UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO NA PRESENÇA DE ZINCO,
MANGANÊS E NÍQUEL

SIMONE JACONETTI YDI

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. ROBERTO TOKORO

Orientador

SÃO PAULO

1994

**"DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBALTO NA PRESENÇA DE
ZINCO, MANGANÊS E NÍQUEL"**

SIMONE JACONETTI YDI

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 Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Roberto Tokoro
IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Elizabeth de Oliveira
IQ-USP

Prof. Dr. Nivaldo Baccan
IQ-UNICAMP

SÃO PAULO, SP
29 DE ABRIL DE 1994

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Roberto Tokoro pela valiosa contribuição na orientação deste trabalho. O convívio agradável e sincero me fizeram admirá-lo, não somente por seu profissionalismo, mas também por sua sensibilidade no relacionamento com as pessoas.

Aos colegas Solange, Mauro, Denise, Cláudia, Yoshie e Sílvio, pelo companheirismo e amizade em todos os momentos.

Ao meu irmão Décio, pelo capricho e paciência na confecção das figuras.

À minha irmã Rosana, por tudo.

Ao amigo Paulo Cesar Pinheiro, um defensor incondicional do amor.

Ao Mestre Julio Cezar, pelo incentivo à carreira educacional e pelo brilhantismo de seu caráter.

Em especial, às amigas Hilda e Adalgiza, sempre presentes em todos os momentos.

Aos professores do Instituto de Química da USP, pela atenção e ajuda nas horas decisivas.

Ao colega Arnaldo Bona, que primeiro me auxiliou no início

desta jornada.

Aos colegas da Analítica, pela amizade e convívio agradáveis durante todos estes anos.

Às secretárias Dora e Marlene, pela disposição e amabilidade no tratamento com o público.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

" Se seus projetos são para um ano - semeie o grão.
Se são para dez anos - plante uma árvore.
Se são para cem anos - instrua o povo.
Semeando uma vez o grão - colherás uma única vez.
Plantando uma árvore - colherás dez vezes.
Instruindo o povo - colherás cem vezes.
Se deres um peixe a um homem - ele comerá uma única vez.
Se, porém, o ensinares a pescar - ele comerá a vida inteira. "

Este trabalho é dedicado a
meus pais, Decio e
Antonietta, à pequena
Jessica e ao querido
Alexandre, pelo apoio
incansável nesta caminhada.

SUMÁRIO

Glossário

Resumo

Abstract

I. Introdução.....	1
I.1. Objetivo.....	3
II. Alguma Revisão Bibliográfica.....	4
II.1. Histórico.....	5
II.2. Complexos de Metais de Transição com α,α' -Bipiridina...	9
II.3. Comportamento Espectrofotométrico dos Complexos Metálicos com Bipiridina.....	11
III. Resultados e Comentários.....	12
III.1. Estudo da Estabilização de NaBH_4 em Diversos Solventes.....	13
III.2. Estabilidade do Complexo $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$	17
III.2.1 - Em Solução Aquosa.....	18
III.2.2 - Em Solução Aquo-etanólica.....	18
III.2.3 - Em Solução de Dimetilformamida (DMF).....	19
III.2.4 - Em Soluções de Água-Dimetilformamida.....	20
III.2.5 - Em Presença de $\text{O}_2(\text{g})$	21
III.3. Estudo Qualitativo dos Interferentes Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}	24
III.4. Curvas de Ringbom.....	30
III.4.1 - $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	31
III.4.2 - $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	32
III.4.3 - $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	33

III.4.4 - $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	34
III.4.5 - $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	35
III.4.6 - $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$	38
III.5. Estudo Quantitativo dos Interferentes.....	39
III.6. Conclusões Finais.....	47
IV. Perspectivas Futuras.....	48
V. Experimental.....	50
V.1. Síntese dos Complexos de Co^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} na forma $[\text{M}^{(\text{n})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_n$	51
V.2. Padronização dos Sais Complexos.....	51
V.2.1 - $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	51
V.2.2 - $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	53
V.2.3 - $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$	54
V.2.4 - $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ e $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2 \cdot$ $3 \text{H}_2\text{O}$	55
V.3. Preparação e Padronização de Soluções de NaBH_4	56
V.4. Abertura da Amostra.....	59
V.5. Análise por Adição de Padrão.....	60
V.6. Aparelhagem.....	60
V.7. Reagentes.....	61
Referências Bibliográficas.....	64

GLOSSÁRIO

Liga de cobalto NBS 167:

C = 0,38%

Si = 0,44%

Mn = 1,64%

Cr = 20,00%

Ni = 20,65%

Mo = 3,90%

W = 4,50%

V = 0,01%

P = 0,010%

S = 0,007%

Co = 42,90%

Cu = 0,03%

Fe = 2,30%

Ta = 0,08%

Nb = 3,15%

RESUMO

O íon Co^{2+} , quando coordenado com ligante bipyridina (bipy), pode ser reduzido por ataque químico de redutores fortes, como NaBH_4 (boroidreto de sódio), formando $[\text{Co}^{(I)}(\text{bipy})_3]^+$, azul. Este complexo pode ser determinado espectrofotometricamente por conferir um espectro na região do visível com $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5,8 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Somente cobalto estabiliza-se na forma de $[\text{Co}^{(I)}(\text{bipy})_3]^+$, enquanto que outros metais como Mn, Ni e Zn reduzem-se ao estado metálico. A estabilização do NaBH_4 foi conseguida em DMF (N,N'-dimetilformamida). Foi utilizado o método da adição de padrão, condicionando-se o sistema ao meio $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ na proporção de 2:1 (v/v), $T = 25^\circ\text{C}$, excesso de ligante e excesso de 240 vezes de NaBH_4 . Níquel interfere acima de $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, manganês acima de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e zinco acima de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, quando $C_{\text{Co}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Este procedimento foi realizado em amostra NBS167, encontrando-se valores 1% menores que o valor certificado.

Spectrophotometric Determination of Cobalt in the Presence of Nickel, Manganese and Zinc

ABSTRACT

The cobalt (II) ion complexed with bipyridine (bipy) can be reduced chemically by reductant like sodium borohydride yielding blue $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{bipy})_3]^+$. This complex can be determined spectrophotometrically using visible spectra at $\lambda = 600 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5,8 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). When Mn, Ni and Zn are present together with cobalt (II) and the mixture is complexed by bipyridine and furtherly treated by borohydride, the ions of nickel, manganese and zinc are reduced to fundamental state remaining $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{bipy})_3]^+$ soluble complex. The stabilization of NaBH_4 was achieved in N,N'-dimetilformamide (DMF). Interference studies showed for $[\text{Co}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 2:1 of $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$, $t = 25^\circ\text{C}$, excess presence of bipyridine ligand and 240 times excess of NaBH_4 : nickel start interfere at $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, manganese at $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ and zinc at $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. The procedure was applied at a cobalt alloy NBS167 using standard addition method and the recovery was 1% less than certificated value.

I – INTRODUÇÃO

A determinação de cobalto há muito vem sendo estudada e a literatura é pródiga nos métodos ópticos. Os métodos espectrofotométricos basicamente resumem-se na complexação do íon metálico (nas formas 2+ ou 3+), formando compostos coloridos, que são avaliados comparando-se a intensidade da sua cor, com uma série de padrões.

A maioria destes métodos consiste em separar o complexo de cobalto de seus interferentes ou, ainda, em mascarar os interferentes, alterando o sistema com outro componente químico (1-3).

Fungaro (4) e outros autores (5-9) observaram que bipyridina forma complexos de cobalto, níquel, manganês e zinco, na forma $[M^{(II)}(bipy)_3]^{2+}$. Esses complexos, quando tratados com um redutor forte do tipo $NaBH_4$ (borohidreto de sódio), reduzem-se ao estado metálico, com exceção do $[Co^{(II)}(bipy)_3]^{2+}$, que se estabiliza na forma $[Co^{(I)}(bipy)_3]^+$, azul, permitindo sua determinação na região do visível. A estabilização do intermediário de cobalto(I)-bipyridina baseia-se na configuração eletrônica explicada com minúcias no trabalho de Nyholm e Tobe (10). O método torna-se atraente por não exigir separação prévia dos interferentes e, como utiliza o espectro na região do visível, permite trabalho com equipamentos de menor recurso.

