UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA

**Estudo da Autoxidação dos Complexos de
Cu(II), Ni(II) e Co(II)/Tetraglicina Induzida
por S(IV).**

Maria Vespertina Alipázaga Sebastián

Tese de Doutorado

Profa. Dra. Nina Coichev

Orientadora

São Paulo, 2003

BIBLIOTECA

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

A412e Alipázaga Sebastián, Maria Vespertina
Estudo da autoxidação dos complexos de Cu(II), Ni(II) e
Co(II)/Tetraglicina induzida por S(IV) / Maria Vespertina
Alipázaga Sebastián . -- São Paulo, 2003.
196 p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Nina Coichev

1. Espectrofotometria 2. Amperometria : Química analítica
I. T. II. Coichev, Nina, orientador.

543.0852 CDD

***"Estudo da autooxidação dos complexos
de Cu(II), Ni(II) e Co(II)/tetraglicina
induzida por S(IV)"***

**MARIA VESPERTINA ALIPÁZAGA
SEBASTIÁN**

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

Aprovado por:

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

Prof. Dr. RENATO SANCHES FREIRE
IQ – USP

Prof. Dr. EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES
UFSCar

Prof. Dr. KOSHUM IHA
ITA – São José dos Campos

Profa. Dra. HELENA REDIGOLO PEZZA
IQ – UNESP – Araraquara

SÃO PAULO
19 DE SETEMBRO 2003.

*A Deus por ter ficado
comigo nos momentos mais difíceis.*

*Aos meus pais Wilmer e Hermelinda
e meus irmãos Jorge, Carlos, Orlando e Willy.*

*À Profa. Dra. Nina Coichev,
pela amizade, paciência e orientação
no desenvolvimento deste trabalho,
meu reconhecimento e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti, pela amizade, oportunidade de trabalho em colaboração e por todos os conhecimentos transmitidos.

A Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pela permissão para a realização de algumas análises no seu laboratório.

Aos Profs. Drs. Silvia Helena Pires Serrano, María Encarnación Vasquez Suárez Iha e Jorge César Masini pela amizade, incentivo e conhecimentos transmitidos.

Ao Rubén Gregório Moreno, por todo seu apoio, paciência e grande parceria.

Ao Luis Kosminski e Denisse Lowinsohn, não só pelo trabalho em equipe e sugestões, mas principalmente pela amizade.

A Margareth Mie Nakamura e Cristina Machado, pela grande amizade e gratos momentos compartilhados.

Aos colegas do laboratório, Rodrigo, Luciene, Gisele, Luciana, Horácio, Laerte, pela amizade.

Aos colegas da pós-graduação Viviane, Gilberto, Denny, Audrei, José Roberto, Thiago, Patrícia, pelas conversas e constante ajuda.

Aos técnicos Roberto, Renato, Marcel e Wilson do laboratório de graduação no bloco um inferior, pela amizade e constantes auxílios.

Às secretarias da Química Analítica, Célia e Marlene, pela presteza de seus serviços e constantes bate papos.

Às funcionárias Lúcia e Luciana que sempre foram muito prestativas.

A todos os funcionários da Seção de Pós-Graduação e Assistência Acadêmica, pela forma eficiente e bondosa como realizam os seus trabalhos.

Aos meus amigos peruanos María, Karin, Berta, Gliseida, Hilda, Ingrit, Percy, Rodolfo, Pascual, Omar, Oscar, Maria, Karina e Carlos, pelo apoio moral e os momentos de alegria que fizeram mais aprazíveis os dias em São Paulo.

Agradecimento especial aos meus amigos Miryam Rosmery e Jesús Delgadillo pela grande amizade e incentivo ao longo desta caminhada.

