumento da intensidade de radiação luminescente do íon [Ru(bipy)₃]²⁺ fotoexcitado também presente em solução.

A seguir será apresentado um levantamento bibliográfico, sobre o monitoramento de oxigênio em solução, empregando-se a variação de fluorescência de uma solução contendo complexos de íons metálicos cuja intensidade de fluorescência varia com a concentração de oxigênio.

I.1 Sensores ópticos para determinação de oxigênio dissolvido em solução baseada na técnica de fluorescência

As técnicas de detecção de oxigênio são aplicáveis em vários processos de controle como, por exemplo: na corrosão oxidativa de dutos industriais, no

monitoramento ambiental da quantidade de oxigênio dissolvido em água, em aplicações médicas e biológicas ^(1,2,3,4,5,6).

Algumas moléculas apresentam alterações no sinal de absorbância ou luminescência na presença de determinados analitos. Essas moléculas podem ser denominadas indicadoras. Alguns sensores são baseados no monitoramento da intensidade de radiação que é absorvida ou emitida por uma molécula indicadora ⁽⁷⁾.

Um sensor para oxigênio deve apresentar, como principal característica, uma variação significativa da intensidade do sinal medido com a concentração de oxigênio, por exemplo, quando o sensor é exposto alternadamente em atmosferas de nitrogênio e ar.

Níveis de concentração de oxigênio em uma solução podem ser mensurados utilizando-se o efeito supressor da fluorescência ou fosforescência. Esse efeito pode ser o resultado de uma oxidação da espécie fluorescente induzida fotoquimicamente. Mais comumente, no entanto, a supressão acontece como consequência das propriedades paramagnéticas do oxigênio molecular, que promove processos de desativação de energia e conversão de moléculas excitadas ao estado triplete ⁽⁸⁾.

O oxigênio presente no estado triplete pode ser convertido em um estado singlete, muito reativo, por transferência de energia de um sensibilizador ⁽⁹⁾.

Sensores ópticos (fluorosensores) têm sido desenvolvidos para detectar a presença e monitorar a concentração de gases. Alguns sensores para oxigênio dissolvido no sangue são usados "in vivo" com monitoramento contínuo de pacientes em estado crítico e "in vitro" para amostras de sangue ⁽⁷⁾.

A necessidade do desenvolvimento de medições em tempo real “in situ” tem impulsionado a pesquisa para o uso de sistemas de fibra óptica “on line” para monitoramento de O_2 e oxigênio dissolvido em soluções⁽¹⁰⁾.

O desenvolvimento de sensores ópticos nas últimas décadas demonstra algumas vantagens como: consumo insignificante de oxigênio, não requer o uso de eletrodos de referência e soluções de eletrólito, não é influenciado pela agitação da amostra ou vazão desta e é imune a interferências de campo eletromagnético externo⁽¹¹⁾.

1.2 Efeito supressor do oxigênio na intensidade de radiação emitida por um indicador fluorescente.

Sensores ópticos de oxigênio descritos na literatura baseiam-se na supressão da fluorescência de um indicador, resultando em um decréscimo na intensidade de fluorescência da espécie indicadora em função da concentração do oxigênio⁽⁷⁾. Em 1968 Bergman descreveu como primeiro fluorosensor para oxigênio um hidrocarboneto aromático policíclico⁽⁷⁾.

As características de todas as soluções fosforescentes e a grande maioria das fluorescentes são adversamente afetadas pela presença do oxigênio à temperatura ambiente⁽¹²⁾. Algumas moléculas excitadas têm seu sinal luminescente dinamicamente suprimido após colisões com oxigênio molecular^(13,14,15).

Os indicadores luminescentes mais empregados são os complexos de íons metálicos de transição e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

I.2.a Efeito supressor do oxigênio na fluorescência de alguns complexos de íons metálicos de transição

Alguns complexos de íons metálicos de transição representam uma classe importante de materiais empregados em sensores. Esses complexos apresentam intensa absorção de radiação na região do visível, o que representa um aumento na sensibilidade ^(16,17).

Bacon, Demas e colaboradores relatam uma variedade de complexos luminescentes de Re(I), Rh(I), Ru(II), Os(II), e Ir(III), susceptível ao efeito supressor do oxigênio, em meio homogêneo e quando imobilizados sobre polímeros ^(14,18).

Vários ligantes complexados com o íon rutênio, como por exemplo: 4-7-difenil-1,10-fenantrolina ^(7,14,19,20,21,22), complexos diimina ⁽²³⁾, 2,2'-bipiridina ^(19,24), 1,10-fenantrolina ^(10,19), 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina ⁽¹⁹⁾, foram avaliados como indicadores luminescentes de oxigênio.

O íon rutênio (II) 1,10-fenantrolina, quando em concentração 2×10^{-4} mol.L⁻¹ e incorporado em polímero acrilamida, apresentou alta fotoestabilidade e reversibilidade. A faixa linear do uso desse indicador foi de 0 a 12 ppm de oxigênio dissolvido ⁽¹⁰⁾

Klimant e Wolfbeis ⁽²³⁾ relatam o uso de diferentes contra-íons de complexos de rutênio (II) diimina (como 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, e 4,7-difenil-1,10-fenantrolina), na tentativa de obter maior solubilidade desses complexos em silicone (alta permeabilidade ao oxigênio) e posterior uso de filmes com esses indicadores. Os resultados mostraram que a intensidade de luminescência desses íons em membranas sensíveis de silicone é mais de 10

vezes maior do que quando adsorvidos em sílica-gel, e aproximadamente 2 vezes inferior que em PVC ou poliestireno ⁽²³⁾.

Os resultados de complexos empregados como sensores de oxigênio adsorvidos em sílica gel, ou outros filmes sólidos demonstraram supressão eficiente pelo oxigênio, e como esperado não apresentaram linearidade no gráfico de Stern-Volmer ^(17,23). A não linearidade no gráfico de Stern-Volmer pode estar relacionada à dificuldade de se obter homogeneidade em estruturas sol-gel testadas ⁽²²⁾.

O indicador rutênio (II) tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina) foi imobilizado em borrachas de silicone como GE 361, GE RTV-118 e GE RTV-615, e em plexiglass[®], policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), e policarbonato. Todos os dados reportados apontaram para o uso de borracha de silicone RTV-118⁽¹⁴⁾.

Estudos de contra-íons de complexos indicadores têm se mostrados úteis para imobilização de diferentes complexos em polímero ^(19,22,23). Estudos com os ligantes 4-7-difenil-1,10-fenantrolina, 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina complexados ao íon rutênio (II) e imobilizados nos polímeros de silicone RTV 118 e RTV 615 (da General Electric Corporation) e em uma fita adesiva médica denominada Silastic n° 891 da Dow Corning, permitiram fazer uma avaliação dos complexos e suportes utilizados, conforme apresentado na tabela 1 ⁽¹⁹⁾.

Tabela 1: Sensibilidade ao efeito supressor do oxigênio em sistemas complexo metálico-polímero ⁽¹⁹⁾.

$I_{\text{Nitrogênio}} / I_{\text{ar}}$				
Solvente / Suporte	Ru (4,7- Me ₂ phen) ₃ - (ClO ₄) ₂	Ru (4,7- Me ₂ phen)- (Ph ₄ B) ₂	Ru(phen) ₂ - (CN) ₂	Ru(Ph ₂ phen) ₃ - (ClO ₄) ₂
Solvente Metanol	6,7	6,7	14,7	19,6
Silicone RTV 118	5,6	4,3	4,0	7,4
Silicone Dow 891	3,6	1,3	2,1	5,6
Silicone RTV 615	2,4	1,0	2,6	1,26

Ru (4,7-Me₂phen)₃-(ClO₄)₂ = 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina rutênio (II) perclorato

Ru (4,7-Me₂phen)-(Ph₄B)₂ = 4,7-dimetil-1,10-fenantrolina rutênio (II) tetrafenilborato

Ru(phen)₂-(CN)₂ = 1,10-fenantrolina rutênio (II) cianeto

Ru(Ph₂phen)₃-(ClO₄)₂ = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina rutênio (II) perclorato

A tabela 1 mostra a relação da intensidade de fluorescência em atmosfera contendo N_2 e ar de diferentes complexos de rutênio em solução de metanol ou imobilizados em silicone. Nota-se particular diferença de sensibilidade quando diferentes contra-íons são empregados ao $Ru(4,7-Me_2phen)_3^{2+}$. Quando o contra-íon é Ph_4B^- o efeito supressor do oxigênio é muito menor do que no caso de ClO_4^- . Essas diferenças dependem dos suportes empregados. Esse efeito não é tão marcante em metanol, quando a solução do complexo está muito diluída, e como esperado, não apresenta diferenças entre os sais de ClO_4^- e Ph_4B^- ⁽¹⁹⁾.

O uso de metiltrietoxissilano (MTEOS) e etiltrietóxisilano (ETEOS) tem a finalidade de produzir filmes sol-gel caracterizados pela presença dos grupos etil e metil que impedem a adsorção de água na superfície do filme ⁽²²⁾. Imobilizando $Ru(Ph_2phen)_3$ em ETEOS obteve-se um sensor para oxigênio na fase gasosa com excelente reprodutibilidade e tempo de resposta inferior a 1 s. Para detectar oxigênio dissolvido, MTEOS e ETEOS foram excelentes matrizes para imobilizar esse complexo, medições com respostas da ordem de 10 s foram obtidas. Para MTEOS e ETEOS os limite de detecção de oxigênio foram 15 ppb e 5 ppb respectivamente ^(22,26).

Outros trabalhos estão descritos na literatura empregando-se complexos de rutênio. Estes complexos podem estar imobilizados em um suporte diferente como: um filme derivado sol-gel de sílica porosa ^(17,22,25,26), polímero acrílico ^(10,27), borracha de silicone ^(14,21,23,24), uma camada de poliestireno ⁽²⁸⁾, ou um polímero isolado que tem uma grande permeabilidade relativa ao oxigênio ⁽²⁹⁾.

Foram propostos os indicadores $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, como sensores de oxigênio, imobilizados via processo sol-gel na extremidade de uma fibra óptica; a razão do sinal de fluorescência em 0% de oxigênio dividido pelo sinal em 100% de oxigênio foi denominada R. Os valores de R foram 2,0 e 2,6 para $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ respectivamente. Sendo que o complexo $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$, por ter um tempo de vida maior do estado excitado, apresentou maior sensibilidade ^(17,25).

Li e Walt relatam estudo de duplo sensor para oxigênio e glicose empregando-se como indicador os complexos $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ imobilizados em polímero PS-802 siloxano. Observou-se um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da concentração do complexo indicador. O complexo $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3^{2+}$ apresentou-se quatro vezes mais sensível que os demais ⁽²⁷⁾.

1.2.b Efeito supressor do oxigênio na luminescência de alguns complexos de íons metálicos de transição com porfirinas

Porfirina é uma classe de compostos de anéis macrocíclicos que ocorrem na natureza e tem um papel muito importante no metabolismo de organismos vivos. A molécula de porfirina possui quatro anéis pirrólicos unidos por pontes metila, sendo o núcleo da porfirina um ligante tetradentado. O sistema do anel porfirínico é muito estável e exibe caráter aromático. Complexos de íons metálicos de transição com porfirinas são muito estáveis⁽³⁰⁾.

O uso destes complexos tem sido proposto para monitorar diferentes gases na detecção de poluentes como: compostos orgânicos voláteis, oxigênio, cloreto de hidrogênio, monóxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio. ^(4,31)

A produção de oxigênio singlete por fotosensibilização de porfirinas é uma área ativa da pesquisa para tratamento de várias doenças devido ao oxigênio singlete destruir células tumorosas ^(9,32,33) e placas arteriais fotossensíveis bem como lesões de pele do tipo psoríase. Esses tratamentos são baseados nos efeitos de espécies tóxicas, com curto tempo de vida, gerados após a absorção de radiação ⁽³³⁾.

Estão descritos na literatura estudos com complexos de metais de transição e pigmentos pirrólicos (metaloporfirinas) que emitem forte fosforescência a temperatura ambiente ^(34,35), caracterizada pelo tempo de vida longo, na ordem de microssegundos, e comprimento de onda espectral característico. Estas características são úteis para aplicações analíticas, tais como:

- (1) Sensor de oxigênio baseado no tempo de vida de fosforescência de complexo usando fibra óptica, com desenvolvimento de materiais sensíveis e protótipos de instrumentação ^(1,3,17,21,23,24,36);
- (2) Aplicações práticas de sensores ópticos de oxigênio (incluindo imunossensor a glicose oxidase), métodos para viabilizar uma célula de microtitulação, medição de oxigênio sem destruição da amostra em alimentos embalados e biosensores com reagentes para metabólitos (glicose, lactato) ^(7,21,27,36), e

- (3) o uso de porfirinas de paládio e platina solúveis em água para imunoenaios fosforescentes com resolução ultrasensíveis ^(1,5,6,34,36,37,41,42).

Alguns complexos de porfirinas com íons metálicos empregados como indicadores luminescentes em sensores podem ser citados: octaetil porfirina paládio(II) ^(1,6,35,37,38,39,40); octaetil porfirina platina(II) ^(1,6,35,37,38,39,40); octaetil(piridil) porfirina rutênio(II) ⁽³⁸⁾; octaetil(ceto) porfirina platina(II) ⁽³⁾; tetrakis (trimetilaminofenil) porfirina zinco(II) ⁽⁴¹⁾; tetrakis (sulfonato-fenil) porfirina zinco(II) ⁽⁴¹⁾; tetrakis (trimetilpiridil) porfirina zinco(II) ⁽⁴¹⁾; tetrakis (sulfonato-fenil) porfirina cobalto(II) ⁽⁴²⁾; tetrakis (2,4,6-tribromo-3-hidroxifenil) porfirina ferro(II) ⁽⁴²⁾; tetrafenilporfirina platina(II) ⁽⁶⁾; tetrakis metilpiridil porfirina paládio(II) ⁽⁴³⁾; tetrakis metilpiridil porfirina zinco(II) ⁽⁴³⁾; tetrakis metilpiridil porfirina estanho(II) ⁽⁴³⁾; 5,10,15,20-tetrakis (N-metilpiridil) porfirina cobalto(II) ⁽⁴⁴⁾; 5,10,15,20-tetrakis [4-(trimetilamônio)fenil] porfirina paládio(II) ⁽⁴⁴⁾; 5,10,15,20-tetrakis (4'-carboxifenil) porfirina cobalto(II) ⁽⁴⁴⁾; 5,10,15,20-tetrakis tetrafenil porfirina cobalto(II) ^(5,44); meso-tetra-(4-sulfonato-fenil)porfirina paládio(II) ⁽⁴⁵⁾.