1.1 - Objetivo

Este trabalho visa a desenvolver um método espectrofotométrico para determinação de cobalto na presença de níquel, manganês e zinco, complexados com bipyridina em meio aquoso, aproveitando-se o sinal espectral analítico na região do visível.

II - ALGUMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - Histórico

As cores são sensações criadas pelo cérebro humano quando a ele chegam impulsos nervosos recebidos do ambiente pela retina dos olhos, sensibilizada por diferentes frequências eletromagnéticas que compõem a energia radiante. O olho humano é sensível a apenas uma pequena parcela de frequências conhecida como espectro visível. O ser humano, não satisfeito com sua restrita visão, buscou um aprimoramento visual, criando instrumentos ópticos e eletrônicos para ampliar seu campo de visão.

Tradicionalmente conhecida como "colorimetria", a técnica que utiliza a absorção de luz causada pela presença de espécies químicas (iônicas ou moleculares) em uma solução, pôde ser usada como ferramenta analítica desde os primórdios da Era Cristã (11). O primeiro relato da utilização da colorimetria data de 60 A.D., quando Pliny utilizou extrato de amêndoas amargas para testar a presença de ferro em vinagre.

Já no século XIX, apareceram os métodos comparativos das cores das amostras desconhecidas com as das soluções padrão. Em 1838, Lampadius estimou a quantidade de ferro ou níquel em amostras de minério de cobalto; em 1846, Jacquelinain idealizou um método para estimar cobre baseado na cor desenvolvida pelo complexo amin-cobre. Nas décadas seguintes, até meados do século XX, a comunidade científica não tinha interesse nos métodos colorimétricos porque, para cada sistema colorido, era necessário preparar uma série de padrões comparativos, gerando lentidão no

processo. Nesta época, destacaram-se os trabalhos de Herapath (1852), que desenvolveu o método do tiocianato para ferro; em 1856, Nessler definiu um método para amônia; em 1864, o teste do ácido fenoldissulfônico para nitrato; em 1883, do azul de metileno para sulfeto de hidrogênio.

Métodos comparativos por igualamento de cores, ajustando-se o caminho óptico por onde incidia luz, foi idealizado por Müller (1853), que desenvolveu o aparato batizado por "*komplementar kolorimeter*". No ano seguinte, Duboscq desenvolvia seu aparato, conhecido como colorímetro Duboscq.

A espectrofotometria visual foi aprimorada com a busca de instrumentos visuais que facilitassem a comparação das cores. Dois aspectos básicos definiram estes avanços: atenuação do brilho da luz que atravessava as soluções de referência e amostra, e o isolamento de certas regiões do espectro incidente. O precursor da espectrofotometria de absorção atual foi Carl Vierordth, que montou o primeiro aparato para obter espectros de absorção, sugerindo possíveis análises quantitativas. De mão de seu equipamento, determinou os espectros de permanganato, cromato, amin-cobre, fucsina. Foi, também, o primeiro a publicar tabelas de extinção óptica.

A primeira investigação sistemática utilizando espectrometria de absorção ultra-violeta (U.V.) foi desenvolvida por Victor Henri (1919), juntamente com seus seguidores. Observaram que compostos orgânicos simples absorvem em regiões particulares do espectro U.V., devido a grupamentos cromóforos presentes em suas estruturas. Apenas na década de 40, com avanços na área

eletrônica, os sistemas analisados na região do U.V. começaram a ter interesse analítico.

A descrição matemática para o fenômeno da absorção da luz, desenvolveu-se paralelamente ao do método colorimétrico. O primeiro trabalho publicado foi em 1729, de Pierre Bouguer, sob o título "Essai Optique sur la Gradation de La Lumière", que descrevia a atenuação da luz que passava através de sucessivas camadas de vidro. Bouguer concluiu que camadas iguais de vidro absorvem não quantidades iguais, mas quantidades proporcionais de luz, ou seja, uma certa camada intercepta metade da luz, a camada seguinte intercepta somente a metade desta metade, reduzindo a intensidade da luz incidente original a um quarto.

Em 1790, Johann Lambert, refinou a formulação matemática dos resultados de Bouguer. Estabeleceu que a relação entre a energia transmitida, P , e a incidente, P_o , é uma constante, T , denominada, então, transmitância.

$$T = \frac{P}{P_o}$$

A energia da radiação transmitida decresce em progressão geométrica, quando o caminho óptico aumenta em progressão aritmética:

$$-\log T = ab$$

onde a = absortividade do meio

b = caminho óptico.

Em expressão logarítmica aparece o sinal negativo para o termo T , pois a transmitância decresce quando se aumenta o caminho

óptico.

Quase um século depois, em 1852, August Beer mostrou que a relação logarítmica de Lambert poderia ser estendida para soluções absorventes tomando-se por base a variação de suas concentrações. Matematicamente, as concentrações são análogas à espessura de um material absorvente puro:

$$-\log T = ac$$

onde c = concentração

a = absortividade.

Absorvância, primeiramente chamada de densidade óptica ou extinção, teve seu conceito desenvolvido por Hürter e Driffield, em 1890. Foi definida pela medição de depósitos de prata em materiais fotográficos: a fração de luz incidente transmitida foi chamada de transparência; o inverso, a opacidade; o logaritmo comum da opacidade, como densidade óptica.

As leis fundamentais da espectrofotometria são combinações das leis de Bouguer e Beer:

$$A = abc = -\log T = \log (1/T)$$

A metodologia empregada em análises colorimétricas ou espectrofotométricas baseia-se na comparação da amostra desconhecida com amostras conhecidas ou padrões. Dois métodos usuais de operação são o da série de padrões (12) e o da adição de padrão (13-17).

O método da série de padrões consiste em relacionar, em uma curva-padrão, a absorvância colocada no eixo das ordenadas e a concentração, no eixo das abcissas, de uma série de soluções padrão. Mede-se a absorvância da solução desconhecida e, por

interpolação à curva padrão, obtém-se sua concentração.

Já o método da adição de padrão consiste em construir uma curva padrão a partir da absorvância da amostra desconhecida, adicionando-se a ela uma série de padrões de concentração crescente. A concentração da amostra desconhecida é obtida por extrapolação da curva padrão, no cruzamento com o eixo das concentrações (abcissas).

Os espectrofotômetros devem ser calibrados para que não ocorram erros de origem instrumental. A calibração permite, se necessário, o ajuste da escala de comprimento de onda, bem como a correção da escala de absorvância do aparelho.

A calibração é feita com soluções de alguma substância colorida perfeitamente estável, que apresente máximos de absorvância estreitos (picos) nas regiões ultra-violeta e visível do espectro (1,18-20). Utilizam-se geralmente soluções alcalinas de cromato de potássio (21) e/ou óxido de hólmio(59).

A representação da curva de Ringbom (22) mostra o intervalo de concentração para que o erro fotométrico da análise seja mínimo, bem como o comprimento de onda mais adequado (23).

II.2 - Complexos de metais de transição com α,α' -bipiridina

A formação de complexos de metais de transição com bipiridina caracteriza-se pela estabilização do metal em estados de oxidação formais altos e baixos. O fato deste ligante possuir orbitais π vazios e pares de elétrons solitários favorece a estabilização

dos estados de oxidação mais baixos. Os orbitais vazios do ligante aceitam a alta densidade eletrônica dos orbitais cheios do metal, formando um tipo de ligação antagônica à original, caracterizada pela doação do par eletrônico do ligante aos orbitais vazios do metal. Este comportamento traduz a retroligação, que é a capacidade deste tipo de ligante em receber altas densidades eletrônicas do metal em baixo estado de oxidação. Este tipo de ligação pode ser explicada pelo princípio da eletroneutralidade de Pauling (24).