A FAPESP, CNPq, CAPES e Pró Reitoria de Pós-Graduação da USP pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
GLOSSÁRIO.....	iii
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E DEFINIÇÕES.....	v

CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. INTRODUÇÃO.....	2
I.1.1. Autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	4
I.1.1.1. Mecanismo envolvido na autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	10
I.1.2. Autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV).....	14
I.1.2.1. Ciclo redox na autoxidação de íons metálicos induzida por S(IV).....	16
I.1.3. Efeito sinérgico na reação de autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV).....	23
I.1.4. Relevância do estudo da autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	27
I.1.5. Considerações gerais sobre os complexos de íons cobre, níquel e cobalto com tetraglicina.....	34
I.2. OBJETIVOS.....	45

CAPÍTULO II : ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

II.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	48
II.2. AUTOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni(II), Co(II) E Cu(II) COM TETRAGLICINA.....	52
II.2.1. Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina.....	52
II.2.2. Autoxidação de Co(II)/tetraglicina.....	56
II.2.3. Autoxidação de Cu(II)/tetraglicina.....	58
II.2.3.1. Efeito sinérgico de Ni(II) e Co(II) na autoxidação de Cu(II)/tetraglicina.....	60
II.2.3.2. Efeito da acidez do meio na autoxidação de Cu(II)/tetraglicina.....	60
II.3. AUTOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS Ni(II)/TETRAGLICINA, Co(II)/TETRAGLICINA e Cu(II)/TETRAGLICINA INDUZIDA POR S(IV).....	64
II.3.1. Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	64
II.3.1.1. Mecanismo envolvido na autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	71
II.3.2. Autoxidação de Co(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	74
II.3.2.1. Mecanismo envolvido na autoxidação de Co(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	76
II.3.3. Autoxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	78
II.3.3.1. Efeito sinérgico de Ni(II) e Co(II) na autoxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	79
II.3.3.2. Mecanismo envolvendo efeito sinérgico positivo.....	82
II.3.3.3. Efeito sinérgico dos íons Mn(II), Cr(III), Fe(II) e Fe(III) na autoxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	88
II.3.3.4. Estudo de vários parâmetros que podem afetar a velocidade de reação.....	91

II.3.3.5. Desenvolvimento de método espectrofotométrico para determinação de sulfito baseado na autooxidação de Cu(II)/tetraglicina.....	115
II.4. CONCLUSÕES.....	134

CAPÍTULO III : ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

III.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	138
III.2. ESTUDOS PRÉVIOS ENVOLVENDO O SISTEMA [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ / [Fe(CN) ₆] ³⁻	140
III.3. ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Cu(II)/Cu(III)/TETRAGLICINA, Ni(II)/Ni(III)/TETRAGLICINA E Co(II)/Co(III)/TETRAGLICINA NA AUSÊNCIA DE SULFITO.....	144
III.3.1. Sistema Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina.....	144
III.3.1.1. Efeito da acidez do meio.....	145
III.3.1.2. Dependência do processo de oxidação de Cu(II)/tetraglicina e redução de Cu(III)/tetraglicina com o transporte de massa. Mecanismo envolvido no processo de eletrodo.....	149
III.3.2. Sistema Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina.....	155
III.3.2.1. Dependência do processo de oxidação de Ni(II)/tetraglicina e redução de Ni(III)/tetraglicina com o transporte de massa. Mecanismo envolvido no processo de eletrodo.....	157
III.3.3. Sistema Co(II)/Co(III)/tetraglicina.....	159
III.4. ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Cu(II)/Cu(III)/TETRAGLICINA, Ni(II)/Ni(III)/TETRAGLICINA E Co(II)/Co(III)/TETRAGLICINA NA PRESENÇA DE SULFITO.....	161
III.4.1. Sistema Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina.....	161

III.4.2. Sistemas Co(II)/Co(III)/tetraglicina e Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina.....	163
III.5. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO AMPEROMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE SULFITO.....	165
III.5.1. Adaptação para FIA com detecção amperométrica.....	165
III.5.2. Determinação de sulfito em amostra de vinho com detecção amperométrica.....	169
III.6. CONCLUSÕES	174
1. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	176
2. PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	177
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	180
4. CURRICULUM VITAE	193