O complexo octaetilceto porfirina de platina (II) (PtOEPK) imobilizada em filmes diferentes de PVC, foi empregado como sensor em análise de gases oriundos da respiração ⁽¹⁾.

Foram avaliados os indicadores tris-4,7-difenil-1,10-fenantrolina rutênio(II) imobilizado em policloreto de vinila (Ru(Ph₂phen)/PVC) e poliestireno (Ru(Ph₂phen)/PS), octaetil porfirina paládio(II) imobilizado em poliestireno (PdOEP/PS); octaetil porfirina platina(II) imobilizado em poliestireno (PtOEP/PS) e polimetilmetacrilato (PtOEP/PMMA), e octaetil cetoporfirina

platina(II) imobilizado em poliestireno (Pt-OEKP/PS). Os resultados obtidos indicam maior sensibilidade de Pd-OEP/PS porém fotoestabilidade pobre, com sensibilidade pouco menor aparece PtOEP/PS com moderada fotoestabilidade, na seqüência decrescente de sensibilidade encontram-se PtOEKP/PS (mais fotoestável que PtOEP/PS), Ru(Ph₂phen)/PVC, PtOEP/PMMA, e Ru(Ph₂phen)/PS ⁽³⁾.

Os complexos octaetil porfirina paládio (II) e octaetil porfirina platina (II) foram incorporados em matrizes de celulose acetato de butirato (CAB), polimetilmetacrilato (PMMA), e a mistura de ambas. A comparação dos filmes utilizados demonstrou que a permeabilidade do filme CAB é maior que em PMMA, e em relação a literatura ambos superam o PVC ⁽³⁵⁻³⁷⁾.

Os complexos PtOEP, PdOEP e RuOEP foram imobilizados em matrizes sólidas de poli(etilenoglicol)etil éter metacrilato (pPEGMA). O indicador PdOEP apresentou maior sensibilidade porém menor fotoestabilidade que soluções de PtOEP, já RuOEP apresentou evidente fotodegradação e baixa sensibilidade quando comparado aos outros luminóforos testados ⁽³⁸⁾.

O indicador Ru(Ph₂phen)₃ (íon tris(4,7-difenil-1,10-fenantrolina) rutênio (II)), imobilizado nas matrizes a seguir, apresentou a ordem crescente de permeabilidade: PVC < PMMA < acetato de celulose < acetato butirato de celulose (CAB) < silicone RTV-118 ⁽³⁹⁾.

O emprego de PtOEP imobilizado em tetraetil ortosilicato (TEOS) apresentou resposta na faixa de concentração de 0,5 a 100% de oxigênio ⁽⁴⁰⁾.

I.2.c Uso do efeito supressor de luminescência do oxigênio em química analítica.

Os efeitos de supressão de fluorescência pelo oxigênio são muito importantes em soluções de hidrocarbonetos aromáticos, sendo que quase todos os compostos orgânicos têm a fluorescência suprimida, pelo menos parcialmente, pelo oxigênio.

Em alguns casos é indispensável a remoção do oxigênio dissolvido das soluções para realizar certas determinações analíticas, conseqüentemente, vários métodos de remoção de oxigênio têm sido desenvolvidos.

Numerosas tentativas para remover o oxigênio encontram-se descritas na literatura, como: borbulhamento da solução com nitrogênio ou argônio, ciclos de congelamento seguidos de aplicação de vácuo e descongelamento acompanhados pela injeção de gás inerte (freeze-pump-thaw-shake), uso de banho de ultra-som, refluxos, métodos químicos e o uso de tubos semipermeáveis para remoção contínua do oxigênio ^(15,34,46,47). Muitos destes métodos apresentam eficiência de remoção de até 95% ou mais, dependendo do tempo aplicado do procedimento. Cada um desses métodos tem limitações quanto à facilidade de uso, quantidade de amostra, consumo de tempo e eficiência de desoxigenação ^(12,46,47,48).

Quando utilizado o procedimento estático, o oxigênio dissolvido na solução contida na célula fluorimétrica, geralmente é removido borbulhando-se nitrogênio ou argônio na solução da amostra por vários minutos antes da análise, no entanto, este procedimento consome tempo.

Para efetuar a remoção de oxigênio de soluções mantidas em fluxo o inconveniente é a difusão do oxigênio atmosférico por toda parede do tubo plástico, largamente utilizado na construção do sistema, que resulta na contaminação da solução ⁽⁴⁸⁾.

Para superar as dificuldades associadas à remoção do oxigênio dissolvido na análise em fluxo, diferentes sistemas contínuos têm sido propostos, os quais incluem métodos químicos, eletroanalíticos, fotoquímicos e físicos ^(12,15,47,48).

Recentemente métodos contínuos para remoção de oxigênio têm sido propostos com a sua difusão através de tubos semipermeáveis de silicone ^(15,48), poreflon ⁽⁴⁶⁾ ou polipropileno ⁽¹⁵⁾, cercados por gás inerte em atmosfera redutora, ou imersos em uma solução contendo um reagente com o qual o oxigênio reage rapidamente. Estes métodos de desoxigenação de soluções em fluxo oferecem como características atrativas: a alta eficiência na remoção (geralmente acima de 98%), resposta rápida (tempo de residência menor que 30 s), versatilidade (pode ser facilmente combinado com diferentes sistemas analíticos), produtos relativamente inertes e baixo custo ⁽⁴⁸⁾.

Rollie e colaboradores ⁽¹⁵⁾ descrevem um sistema de desoxigenação empregando-se como solução indicadora pireno em solvente ciclohexano, transportado em um tubo permeável a oxigênio. O oxigênio da solução difunde-se através do tubo e é imediatamente consumido por íons Cr^{3+} e, na presença de H^+ , é reduzido à água. Os tubos testados foram: Teflon, Tygon, silicone, polipropileno e polietileno. Dentre eles o polietileno apresentou a melhor difusão ⁽¹⁵⁾.

O sistema de degaseificação, descrito no presente trabalho já foi avaliado anteriormente por estudos realizados em colaboração de vários docentes deste instituto ^(47,48). Maiores detalhes sobre o uso e vantagens estão descritos no item II.5.

I.3 Cálculo da concentração de oxigênio dissolvido

No presente trabalho foram realizados estudos comparativos das potencialidades do uso de soluções dos complexos [PdTMPyP] e [Ru(bipy)₃]²⁺ como indicadores do oxigênio dissolvido em meio aquoso.

Para efeito de comparação, a concentração de oxigênio dissolvido foi calculada pela variação de fluorescência das soluções desses complexos e por medições amperométricas empregando-se a célula de Clark.

I.3.a Indicador fluorescente para oxigênio dissolvido em soluções aquosas

A dependência da concentração do oxigênio em função da diminuição da intensidade de luminescência tem sido empregada em meio aquoso, aquo-orgânico e contendo surfactantes ⁽¹³⁾.

Se a supressão da fluorescência for inteiramente difusional, o tempo de vida do estado excitado ou a intensidade da luminescência pode ser relacionado com a concentração do supressor pela equação de Stern–Volmer⁽¹³⁾:

$$\frac{I_o}{I} = 1 + k_q \tau^o [O_2] \quad (1)$$

sendo:

I = intensidade de emissão do íon excitado na presença de oxigênio

I_o = intensidade de emissão do íon excitado na ausência de oxigênio

k_q = constante de velocidade bimolecular de todo o processo de supressão (para o do íon $^*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ esse valor é $3,3 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ em água à temperatura ambiente⁽¹³⁾)

τ^o = tempo de vida do íon . No caso de $^*[Ru(bipy)_3]^{2+}$ fotoexcitado na ausência de oxigênio esse valor é 620 ns em água à temperatura ambiente⁽¹³⁾.

Para quantificar o oxigênio dissolvido é necessário determinar a intensidade de emissão do íon complexo nas condições experimentais de interesse. Ou seja, a intensidade de emissão inicial, I_i , a um certo tempo t , I_t , e na ausência de oxigênio, I_o .

A relação de Stern – Volmer para o tempo zero pode ser escrita como:

$$\frac{I_o}{I_i} = 1 + k_q \tau^o [O_2]_i \quad (2)$$

e no tempo t :

$$\frac{I_o}{I_t} = 1 + k_q \tau^o [O_2]_t \quad (3)$$

A razão $[O_2]_t/[O_2]_i$ é dada por:

$$\frac{[O_2]_t}{[O_2]_i} = \frac{\left(\frac{I_o}{I_t}\right) - 1}{\left(\frac{I_o}{I_i}\right) - 1} = \frac{(I_o - I_t)}{I_t} \frac{1}{\left[\left(\frac{I_o}{I_i}\right) - 1\right]} \quad (4)$$

ou seja,

$$\frac{[O_2]_t}{[O_2]_i} = \frac{I_o - I_t}{I_t \left[\left(\frac{I_o}{I_i}\right) - 1\right]} \quad (5)$$

A intensidade de emissão de uma solução aquosa de cada um dos complexos ($[Ru(bipy)_3]^{2+}$ e $[PdTMPyP]$) foi medida nos respectivos comprimentos de onda de emissão em solução saturada com oxigênio, ar e nitrogênio. Com os valores da intensidade de fluorescência da solução na ausência de oxigênio, I_o , em solução contendo oxigênio, I_i , pode-se calcular a concentração de oxigênio presente na solução. Empregando-se solução de $[Ru(bipy)_3]$ obteve-se $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente, para as soluções inicialmente saturadas com oxigênio e ar, estando concordantes com os valores da literatura ⁽⁴⁹⁾.

I.3.b Sensor amperométrico para oxigênio

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

O sensor amperométrico (célula de Clark) para a determinação de oxigênio dissolvido baseia-se na redução eletroquímica do oxigênio. A célula empregada está representada na figura 1.

A célula consiste de um eletrodo de trabalho em forma de disco catódico de platina embutido no centro de um isolante cilíndrico. Circundando a parte inferior desse isolante está um anodo de prata na forma de anel. Uma fina membrana substituível e permeável ao oxigênio, de teflon ou polietileno, é fixada na base do tubo por um anel de vedação ⁽⁵⁸⁾. Algumas gotas de solução saturada de cloreto de potássio são adicionadas entre a membrana e o tubo ⁽⁵⁰⁾.

Quando o sensor de oxigênio está imerso em um fluxo ou em uma solução de analito mantida sob agitação, o oxigênio difunde-se através da membrana para a camada fina de eletrólito imediatamente adjacente ao disco catódico, do qual ele difunde para o eletrodo e é imediatamente reduzido à água ⁽⁵⁰⁾.

No presente trabalho esse sensor foi mantido imerso em uma solução em fluxo conforme será descrito adiante no item II.5.

O sinal de corrente obtido, que é diretamente proporcional à concentração de oxigênio na solução, foi registrado em um registrador Allen Datagraph modelo D-5000 acoplado.

Inicialmente o sensor foi calibrado efetuando-se medições em soluções saturadas de oxigênio ($[O_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), saturadas de ar ($[O_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e saturadas de nitrogênio ($[O_2] \cong \text{zero}$). As soluções saturadas de

oxigênio e nitrogênio foram obtidas borbulhando-se, até a saturação, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, nas soluções.

No presente trabalho acompanhou-se o decréscimo da concentração de oxigênio de uma solução saturada com ar, medindo-se a corrente inicial em um certo instante t .

$$[O_2] = [O_2]_s \, i / i_s \quad (6)$$

onde $[O_2]_s$ e i_s referem-se respectivamente à concentração e corrente medida com uma solução saturada com ar; e $[O_2]$ e i são valores referentes às medições em um certo tempo t .

No presente estudo uma solução aquosa de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Paládio (II), $PdC_{44}N_8H_{36}Cl_4$ (figura 2), foi usada como indicador da concentração de oxigênio baseado na supressão da luminescência. A síntese do complexo PdTMPyP (5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina paládio(II)) foi realizada pelo grupo do professor Gianluca Camilo Azzellini (IQ-USP), e está descrita na parte experimental.

Com o objetivo de efetuar um estudo comparativo também foram realizados experimentos empregando-se solução aquosa de $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (tris(2,2'-bipiridina) rutênio(II), figura 3). A viabilidade do uso desse íon como indicador luminescente da concentração de oxigênio em solução já foi verificada em estudos anteriores no nosso grupo de pesquisa ^(47,49).

Figura 1: Esquema de um sensor amperométrico utilizado (célula de Clark)⁽⁵⁰⁾.

Reação no catodo: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Reação no anodo: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$

Figura 2: Fórmula estrutural do complexo cloreto de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Paládio (II), $[\text{PdTMPyP}]\text{Cl}_4$.

Figura 3: Fórmula estrutural do íon complexo tris(2,2'-bipiridina) rutênio (II), $[Ru(bipy)_3]^{2+}$

Inicialmente foram realizados experimentos para constatar as características espectrais de absorção na região UV-vis (espectrofotometria) e de emissão (fluorimetria).

Posteriormente foi verificada a eficiência de um sistema de remoção de gases dissolvidos de uma solução mantida em fluxo. Esse sistema de degaseificação, descrito na parte experimental, foi desenvolvido pelo grupo do professor Ivano G. R. Gutz (IQ-USP) ⁽⁴⁸⁾.

A seguir serão descritos os detalhes experimentais e os resultados obtidos.