O ligante bipyridina, tipicamente transfere seus elétrons σ dos átomos de nitrogênio para os orbitais d (eg), s e p do metal, ou dos orbitais d (t_{2g}) do metal para os orbitais moleculares vazios π^* do ligante. Um levantamento bibliográfico mais específico é citado na dissertação de mestrado de Fungaro (4).

Para os complexos octaédricos do tipo $[M^{(II)}(bipy)_3]X_2$, as ligações podem ser iônicas ou covalentes. Burstall e Nyholm (25) calcularam e demonstraram experimentalmente as susceptibilidades magnéticas destes complexos com diferentes metais, caracterizando os tipos de ligações mencionadas. As ligações são iônicas quando o metal é Mn, Co ou Zn, formando complexos de orbital externo, do tipo $4s4p^34d^2$. São covalentes para cobalto trivalente, formando complexos de orbital interno, do tipo $3d^24s4p^3$. Para níquel, o tipo de ligação é discutível, mas dados experimentais indicam caráter mais iônico que covalente.

Os complexos do tipo $[Co^{(I)}(bipy)_3]^+$ caracterizam-se da mesma maneira que os de níquel (II) (ambos são d^8). A susceptibilidade magnética para este complexo mostra características de spin-alto,

reforçando a tendência à retroligação, com orbitais do tipo $4s4p^34d^2$ (26).

II.3 - Comportamento Espectrofotométrico dos Complexos Metálicos com Bipyridina

O espectro no ultravioleta da bipyridina consiste no máximo de absorção em 280 e 235 nm (27). Estas bandas correspondem a transições internas do ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$ (28-30). A coordenação da bipy com íons metálicos resulta em mudança batocrômica em seu espectro (28,30). Isto evidencia que as transições observadas para os complexos metálicos do tipo $[M^n(bipy)_3]^{n+}$ ($M = Co^{2+}$, Co^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}) no ultravioleta são referentes ao ligante. As transições $d \rightarrow d$, de característica do íon metálico, ou aparecerão fracamente na região do visível, para os complexos coloridos, ou serão mascaradas pelas transições do ligante (31,32).

III - RESULTADOS E COMENTÁRIOS

III.1 - Estudo da Estabilização de NaBH_4 em Diversos Solventes

$[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ em solução aquosa, quando tratado com excesso de NaBH_4 , estabiliza-se na forma $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$, de cor azul (33). O excesso não pode ser aleatório, porque quantidades diferentes de NaBH_4 modificam a intensidade da cor formada na reação (figura 1).

Analizando-se a reação formal de NaBH_4 com água (60)

sugere-se duas alternativas para inibi-la e, portanto, estabilizar soluções de NaBH_4 : utilizar uma solução alcalina nas dissoluções, ou um solvente aprótico.

O hidreto, formalmente representado por H^- , apresenta caráter doador de elétron muito mais forte que o ânion hidróxido, OH^- , e do que o sódio metálico, razão pela qual consegue reagir (competitivamente) com o hidrogênio da água (H^+), liberando hidrogênio molecular (H_2) e hidróxido (OH^-). O meio alcalino inibe a reação do NaBH_4 com água, pois a presença de OH^- reprime a dissociação da água pelo efeito do íon comum, permanecendo menor quantidade de H^+ ($\ll 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) disponível para interagir com NaBH_4 .

Em meio alcalino, esta reação fica inibida.

Figura 1 - Variação da Absorvância frente à Variação da $[NaBH_4]$,
com $C_{Co(II)(bipy)_3^{2+}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda = 600$
nm.

A redução do $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ pelo BH_4^- não ocorreu em meio altamente alcalino. A formação de $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$ só é possível quando o pH inicial do meio é no máximo igual a 8. A inibição da redução pode ser explicada pelas hipóteses:

a) formação de um hidroxicomplexo muito estável (34)

b) substituição do ligante bipy por hidroxila, não permitindo a formação de $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$, azul (34)

c) inibição da formação do par iônico entre o cátion complexo e o hidreto, devido à esfera de solvatação formada pela hidroxila ao redor do cátion (35,36).

Em meio aprótico a reação do borohidreto mostrou ser inibida porque estão ausentes os íons $[H_3O.3H_2O]^+$, ou devido a entrada do solvente na esfera de coordenação dificultando a transferência de elétrons. Assim, a escolha do solvente precisou levar em consideração a tal dificuldade e ainda se o solvente poderia se reduzir ou se oxidar eletroquimicamente em presença do soluto (37,38). Dentre os solventes selecionados, observaram-se os seguintes resultados:

SOLVENTES	OBSERVAÇÕES
THF (tetrahidrofurano)	<ul style="list-style-type: none"> - $NaBH_4$ é pouco solúvel; - $NaBH_4$ torna-se solúvel na proporção de 1/6 (v/v) de água; - ocorre a reação do hidreto com $[Co^{(II)}(bipy)_3][ClO_4]_2$.
DMSO (dimetilsulfóxido)	<ul style="list-style-type: none"> - $NaBH_4$ é solúvel sob agitação; - ocorre a reação do hidreto com $[Co^{(II)}(bipy)_3][ClO_4]_2$; - reage com $NaBH_4$ liberando odor de sulfeto de hidrogênio.
DMF (dimetilformamida)	<ul style="list-style-type: none"> - $NaBH_4$ é solúvel; - ocorre a reação do hidreto com $[Co^{(II)}(bipy)_3][ClO_4]_2$.

AN (acetonitrila)

- NaBH_4 é pouco solúvel;
- NaBH_4 torna-se solúvel na proporção de 1/10 (v/v) de água;
- ocorre a reação do hidreto com $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$, dependendo da pureza do solvente.

A teoria do número doador (DN) de Gutmann (39,40) mostra que o aumento do DN faz do solvente um agente ionizante, o que deixará o NaBH_4 mais ionizado em solventes com DN maior. Em solventes com DN menor, observou-se reação mais lenta do boroidreto com o complexo. Na escala de Gutmann, DMF e DMSO possuem maior DN os quais causariam ionização do NaBH_4 e, conseqüentemente, favoreceriam a reação de redução do $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$. O solvente DMF foi escolhido para estabilização do boroidreto porque este, aparentemente, não reage com o soluto e é miscível em água.

III.2 - Estabilidade do Complexo $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$

O complexo $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$ apresenta comportamento diferenciado quando preparado em soluções de solventes diversos. O estudo dos solventes junto a este complexo mostrou o meio mais adequado para condicionar o sistema.

III.2.1 - Em Solução Aquosa

A solução foi preparada a partir de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ sólido, adicionando-se aproximadamente 10 vezes mais hidreto sólido em relação à concentração de $\text{Co}^{2+} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Devido à hidrólise do NaBH_4 liberando $\text{H}_2(\text{g})$, desprendem-se muitas bolhas, tornando a leitura espectrofotométrica irregular. A cor azul é instável, observando-se que não há período de estabilidade deste complexo em solução aquosa (tabela 1). As medições de absorvância foram efetuadas a 20°C .

Tabela 1 - Absorvância (A) da Solução Aquosa de $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$ em função do tempo. $\lambda = 600 \text{ nm}$.

A	Tempo (min)	A	Tempo (min)
1,612	3	2,281	15
2,320	5	2,474	17
2,734	7	2,198	19
2,953	9	2,117	21
3,223	11	1,356	25

III.2.2 - Em Soluções Aquo-etanólicas

A concentração da solução foi a mesma do meio aquoso em mesma temperatura. Foram utilizadas soluções aquo-etanólicas na proporção de 1:1, de acordo com Fungaro (4). Neste meio, o

complexo $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$ tem menor estabilidade do que em água. A solução fica incolor após 20 minutos do aparecimento da cor azul característica do complexo. Desta forma, abandonou-se a possibilidade de utilizar este solvente, ainda que, nestas condições, o complexo $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ seja muito solúvel.