RESUMO

O presente trabalho apresenta estudos espectrofotométricos relacionados à autooxidação dos complexos de Cu(II), Ni(II) e Co(II)/tetraglicina induzida por sulfito. Nossos estudos verificaram que a autooxidação de Cu(II)/tetraglicina ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 9,0 (tampão borato) é afetada pela presença de traços de Ni(II) ou Co(II). Na ausência de Ni(II) ou Co(II), a reação é muito ineficiente e lenta com períodos de indução longos (aproximadamente 4 h). Ni(II) ou Co(II) em concentrações baixas (10^{-5} - $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) afetam significativamente a cinética: o período de indução diminui drasticamente (a menos de 2 s) e a formação de Cu(III) é fortemente acelerada com simultâneo aumento da eficiência da reação. A atividade catalítica e o sinergismo positivo de Co(II) e Ni(II) podem ser explicados pela oxidação mais rápida de Co(II) ou Ni(II)/tetraglicina pelo oxigênio dissolvido.

O processo eletroquímico relacionado aos sistemas Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina e Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina são reversíveis, possibilitando monitorá-los adequadamente mediante o uso da técnica de eletrodo rotativo disco-anel. Entretanto, o sistema Co(II)/Co(III)/tetraglicina é irreversível. Esses estudos mostraram que as espécies de Cu(III) e Ni(III) geradas no eletrodo disco são instáveis nas condições experimentais empregadas.

O efeito sinérgico positivo na presença de Ni(II) (que permitiu aumentar a sensibilidade) foi aproveitado para desenvolvimento de método espectrofotométrico e amperométrico simples e sensível para a determinação indireta de sulfito em meio aquoso. O método espectrofotométrico está baseado na medida de absorbância do complexo de Cu(III)/tetraglicina (gerado na presença de sulfito e traços de Ni(II)) em 365 nm. O método amperométrico em análise por injeção em fluxo baseia-se na medida de corrente (0,1 V vs Ag/AgCl) em função da concentração de Cu(III)/tetraglicina gerado quimicamente, na presença de sulfito e traços de Ni(II). Os métodos desenvolvidos foram empregados para a determinação de S(IV), em vinhos e sucos, após a sua extração da amostra acidificada, os resultados obtidos concordaram com aqueles obtidos pelo método iodométrico.

ABSTRACT

The present work presents spectrophotometric studies related to the sulfite induced autoxidation of Cu(II), Ni(II) and Co(II)/tetraglycine complexes. The sulfite induced autooxidação of Cu(II)/tetraglycine ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) at pH = 9.0 (borate buffer) is affected by the presence of small quantities of the Ni(II) or Co(II). In the absence of added nickel (II) or cobalt (II), the reaction is very inefficient and slow with one large induction period (about 4 h). Trace amounts of Ni(II) or Co(II) (10^{-5} - 10^{-6} M) affect the kinetic significantly: the induction period drastically decreases (less than 2 s) and the formation of Cu(III) is strongly accelerated. The effectiveness of Cu(III) formation becomes much higher. The catalytic activity and the positive synergism of Co(II) and Ni(II) may be explained by the faster oxidation of Co(II) or Ni(II)/tetraglycine complexes by dissolved oxygen.

The electrochemistry of Cu(II)/Cu(III)/tetraglycine and Ni(II)/Ni(III)/tetraglycine systems are reversible, such as it was possible to monitor them by using the rotating ring-disk electrode technique. However, the Co(II)/Co(III)/tetraglycine system is irreversible. Those studies showed that the Cu(III) and Ni(III) species generated on the disk electrode are unstable in the employed experimental conditions.