II Parte Experimental

II.1 Síntese do Complexo [PdTMPyP]

O complexo cloreto de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Paládio (II) foi sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Gianluca Camilo Azzellini.

II.1.a Síntese de 5,10,15,20-Tetrakis(4-piridil)porfirina ⁽⁵¹⁾

Foram adicionados 13,32 g de 4-piridinacarboxaldeído em 600 mL de ácido propiônico; seguida de lenta adição, sob agitação, de 9,69 g de pirrol.

A mistura foi levada a refluxo por 1,5 horas, sendo observado um escurecimento do meio reacional à medida que a reação se processava.

O ácido propiônico foi eliminado por roto-evaporação, e o sólido resultante foi lavado com água e posteriormente deixado em "soxhlet" tendo

etanol absoluto como solvente extrator por 24 horas. Após a extração com etanol o sólido foi seco em estufa por 12 horas.

II.1.b Síntese de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)porfirina ⁽⁵¹⁾

0,1020 g ($1,65 \times 10^{-4}$ mols) de TPyP (5,10,15,20-tetrakis(4-piridil) porfirina) e 2,90 g de p-Toluenosulfonato de metila foram adicionados a 100,0 mL de DMF, e esta mistura levada a refluxo por 12 horas.

Em função do meio reacional conter TPyP parcialmente alquilada, adicionaram-se mais 2,070 g ($1,11 \times 10^{-2}$ moles) de p-toluenosulfonato de metila e a nova mistura foi levada a refluxo por 5 horas.

Após o refluxo o solvente foi parcialmente eliminado por rotoevaporação e a mistura resfriada em banho de gelo. O precipitado resultante foi recuperado por filtração e então lavado com clorofórmio e acetona à quente.

O sólido resultante foi deixado em estufa a 80°C por 8 horas e mantido em dessecador sob vácuo.

II.1.c Síntese do complexo 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il) porfirina de paládio(II) [PdTMPyP] ⁽⁵¹⁾

Foi obtida por refluxo de 90 minutos, pela reação de $[\text{Pd}(\text{Benz})_2]\text{Cl}_2$ e TMPyP em DMF. Não ocorre formação de precipitado durante a reação pois o sólido obtido é aquo-solúvel, e o excesso molar de $[\text{Pd}(\text{Benz})_2]\text{Cl}_2$ em relação à porfirina é de apenas três vezes.

II.2 Preparo das soluções

A solução estoque $1,00 \times 10^{-3}$ M de cloreto de 5,10,15,20-tetrakis(1-metilpiridínio-4-il) porfirina paládio(II) foi preparada mediante dissolução em água deionizada de 0,00185g do sal em balão de 2,0 mL e levado a banho de ultra-som. Soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso através de diluição da solução estoque.

A solução estoque $5,00 \times 10^{-3}$ M de cloreto de tris(2',2'-bipiridina) rutênio (II) foi preparada mediante dissolução em água deionizada de 0,0936g do sal em balão de 25,0 mL e levado a banho de ultra-som. Soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso através de diluição da solução estoque.

II.3 Estudos espectrofotométricos

Os espectros de absorção foram obtidos empregando-se espectrofotômetro HP 8452A diode array e células de quartzo de caminho óptico de 1,00 cm. Água foi usada como solução de referência (branco).

II.4 Estudos fluorimétricos

Os espectros de emissão foram obtidos empregando-se espectrofluorímetro HITASHI Modelo F-4500.

Espectros de fluorescência, obtidos de modo estático, foram executados empregando-se células de quartzo de caminho óptico de 1,00 cm. Células de

quartzo modelo Hellma n°176051-QS foram utilizadas para os experimentos com solução mantida em fluxo.

II.5 Unidade de degaseificação

A unidade de degaseificação consiste de bobina de 3 m de tubo capilar de silicone (0,5 mm d.i. e 0,2 mm espessura), usado como membrana semipermeável para remover gases dissolvidos da solução que passa pelo seu interior. Esta bobina está inserida dentro de frasco de vidro Duran com tampa rosqueavel, sendo a saída da bobina conectada à célula de quartzo (para fluxo, volume de 300 μL) através de tubo capilar de sílica fundida coberto com poliimida, com 0,5 mm d.i. e 30 cm de comprimento, para evitar contaminação da solução pelo oxigênio ⁽¹¹⁹⁾. O frasco é conectado à bomba de vácuo (modelo Leybold 54) e a uma entrada restrita de nitrogênio ($\ll 1 \text{ mL.s}^{-1}$), de modo a estabelecer internamente uma atmosfera de N_2 com pressão aproximada de 2,4 KPascal (18 mmHg). Soluções podem ser introduzidas na bobina com auxílio de seringa, por gravidade ou com bomba peristáltica. Soluções aquosas de cloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio(II) e de 5,10,15,20-tetrakis(metilpiridínio-4-il)-porfirina paládio(II) foram empregadas para indicar a supressão da fluorescência pelo oxigênio. Posicionou-se uma célula de Clark em série com a célula espectrofluorimétrica para monitorar diretamente a concentração de oxigênio. Um diagrama esquemático do sistema em fluxo está representado na figura 4.

Figura 4: Esquema do sistema utilizado na degaseificação das soluções dos complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{PdTMPyP}]$ ⁽⁴⁷⁾

Nas medições em fluxo contínuo foram empregadas soluções de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ou $[\text{PdTMPyP}]$ em concentrações variadas. Foi usada uma bomba peristáltica Gilson Miniplus-2 multicanal para fluir a solução através do sistema.

As medições de intensidade de fluorescência foram realizadas com espectrofluorímetro Hitachi 4500, $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 605 \text{ nm}$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$, e $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 675 \text{ nm}$ para o complexo $[\text{PdTMPyP}]$; outras condições instrumentais como tamanho da fenda de excitação e de emissão e voltagem de operação da fotomultiplicadora foram variadas.

O oxigênio residual dissolvido nas soluções de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ou $[\text{PdTMPyP}]$ em fluxo foi determinado pela célula de Clark posicionada em série com a célula espectrofluorimétrica para fluxo (Helma nº 176051-QS) de $300 \mu\text{L}$. O potencial do eletrodo indicador foi mantido a $-0,8 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de Ag/AgCl saturado com KCl .

A pressão reduzida na câmara de desgaseificação foi mantida com uma bomba de vácuo (modelo Leybold 54).

Todas as medidas foram feitas à temperatura de $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

A difusão do oxigênio ocorre da região de alta concentração de oxigênio (solução) para a superfície do tubo permeável, “atravessa” o tubo e alcança a região de baixa concentração; este oxigênio é expulso pelo nitrogênio introduzido na câmara de remoção de gases. Assim, o oxigênio continua a difundir através do tubo permeável para reduzir a diferença de concentração até que a solução esteja livre de oxigênio. Esta hipótese assume que a difusão do oxigênio através do tubo é rápida, há tempo suficiente para difusão do

oxigênio através do tubo e, a concentração de oxigênio no equilíbrio é negligenciável ⁽⁴⁷⁾.

Dois tubos com diferentes permeabilidades foram testados no sistema de remoção de gases pela técnica fluorimétrica. Uma primeira série de experimentos foi realizada com 3m de um tubo de silicone de 500 μm de diâmetro interno. Na segunda série de experimentos utilizou-se um feixe de 9 tubos de polipropileno poroso em paralelo, de 1m de comprimento, 387 μm e 280 μm de diâmetro externo e interno respectivamente.

Cabe salientar que a bomba de vácuo só foi empregada quando do uso do tubo de silicone. Com o tubo de polipropileno poroso somente um fluxo de nitrogênio (5,0 mL.min⁻¹) foi mantido no frasco de vidro Duran e a bomba de vácuo foi desconectada.

III Resultados e discussão

III.1 Estudos espectrofotométricos

III.1.a Características espectrofotométricas de [PdTMPyP]

Os complexos de porfirina geralmente exibem bandas intensas e de formato característico na região do visível. Na região entre 400 e 500nm é encontrada a banda denominada Soret, que apresenta intensa absorção e absortividade molar da ordem de 10^5 ⁽³⁰⁾.

Concordando com a literatura, soluções aquosas de [PdTMPyP] apresentam espectro de absorção característico com banda Soret em 418 nm,

e bandas Q em 525 nm com pequeno ombro em 535 nm ⁽³⁶⁾, aparecendo somente em concentrações acima de 10^{-6} mol.L⁻¹. Os espectros em várias concentrações estão representados na figura 5.

Para determinar a absortividade molar em 420 nm, onde ocorre maior absorção, foram realizadas medições com soluções de concentração conhecida. A absortividade molar foi determinada como sendo $(1,907 \pm 0,005) \times 10^5$ cm⁻¹ mol⁻¹ L para [PdTMPyP] (figura 6).

III.1.b Características espectrofotométricas de [Ru(bipy)₃]²⁺

O espectro de absorção do complexo [Ru(bipy)₃]²⁺ em solução aquosa a temperatura ambiente apresenta várias bandas. São designadas como transições π - π^* : 185 nm (log ϵ = 4,95), 208 nm (log ϵ = 4,67), 285 nm (log ϵ = 4,94). Os ombros fracos em 323 nm e 345 nm (log ϵ = 3,81) assim como o duplo pico em 238 nm (log ϵ = 4,47) e em 250 nm (log ϵ = 4,40) são designados de transição d-d. E a intensa banda de absorção no visível com máximo em 452 nm (log ϵ = 4,16) é designada como transição CT (transferência de carga)⁽⁵²⁾.

A figura 7 representa o espectro de absorção de uma solução do complexo [Ru(bipy)₃]²⁺.

Figura 5: Espectro de absorção de soluções de 5,10,15,20-Tetrakis (1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Paládio (II) em solução aquosa a 25°C.

(a) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$;

(b) $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$;

(c) $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$;

(d) $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$;

(e) $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Caminho óptico = 1,00 cm

Branco = água

Figura 6: Absorbância em 420 nm em função da concentração de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)-porfirina Paládio (II) em solução aquosa a 25°C.

Equação da reta: $y = ax + b$

$$a = (1,907 \pm 0,005) \times 10^5$$

$$b = 0,01114 (\pm 0,01011)$$

$$R = 0,9985$$

$$SD = 0,01262$$

Figura 7: Espectro de absorção de uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de tris(2,2'-bipiridina) rutênio(II). $T = 25^{\circ}\text{C}$. Branco: água. Caminho óptico: 1,00 cm

III.2 Estudo da fluorescência das soluções de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{PdTMPyP}]$

Inicialmente foram realizados experimentos empregando-se solução de concentração conhecida de cloreto de tris(2,2'-bipiridina) rutênio(II) que quando excitada em 450 nm apresenta uma banda de emissão fluorescente em 605 nm. A intensidade de radiação emitida varia em função da concentração de oxigênio molecular no meio, como representado pela figura 8.

Solução do complexo cloreto de 5,10,15,20-Tetrakis(1-metilpiridínio-4-il)porfirina paládio(II) quando excitada em 420 nm apresenta uma banda de fluorescência em 575 nm com um pequeno ombro em 615 nm, e outra banda distinta em 680 nm que varia amplamente com a concentração de oxigênio molecular no meio (figura 9). Observa-se que o sinal fluorescente aumenta à medida que a concentração de oxigênio diminui.

Uma avaliação dos gráficos da intensidade de fluorescência do complexo PdTMPyP em função da concentração (figuras 10 e 11) demonstra uma não linearidade após um certo valor de concentração. Isto se justifica pelo fenômeno de auto-absorção da amostra, também denominado “efeito de filtro”, que é um processo onde parte da radiação absorvida pela solução não é utilizada em processos de desativação totalmente conhecidos. Com a finalidade de evitar efeitos indesejáveis efetuaram-se medições em soluções com valores de absorbância em 420nm ($\lambda_{\text{excitação}}$) inferiores a 0,1 quando uma célula convencional de 1,00 cm de caminho óptico foi empregada. No presente

Figura 8: Espectros comparativos de intensidade relativa de fluorescência de solução $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ saturada de

(a) nitrogênio, $[\text{O}_2] \cong \text{zero}$;

(b) ar, $[\text{O}_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

(c) oxigênio, $[\text{O}_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Caminho óptico= 1,00 cm

$\lambda_{\text{excitação}} = 405\text{nm}$; fenda_{excitação} = 10nm ; fenda_{emissão} = 20nm ;

Tensão aplicada na fotomultiplicadora=950V.

Figura 9: Espectros comparativos de intensidade relativa de fluorescência de solução PdTMPyP $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ saturada de

(a) nitrogênio

(b) ar

(c) oxigênio

caminho óptico = 1,00 cm

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$, fenda $_{\text{excitação}} = 10\text{nm}$; fenda $_{\text{emissão}} = 20\text{nm}$;

Tensão aplicada na fotomultiplicadora = 950V.

Figura 10: Variação da intensidade relativa de fluorescência em função da concentração da PdTMPyP em solução:

(a) solução saturada de nitrogênio

(b) solução saturada de ar

caminho óptico = 1,00 cm

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$; fenda $_{\text{excitação}} = 10\text{nm}$; fenda $_{\text{emissão}} = 20\text{nm}$; tensão aplicada na fotomultiplicadora = 950V.

Figura 11: Variação da intensidade relativa de fluorescência em função da concentração da PdTMPyP em solução:

(a) saturada de nitrogênio;

(b) saturada de ar

caminho óptico = 1,00 cm

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$, em fenda $\text{excitação} = 5\text{nm}$; fenda $\text{emissão} =$

10nm ; tensão aplicada na fotomultiplicadora = 700V

trabalho, nos experimentos efetuados com a solução em fluxo, foi utilizada uma célula modelo Helma nº 176051-QS de 300 μL , a qual apresenta o caminho óptico de 1,00 cm e “janela” de 0,25 cm^2 de área. Com o uso dessa célula foi necessário empregar solução de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, e PdTMPyP $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, para obtenção de boa sensibilidade no sinal de fluorescência.