III.2.3 - Em Solução de Dimetilformamida (DMF)

O complexo azul se forma rapidamente em DMF nas mesmas condições anteriores, havendo a necessidade de aumentar a quantidade de boroidreto para 20 vezes a concentração do íon metálico. Observou-se um período de estabilidade de doze minutos (tabela 2). Neste meio não há desprendimento de bolhas e o complexo de $\text{Co}^{(\text{II})}$ é muito solúvel.

Tabela 2 - Absorvância (A) de solução de $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$ em DMF, em função do tempo. $\lambda = 600 \text{ nm}$.

A	Tempo (min)	A	Tempo (min)
2,752	3	2,802	15
2,827	5	2,726	17
2,815	7	2,419	19
2,884	9	2,110	21
2,868	11	1,947	23
2,824	13	1,743	25

III.2.4 - Em Soluções de Água : Dimetilformamida

Estas soluções foram preparadas na proporção de 2:1 (v/v) de água-DMF, nas mesmas condições anteriores, colocando-se 10 vezes mais boroidreto em DMF, em relação à concentração de cobalto. O complexo azul forma-se mais lentamente que em DMF puro, observando-se um período de estabilidade de 10 minutos (tabela 3). Ocorre a formação de bolhas, que não interferiram nas medições espectrofotométricas.

O meio água-DMF é o mais adequado para o trabalho, porque permite determinar a presença de cobalto em concentrações da ordem de 10^{-5} mol.L⁻¹, contra 10^{-3} mol.L⁻¹ nos demais solventes.

Tabela 3 - Absorvância (A) de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^+$ em meio 2:1 de água-DMF. $\lambda = 600 \text{ nm}$.

A	Tempo (min)	A	Tempo (min)
0,306	3	1,402	21
0,630	5	1,487	23
0,930	7	1,471	25
1,151	9	1,495	27
1,425	11	1,421	29
1,643	13	1,461	31
1,594	15	1,435	33
1,686	17	1,398	35
1,297	19	1,182	50

III.2.5 - Em Presença de $O_2(g)$

Cabani (41), em seus estudos polarográficos, demonstrou que o complexo $[Co^{(II)}(bipy)_3]^{2+}$ é modificado pela presença de oxigênio, formando um composto "transportador de oxigênio", de fórmula provável $[Co_2(bipy)_4(H_2O)_2O_2][ClO_4]_4$. A irreversibilidade da desoxigenação é lenta, podendo-se voltar ao complexo inicial pela ação de carreamento de $N_2(g)$, ou elevação da temperatura a $80^\circ C$. Por analogia, a solução azul de $[Co^{(I)}(bipy)_3]^+$ foi tratada com $O_2(g)$, observando-se o desaparecimento da cor azul e a volta da cor amarela das soluções de $[Co^{(II)}(bipy)_3]^{2+}$ (figura 2). Readicionando $NaBH_4$ nesta solução, observa-se novamente o aparecimento da cor azul do complexo de $Co(I)$ (figura 3).

Figura 2 - Espectros da Solução Aquosa de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

———— solução original

----- solução regenerada pelo borbulhamento de $\text{O}_2(\text{g})$

Figura 3 - Espectros da Solução Aquosa de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^+$
A - antes do ataque com $\text{O}_2(\text{g})$
B - regenerado com NaBH_4 após ataque com $\text{O}_2(\text{g})$

III.3 - Estudo Qualitativo dos Interferentes Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}

Trabalhos preliminares mostraram o comportamento dos íons Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} na presença de solução de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaBH}_4(\text{DMF})$, utilizando-se brancos e amostras diversas.

A figura 4 mostra a interferência do íon níquel livre, em solução aquosa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $4,06 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, nos espectros de $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$. A interferência de $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em solução aquosa do mesmo sal e quantidade de bipy estequiométrica é mostrada pela figura 5.

A interferência de $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ em solução aquosa de ZnCl_2 $4,06 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ é mostrada pela figura 6, enquanto que a figura 7 mostra a interferência de $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em solução aquosa de ZnCl_2 de mesma concentração e quantidade estequiométrica de bipy.

A interferência do íon Mn^{2+} livre em solução aquosa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ $4,06 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, e de $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em solução do sal à mesma concentração e quantidade estequiométrica de bipy, é mostrada pela figura 8, com resultados idênticos para ambos interferentes.

Figura 4 - Espectros de $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^+$ em Presença de $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$.
 $t = 25^\circ\text{C}$.

- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$
- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$
- - - branco: $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$
- · - · - branco: $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$

Figura 5 - Espectros de $[\text{Co}^{\text{(I)}}(\text{bipy})_3]^+$ em Presença de $[\text{Ni}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}$. $t = 25^\circ\text{C}$.

- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Ni}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- branco: $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Ni}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- · - · - branco: $[\text{Ni}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$

Figura 6 - Espectros de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em Presença de $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$.
 $t = 25^\circ\text{C}$.

- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$
- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- branco: $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- - - - - branco: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$

Figura 7 - Espectros de $[\text{Co}^{\text{(I)}}(\text{bipy})_3]^+$ em Presença de $[\text{Zn}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}$. $t = 25^\circ\text{C}$.

- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Zn}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- branco: $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Zn}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- .-.- branco: $[\text{Zn}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$

Figura B - Espectros de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em Presença de Mn^{2+} livre e na forma do complexo $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$. $t = 25^\circ\text{C}$.

- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$
- branco: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
- branco: $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
- .-.- branco: $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{NaBH}_4(\text{DMF})$
amostra: branco + $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}(\text{aq})$

III.4 - Curvas de Ringbom

Os pontos para a representação da Curva de Ringbom foram obtidos pelos valores de $(100-\%T)$ frente a ampla variação da concentração das soluções aquosas dos complexos metálicos. O comprimento de onda foi determinado por varredura do espectro no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm (região dos espectros visível e ultra-violeta) (figura 9) e escolhido pela curva que apresentou o ponto de inflexão mais próximo do menor erro fotométrico. A melhor faixa de concentração foi escolhida pelos limites superior e inferior da região retilínea.

Figura 9 - Espectros dos complexos $[M(bipy)_3]^{2,3+}$, onde $M = Co, Ni, Mn, Zn$.

III.4.1 - $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram observados três comprimentos de onda correspondentes a 306 nm, 294 nm e 244 nm. Os resultados (figura 10) mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 294 nm, e está entre $7,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 10 - Curvas de Ringbom para $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

— 294nm
- - - 306 nm
..... 244 nm

III.4.2 - $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $6,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram observados dois comprimentos de onda correspondentes a 232 nm e 280 nm. Os resultados (figura 11) mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 280 nm, e está entre $8,9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 11 - Curvas de Ringbom para $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

— 280 nm
- - - 232 nm

III.4.3 - $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram observados dois comprimentos de onda correspondentes a 236 nm e 284 nm. Os resultados (figura 12) mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 284 nm, e está entre $9,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 12 - Curvas de Ringbom para $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

— 284 nm

- - - 236 nm

III.4.4 - $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $6,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram observados dois comprimentos de onda correspondentes a 222 nm e 306 nm. Os resultados (figura 13) mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 306 nm, e está entre $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 13 - Curvas de Ringbom para $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

— 222 nm

- - - 306 nm

III.4.5 - $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram observados dois comprimentos de onda correspondentes a 240 nm e 284 nm. Os resultados (figura 14) mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 284 nm, e está entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 14 - Curvas de Ringbom para $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

— 294 nm

- - - 240 nm

A presença de oxigênio molecular tende a mudar a constituição dos complexos formados por cobalto e bipy (41), alterando a conformação do espectro, mas não alterando os picos observados (figura 15). Foram efetuadas as curvas de Ringbom para $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ em presença de $\text{O}_2(\text{g})$ por borbulhamento exaustivo (figura 16). A variação da concentração foi idêntica à da curva em ausência de oxigênio. Os resultados mostraram que a melhor faixa de concentração é obtida pela curva efetuada em 240 nm, e está entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 15 - Espectros de Solução Aquosa de $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$
 — em ausência de $\text{O}_2(\text{g})$
 - - - em presença de $\text{O}_2(\text{g})$

Figura 16 - Curvas de Ringbom para $[Co^{(II)}(bipy)_3][ClO_4]_2$ em presença de $O_2(g)$

— 294 nm

- - - 240 nm

III.4.6 - $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$

Para este complexo, a variação da concentração compreendeu o intervalo de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. A curva foi efetuada em $\lambda = 600 \text{ nm}$. Os resultados (figura 17) mostraram que a melhor faixa de concentração está entre $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 17 - Curva de Ringbom para $[\text{Co}^{(\text{I})}(\text{bipy})_3]^+$

$\lambda = 600 \text{ nm}$.