The positive synergistic effect in the presence of Ni(II) (which allowed to increase the sensibility) was taken in advantage for development of one simple and sensitive spectrophotometric and amperometric method for indirect determination of sulfite in aqueous medium. The spectrophotometric method is based on the absorbance measurement of the Cu(III)/tetraglycine complex (generated in the presence of sulfite and small quantities of Ni(II)) at 365 nm. The amperometric method by flow injection analysis is based on the current measurement (0.1 V vs Ag/AgCl) as function of Cu(III)/tetraglycine concentration chemically generated, in the presence of sulfite and Ni(II). The methods were employed for the determination of S(IV), in wines and juices, after its extraction from acidified samples and the results were in agreement with those obtained by the iodometric procedure.

GLOSSÁRIO

G_4 = usado como termo geral para o peptídeo tetraglicina.

$[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{G}_4)]^{(1-x)}$: complexo de M(II) com G_4

$[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_x\text{G}_4)]^{(2-x)}$: complexo de M(III) com G_4

$(\text{H}_x\text{G}_4)^{-(x+1)}$: refere-se ao ligante com x nitrogênios peptídicos desprotonados coordenados ao íon metálico (Figura abaixo), dado que os complexos de M(II) com este peptídeo apresentam vários graus de protonação, de acordo com a acidez do meio

$[\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4]$: $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-} + [\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^{-} + [\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_1\text{G}_4)] + [\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4]^{+}$
 ou
 M(II)/tetraglicina (a espécie predominante em solução dependerá da acidez do meio)

$[\text{M}^{\text{III}}\text{G}_4]$: $[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{-} + [\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)\text{H}] + [\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)\text{H}_2]^{+} + [\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{G}_4)\text{H}]^{+}$
 (no caso do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, na faixa de pH estudado (7-10) predomina a espécie $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{-}$).

Estrutura do complexo peptídico $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$

Equilíbrios ácido-base das espécies complexas de $M^{II}G_4$

$M^{2+} = Cu^{2+}$ e Ni^{2+} , para Co^{2+} não há estudos descritos na literatura.

Abreviaturas, símbolos e definições

A_t	Absorbância em um tempo determinado “t”
A_i	Absorbância no início da reação (para t = zero)
S(IV)	Oxidos de enxofre (IV) = H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻ e SO ₃ ²⁻
k_{obs}	Constante de velocidade máxima de formação de M ^{III} G ₄
t_{1/2}	Tempo de meia vida
λ	Comprimento de onda
ε	Absortividade molar
FIA	Análise por injeção em fluxo
ERDA	Eletrodo rotativo disco-anel
e⁻	Elétrons
I_d	Intensidade de corrente medida no eletrodo disco
I_a	Intensidade de corrente medida no eletrodo anel
N_k	Fator de coleta
ω	Velocidade de rotação do eletrodo
T	Temperatura
I	Força iônica
E°	Potencial de redução
E_{1/2}	Potencial de meia onda

CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. INTRODUÇÃO

O dióxido de enxofre é lançado na atmosfera principalmente pela queima de combustíveis fósseis tais como carvão, óleo combustível e óleo diesel. Existem evidências de que o dióxido de enxofre, em concentrações acima do padrão de qualidade do ar, agrava as doenças respiratórias preexistentes e também contribui para seu desenvolvimento. SO_2 produz irritação no sistema respiratório e, absorvido em partículas, pode ter seu grau de agressividade potencializado. Além de prejudicial à saúde, o dióxido de enxofre, junto com óxidos de nitrogênio, é um dos principais precursores da chuva ácida, sendo também responsável pela formação de sulfatos secundários que contribuem para a formação do material particulado na atmosfera.

Atualmente, existe um interesse científico crescente e grande pelo estudo dos processos atmosféricos de oxidação de enxofre S(IV) devido aos danos econômicos e ecológicos ocasionados como por exemplo às florestas, população de peixes, construções e acidificação das águas e solos, além disso, a acidez atmosférica pode causar problemas de saúde. A oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição é um processo muito importante na química atmosférica.

Assim, o presente capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos aspectos mais importantes relacionados à oxidação de óxidos de S(IV) (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) pelo oxigênio na presença de íons metálicos de transição, com o objetivo de situar este trabalho dentro da literatura.