Comparando-se os espectros de emissão dos complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{PdTMPyP}]$ representados pelas figuras 8 e 9 respectivamente, observa-se que o complexo $[\text{PdTMPyP}]$ apresenta maior variação na intensidade de fluorescência em função da concentração de oxigênio que o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

A intensidade de emissão fluorescente dos complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{PdTMPyP}]$ em função do tempo é representada pelas figuras 12 e 13 respectivamente, em comprimento de onda fixo e diferentes concentrações de oxigênio de modo a permitir uma melhor comparação.

Comparando-se o efeito supressor do oxigênio sobre a emissão fluorescente dos complexos utilizados é possível verificar uma variação mais acentuada na intensidade de radiação emitida pela solução do complexo $[\text{PdTMPyP}]$ (figura 13) quando a concentração de oxigênio dissolvido no meio é pequena.

Soluções aquosas de $[\text{PdTMPyP}]$ saturadas de oxigênio ($[\text{O}_2] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e ar ($[\text{O}_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) praticamente não fluorescem, no entanto uma grande variação no sinal é observada quando a solução é saturada de nitrogênio, isto é, quando a concentração de oxigênio é da ordem de 10^{-5} M ou menor (figura 13).

Figura 12: Variação da intensidade relativa de fluorescência em função do tempo. Solução de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ saturada de:

(a) oxigênio

(b) ar

(c) nitrogênio

$\lambda_{\text{excitação}} = 405\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 605\text{nm}$;

fenda_{excitação} = 10nm ; fenda_{emissão} = 20nm ;

Tensão aplicada na fotomultiplicadora = 950V.

Figura 13: Variação da intensidade relativa de fluorescência em função do tempo. Solução de [PdTMPyP] $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ saturada de:

(a) nitrogênio

(b) ar

(c) oxigênio

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$;

fenda $_{\text{excitação}} = 10\text{nm}$; fenda $_{\text{emissão}} = 20\text{nm}$;

Tensão aplicada na fotomultiplicadora= 950V.

O complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ apresenta efeito supressor do oxigênio menos pronunciado, porém pode ser utilizado como indicador em uma faixa maior de concentração de 10^{-3} a 10^{-8} M (figura 12).

Comparando-se as ordenadas dos gráficos 12 e 13 observa-se que a variação relativa do sinal fluorescente é menor para o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (figura 12) em relação ao complexo $[\text{PdTMPyP}]$ (figura 13).

A intensidade de emissão fluorescente em função da concentração de oxigênio para o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (figura 12) apresenta variação relativa de 4,5 vezes em relação a solução saturada de oxigênio, enquanto que para o complexo $[\text{PdTMPyP}]$ (figura 13) a relação é de 80 vezes.

A figura 14 apresenta a variação da intensidade relativa de fluorescência (IRF) quando uma solução de $[\text{PdTMPyP}]$ ou $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ saturada com ar ($[\text{O}_2]=2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) foi introduzida no sistema de degaseificação representado na figura 4. Empregando-se as mesmas condições experimentais (representadas na legenda da figura 14), observa-se que a IRF aumenta com o tempo devido a retirada de O_2 da solução. O tempo zero indica o exato momento do acionamento da bomba de vácuo (somente usada quando tubos de silicone são empregados) e um pequeno fluxo de N_2 é introduzido no frasco da unidade de remoção de gases.

As seguintes conclusões podem ser obtidas da apreciação da figura 14:

- Em solução saturada de ar a IRF da solução de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ não é totalmente suprimida
- A partir de 50 s a IRF da solução de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ começa aumentar evidenciando a diminuição da concentração de O_2 . Portanto esse

Figura 14: Intensidade relativa de fluorescência em função do tempo de soluções aquosas saturadas de ar a 25°C empregando-se tubo de silicone:

(a) $[\text{PdTMPyP}]$ $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; $\lambda_{\text{EXC}} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{EM}} = 680 \text{ nm}$

(b) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $\lambda_{\text{EXC}} = 450 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{EM}} = 605 \text{ nm}$.

fenda_{EXC} = 5 nm; fenda_{EM} = 10 nm;

Tensão aplicada na fotomultiplicadora = 700 V

vazão_{solução} = $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$; vazão_{nitrogênio} = $\ll 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$

complexo, apesar da variação de IRF relativamente pequena, pode ser usado como indicador de O_2 em faixa de concentração aproximada de $[O_2] \cong 10^{-3}$ a 10^{-7} mol.L⁻¹.

- É possível trabalhar com solução [PdTMPyP] bem diluída (10^{-8} mol.L⁻¹). Em solução saturada de ar a IRF é totalmente suprimida.
- A partir de aproximadamente 100 s a IRF da solução de [PdTMPyP] começa aumentar, sugerindo que este indicador pode ser usado numa faixa de concentração de oxigênio menor, $[O_2] \cong 10^{-5}$ a 10^{-8} mol.L⁻¹. A variação da IRF é maior, portanto a sensibilidade é maior nessa faixa de concentração de O_2 .

III.3 Avaliação do sistema de remoção de gases

A concentração de oxigênio na solução pode ser minimizada por métodos de difusão através de tubos de silicone e polipropileno poroso permeáveis a gases. Ocorre um processo de difusão de gás através das paredes desses tubos permeáveis pela geração de um gradiente de concentração ^(12,15,47,48).

Em nossos estudos realizaram-se medições utilizando o sistema de degaseificação contínuo (figura 4). O sensor amperométrico de oxigênio foi conectado em série com a cubeta para realizar medições independentes da concentração de oxigênio.

III.3.a Estudo comparativo dos tubos de silicone e polipropileno poroso

Inicialmente foram realizados experimentos empregando-se na câmara de remoção de gases tubos de silicone (3m de comprimento e 500 μm de diâmetro interno) e polipropileno poroso (9 tubos paralelos com 1 m de comprimento, 387 e 280 μm de diâmetros externo e interno, respectivamente).

A remoção de oxigênio utilizando como indicador os complexos fluorescentes $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{PdTMPyP}]$ foi acompanhada nas mesmas condições com ambos os tubos a fim de efetuar estudos comparativos.

Nos gráficos apresentados a seguir a variação da concentração de oxigênio na solução foi expressa na forma de $[\text{O}_2]_i / [\text{O}_2]_t$ empregando-se as equações 5 e 6 para os dados obtidos pelas técnicas de fluorescência e amperometria, respectivamente

Observa-se nas figuras 15 e 16 que a difusão do oxigênio ocorre mais rapidamente empregando-se o tubo de silicone, porém com maior ruído.

O ruído apresentado pode ser justificado pela diferença de velocidade no processo de difusão em tubos de diâmetros diferentes, isto é, a velocidade de difusão é diretamente proporcional à superfície de contato e por eventuais oscilações no fluxo da solução determinadas pela bomba peristáltica.

Figura 15: Comparação da eficiência de degaseificação e tempo de resposta fluorescente utilizando o $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ 5×10^{-5} mol.L⁻¹ empregando-se:

(a) tubo de silicone

(b) tubo de polipropileno poroso

$\lambda_{\text{excitação}} = 450\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 605\text{nm}$; fenda_{excitação} = 5nm ; fenda_{emissão} = 10nm;

Tensão aplicado a fotomultiplicadora = 700V ; fluxo de solução = 0,5 mL.min⁻¹ ;

vazão Nitrogênio = << 1,0 mL.min⁻¹ (em a) ;

vazão Nitrogênio = 5,0 mL.min⁻¹ (em b)

Figura 16: Comparação da eficiência de degaseificação e tempo de resposta fluorescente utilizando o complexo PdTMPyP $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ empregando-se:

(a) tubo de silicone

(b) tubo de polipropileno poroso

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$; fenda_{excitação} = 5 nm ; fenda_{emissão} = 10nm

Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 700V; fluxo da solução = $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$;

vazão_{Nitrogênio} = $\ll 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ (em a)

vazão_{Nitrogênio} = $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$ (em b)

III.3.b Comparação entre os indicadores fluorimétrico e amperométrico de oxigênio dissolvido em solução.

Operando-se a câmara de degaseificação com fluxo de solução igual a $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, fluxo de nitrogênio em $5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e tubo de silicone pode-se obter remoção de oxigênio até $0,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (47).

As curvas ilustradas nas figuras 17 e 18 registram a taxa de decréscimo da concentração de oxigênio em função do tempo de uma solução saturada com ar ($[\text{O}_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $25,0^\circ\text{C}$). O tempo zero corresponde ao momento em que foi acionada a câmara de degaseificação, por entrada de gás nitrogênio e também o acionamento da bomba de vácuo (quando do emprego de tubos de silicone), ou apenas introdução de nitrogênio (para tubos de polipropileno).

As curvas sobrepostas, referentes aos dados fluorimétricos e amperométricos, demonstram claramente que o indicador fluorescente responde primeiro à concentração de oxigênio, tal observação pode ser entendida pelo tempo adicional necessário para a difusão de oxigênio através da membrana que recobre a célula de Clark.

III.3.c Repetibilidade dos experimentos, empregando-se a fluorimetria, com relação ao uso de diferentes tubos.

As figuras 19 e 20 representam experimentos feitos sob as mesmas condições para avaliar o desempenho e a repetibilidade da resposta fluorimétrica utilizando os tubos de silicone e polipropileno poroso.

Figura 17: Comparação entre o tempo de resposta utilizando $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em tubo de silicone empregando-se detector:

(a) fluorimétrico

(b) amperométrico

$\lambda_{\text{excitação}} = 450\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 605\text{nm}$; fenda_{excitação} = 5nm ; fenda_{emissão} = 10nm

Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 700V; vazão de solução = $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$

vazão_{Nitrogênio} = $\ll 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$

Figura 18: Comparação entre o tempo de resposta utilizando PdTMPyP 4×10^{-7} mol.L⁻¹ em tubo de silicone empregando-se detector:

(a) fluorimétrico

(b) amperométrico

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$; fenda $\text{excitação} = 10\text{nm}$; fenda $\text{emissão} = 20\text{nm}$; Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 950V ; vazão de solução = 0,5 mL.min⁻¹ ; vazão $\text{Nitrogênio} = \ll 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$

Figura 19: Verificação da reprodutibilidade dos experimentos empregando-se a fluorimetria. Solução PdTMPyP $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, uso do tubo de silicone:

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$; fenda $_{\text{excitação}} = 10\text{nm}$; fenda $_{\text{emissão}} = 20\text{nm}$; Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 950V ; vazão de solução = 0,5 mL.min⁻¹ ; vazão $_{\text{Nitrogênio}} = \ll 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

Figura 20: Verificação da reprodutibilidade dos experimentos empregando-se a técnica fluorimétrica. Solução PdTMPyP $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, uso de tubo de polipropileno poroso:

$\lambda_{\text{excitação}} = 420\text{nm}$; $\lambda_{\text{emissão}} = 680\text{nm}$; fenda $\text{excitação} = 10\text{nm}$; fenda $\text{emissão} = 20\text{nm}$; Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 950V ; vazão de solução = 0,5 mL.min⁻¹ ; vazão de nitrogênio = 5,0 mL.min⁻¹.

Uma avaliação das diferentes respostas fluorimétricas obtidas demonstra que utilizando o tubo de silicone, a resposta foi mais rápida, e com maior ruído no sinal, enquanto que com o tubo de polipropileno o sinal foi mais estável.

As reprodutibilidades dos sinais obtidas representadas pelas figuras 19 e 20 demonstram maior regularidade quando se utiliza o tubo de polipropileno poroso (figura 20)

III.4 Conclusões gerais

Tanto o método amperométrico como o fluorimétrico são adequados para acompanhar a variação da concentração de oxigênio no meio.

O indicador fluorescente responde mais rapidamente à variação da concentração do oxigênio que o detector amperométrico.

Os indicadores fluorescentes $[\text{PdTMPyP}]\text{Cl}_4$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ permitiram avaliar a eficiência da câmara de remoção de gases utilizando dois tipos de tubos.

O sistema de remoção de gases permite a remoção de 99,97% de oxigênio ($\cong 10^{-8} \text{ M}$), conforme verificado em trabalho anterior ^(47,48).

Os valores de IRF obtidos empregando-se tubos de silicone e polipropileno poroso apresentam boa reprodutibilidade.

A remoção de oxigênio da solução é mais rápida utilizando o tubo de silicone

O indicador $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ pode ser usado numa faixa mais ampla de concentração de oxigênio: 10^{-3} a $10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$.

O indicador [PdTMPyP]Cl₄ pode ser usado numa faixa mais estreita de concentração de oxigênio: 10⁻⁵ a 10⁻⁸ mol.L⁻¹, sendo a variação do sinal maior.

IV Uso do íon [Ru(bipy)₃]²⁺ como indicador luminescente do consumo de oxigênio na autooxidação de S(IV) catalisada por Mn(II) e complexo de Ni(II) com tetraglicina

IV.1 Introdução

A determinação de S(IV) é de grande interesse devido à sua presença na forma de conservante em alimentos, além de mostrar alta toxicidade como poluente na atmosfera ⁽⁵³⁾.

As reações de oxidação de compostos de S(IV) (SO₂, HSO₃⁻ e SO₃²⁻) em fase aquosa na presença traços de íons metálicos de transição têm sido o objetivo de um grande número de estudos ^(54,55,56).

Os processos de oxidação de óxidos de S(IV) exercem um papel importante no ciclo do enxofre e, conseqüentemente, em Química Ambiental ⁽⁵⁷⁾ e ocorrem espontaneamente na atmosfera quando SO₂ é emitido na presença de oxidantes como O₂, O₃ e H₂O₂ ^(54,56,58). No caso do O₂ o processo é acelerado devido ao efeito catalítico exercido por alguns íons metálicos de transição, ou seus complexos, presentes em soluções (chuva, nuvem, fog) ou na superfície de partículas de aerossóis ^(54,55).

Na literatura encontram-se descritos vários trabalhos realizados na tentativa de elucidar os mecanismos de oxidação do dióxido de enxofre em fase gasosa pelo oxigênio, pois esta reação pode ser importante para a

produção de ácido sulfúrico, sob condições atmosféricas. A adsorção seguida da oxidação em fase aquosa é em geral o processo dominante de remoção de SO_2 da atmosfera ^(59,60).