Resumindo, deve-se restringir as condições experimentais dos complexos como segue:

- . níquel: $\lambda = 294 \text{ nm}$; concentração entre $7,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . manganês: $\lambda = 280 \text{ nm}$; concentração entre $8,9 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . zinco: $\lambda = 284 \text{ nm}$; concentração entre $9,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . cobalto (III): $\lambda = 306 \text{ nm}$; concentração entre $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . cobalto (II): $\lambda = 284 \text{ nm}$; concentração entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . cobalto (II) (em presença de O_2): $\lambda = 240 \text{ nm}$; concentração entre $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- . cobalto (I): $\lambda = 600 \text{ nm}$; concentração entre $5,0 \times 10^{-5}$ e $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Acatando sugestão da banca examinadora, deve-se refazer as curvas de Ringbom para os complexos metálicos com o redutor boroidreto de sódio. Observa-se, porém, que estes complexos isolados podem ir ao estado metálico em presença do redutor, precipitando na solução, o que inviabilizaria tal proposição.

III.5 - Estudo Quantitativo dos Interferentes

Preliminarmente, foram observadas as interferências dos íons Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} isoladamente, mantendo-se a concentração do complexo de cobalto constante. A sistemática foi utilizar concentrações variadas de cada interferente, até observar uma

concentração que não alterasse a absorvância da solução inicial de cobalto.

O sistema foi condicionado ao meio 2:1 de H₂O:DMF, temperatura de 25°C, quantidade estequiométrica de ligante e excesso de NaBH₄ de 240 vezes. Tempo para leitura = 10 min.

Para uma concentração de cobalto igual a $1,3 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, níquel interfere em concentrações superiores a $2,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, manganês, em concentrações superiores a $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, e zinco em concentrações superiores a $3,9 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ (tabela 4).

Tabela 4 - Variação da Absorvância (A) da Solução de [Co^(II)(bipy)₃]⁺

$$C_{[Co^{(II)}(bipy)_3]^+} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\lambda = 600 \text{ nm.}$$

$$C_{\text{ligante}} = \text{estequiométrica.}$$

A	C ($\times 10^4$ mol ⁻¹ .L)		
	Mn	Zn	Ni
0,563	0	0	0
0,582	0	0	2,6
1,109	0	0	3,9
0,736	0,25	0	0
0,583	0	3,9	0
0,844	0	5,2	0

Nas mesmas condições, alterando-se a concentração do ligante para excesso de três vezes a concentração dos íons metálicos, mantém-se o nível de interferência para zinco. Níquel interfere

em concentrações superiores a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e manganês em concentrações superiores a $2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (tabela 5).

Tabela 5 - Variação da Absorvância (A) da Solução de $[\text{Co}^{(I)}(\text{bipy})_3]^+$

$$C_{[\text{Co}^{(I)}(\text{bipy})_3]^+} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\lambda = 600 \text{ nm.}$$

$$C_{\text{ligante}} = 3 \text{ vezes a concentração dos metais.}$$

A	C ($\times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$)		
	Mn	Zn	Ni
0,764	0	0	0
1,334	0	0	0,25
0,774	2,6	0	0
0,834	3,9	0	0
0,766	0	3,9	0
0,920	0	5,2	0

De acordo com Tanaka (42), $[\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sofre troca de ligante em presença de DMF e pequena quantidade de bipy:

Evidências experimentais mostraram que, colocando-se manganês complexado numa solução contendo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, azul, esta apresentou um aumento de absorvância concluindo-se que houve aumento de sua concentração.

Propõe-se explicar tal fato pelo complexo de cobalto-bipy também estar em equilíbrio com seu complexo de cobalto-DMF. Como

manganês é mais lábil que cobalto (40), troca de ligante mais rapidamente, fornecendo bipy à solução, deslocando o equilíbrio no sentido da formação do complexo azul.

O agrupamento dos interferentes dois a dois, mostrou a existência da possibilidade de determinação do cobalto na presença de zinco e níquel ou zinco e manganês. No primeiro caso, deve-se manter a concentração estequiométrica de ligante, enquanto que, na presença de zinco e manganês é preciso utilizar um excesso de ligante de pelo menos três vezes. Níquel e manganês não poderiam estar juntos na mesma amostra, pois não se conseguiu qualquer concentração de ligante onde não houvesse interferência de ambos. Estes testes foram realizados respeitando-se os limites de interferência observados para os interferentes isolados.

Para determinação do cobalto na presença dos três interferentes, buscou-se a alternativa de trabalhar com a técnica de adição de padrão (13-17,44). A absorvância da solução problema é medida em primeiro lugar, seguindo-se a série de padrões em ordem crescente de concentração. Os valores de absorvância são postos em gráfico contra os valores de concentração. Deverá resultar num gráfico de linha reta, o qual poderá ser extrapolado

para o eixo das concentrações - o ponto onde for cortado este eixo, representa a concentração da solução problema. Na série de padrões, utilizamos soluções aquosas dos sais dos interferentes (todos na forma de cloreto) e solução de cloreto de cobalto previamente padronizada por eletrogravimetria (45). O sistema foi condicionado ao meio 2:1 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ e excesso de ligante ($C_{\text{bipy}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Foi garantido excesso de NaBH_4 de 240 vezes a concentração dos íons metálicos. O limite inferior para a determinação de cobalto junto aos interferentes é de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, com concentração de zinco igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; de níquel igual a $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; e de manganês igual a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O melhor tempo para efetuar as leituras espectrofotométricas foi obtido após 10 minutos de iniciada a reação. Este parâmetro foi determinado pela análise da variação da absorvância em função do tempo de reação (figura 18).

A figura 19 mostra a representação gráfica da análise por adição de padrão de uma amostra simulada. A concentração do metal cobalto variou de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Dados estatísticos de regressão linear mostram erro de 23% no resultado obtido.

O método foi testado analisando-se um padrão de liga de cobalto NBS167, aumentando-se o excesso de ligante para 10 vezes a concentração dos íons metálicos, revelando 42,4% de cobalto contra 42,9% certificado (figura 20).

Figura 18 - Variação da Absorvância em Função do Tempo para a

Série de Padrões

- $[Co] = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Co] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Co] = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- .-.- $[Co] = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 19 - Variação da Absorvância Frente Adição de Padrão de

Co^{2+} em Amostra contendo $C_{\text{Co}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $C_{\text{Ni}^{2+}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{Mn}^{2+}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e
 $C_{\text{Zn}^{2+}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. $C_{\text{bipy}} = 1,0 \times 10^{-3}$
 mol.L^{-1} . $C_{\text{NaBH}_4} = 5,51 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $\lambda = 600 \text{ nm}$. Meio

2:1 (v/v) $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$. Tempo para leitura = 10 minutos.