Na maioria dos estudos, a avaliação da autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição foi realizada mediante o monitoramento da concentração de S(IV), O₂ consumido ou S(VI) formado como produto da reação conforme será descrito no item I.1.1. No entanto, alguns estudos avaliaram a autooxidação de S(IV) mediante o monitoramento da concentração do catalisador quando complexado com um ligante adequado (item I.1.2), sendo o processo chamado de “autooxidação do íon metálico de transição induzida por S(IV)”. Um ciclo de oxidorredução fascinante dos íons metálicos de transição, durante o processo de autooxidação de S(IV), também é apresentado nesse item.

No item I.1.3 é feita uma abordagem sobre o efeito sinérgico apresentado por dois ou mais íons metálicos de transição na catálise da autooxidação dos óxidos de enxofre (IV). Uma discussão sobre a importância do estudo da autooxidação de S(IV) é feita no item I.1.4. Finalmente, no item I.1.5 é feita uma abordagem sobre os complexos de Cu(II), Ni(II) e Co(II) com tetraglicina empregados como catalisadores da autooxidação de S(IV) no presente trabalho.

I.1.1. Autoxidação de S(IV) Catalisada por Íons Metálicos de Transição

A atmosfera urbana típica consiste de uma variedade de poluentes do ar, sendo as espécies de enxofre um dos maiores poluentes. A principal fonte antropogênica de $\text{SO}_{2(g)}$ é a queima de combustíveis fósseis.¹

Os processos de oxidação de óxidos de S(IV) ocorrem espontaneamente na atmosfera quando SO_2 é emitido na presença de oxidantes como O_2 , O_3 e H_2O_2 .¹ Se íons metálicos de transição têm algum efeito catalítico na oxidação de S(IV) por O_3 e H_2O_2 é ainda tema de controvérsia. No caso do O_2 , a oxidação é acelerada devido ao efeito catalítico de alguns íons metálicos de transição, ou seus complexos, presentes em soluções ou na superfície de partículas de aerossóis.^{2, 3}

Muitos autores têm considerado a necessidade de avaliar, em escala global, a remoção de SO_2 da atmosfera levando em consideração a presença de traços de íons metálicos que catalisam a oxidação de S(IV) por oxigênio, pois esta reação pode ser importante para a produção de ácido sulfúrico (que forma a chuva ácida), sob condições atmosféricas. Em 1958 Junge e Ryan⁴ já ressaltaram essa importância. Na literatura encontram-se também descritos vários trabalhos realizados na tentativa de elucidar os mecanismos envolvidos nessa oxidação. Absorção de SO_2 seguida da oxidação em fase aquosa é em geral o processo dominante de remoção deste poluente da atmosfera.^{5,6}

Em 1903 foi publicado um dos primeiros estudos de oxidação do ânion sulfito, concluindo que a reação era extremamente lenta na ausência de um íon metálico como catalisador, e que o efeito catalítico de sais de Cu(II) já era perceptível em concentração de 10^{-12} mol L⁻¹.⁽⁷⁾ Seguiram-se vários trabalhos confirmando esse efeito.⁸⁻¹⁰ Tais concentrações muito pequenas (10^{-12} mol L⁻¹) do íon metálico podem facilmente ser encontradas podendo estar presentes inclusive na água destilada, como impurezas.

A oxidação espontânea dos óxidos de S(IV) por oxigênio, também chamada de **autooxidação**, catalisada por íons metálicos de transição em solução aquosa tem sido estudada por mais de 100 anos sem um consenso real da existência de uma dependência do pH, velocidades de reação e mecanismos envolvidos, resultando em relatos numerosos e algumas vezes contraditórios, devido provavelmente às condições experimentais diferentes selecionadas como a acidez do meio, temperatura, força iônica, concentrações relativas dos reagentes, natureza dos íons metálicos e presença simultânea de vários íons metálicos, como será abordado no decorrer deste capítulo.