Vários autores têm considerado a necessidade de avaliar, em escala global, a remoção de SO_2 da atmosfera levando-se em consideração a presença de traços de íons metálicos que catalisam a oxidação de S(IV) por oxigênio. Em 1958 Junge e Ryan ⁽⁶¹⁾ já ressaltaram essa importância.

Diferentes estudos têm sido destacados em química atmosférica (formação de chuva ácida) ⁽⁵⁴⁾, na remoção de S(IV) em processos industriais, na elucidação de mecanismos de reação, no desenvolvimento de método analítico alternativo para determinação de S(IV), bem como na clivagem do DNA induzida por S(IV), evidenciando efeitos genotóxicos ⁽⁵⁶⁾.

Grande parte dos poluentes gasosos (SO_2 e NO_x , $\text{NO} + \text{NO}_2$) são originários de combustão. Dióxido de enxofre é um dos principais constituintes do ar poluído, produzido primariamente a partir da combustão de combustíveis fósseis. Para livrar o ambiente de poluentes como SO_2 tem sido usado, em usinas termelétricas a carvão, sistemas de dessulfurização dos gases em fluxo, baseados na autooxidação de SO_2 a sulfato catalisado por íons metálicos (Fe, Mn), tendo sido este processo caracterizado como um meio eficiente e econômico para controle da poluição ⁽⁵⁶⁾.

Uma revisão, apresentada por Brandt e van Eldik ⁽⁵⁵⁾, discute a importância da oxidação de compostos de S(IV) catalisada por metais de transição dando ênfase a processos atmosféricos e mecanismos envolvidos.

O presente trabalho apresenta o monitoramento do consumo de oxigênio no processo de oxidação de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}), catalisado por íons Mn(II) em meio acetato e Ni(II) complexado a tetraglicina. O consumo de oxigênio foi acompanhado baseando-se no seu efeito supressor na radiação luminescente do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ fotoexcitado.

IV.2 Autoxidação de S(IV) catalisada por Mn(II)

IV.2.a Introdução

Em 1903 foi publicado um dos primeiros estudos de oxidação do ânion sulfito, concluindo que a reação era extremamente lenta na ausência de um íon metálico como catalisador. Esse efeito catalítico foi confirmado por trabalhos posteriores ⁽⁵⁶⁾.

Alguns autores reportaram a não reprodutibilidade em suas determinações devido à diminuição do pH à medida que a reação se processa, variando assim a distribuição das espécies (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) presentes em solução. Foram utilizadas soluções tamponadas, com a conseqüente introdução de impurezas que acompanharam o sal, base ou ácido utilizados ⁽⁵⁶⁾.

Condições atmosféricas foram simuladas na investigação de remoção de SO_2 do ar por gotas de solução aquosa suspensas contendo íons metálicos. Íons de manganês(II) e ferro(II/III) atuaram como catalisadores efetivos. No caso de Mn(II) , os resultados indicaram a formação inicial do complexo $[\text{Mn}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ seguida da oxidação de S(IV), com diminuição da velocidade de

absorção de SO_2 pela gota com a diminuição do pH da solução e da temperatura (num intervalo de 8 a 25°C) ⁽⁵⁶⁾.

Em diversos estudos sobre a autooxidação do S(IV) foi notada a importância do ânion presente. Por exemplo, soluções de MnSO_4 tornam a reação de oxidação do sulfito dez (10) vezes mais rápida do que a solução de MnCl_2 . Isto sugere a existência de equilíbrios competitivos de formação de complexos envolvendo o sulfito e os ânions ⁽⁵⁶⁾.

IV.2.b Parte Experimental

IV.2.b.i Reagentes

Solução de cloreto de tris(2, 2''-bipiridina) rutênio (II) $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: foram dissolvidos 0,0936g do sal $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Chemika) em 25,0 mL de água deionizada. Soluções de trabalho mais diluídas foram preparadas imediatamente antes do uso.

Tampão acetato/ácido acético $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$: foram dissolvidos 0,965g do sal CH_3COONa (Merck) e 1,34mL de CH_3COOH (Merck) em 500,0mL de água deionizada, pH = 4,7.

Solução estoque de sulfito de sódio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: dissolução de 0,12 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Merck) em 250,0 mL de água deionizada e previamente deaerada com nitrogênio por 30 minutos. Soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso através de diluição da solução estoque e utilizando-as até no máximo três horas após o preparo.

Solução de perclorato de manganês(II): lenta adição de carbonato de manganês(II) sobre ácido perclórico (10% em excesso), sob agitação, até a completa dissolução do sal. A solução foi ligeiramente aquecida para garantir a completa liberação do ácido carbônico. Esperou-se decantar a mistura, filtrou-se em filtro de placa porosa e o volume desejado foi completado com água deionizada. A solução de manganês $1,837 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 1,4 foi padronizada por titulação complexométrica com EDTA. O preparo das soluções estoque de Mn(II) $1,84 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,80 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi feito a partir da solução padrão acima descrita, por diluição conveniente, em meio de HClO_4 $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, a fim de evitar a hidrólise. Os reagentes empregados foram Merck.

IV.2.b.ii Procedimento Experimental

As medições foram efetuadas com espectrofluorímetro HITASHI 4500 ($\lambda_{\text{exc}}=450 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=605 \text{ nm}$), em célula de 1,0cm de caminho óptico, a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

A célula foi fechada com tampa da borracha contendo dois orifícios capilares para entrada e saída de gás (N_2 ou O_2), e um terceiro orifício para introdução de pequenos volumes das soluções de perclorato de manganês ou sulfito de sódio.

A ordem de adição dos reagentes na cubeta foi: 1,0mL de solução de TRITON-X100 $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; 0,83 a 0,05mL de solução de rutênio tris-bipiridina $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; 1,0mL de solução tampão de acetato $0,047 \text{ mol.L}^{-1}$;

0,03 a 0,12mL de solução de sulfito de sódio $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; após início da medição espectrofluorimétrica foram adicionados 0,02 a 0,11 mL de solução de perclorato de manganês $0,018 \text{ mol.L}^{-1}$ com auxílio de uma seringa Hamilton modelo 80600 de $100\mu\text{L}$.

Nas legendas das figuras estão indicadas as soluções finais após a mistura dos reagentes. A mistura dos reagentes foi feita sob agitação magnética na própria célula.

IV.2.c Resultados e discussão

IV.2.c.i Efeito da concentração de Mn(II) e S(IV)

Ao se adicionar Mn(II) a uma solução tamponada ($\text{pH}=4,7$) contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e S(IV) ocorre um aumento da intensidade de fluorescência devido ao consumo de oxigênio dissolvido em solução ⁽⁴⁹⁾. Vários experimentos foram realizados relacionando variações da emissão relativa do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ao consumo de oxigênio.

A reação 7 é mais rápida à medida que a concentração do catalisador, Mn(II), aumenta.

Para uma concentração fixa de $\text{Mn(II)}=3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a velocidade e o consumo de O_2 aumentam com a concentração de S(IV) (figuras 21,22 e 23).

Este perfil também revela um período de indução inicial que evidencia a existência de um processo autocatalítico.

Em estudos anteriores ⁽⁴⁹⁾ verificou-se que a presença de íons Fe(III) (da ordem de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$), como impureza, tem grande influência na velocidade da reação ^(49,56).

Para uma concentração fixa de $\text{S(IV)} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, observa-se na figura 24, que a velocidade da reação e o consumo de oxigênio aumentam com a concentração de Mn(II) , no intervalo $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (figura 24 a-d).

O consumo total de oxigênio pode ser facilmente calculado pela diferença entre os sinais de emissão inicial e final, considerando a média dos valores experimentais de I_0 (intensidade relativa de fluorescência emitida no término da reação) e I_i (intensidade relativa de fluorescência inicial em solução saturada de ar).

O cálculo do consumo de oxigênio em cada uma das condições experimentais observadas nas figuras 21 a 24 foi baseado na equação de Stern-Volmer (equação 1) e apresentado nas tabelas 2 e 3.

Da apreciação dos resultados das figuras 21 a 23 e da tabela 2 conclui-se que o consumo total de oxigênio depende da concentração da solução de $[\text{Ru(bipy)}_3]^{2+}$ empregada, indicando que este íon também participa da reação de oxidação de S(IV) e seu uso como indicador do consumo de oxigênio no meio pode não ser adequado. Maiores detalhes serão discutidos no item IV.2.c.iv

Figura 21: Variação da IRF em solução contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Acetato}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,7$), $[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

(a) $[\text{S(IV)}] = \text{zero}$;

(b) $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

(c) $[\text{S(IV)}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

(d) $[\text{S(IV)}] = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

(e) $[\text{S(IV)}] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$\text{fenda}_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$, $\text{fenda}_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$,

Tensão aplicada a fotomultiplicadora = 700 V.

Figura 22: Variação da intensidade relativa de fluorescência em solução contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Acetato}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

(a) $[\text{S(IV)}] = \text{zero}$,

(b) $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(c) $[\text{S(IV)}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(d) $[\text{S(IV)}] = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(e) $[\text{S(IV)}] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$\text{fenda}_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$, $\text{fenda}_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 700 V.

Figura 23: Variação da intensidade relativa de fluorescência em solução contendo: $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Acetato}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

- (a) $[\text{S(IV)}] = \text{zero}$,
- (b) $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (c) $[\text{S(IV)}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (d) $[\text{S(IV)}] = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (e) $[\text{S(IV)}] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$f_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$, $f_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 700 V.

Figura 24: Avaliação do efeito da concentração de Mn(II). Variação da intensidade relativa de fluorescência em solução contendo: $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Acetato}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

- (a) $[\text{Mn(II)}] = \text{zero}$,
- (b) $[\text{Mn(II)}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (c) $[\text{Mn(II)}] = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (d) $[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- (e) $[\text{Mn(II)}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

fenda_{exc} = 5 nm, fenda_{em} = 10 nm,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 700 V.

Tabela 2: Oxigênio consumido quando várias concentrações de S(IV) e de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foram empregadas.

$[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$				
$10^6 \times [\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} (\text{mol.L}^{-1})$	1,5	15	50	Valor
I_0	950	4380	3887	esperado
$10^4 \times [\text{S(IV)}] (\text{mol.L}^{-1})$	$10^4 [[\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_{\text{final}}] (\text{mol.L}^{-1})$			
1,5	1,3	1,1	0,86	0,75*
3,0	2,1	2,0	1,7	1,5*
4,5	2,3	2,3	2,3	2,3*
6,0	2,1	2,2	1,8	3,0*

* esperado com base na estequiometria da reação 7.

$[\text{tampão Acetato}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,7$

Cálculos obtidos a partir dos dados das figuras 21, 22 e 23.

Tabela 3: Oxigênio consumido quando várias concentrações de Mn(II) foram empregadas.

$10^4 \times [\text{Mn(II)}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^4 [[\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_{\text{final}}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	
1,8	0,28	1,5 *
2,7	1,5	1,5 *
3,6	2,3	1,5 *
5,0	1,7	1,5 *

* valor esperado com base na equação 7

$$[\text{HSO}_3^-] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ru(bipy)}_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$I_0 = 737$$

Cálculos com os dados da fig. 24

Os experimentos foram realizados em solução saturada de ar, na qual a concentração de oxigênio é $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Assim de acordo com a estequiometria da equação 7, $[\text{HSO}_3] : [\text{O}_2] = 1 : 0,5$, ou seja, para os experimentos em $[\text{S(IV)}]_i \geq 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ o oxigênio é um reagente limitante.

De fato observa-se que quando $[\text{S(IV)}]_i = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (tabela 2 e figuras 21 a 23) a variação total de fluorescência é menor do que a esperada pois $[\text{O}_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os resultados obtidos descritos nas tabelas 2 e 3 sugerem que reações paralelas podem estar ocorrendo, pois o consumo de oxigênio não segue a estequiometria prevista pela reação (equação 7).

IV.2.c.ii Efeito da concentração de Mn(II) e S(IV) em meio de Triton X-100

A intensidade de radiação emitida pode mostrar alterações significativas em solventes com diferentes polaridades ou propriedades doadoras/receptoras devido ao fato de envolver variações na distribuição de cargas ⁽¹⁹⁾.

Surfactantes (tensoativos) são utilizados em química analítica como modelos de ambientes organizados, conhecidos como ambientes micelares, que podem modificar: velocidade da reação, equilíbrio químico e em alguns casos a estereoquímica da reação ⁽⁶²⁾.

Os surfactantes frequentemente aumentam a intensidade de luminescência e o tempo de vida dos estados excitados de complexos de rutênio polipiridinas ⁽⁶²⁾, fenômeno observado também quando a concentração de oxigênio é variada ⁽⁶³⁾.

As micelas são agregados moleculares, que possuem ambas regiões estruturais: hidrofílica e hidrofóbica e arranjam-se espontânea e dinamicamente em solução aquosa, a partir de uma faixa de concentração chamada de concentração micelar crítica (c.m.c.). Denomina-se concentração micelar crítica (cmc) a concentração em que as espécies em equilíbrio favorecem a formação de micelas sobre moléculas não associadas. Quando o valor da cmc é excedido, os surfactantes existem principalmente na forma de micelas e as espécies dissolvidas na solução podem dividir-se entre as fases micela e água⁽⁶⁴⁾.

Em concentração próxima a cmc é observado um aumento na intensidade de eletroquimiluminescência^(62,64,65) e de quimiluminescência⁽⁶⁶⁾, indicando interações entre as moléculas do surfactante Triton X-100 ($\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{OH}$) e de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ⁽⁶⁴⁾.

Estudos na literatura de tempo de vida de estado excitado têm indicado que entre $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e micelas de Triton X-100 ocorrem interações de van der Waals e de natureza hidrofóbica. Não foram observadas mudanças nas propriedades de absorção UV-vis ou emissão fotoluminescente para $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em soluções aquosa na presença ou ausência de surfactantes. Estes resultados, quando comparados com os resultados de estudos eletroquímicos, indicaram que a interação entre o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e as micelas que ocorrem em solução é fraca⁽⁶⁴⁾.