Regressão linear: $a = 0,2928$

$b = 4750$

$r = 0,996$

Figura 20 - Variação da Absorvância Frente Adição de Padrão de

Co^{2+} em Amostra NBS167. $C_{bipy} = 2,53 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

$C_{NaBH_4} = 2,40 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. $\lambda = 600 \text{ nm}$. Meio 2:1

(v/v) H_2O :DMF. Tempo para leitura = 5 minutos.

Regressão Linear: $a = 0,442$

$b = 7350$

$r = 0,993$

III.6 - Conclusões Finais

Métodos espectrofotométricos citados na literatura (1,2) prevêm separação ou uso de agentes mascarantes para os interferentes das amostras contendo cobalto. O método apresentado simplifica este procedimento: o mesmo sistema é usado do início ao final da análise. A formação de $\text{Co}^{(I)}$ -bipy é interessante por ser um composto colorido que permite a determinação espectrofotométrica na região do visível. Sob esse aspecto, um colorímetro poderia ser usado substituindo equipamentos mais sofisticados.

Esta metodologia apresenta o inconveniente de utilizar NaBH_4 e solvente orgânico. Boroidreto de sódio é muito reativo, sendo necessário cuidados ao manuseá-lo, bem como de armazenamento. Já o solvente DMF é tóxico ao ser inalado, sendo cáustico para a pele. Todo o procedimento analítico deve ser realizado dentro da capela. Deve-se, também, reproduzir a solução inicial a cada adição de padrão, porque o sistema é estável durante, aproximadamente, 15 minutos.

Quanto a precisão do método, é de $\pm 4,2\%$, podendo-se analisar amostras com concentração de cobalto da ordem de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

IV - PERSPECTIVAS FUTURAS

- 1 - Observamos que altas quantidades de ferro nas amostras contendo cobalto podem mascarar a cor azul da solução de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^+$. O nível de interferência do ion ferro poderia ser investigado.
- 2 - O solvente DMF também se comporta como ligante (42-45), permitindo o estudo dos complexos de bipy neste meio, buscando parâmetros cinéticos de troca de ligante.
- 3 - Testar a reação da formação do complexo azul $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^+$ em diversas matrizes, podendo fazer uso da reação em *spot-test* para cobalto.
- 4 - Fazer um estudo comparativo das propriedades dos complexos de níquel-bipy e manganês-bipy, para elucidar o comportamento antagônico destes metais em presença de concentrações variadas de ligante.
- 5 - Avaliar o aproveitamento do método em sistemas salinos, como água do mar, haja visto a importância do cobalto para proliferação de certos tipos de flora marinha.
- 6 - Estudo da interferência de outros metais como cromo, cobre e prata, nesta metodologia.

V - EXPERIMENTAL

V.1 - Síntese dos complexos de Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , na forma $[\text{M}^{(n)}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_n$.

O complexo $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ foi sintetizado segundo Morgan e Burstall (50), com rendimento de 87%. Os demais complexos foram sintetizados segundo Burstall e Nyholm (25), com rendimento de 47% para $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ e $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 82% para $[\text{Mn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$; e 99% para $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$.

V.2 - Padronização dos Sais Complexos

V.2.1 - $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Os métodos sugeridos pela literatura (47) baseiam-se em titulações complexométricas com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético). A primeira tentativa foi utilizar titulação direta, usando murexida como indicador. Os resultados foram muito inferiores em relação ao calculado.

Posteriormente, efetuou-se uma retro-titulação com excesso de EDTA e indicador negro de eriocromo-T. A velocidade de troca de ligante bipy por EDTA deve ter sido lenta (42,51,52), não permitindo resultados satisfatórios.

Para a determinação de níquel, foi empregado o método espectrofotométrico por absorção atômica. A curva padrão (figura 21) foi obtida partindo-se de solução padrão de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $0,1383 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 21 - Curva Padrão para Ni^{2+}

Solução problema (Δ) = 5,2 mg.L⁻¹

88,2% de pureza. λ = 232 nm.

Dados de regressão linear: $a = 0,0052$

$b = 0,0028$

$r = 0,998$

Também foi efetuada a microanálise do complexo, que mostrou compatibilidade com os resultados calculados.

Calculado	Encontrado
N% = 11,6	N% = 10,8
C% = 49,6	C% = 49,2
H% = 3,3	H% = 3,3

V.2.2 - $[\text{Mn}^{\text{(II)}}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$.

Este sal foi padronizado por titulação complexométrica com EDTA (47). O método utilizado foi titulação direta usando indicador negro de eriocromo-T. Os resultados obtidos foram:

$$\text{EDTA padrão} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{massa do sal dissolvida a 100 mL} = 0,0723\text{g}$$

Experiência	Aliquota Titulada (mL)	Vol. Titulante (mL)
1	10,0	9,70
2	10,0	9,60
3	10,0	9,65
4	10,0	9,60

$$\text{Mn}^{2+} = 9,73 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

97,3% de pureza

Também foi efetuada a microanálise do complexo, que mostrou compatibilidade com os resultados calculados:

Calculado	Encontrado
N% = 11,4	N% = 11,2
C% = 52,4	C% = 50,3
H% = 3,8	H% = 3,4

V.2.3 - $[\text{Zn}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$

Este sal foi padronizado por titulação complexométrica com EDTA (47). O método utilizado foi titulação direta usando indicador negro de eriocromo-T. Os resultados obtidos foram:

$$\text{EDTA padrão} = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{massa do sal dissolvida a 100 mL} = 0,0733\text{g}$$

Experiência	Aliquota Titulada (mL)	Vol. Titulante (mL)
1	10,0	9,70
2	10,0	9,75
3	10,0	9,75
4	10,0	9,75

$$\text{Zn}^{2+} = 9,84 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

98,4% de pureza

Também foi efetuada a microanálise do complexo, que mostrou compatibilidade com os resultados calculados:

Calculado	Encontrado
N% = 11,5	N% = 11,4
C% = 49,1	C% = 50,0
H% = 3,3	H% = 3,3

V.2.4 - $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$ e $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Os métodos sugeridos na literatura (47,52) para determinação dos íons $\text{Co}^{2+,3+}$ sugerem titulação direta e indireta com EDTA. A titulação direta não apresentou mudança de cor do indicador negro de eriocromo-T. Alternativamente, partiu-se para a retro-titulação com excesso de EDTA, titulando-se o excesso com solução padrão de MgSO_4 $7,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e indicador murexida.

Sabendo que as constantes de estabilidade do complexo Co-EDTA são maiores que as dos complexos de Co-bipy (50,51), concluímos que a titulação direta não teve sucesso porque a troca de ligante bipy-EDTA tem baixa velocidade. Isto nos levou a deixar a solução problema com excesso de EDTA em repouso durante 24 horas. Os resultados da retro-titulação também não foram satisfatórios. Obtivemos melhores resultados quando a solução problema com excesso de EDTA ficou em repouso durante sete dias. Encontramos 81% de pureza para $[\text{Co}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3][\text{ClO}_4]_2$.

Para efeito comparativo, também foi realizada a padronização destes sais por espectrofotometria de absorção atômica, encontrando-se 90% de pureza para o complexo de cobalto (II), e 100% de pureza para o de cobalto (III). As curvas padrão (figura 22 e 23) foram obtidas por meio de diluição de solução padrão de

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $3,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Também foi efetuada a microanálise dos complexos, mostrando que deve haver mistura de complexos com 1, 2 e 3 ligantes por molécula para Co^{2+} e possíveis moléculas de água, visto que a porcentagem de hidrogênio foi maior em relação aos outros componentes:

Co^{2+}	Calculado	Encontrado
	N% = 11,5	N% = 8,6
	C% = 49,6	C% = 36,4
	H% = 3,3	H% = 3,2

Co^{3+}	Calculado	Encontrado
	N% = 9,5	N% = 9,2
	C% = 41,1	C% = 41,0
	H% = 3,5	H% = 3,4
	$\text{H}_2\text{O}\%$ = 6,1	$\text{H}_2\text{O}\%$ = 6,4

V.3 - Preparação e Padronização de Soluções de NaBH_4

Soluções alcalinas de NaBH_4 podem ser preparadas segundo Morita e Assumpção (53).