A compartimentalização em micelas leva a uma mudança no meio que influencia fortemente a transferência de elétrons no estado excitado. Este efeito sobre as reações de transferência de elétrons pode ser discutido em termos termodinâmicos ou de potenciais eletroquímicos. A solubilização em micelas

apresenta uma mudança da concentração dos reagentes no meio sem afetar o potencial redox efetivo ⁽⁶⁷⁾.

O emprego de ambientes micelares no desenvolvimento de métodos de análise, visa principalmente:

- 1) a exploração das características do ambiente micelar no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, principalmente quando se trata de reações catalisadas, e
- 2) utilização de surfactantes em etapas de concentração e/ou separação de reagentes, em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido ou troca iônica).

Com o objetivo de verificar a influência do emprego de um surfactante na velocidade da reação de oxidação de S(IV) pelo oxigênio foi empregado Triton X-100.

A figura 25 representa os resultados para várias concentrações de S(IV) na presença do tensoativo TRITON-X100, o qual retarda a reação e também diminui o consumo total de oxigênio.

Figura 25: Avaliação do efeito de tensoativo TRITON-X100. Variação da intensidade relativa de fluorescência em solução contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Acetato}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,7$), $[\text{Mn(II)}] = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TRITON X-100}] = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

- (a) $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (a') $[\text{S(IV)}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON X-100
- (b) $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (b') $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON X-100;
- (c) $[\text{S(IV)}] = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (c') $[\text{S(IV)}] = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON X-100;
- (d) $[\text{S(IV)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (d') $[\text{S(IV)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON X-100.

$\text{fenda}_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$, $\text{fenda}_{\text{em}} = 10 \text{ nm}$,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 700 V.

IV.2.c.iii Mecanismo sugerido

Sabe-se da literatura ⁽⁶⁸⁾ que a oxidação de S(IV) pelo oxigênio, catalisada por íons Mn(II), é iniciada pela presença de traços de íons manganês no estado de oxidação (III) (eq. 7). Conforme esquematizado no Esquema I.

Esquema I: Principais reações do mecanismo sugerido para a autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos (M)

Início:

Propagação da cadeia:

No entanto, em meio não complexante a reação de oxidação de Mn(II) pelo oxigênio é termodinamicamente desfavorável, conforme pode ser avaliado analisando os potenciais de redução (vs ENH) referentes à equação 8.

Considerando os potenciais de redução do oxigênio (vs ENH) em pH = 4,7, temos ⁽⁷¹⁾:

Assim, a reação que inicia o processo em cadeia, com a geração de Mn(III), deve ser explicada por outro processo.

Berglund et al. ⁽⁷²⁾ sugeriram que em meio de perclorato e pH entre 1 e 4, a formação do radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$, é devido à baixas concentrações de Fe(III) (ao redor de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) presentes como impurezas inevitáveis tanto na água deionizada como nos sais e ácidos empregados para o preparo de soluções. Assim, o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ é inicialmente gerado pela reação de Fe(III) com S(IV):

Onde a reação global é:

A seguir, o Mn(III) é gerado através da reação com fortes oxidantes $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ($E^\circ (\text{SO}_5^{\bullet-}/\text{HSO}_5^-) = 1,1 \text{ V vs ENH}$) ou HSO_5^- ($E^\circ (\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,75 \text{ V vs ENH}$) ⁽⁵⁸⁾.

O processo em cadeia pode ser então esquematizado conforme as equações 12 a 16 com a participação dos reagentes oxidantes: $\text{SO}_5^{\bullet-}$, HSO_5^- e $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Do mecanismo proposto por Berglund et al. ⁽⁷²⁾ e Coichev ⁽⁷³⁾ ficou evidente a participação do o íon Fe(III) no início do ciclo de reações, gerando o radical $\text{SO}_5^{\bullet-}$ que por sua vez oxida o íon Mn(II) .

IV.2.c.iv Influência de possíveis reações paralelas na intensidade de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$

A influência de possíveis reações paralelas na intensidade de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ pode ser explicada pela reação dos radicais gerados com o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ usado como indicador da concentração de O_2 no meio.

Considerando-se o potencial redox (vs ENH) ⁽⁷⁴⁾ das espécies:

Analisando estas reações de redução e seu respectivo potencial pode-se afirmar que é muito mais fácil oxidar o íon $^*[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ fotoexcitado a $[Ru^{III}(bipy)_3]^{3+}$ (equação 24) que o íon $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ no estado fundamental a $[Ru^{III}(bipy)_3]^{3+}$ (equação 26). Portanto, o íon $^*[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ fotoexcitado é mais facilmente oxidado por radicais que o respectivo íon no estado fundamental.

Na literatura é possível encontrar alguns efeitos supressores sobre o íon $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ que podem explicar os efeitos observados experimentalmente.

O íon Fe(III) tem efeito supressor sobre o íon $[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ que pode ser explicado pelas equações ⁽⁷⁵⁾:

de modo que:

Uma conclusão análoga à obtida para os íons Fe(III) pode ser feita considerando a redução de Mn(III) a Mn(II) pelo íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, baseado em seus potenciais de redução.

de modo que:

No entanto, os estudos experimentais feitos somente na presença de Mn(II) como catalisador, revelaram que este efeito supressor é menor e pode ocorrer em concentrações mais elevadas de Mn(II)/Mn(III), vide figura 24.

A literatura também cita que radicais fortemente oxidantes podem oxidar o íon $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$:

[

de modo que:

ou

Analogamente pode-se concluir que:

de modo que:

Ainda podemos registrar a possibilidade de outras reações redox. A tabela 4 apresenta os potenciais de redução de alguns dos radicais formados no processo catalítico.

Todas as possibilidades de reações discutidas indicam que o íon $^{*}[Ru^{II}(bipy)_3]^{2+}$ fotoexcitado pode sofrer supressão em sua fluorescência.

IV.3 Autoxidação de S(IV) catalisada por Ni(II)/Tetraglicina

IV.3.a Introdução

Desde a descoberta da estabilização de cobre trivalente por ligantes peptídicos desprotonados, muitos complexos peptídicos neste estado de oxidação têm sido estudados ⁽⁹³⁾.

Ni(II)/tetraglicina pode existir em solução aquosa em várias formas, dependendo do pH: NiG_4^+ , $Ni(H_2G_4)^-$ e $Ni(H_3G_4)^{2-}$. Dessas espécies a forma mais reativa é aquela na qual o ligante está triplamente desprotonado ($Ni(H_3G_4)^{2-}$). Os valores de pK para as constantes para os equilíbrios $Ni(H_3G_4)^{2-}[H^+]^3/[NiG_4^+]$ e $[Ni(H_3G_4)^{2-}][H^+]/[Ni(H_2G_4)^-]$ ⁽⁹³⁾ são 22,2 e 8,1 respectivamente.

A figura 26 representa o complexo de níquel (II) com a tetraglicina, com 3 hidrogênios inicialmente ligados aos átomos de nitrogênio desprotonados.

Tabela 4: Potencial de redução de alguns óxidos de enxofre ⁽⁵⁶⁾.

Par redox	E° (V) (vs ENH)	pH	referência
$\text{SO}_2 / \text{SO}_2^-$	-0,17	0	76
	-0,262		77
	-0,288	1,0	76
	-0,31	2,0	76
$\text{SO}_3^{\bullet-} / \text{SO}_3^{2-}$	0,63	> 7,0	78
	0,72		79
	0,76		80
	0,89 ^b		81
$\text{SO}_3^{\bullet-} / \text{HSO}_3^-$	0,84	3,6	78
$\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{2-}$	2,43		82
	2,52 – 3,08 ^a		83
	2,6		84
$\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$	0,93		85
$\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3$	0,172		85
$2\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	-0,22		85
$2\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	1,939		86
	2,01		87
$2\text{HSO}_4^- / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,057		86
$\text{SO}_5^{\bullet-} / \text{HSO}_5^-$	1,1	7,0	78
$\text{HSO}_5^- / \text{HSO}_4^-$	1,81		88
	1,82		89
	1,842		90
$\text{HSO}_5^- / \text{SO}_4^{2-}$	1,75	3-9	88
$\text{SO}_5^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	1,22	> 10	88
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$	-0,386 ^a	7	91
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} / 2\text{SO}_3^{2-}$	0,07		92
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} / \text{SO}_3^{\bullet-}, \text{SO}_3^{2-}$	-0,49		82
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} / 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0,564		85
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{\bullet-}, \text{SO}_4^{2-}$	1,39		84

^avalor estimado^blimite superior calculado

Figura 26: Estrutura do complexo $[Ni^{II}(H_3G_4)]^{2-}$

O espectro UV-visível de uma solução do complexo de Ni(II)/tetraglicina em pH 9 consiste de uma banda de transferência de carga em aproximadamente 250 nm e uma banda fraca em 410 nm (fig. 27 interna). Com o envelhecimento da solução de Ni(II)/tetraglicina são observadas mudanças na absorbância nesses dois comprimentos de onda até atingir um valor constante.

IV.3.a.i Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por sulfito

A velocidade e eficiência de formação de Ni(III)/tetraglicina, na presença de oxigênio e sulfito, dependem drasticamente das condições experimentais selecionadas.

A figura 28 mostra que a formação de Ni(III) ocorre muito rapidamente seguido por uma lenta decomposição, essa formação rápida de Ni(III) (primeira etapa) é dependente da concentração de sulfito.

As curvas de absorbância vs tempo (figura 29), obtidas para diferentes concentrações de sulfito, mostram claramente um período de indução (indicativo de autocatálise) que praticamente desaparece com o aumento da concentração de S(IV).

Figura 27: Espectros sucessivos a cada 10000 s durante a autoxidação de Ni(II)/tetraglicina. Condições: $[\text{Ni(II)/tetraglicina}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9); $T = 25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Solução saturada com ar. Figura interna: Espectro do complexo Ni(II)/tetraglicina em pH 9 (recentemente preparada). Branco: água ⁽⁹³⁾.

Figura 28: Mudanças da absorbância durante a autooxidação de $\text{Ni(II)/tetraglicina} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{G}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Condições: [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=9); $[\text{S(IV)}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. ⁽⁹³⁾

Figura 29: Mudanças de absorbância com o tempo durante a autooxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por sulfito. Condições: $[\text{Ni(II)/tetraglicina}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{tampão borato}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e:

- (A) $[\text{S(IV)}] = \text{Zero}$,
- (B) $[\text{S(IV)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- (C) $[\text{S(IV)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- (D) $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- (E) $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- (F) $[\text{S(IV)}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;
- (G) $[\text{S(IV)}] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$;

T = 25,0 °C. Soluções saturadas com ar. ⁽⁹³⁾

Nos estudos descritos até o momento, realizados por Sebastian⁽⁹³⁾, a formação de Ni(III)/G₄ pôde ser acompanhada espectrofotometricamente. Nesses estudos a concentração de Ni(II)/G₄ foi de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de solução saturada com ar ($[\text{O}_2] = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e $[\text{S(IV)}] = (1,0 - 7,0) \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

No presente trabalho foram realizados experimentos acompanhando-se o consumo de oxigênio na reação de oxidação de S(IV) catalisada por Ni(II)/G₄.

Igualmente aos estudos realizados com o íon Mn(II) como catalisador, o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi empregado como indicador luminescente.

Comparados com os estudos espectrofotométricos⁽⁹³⁾, os estudos fluorimétricos só puderam ser realizados em condições experimentais onde $[\text{S(IV)}] = (1,0 - 4,0) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Ni(II)/G}_4 = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de tampão borato pH = 9,0. Dessa maneira foi possível observar uma variação de fluorescência significativa e o tempo de reação foi de aproximadamente 2 segundos.

IV.3.b Parte experimental

IV.3.b.i Reagentes

Solução de cloreto de tris(2', 2'-bipiridil) rutênio (II) $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: foram dissolvidos 0,0936g do sal $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Chemika) em 25,0 mL de água deionizada. Soluções de trabalho mais diluídas foram preparadas imediatamente antes do uso.

Tampão borato/ácido bórico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: foram dissolvidos 4,77g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e $14,55 \mu\text{L}$ de HCl concentrado (Merck) em 250,0 mL de água deionizada, $\text{pH} = 9,2$.

Solução estoque de sulfito de sódio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: dissolução de 0,12g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Merck) em 250,0 mL de água deionizada e previamente deaerada com nitrogênio por 30 minutos. Soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso através de diluição da solução estoque e utilizadas até no máximo três horas após o preparo.

Solução estoque de nitrato de níquel $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$: dissolução de 1,17 g de pó de níquel metálico 99,99% (Sigma) em ácido nítrico bidestilado (Merck). Concentrou-se a solução por evaporação e diluiu-se para 100,0 mL com água deionizada.

Solução do complexo de Ni(II)/tetraglicina ($[\text{Ni}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$: 0,0050g de tetraglicina ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$) (Aldrich) foram dissolvidos em 10,0mL de solução tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e adicionados $50 \mu\text{L}$ de solução de nitrato de níquel $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Soluções de trabalho foram preparadas imediatamente após o preparo da solução estoque diluindo-se $1,44 \text{ mL}$ da solução acima com $3,56 \text{ mL}$ de tampão borato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, e utilizadas até três horas após o preparo.

IV.3.b.ii Procedimento Experimental

As medições foram efetuadas em espectrofluorímetro HITASHI Modelo F-4500, em célula espectrofluorimétrica de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e banho termostatzado a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, durante todo o experimento.

A célula foi fechada com tampa da borracha contendo dois orifícios capilares para entrada e saída de gás (N_2 ou O_2), e um terceiro orifício para introdução de pequenos volumes de solução do complexo de $[Ni(II)/G_4]^{2-}$.

Segue a ordem de adição dos reagentes na cubeta:

- 0,014 mL de solução de TRITON-X100 $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ou água;
- 0,012 e 0,12 mL de solução de rutênio tris-bipiridina $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 0,5 mL de solução tampão de borato ($pH = 9,2$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- 0,04 a 0,16 mL de solução de sulfito de sódio $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

após início da medição espectrofluorimétrica foram adicionados 0,1 mL de solução de nitrato de níquel $2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com auxílio de uma seringa HAMILTON modelo 80600 de $100,0 \mu\text{L}$.

O volume final de 2,0mL na cubeta foi completado com água deionizada.

A mistura dos reagentes foi feita sob agitação magnética na própria célula.

As legendas das figuras indicam as concentrações das soluções finais após a mistura dos reagentes.

IV.3.c Resultados e discussão

Na figura 30 observa-se que para uma concentração de catalisador $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH = 9,2$, a reação se completa em 1 s, sendo muito mais rápida que na presença de $Mn(II)$ $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $pH = 4,7$, evidenciando a contribuição dos íons $[Ni^{II}(H_3G_4)]^{2-}$ e $[Ni^{III}(H_3G_4)]^-$ como catalisadores do

processo de oxirredução de sulfito com oxigênio. Como a reação é muito rápida a reprodutibilidade foi muito ruim, devido a dificuldades na mistura dos reagentes. A figura 30 é a seleção de alguns resultados mais representativos.

Aumentando-se a concentração de S(IV) ($0-3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) observa-se um aumento na variação da intensidade relativa de fluorescência emitida pelo íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ demonstrando um consumo maior de oxigênio no meio.

Utilizando $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ o consumo de oxigênio no meio diminui evidenciado por uma variação menor na intensidade relativa de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em relação às concentrações menores de S(IV). Isto sugere que a concentração de S(IV) está acima da estequiometria da reação (equação 7) e, portanto não há oxigênio suficiente para que a reação seja efetiva.

O cálculo do consumo de oxigênio dissolvido apresentado na tabela 5 foi obtido a partir da figura 30 utilizando-se a equação de Stern-Volmer. Os valores obtidos não obedecem a estequiometria prevista pela equação 7, sugerindo que ocorrem reações paralelas que consomem oxigênio do meio.

Os dados obtidos a partir do uso de tensoativo TRITON X-100 no meio reacional (figura 31) apresentaram um pequeno aumento na variação da intensidade relativa de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, demonstrando que ocorre um consumo maior de oxigênio no meio quando o tensoativo participa do meio reacional.

Figura 30: Variação da IRF em solução contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Borato}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 9,2), $[\text{Ni(II)/G}_4] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e:

- (a) $[\text{S(IV)}] = \text{zero}$;
- (b) $[\text{S(IV)}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (c) $[\text{S(IV)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (d) $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- (e) $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

fenda_{exc} = 5 nm, fenda_{em} = 5 nm,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 950 V.

Tabela 5: Variação do consumo de oxigênio em função da concentração de S(IV) no meio.

$10^4 \times [\text{S(IV)}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$10^4 \times [[\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_{\text{final}}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	
1,0	0,29	0,5 *
2,0	2,1	1,0 *
3,0	2,3	1,5 *
4,0	2,2	2,0 *

* esperado com base na estequiometria da reação 7

$$[\text{Ru(bipy)}_3]^{2+} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{Ni(II)}] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$[\text{tampão Borato}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (pH = 9,2)};$$

$$I_0 = 6250.$$

Cálculos obtidos a partir dos dados da figura 30.

Figura 31: Avaliação do uso de tensoativo TRITON-X100. Variação da intensidade relativa de fluorescência em solução contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+} = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{tampão Borato}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 9,2), $[\text{Ni(II)/G}_4] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TRITON-X100}] = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{S(IV)}] =$

(a) $[\text{S(IV)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(a') $[\text{S(IV)}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON-X100

(b) $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(b') $[\text{S(IV)}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON-X100

(c) $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

(c') $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ com TRITON-X100

$\text{fenda}_{\text{exc}} = 5 \text{ nm}$, $\text{fenda}_{\text{em}} = 5 \text{ nm}$,

Tensão aplicada à fotomultiplicadora = 950 V.

IV.3.c.i Mecanismos e reações paralelas que podem afetar o sinal de fluorescência.

Algumas reações paralelas com $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, podem afetar o sinal de emissão originando um efeito supressor adicional, ao do oxigênio, por processo de transferência de elétrons. Baseando-se nos valores de potencial de redução, essas reações podem ser escritas como:

A literatura ⁽⁵³⁾ também reporta a reação de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (um dos possíveis produtos).

Analogamente ao esquema I (para o $\text{Mn}(\text{II})$), o mecanismo provável para autooxidação de SO_3^{2-} na presença de $\text{Ni}(\text{II})$ /tetraglicina pode ser resumido no esquema II:

Esquema II. Mecanismo provável da autooxidação de SO_3^{2-} na presença de $\text{Ni}(\text{II})$ /tetraglicina e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ⁽⁶⁶⁾

Início

Processo autocatalítico. Ciclo redox de Ni(II)/(III)

Ciclo redox envolvendo um segundo íon metálico: (Ru(II)/(III))

IV.4 Conclusão

Ao se adicionar Mn(II) a uma solução tamponada pH=4,7 contendo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e S(IV) ocorre um aumento da intensidade de fluorescência devido ao consumo de oxigênio dissolvido em solução.

Para uma concentração fixa de $\text{Mn(II)} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a velocidade e o consumo de O_2 aumentam com a concentração de S(IV) (figuras 21,22 e 23). Este perfil também revela um período de indução inicial que evidencia a existência de um processo autocatalítico.

Para uma concentração fixa de $\text{S(IV)} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ observa-se que a velocidade da reação e o consumo de oxigênio aumentam com a concentração de Mn(II), no intervalo $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (figura 24 a-d).

O cálculo do consumo de oxigênio em cada uma das condições experimentais observadas nas figuras 21 a 23, quando se utilizou Mn(II) como catalisador, foi baseado na equação de Stern-Volmer (eq. 1). Os resultados obtidos descritos nas tabelas 2 e 3 sugerem que reações paralelas podem estar ocorrendo, pois o consumo de oxigênio não segue a estequiometria prevista pela reação.

Testou-se o emprego de tensoativo TRITON X-100 visando melhora na sensibilidade e/ou seletividade da reação catalisada por íons metálicos. No caso da reação catalisada por Mn(II), na presença de tensoativo a reação é mais lenta além de diminuir o consumo total de oxigênio.

Na figura 30 observa-se que para uma concentração de $\text{Ni(II)} 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 9,2, a reação se completa em 1 s, sendo muito mais rápida que na presença de $\text{Mn(II)} 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em pH = 4,7, evidenciando a

contribuição dos íons $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{-2}$ e $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{-}$ como catalisadores do processo de oxirredução de sulfito com oxigênio.

Aumentando-se a concentração de S(IV) ($0-3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) observa-se um aumento na variação da intensidade relativa de fluorescência emitida pelo íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ demonstrando um consumo maior de oxigênio no meio.

Utilizando $[\text{S(IV)}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ o consumo de oxigênio no meio diminui evidenciado por uma variação menor na intensidade relativa de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em relação às concentrações menores de S(IV). Isto sugere que a concentração de S(IV) está acima da estequiometria da reação e portanto, não há oxigênio suficiente para que a reação seja efetiva.

O cálculo do consumo de oxigênio dissolvido apresentado na tabela 5 não obedece a estequiometria prevista pela equação, sugerindo que ocorrem reações paralelas que consomem oxigênio do meio.

Os dados obtidos a partir do uso de tensoativo TRITON X-100 no meio reacional (figura 31) apresentaram um pequeno aumento na variação da intensidade relativa de fluorescência do íon $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, demonstrando que ocorre um consumo maior de oxigênio no meio quando o tensoativo participa do meio reacional.

V Perspectivas futuras

As seguintes perspectivas futuras seriam interessantes para complementar o presente trabalho:

-Estudos para melhor caracterização das propriedades do complexo PdTMPyP , tais como, determinação do tempo de vida da espécie excitada.

-Verificação da viabilidade de imobilização dos sais desses complexos em matrizes para o estudo de reações, nas quais a velocidade do consumo de oxigênio seja relativamente lenta.

VI Referências Bibliográficas

- (1) Kolle, C., Gruber, W., Trettnak, W., Biebern timer, K., Dolezal, C., Reininger, F., O'Leary, P., Fast opticochemical sensor for continuous monitoring of oxygen in breath-gas analysis. *Sensors and Actuators B*, 38-39: 141-149, 1997.
- (2) Li, L., Walt, D. R., Dual-analyte fiber-optic sensor for the simultaneous and continuous measurement of glucose and oxygen. *Analytical Chemistry*, 67: 3746-3752, 1995.
- (3) Klimant, I., Köhl, M., Glud, R. N., Holst, G., Optical measurement of oxygen and temperature in micro scale: strategies and biological applications. *Sensors and Actuators B*, 38-39: 29-37, 1997.
- (4) Leray, I., Vernières, M. C., Bied-Charreton, C., Porphyrins as probe molecules in the detection of gaseous pollutants: detection of benzene using cationic porphyrins in polymer films. *Sensors and Actuators B*, 54:243-251, 1999.
- (5) Di Natale, C., Paolesse, R., Macagnano, A., Mantini, A., Mari, P., D'Amico, A., Qualitative structure-sensitivity

relationship in porphyrins based QMB chemical sensors, Sensors and Actuators B, 68: 319-323, 2000.

- (6) Holmes-Smith, A. S., Hamill, A., Campbel, M., Uttamlal, M. 1999. Electropolymerised platinum porphyrin polymers for dissolved oxygen sensing. Analyst, 124(10): 1463-1466, 1999.
- (7) Leiner, M. J. P., Luminescence chemical sensors for biomedical applications: scope and limitations. Analytica Chimica Acta, 255: 209-222, 1991.
- (8) Skoog, D. A., Holler F. J, Nieman, T. A. "Princípios de Análise Instrumental", ed. Bookman, 5ª ed., Porto Alegre, 2002, cap. 15, pg. 329.
- (9) Figueiredo, T. L. C., Johnstone, R. A. W., Sorensen, A. M. P. S., Burget, D., Jacques, P., Determination of Fluorescence Yields, Singlet Lifetimes and Singlet Oxygen Yields of Water-Insoluble Porphyrins and Metaloporphyrins in Organic Solvents and in Aqueous Media. Photochemistry and Photobiology, 69(5): 517-528, 1999.

- (10) Rosenzweig, Z., Kopelman, R., Developed of a Sub micrometer Optical Fiber Oxygen Sensor. *Analytical Chemistry*, 67: 2650-2654, 1995.

- (11) Choi, M. M. F., Xiao, D., Single standard calibration for an optical oxygen sensor based on luminescence quenching of a ruthenium complex. *Analytica Chimica Acta*, 403: 57-65, 2000.

- (12) Rollie, M. E., Patonay, G., Warner, I. M., Automated Sample Deoxygenation for Improved Luminescence Measurements. *Analytical Chemistry*, 59: 180-184, 1987.

- (13) Sasso, M. G., Quina, F. H., Bechara, E. J. H., Ruthenium (II) Tris(bipyridyl) Ion as a Luminescent Probe for Oxygen Uptake. *Analytical Biochemistry*, 156: 239-243, 1986.

- (14) Bacon, J. R., Demas, J. N., Determination of Oxygen Concentrations by Luminescence Quenching of a Polymer-Immobilized Transition-Metal Complex. *Analytical Chemistry*, 59: 2780-2785, 1987.

- (15) Rollie, M. E., Ho, C. N., Warner, I. M., Sample Deoxygenation for Fluorescence Spectrometry by Chemical Scavenging. *Analytical Chemistry*, 55(14): 2445-2448, 1983.

- (16) Demas, J. N., DeGraff, B. A., Design and Applications of Highly Luminescent Transition Metal Complexes. *Analytical Chemistry*, 63 (17): 829(A)-837(A), 1991.

- (17) MacCraith, B. D., McDonagh, C. M., O'Keeffe, G., Keyes, E. T., Vos, J. G., O'Kelly, B., McGilp, J. F., Fiber Optic Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching Of Evanescent-wave Excited Ruthenium Complexes in Sol-Gel Derived Porous Coatings. *Analyst*, 118: 385-388

- (18) Demas, J. N., DeGraff, B. A., Applications of Luminescence Transition Metal Complexes to Sensor Technology and Molecular Probes. *Journal of Chemical Education*, 74(6): 690-695, 1997.

- (19) Carraway, E. R., Demas, J. N., DeGraff, B. A., Bacon, J. R., Photophysics and Photochemistry of Oxygen Sensors Based on Luminescent Transition-Metal Complexes. *Analytical Chemistry*, 63: 337-342, 1991.

- (20) Li, X. M., Ruan, F. C., Wong, K. Y., Optical Characteristics of a Ruthenium(II) Complex Immobilized in a Silicone Rubber Film for Oxygen Measurement. *Analyst*, 118: 289-292, 1993.
- (21) Li, X., Rosenzweig, Z., A fiber optic sensor for rapid analysis of bilirubin in serum. *Analytica Chimica Acta*, 353: 263-273, 1997.
- (22) McDonagh, C. M., MacCraith, B. D., McEvoy, A. K., Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase. *Analytical Chemistry*, 70(1): 45-50, 1998.
- (23) Klimant, I., Wolfbeis, O. S., Oxygen-sensitive luminescent materials based on silicone-soluble ruthenium diimine complexes. *Analytical Chemistry*, 67(18): 3160-3166, 1995.
- (24) Hauser, P. C., Tan, S. S. S., All-solid-state instrument for fluorescence-based fiber-optic chemical sensors. *Analyst*, 118(8): 991-995, 1993.
- (25) Kneas, K. A., Xu, W., Demas, J. N., DeGraff, B. A., Oxygen sensors based on luminescence quenching: Interactions of tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) ruthenium(II) chloride

and pyrene with polymer supports. *Applied Spectroscopy*, 51(9): 1346-1351, 1997.