A solução em meio aprótico foi preparada dissolvendo-se o sal em DMF, nas concentrações desejadas. Apesar da literatura indicar solubilidade de NaBH_4 em DMF por volta de $3,8 \text{ mol.L}^{-1}$ (54), observa-se formação de suspensão acima de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

O boroidreto foi previamente padronizado segundo Lyttle, Jensen e Struck (55), obtendo-se pureza de 98%.

Figura 22 - Curva Padrão para Co^{2+}

Solução problema (Δ) = 5,3 mg.L⁻¹

90% de pureza. $\lambda = 241 \text{ nm}$.

Dados de regressão linear: $a = 0,00148$

$b = 0,0228$

$r = 0,9999$

Figura 23 - Curva Padrão para Co^{3+}

Solução problema (Δ) = $4,1 \text{ mg.L}^{-1}$

100% de pureza. $\lambda = 241 \text{ nm}$.

Dados de regressão linear: $a = -0,0135$

$b = 0,022$

$r = 0,996$

V.4 - Abertura da Amostra

Para ligas de cobalto e níquel deve-se proceder com o uso de água-régia e posterior digestão da amostra a temperatura de 40°C a 50°C, até que não mais se observe sólido (56-58).

Foi tomada uma amostra da liga padrão NBS167 de 0,5012 g. Procedeu-se adicionando-se 5 mL de água-régia sob aquecimento controlado entre 40°C e 50°C, durante 30 minutos. Não houve solubilização total da amostra, levando à adição de algumas gotas de HNO₃ concentrado. Este procedimento não alterou os resultados, partindo-se para a filtração da mistura em funil de vidro sinterizado. O resíduo foi tratado com solução de carbonato de sódio e gotas de peridrol. A nova solução foi misturada com a anterior e, cessada a decomposição do peróxido, o resíduo reapareceu. A mistura foi novamente filtrada, analisando-se o filtrado e desprezando-se o resíduo.

Com o filtrado foram preparados 250 mL de solução em balão volumétrico (solução estoque). Admitindo-se 50% em massa de cobalto, foi preparada 100 mL de solução tomando-se 2,50 mL da solução estoque. A concentração estimada foi de aproximadamente $3,54 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em cobalto.

Para o preparo da amostra nas condições ideais do sistema, observamos uma ordenação na colocação dos reagentes que melhorou a amostra final:

1o.) deve-se deixar o meio neutro, adicionando-se solução aquosa de Na₂CO₃;

2o.) adiciona-se ligante em excesso;

3o.) adiciona-se boroidreto de sódio.

Outros procedimentos, como adicionar o ligante em meio ácido (pH = 5), ou manter o meio alcalino (pH = 9), não foram adequados. No primeiro caso ocorre turvação do meio. Em meio alcalino, aparece cor avermelhada, provavelmente devido à formação do complexo $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Em todos os procedimentos, o pH final é 10.

V.5 - Análise por Adição de Padrão

A solução problema foi preparada tomando-se 2,50 mL da solução estoque da liga (veja procedimento anterior), diluindo-se a 100,0 mL com água, em balão volumétrico. Admitiu-se que a amostra continha, aproximadamente, 50% em teor de cobalto.

Numa cubeta, foram colocados 0,50 mL da amostra, 0,10 mL de solução de Na_2CO_3 $2,5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, 0,50 mL de solução de bipy $2,53 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, 1,40 mL de água e 0,50 mL de suspensão de $\text{NaBH}_4(\text{DMF})$ $2,40 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Após 5 minutos da adição do boroidreto faz-se a leitura espectrofotométrica. Para adicionar o padrão, repete-se o procedimento colocando-se 0,05 mL de solução padrão de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ $2,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ diminuindo-se a adição de água proporcionalmente.

V.6 - Aparelhagem

Para realizar as medições por espectroscopia de absorção atômica foram utilizados os aparelhos PERKIN-ELMER 403 e

PERKIN-ELMER 303. As medições espectrofotométricas foram realizadas nos aparelhos MICRONAL B382, BECKMAN DU-70 e HEWLETT-PACKARD 8452A Diode-Array, utilizando-se caminho óptico de 1,000 cm.

V.7 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram cromato de potássio (cristais) do laboratório BAKER ANALYZED REAGENTS, P.A., $M = 194,20$ g/mol, pureza = 99,0%; hidróxido de potássio (lentilhas) do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., $M = 56,11$ g/mol, pureza = 99%; permanganato de potássio, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., $M = 158,04$ g/mol, pureza = 99%; cloreto de níquel (II) hexaidratado, do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A., $M = 237,71$ g/mol, pureza = 98%; cloreto de manganês (II) tetraidratado, do laboratório ACS - QUÍMICA MODERNA, P.A., $M = 197,91$ g/mol, pureza = 98%; cloreto de zinco (II), do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., $M = 136,28$ g/mol, pureza = 98%; cloreto de cobalto (II) hexaidratado, do laboratório J. T. BAKER, P.A., $M = 237,95$ g/mol, pureza = 100,7%; perclorato de sódio monoidratado, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., $M = 140,46$ g/mol, pureza = 99%; bipyridina, do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A., $M = 156,19$ g/mol, pureza = 99%, e do laboratório FLUKA, P.A., $M = 156,19$ g/mol, pureza > 99%; etanol absoluto, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., $M = 46,07$ g/mol, pureza 99,8%; peróxido de hidrogênio a 30%, do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A., $M = 34,02$ g/mol; ácido nítrico, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A.,

M = 63,01 g/mol, pureza > 65%; ácido clorídrico fumegante, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., M = 36,46 g/mol, pureza > 37%; ácido clorídrico, do laboratório ACS - QUÍMICA MODERNA, P.A., M = 36,46 g/mol, pureza = 36,5-38%; ácido perclórico, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., M = 100,46 g/mol, pureza = 70%; EDTA (ácido etilenodiaminotetracético bissódico), do laboratório CARLO ERBA, P.A., M = 372,25 g/mol, pureza = 99%; negro de eriocromo-T (indicador), do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A.; sulfato de magnésio, do laboratório J. T. BAKER, P.A., M = 169,01 g/mol, pureza = 99,4%; murexida (indicador), do laboratório EASTMAN; borohidreto de sódio, do laboratório MERCK-ACHUCHARDT, P.A., M = 37,83 g/mol, pureza > 96%; carbonato de sódio monoidratado (cristais), do laboratório J. T. BAKER, P.A., M = 124,00 g/mol, pureza = 99,0%; hidróxido de sódio (lentilhas), do laboratório ACS - QUÍMICA MODERNA, M = 40,00 g/mol, pureza = 97,0%; ácido sulfúrico, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., M = 98,01 g/mol, pureza = 98%; iodato de potássio, padrão primário, do laboratório GED, P.A., M = 214,00 g/mol, pureza = 99,5%; tiossulfato de sódio, do laboratório REAGEN, P.A., M = 248,19 g/mol, pureza = 99%; iodeto de potássio, do laboratório RIEDEL-DE HAEM, P.A., M = 166,00 g/mol, pureza = 99,5%; amido (indicador), do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A., M = 72,11 g/mol, pureza = 99,5%; dimetilsulfóxido, do laboratório J. T. BAKER, P.A., M = 78,13 g/mol, pureza = 99%; N,N'-dimetilformamida, do laboratório MERCK DO BRASIL, P.A., M = 73,10 g/mol, pureza = 99,5%; acetonitrila, do laboratório FISCHER SCIENTIFIC, P.A., M = 41,05 g/mol, pureza = 99%, do laboratório E. MERCK DARMSTADT, P.A., M = 41,05 g/mol,