- (26) McEvoy, A. K., McDonagh, C. M., MacCraith, B. D., Dissolved Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching of Oxygen-sensitive Ruthenium Complexes Immobilized in Sol-Gel-derived Porous Silica Coatings. *Analyst*, 121: 785-788, 1996.
- (27) Li, L., Walt, D. R., Dual-analyte fiber-optic sensor for the simultaneous and continuous measurement of glucose and oxygen. *Analytical Chemistry*, 67: 3746-3752, 1995.
- (28) Hartmann, P., Leiner, M. J. P., Leppitsch, M. E., Luminescence Quenching Behavior of a Oxygen Sensor-Based on a Ru(II) Complex Dissolved in Polystyrene. *Analytical Chemistry*, 67(1): 88-93, 1995.
- (29) Chuang, H., Arnold, M. A., Linear calibration function for optical oxygen sensors based on quenching of ruthenium fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 368: 83-89, 1998.
- (30) Biesaga, M., Pyrzyńska, K., Trojanowicz, M., Porphyrins in analytical chemistry. A review. *Talanta*, 51: 209-224, 2000.

- (31) Leray, I., Vernières, M. C., Loucif-Saibi, R. Bied-Charreton, C., Faure, J., Porphyrins as probe molecules in the detection of gaseous pollutants I: Diffusion of pyridine in polystyrene films containing zinc-tetraphenylporphyrin. *Sensors and Actuators B*, 37: 67-74, 1996.

- (32) Owens, J. W., Smith, R., Robinson, R., Robins, M., Photophysical properties of porphyrins, phthalocyanines, and benzochlorins. *Inorganica Chimica Acta*, 279: 226-231, 1998.

- (33) Ricchelli, F., Photophysical properties of porphyrins in biological membranes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 29: 109-118, 1995.

- (34) Eastwood, D., Gouterman, M., Porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 35: 359-375, 1970.

- (35) Mills, A., Lepre, A., Controlling the Response Characteristics of Luminescent Porphyrin Plastic Film Sensors for Oxygen. *Analytical Chemistry*, 69(22): 4653-4659, 1997.

- (36) Papkovsky, D. B., O'Riordan, T., Soini, A., Phosphorescent porphyrin probes in biosensors and sensitive bioassays. *Biochemical Society Transactions*, 28 (Part 2): 74-77, 2000.
- (37) Amao, Y., Miyashita, T., Okura, I., Optical oxygen detection based on luminescence change of metalloporphyrins immobilized in poly(isobutylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate) film. *Analytica Chimica Acta*, 421: 167-174, 2000.
- (38) DiMarco, G., Lanza, M., Optical solid-state oxygen sensors using metalloporphyrin complexes immobilized in suitable polymeric matrices. *Sensors and Actuators B*, 63: 42-48, 2000.
- (39) Mills, A., Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors. *Sensors and Actuators B*, 51: 60-68, 1998.
- (40) Lee, S-K., Okura, I., Porphyrin-doped sol-gel glass as a probe for oxygen sensing. *Analytica Chimica Acta*, 342: 181-188, 1997.
- (41) Kalyanasundaram, K., Photochemistry and Sensitized Evolution of Hydrogen from Water Using Water-soluble

Cationic Porphyrins. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 79: 1365-1374, 1983.

- (42) Pang, D-W., Hu, M., Wang, Z-L., Two electrodes modified with metalloporphyrins via an ester linkage and their catalysis of the cathodic reduction of dioxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372: 269-271, 1994.

- (43) Harriman, A., Porter, G., Walters, P., Photo-oxidation of Metalloporphyrins in Aqueous Solution. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 79: 1335-1350, 1983.

- (44) Yuasa, M., Nagaiwa, T., Kato, M., Sekine, I., Hayashi, S., Electrochemical Properties of Metalloporphyrin-Clay Complex-Modified Electrode Systems: Investigation as Oxygen Sensors. *Journal of Electrochemical Society*, 142(8): 2612-2617, 1995.

- (45) Plant, R. L., Burns, D. H., Quantitative, Depth-Resolved Imaging of Oxygen Concentration by Phosphorescence Lifetime Measurement, *Applied Spectroscopy*, 47(10): 1594-1599, 1993.

- (46) Chai, X-S. Danielsson, L-G., Approaches to in-line removal of dissolved oxygen in flow systems for process analysis. *Analytica Chimica Acta*, 332: 31-38, 1996.
- (47) Pedrotti, J. J., Lima, S., Coichev, N., Gutz, I. G. R., Overcoming oxygen quenching in fluorescence spectrometry with a highly efficient in-line degassing device interfaced with a flow cell. *Analytica Chimica Acta*, 422: 131-137, 2000.
- (48) Pedrotti, J. J., Angnes, L., Gutz, I. G. R., A fast, highly efficient, continuous degassing device and its application to oxygen removal in flow-injection analysis with amperometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 298: 393-399, 1994.
- (49) Lima, S., Bonifácio, R. L., Coichev, N., Ruthenium(II) tris(bipyridyl) ion as a luminescent probe for oxygen uptake on the catalyzed oxidation of HSO_3^- . *Talanta*, 59: 547-556, 2002.
- (50) Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. "Princípios de Análise Instrumental", ed. Bookman, 5ª ed., Porto Alegre, 2002, cap. 25, pg. 577.

- (51) Azzellini, G. C., "Síntese de porfirinas e metaloporfirinas N-alquilpiridil substituídas: estudo da influência dos substituintes alquílicos em processos de fotossensibilização", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP - SP, 1992.
- (52) Kalyanasundaram, K., Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues, *Coordination Chemistry Reviews*, 46: 159-244, 1982.
- (53) He, Z., Wu, F., Meng, H., Yuan, L., Song, G., Zeng, Y., Chemiluminescence Determination of Sulfite in Sugar and Sulfur Dioxide in Air Using $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ System. *Analytical Sciences*, 14: 737-740, 1998.
- (54) Coichev, N., van Eldik, R., Metal Catalyzed Atmospheric Oxidation Reactions. A Challenge to Coordination Chemists. *New Journal of Chemistry*, 18(1): 123-131, 1994.
- (55) Brandt, C., van Eldik, R., Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric – Relevant Processes and Mechanisms. *Chemical Reviews*, 95(1): 119-190, 1995.

- (56) Pezza, H. R., Lopes, C. F. F., Suárez-Iha, M. E.V., Coichev, N., Cinética e Mecanismo da Reação de Auto-Oxidação de S(IV) Catalisada por Íons Metálicos de Transição. *Química Nova*, 22(4): 529-540, 1999.

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

- (58) Ermakov, A. N., Poskrebyshev, G. A., Purmal, A. P., Sulfite Oxidation: The State-of-the-art of Problem. *Kinetics and Catalysis*, 38(3): 295-308, 1997.

- (59) Middleton, P., Kiang, C. S., Mohnen, V. A., Theoretical Estimates of the Relative Importance of Various Urban Sulfate Aerosol Production Mechanisms. *Atmospheric Environment*, 14: 463-472, 1980.

- (60) Möller, D., Kinetic Model of Atmospheric SO₂ Oxidation Based on Published Data. *Atmospheric Environment*, 14: 1067-1076, 1980.

- (61) Junge, C. E., Ryan, T. G., Study of SO₂ Oxidation in Solution and its Role Atmospheric Chemistry. Q. J. R. Meteorol. Soc., 84: 46-55. 1958.
- (62) Workman, S., Richter, M. M., The Effects of Nonionic Surfactants on the Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) – Tripropylamine Electroluminescence System. *Analytical Chemistry*, 72(22): 5556-5561, 2000.
- (63) Snyder, S. W., Buell, S. L., Demas, J. N., DeGraff, B. A., Interactions of Ruthenium(II) Photosensitizers with Surfactant Media. *Journal of Physical Chemistry*, 93: 5265-5271, 1989.
- (64) Factor, B., Muegge, B., Workman, S., Bolton, E., Bos, J., Richter, M. M., Surfactant Chain Length Effects on the Light Emission of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)/Tripropylamine Electrogenerated Chemiluminescence. *Analytical Chemistry*, 73: 4621-4624, 2001.
- (65) Xu, G., Cheng, L., Dong, S., Effects of Heteropoly Acids and Surfactant on Electrochemiluminescence of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II). *Analytical Letters*, 32(11): 2311-2326, 1999.

- (66) Bonifácio, R. L., Estudos espectrofotométricos por quimiluminescência da autoxidação de complexos de Ni(II) e Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV). Aplicações analíticas. Tese de doutorado,. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2004.
- (67) Soboleva, I. V., van Stam, J., Dutt, G. B., Kuzmin, M. G., De Schryver, F. C., Electron-Transfer Reactions in SDS Micelles: Reactivity of Pyrene and Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Excited States Investigated by Time-Resolved Luminescence Quenching. *Langmuir*, **15**: 6201-6207, 1999.
- (68) Coichev, N., van Eldik, R., A Mechanistic Study of the Sulfite-induced Autoxidation of Mn(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorganica Chimica Acta*, **185**, 69-73, 1991.
- (69) Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., "Princípios de Análise Instrumental", ed. Bookman, 5ª ed., Porto Alegre, 2002, cap. 22.
- (70) Moya, H. D., Neves, E. A., Coichev, N., The Stabilization of Manganese(III) by Azide Ions in Aqueous Solution. *Talanta*, **44**: 797-803, 1997.

- (71) D. T. Sawyer, "Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals", (Sawyer, D. T., ed.), pp. 131-148, Plenum Press, New York, 1988.
- (72) Berglund, J., Fronaeus, S., Elding, L. I., Kinetics and Mechanism for Manganese-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) by Oxygen in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 32: 4527-4538, 1993.
- (73) Coichev, N., Reddy, K. B., van Eldik, R., The Synergistic Effect of Manganese(II) in the Sulfite-Induced Autoxidation of Metal Ions and Complexes in Aqueous Solution. *Atmospheric Environment*, 26A(13): 2295-2300, 1992.
- (74) Creutz, C., Sutin, N., Photogeneration and Reactions Of Cobalt(I) Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 64: 321-341, 1985.
- (75) Balzani, V., Moggi, L., Manfrin, M. F., Bolletta, F., Quenching and Sensitization Processes of Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 15(4): 321-433, 1975.
- (76) Neta, P., Huie, R. E., Harriman, A., One-Electron-Transfer Reactions of the Couple $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$ in Aqueous Solutions.

Pulse Radiolytic and Cyclic Voltammetric Studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(6): 1606-1611, 1987.

- (77) Stanbury, D. M., Lednicky, L. A., Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions Involving the Chlorite/Chlorine Dioxide Couple. Activation Barriers for Bent Triatomic Species. *Journal of American Chemical Society*, 106(10): 2847-2853, 1984.
- (78) Huie, R. E., Neta, P., Chemical Behavior of SO_3^- and SO_5^- Radicals in Aqueous-solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23): 5665-5669, 1984.
- (79) Sarala, R., Islam, M. A., Rabin, S. B., Stanbury, D. M., Aromatic Sulfonation by SO_3^{2-} and the Reduction Potential of the Sulfite Radical: Oxidation of Sulfite by the Tetraammine(phenanthroline)ruthenium(III) Cation. *Inorganic Chemistry*, 29(6): 1133-1142, 1990.
- (80) Merényi, G., Lind, J., Shen, X., Electron Transfer from Indoles, Phenol, and Sulfite (SO_3^{2-}) to Chlorine Dioxide (ClO_2). *The Journal of Physical Chemistry*, 92(1): 134-137, 1988.

- (81) Anast, J. M., Margerum, D. W., Trivalent Copper Catalysis of the Autoxidation of Sulfite. Kinetics and the Mechanism of Copper (III/II) Tetraglycine Reactions with Sulfite. *Inorganic Chemistry*, 20(7): 2319-2326, 1981.

- (82) Stanbury, D. M., "In Advances in Inorganic Chemistry", (A. G. Sykes ed.), vol. 33, pp. 69-138, Academic Press Inc., San Diego, 1989.

- (83) Ebersson, L., Electron-Transfer Reactions in Organic-Chemistry. *Advanced Physical Organic Chemistry*, 18: 79-185, 1982.

- (84) Fürholz, U., Haim, A., Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Mononuclear and Binuclear Ruthenium(II) Ammine Complexes with Peroxydisulfate. *Inorganic Chemistry*, 26(20): 3243-3248, 1987.

- (85) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed., 1992-1993, (R. W. Lide ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1992.

- (86) Balej, J., Thermodynamics of Reactions During the Electrosynthesis of Peroxodisulphates. *Electrochimica Acta*, 29(9): 1239-1242, 1984.
- (87) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed., 1985-1986, (R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, eds.), CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1985.
- (88) Spiro, M., The Standard Potencial of the Peroxosulfate-sulfate Couple. *Electrochimica Acta*, 24: 313-314, 1979.
- (89) Steele, W. V., Appelman, E. H., The Standard Enthalpy of Formation Peroxymonosulfate (HSO_5^-) and the Standard Electrode Potential of the Peroxymonosulfate-bisulfate Couple. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 14: 337-344, 1982.
- (90) Price, J. S., Tasker, I. R., Appelman, E. H., O'Hare, P. A. G., Thermochemistry of Inorganic Sulfur-compounds. IX. Molar Heat Capacity of KHSO_5 (cr) from 5 to 300 K, and the Partial Molar Entropy of HSO_5^- (aq). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 18: 923-930, 1986.

- (91) Mayhew, S. G., The Redox Potential of Dithionite and SO_2^- from Equilibrium Reactions with Flavodoxins, Methyl Viologen and Hydrogen plus Hydrogenase. *Europe Journal Biochemistry*, 85: 535-547, 1978.
- (92) Cugnac-Pailliotet, A., Gadet, M. C., Pouradie, J., Redox Potential of Sulfite-dithionate System. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Serie C, 276, 1331-1333, 1973.
- (93) Sebastián, M.V.A., - Estudo da autoxidação de complexos de Co(II), Ni(II) e cO(II) tetraglicina induzida por S(IV). Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2003.