pureza = 99,7%, do laboratório QUIMIS, P.A., $M = 41,05 \text{ g/mol}$,
pureza = 99,6%; Água destilada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Marczenko, Z., Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, 243, Chichester, Ellis Horwood, Halsted (1986)
- (2) Snell, F. D. e Snell, C. T., Colorimetric Methods of Analysis, 1, 321, New York, Van Nostrand (1944)
- (3) Snell, F. D. e Snell, C. T., Colorimetric Methods of Analysis, 2, 361, New York, Van Nostrand (1951)
- (4) Fungaro, D. A., Estudos do Comportamento Polarográfico e Espectrofotométrico do Complexo de Cobalto Monovalente com Dipiridila, São Paulo (1987) / Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - USP
- (5) Schläfer, H. L., Z. Physik. Chem., 8, 373 (1956)
- (6) Yamasaki, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 12, 390 (1937)
- (7) Yamasaki, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 13, 538 (1938)
- (8) Yamasaki, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 15, 130, 461 (1940)
- (9) Jørgensen, K., Acta Chem. Scand., 11, 166 (1957)
- (10) Nyholm, R. S. e Tobe, N. B., Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 5, 1 (1963)
- (11) Laitinen, H. A. e Ewing, G. W. (editores), A History of Analytical Chemistry, 134, York, Pa., Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society (1977)
- (12) Skoog, D. A. e Leary, J. J., Principles of Instrumental Analysis, 4a. ed., 161, Philadelphia, Saunders College (1972)
- (13) Flaschka, H. e Paschal, D., Analytical Letters, 6(1), 101 (1973)

- (14) Bader, M, J. Chem. Educ., 57, 703 (1980)
- (15) Massart, D.L., Dijkstra, A. e Kaufman, L., Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, 4a. ed., 56, Amsterdam, Elsevier Scientific (1986)
- (16) Youden, W. J., Statistical Methods for Chemists, New York, Wiley (1951)
- (17) Larsen, I. L., Hartmann, N. A. e Wagner, J. J., Anal. Chem., 45, 1511 (1973)
- (18) Babko, A. e Pilipenko, A., Photometric Analysis, 219 , Mir, Moscou (1971)
- (19) Kolthoff, I. M. e Elving, P. J. (editores), Treatise on Analytical Chemistry, 1, 19, New York, Interscience (1959)
- (20) Charlot, G., Colorimetric Determination of Elements, 50, Amsterdam, Elsevier (1964)
- (21) Meites, L, Handbook of Analytical Chemistry, 6, New York, McGraw Hill (1963)
- (22) Ringbom, A., Z. Anal. Chem., 115, 332 (1939)
- (23) Ayres, G. H., Analisis Quimico Cuantitativo, 483, Madrid, Ediciones del Castillo (1970)
- (24) Huheey, J. E., Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity, 290, London, Harper & Row (1975)
- (25) Burstall, F. H. e Nyholm, R. S., J. Chem. Soc., 3570 (1952)
- (26) Wilkinson, G. (editor), Comprehensive Coordination Chemistry, 4, 691, Oxford, Pergamon Press (1987)
- (27) Martin, B., McWhinnie, W. R. e Waind, G. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 207 (1961)

- (28) Favini, G. e Gamba, A., Gazz. Chim. Ital., 96, 391 (1966)
- (29) Gil, L., Moraga, E. e Bunel, S., Mol. Phys., 12, 333 (1967)
- (30) Kiss, A. e Császár, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 38, 405, 421 (1963)
- (31) Lever, A. B. P., Inorganic Eletronic Spectroscopy, New York, Elsevier, New York (1968)
- (32) Martin, B. e Waind, G. M., Proc. Chem. Soc. (London), 167 (1958)
- (33) Fitzgerald, R. J., Hutchinson, B. B. e Nakamoto, K., Inorg. Chem., 9, 2618 (1970)
- (34) McWhinnie, W. R. e Miller, J. D., Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 12, 135 (1969)
- (35) Van Dijk, H. K., Haar, J., Stufkens, D. J. e Oskan, A., Inorg. Chem., 28, 75 (1989)
- (36) Tanaka, N. e Harada, K., Electrochim. Acta, 22, 815 (1977)
- (37) Mann, C. K., Electroanal. Chem. 3, 57 (1969)
- (38) Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich (1988-89)
- (39) Gutmann, V., Coord. Chem. Rev., 2, 239 (1967)
- (40) Gutmann, V., Electrochim. Acta, 21, 661 (1976)
- (41) Cabani, S., Gazz. Chim. Ital., 90, 1410 (1960)
- (42) Tanaka, N., Electrochim. Acta, 21, 701 (1976)
- (43) Holyer, R. H., Hubbard, C. D., Kettle, S. F. A. e Wilkins, R. G., Inorg. Chem., 4, 929 (1965)
- (44) Araujo, F. A., Vicentini, G. e Zinmer, L. B., An. Acad. Bras. Ciências, 53, 43 (1981)
- (45) Vicentini, G. e Braga, L. S. P., An. Acad. Bras. Ciências, 53, 453 (1981)

- (46) Bennetto, H. P. e Caldin, E. F., J. Chem. Soc. (A), 2198 (1971)
- (47) Basset, J., Denney, R. C., Jeffery, G.H. e Mendham, J., Vogel - Analise Inorgânica Quantitativa, 4a. ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois (1981)
- (48) Treadwell, F. P., Analise Quantitativa, II, 214 (1947)
- (49) Morgan, G. T. e Burstall, F. H., J. Indust. Chem. Soc., 1, 2213 (1931)
- (50) Perrin, D. D., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B, Organic Complexes - IUPAC, 22 (1983)
- (51) Sillén, L. G. e Martell, A. E., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication No. 25, The Chemical Society London (1971)
- (52) Schwarzenbach, G., Complexometric Titrations, London, Methuen, (1957)
- (53) Morita, T. e Assumpção, R., Manual de Reagentes e Soluções, Ed. E. Blücher, São Paulo, 101 (1972)
- (54) Mikheeva, V. L. e Konoplev, V. N., Russian J. of Inorg. Chem., 9(3) (1964)
- (55) Lyttle, D. A., Jensen, E. H. e Struck, W. A., Anal. Chem., 24, 1843 (1952)
- (56) Pinta, M., Spectrometrie d'Absorption Atomique, II, 638 Paris, Masson (1971)
- (57) McPherson, G. L., Price, J. W. e Scaife, P. H., Nature, 199, 371 (1963)
- (58) Oliveira, E., Preparação de Amostras em Absorção Atômica (apostila de curso) (1992)

- (59) Toma, H. E., comunicação pessoal.
- (60) Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. e Hyde, E. R., J. Am. Chem. Soc., 75, 215 (1953)

CURRICULUM VITAE

Nome: Simone Jaconetti Ydi

Local e data de nascimento: São Paulo, 27 de dezembro de 1964

EDUCAÇÃO

E.E.P.G. "20 de Agosto", São Bernardo do Campo, SP, 1972-1979

Colégio Salete, Santo André, SP, 1980-1982

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Fundação Santo André, Santo André, SP, 1983-1986,

Licenciado em Química

OCUPAÇÃO

Professor Adjunto, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Fundação Santo André, de 1987 até o presente.

PUBLICAÇÕES

Ydi, S. J. e Tokoro, R., "Método Espectrofotométrico para Determinação de Cobalto", Química Nova, 14(4) (suplemento), 46 (1991)

Tokoro, R., Fungaro, D. A. e Ydi, S. J., "Estabilidade de Boroidreto de Sódio em Solução de N,N'-dimetilformamida", VII Encontro Nacional de Química Analítica (livro de resumos), 217 (1993)

Ydi, S. J. e Tokoro, R., "Identificação do Gás Hidrogênio, Gerado de Maneira Segura, Usando a Reação de Combustão", Flaq. Notícias Pan-Americanas de Educação Química, 5(4), 9 (1993)