A Tabela 1 reúne alguns exemplos de estudos de autooxidação de S(IV) realizados em meio aquoso e na ausência de complexantes. Alguns resultados revelaram que íons metálicos como Cu(II), Fe(II)/(III), Mn(II), Co(II) e Ni(II) exercem efeito catalítico mesmo em baixas concentrações.

Abordando a cinética de autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição em meio homogêneo aquoso, alguns estudos^{11, 12} tentaram estimar a

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

Íon metálico M^{n+}	$[M^{n+}]$ mol L ⁻¹	$[S(IV)]$ mol L ⁻¹	Intervalo de pH	Referência
Co ²⁺	$(0,1 - 3) \times 10^{-6}$	$(0,94 - 2,8) \times 10^{-2}$	9 - 9,7	13
Co ²⁺	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-3}$	8,25	14
Co ²⁺	$2 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-5}$	$(0,35 - 1,13) \times 10^{-3}$	7,7	15
Co ²⁺	$1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-6}$	$(1 - 2) \times 10^{-3}$	7 - 11	16
Cu ²⁺	$10^{-8} - 1,4 \times 10^{-3}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$	7 - 12	8
Cu ²⁺	$10^{-9} - 10^{-4}$	$\sim 10^{-2}$	5 - 7,8	17
Fe ³⁺	$5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-6}$	$10^{-7} - 10^{-2}$	4 - 5,0	18
Fe ³⁺	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$	3 - 8	19
Fe ²⁺	1×10^{-4}	$9,8 \times 10^{-3} - 0,478$	1,6 - 2,1	20
Fe ²⁺	$8 \times 10^{-7} - 4,4 \times 10^{-1}$	Fluxos diferentes de SO ₂ /O ₂	0,5 - 2,0	21
Fe ³⁺	$(0,5 - 6) \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$	1,2 - 3,0	22
Fe ²⁺	$(1 - 2) \times 10^{-3}$	$(0,5 - 3) \times 10^{-4}$	2 - 4	23
Fe ³⁺	$(0,5 - 1,5) \times 10^{-3}$	$(0,5 - 1) \times 10^{-2}$	2,5	24
Fe ³⁺	5×10^{-4}	$(0,5 - 1) \times 10^{-2}$	2 - 4	25
Mn ²⁺	$2,2 \times 10^{-7} - 4,4 \times 10^{-1}$	2×10^{-3}	3 - 4	26
Mn ²⁺	$(0,1 - 1) \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-3} - 1,4 \times 10^{-1}$	1,6 - 2,1	20, 27
Mn ²⁺	$(1 - 5) \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-5}$	2,7 - 7,5	28
Mn ²⁺	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	4,5	29
Mn ²⁺	$1 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-5}$	1 - 4	30
Mn ²⁺	$1 \times 10^{-6} - 1,5 \times 10^{-4}$	$(0,15 - 1,2) \times 10^{-2}$	4,5	31
Mn ²⁺	$(1 - 4,5) \times 10^{-6}$	$(0,2 - 1) \times 10^{-3}$	3	32
Ni ²⁺	$8,5 \times 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-5}$	4,5	29

produção de sulfato, de acordo com os vários mecanismos propostos, levando em consideração os dados obtidos a partir de análises de amostras ambientais. Algumas avaliações também foram realizadas a partir de experimentos efetuados em laboratório, seguidos de extrapolações dos resultados para situações encontradas na atmosfera como: água de chuva na fase líquida que envolve a fase sólida das partículas de aerossol ou em gotículas.

Barrie e Georgii³⁵ simularam as condições atmosféricas 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, enquanto que íons de cobre(II) não apresentaram qualquer atividade catalítica. No caso do 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 (em um intervalo de 8 a 25° C).

O íon Fe(III) é o mais abundante na atmosfera e a distribuição das espécies complexas desse íon (aquo e hidroxó-ligantes) depende da acidez do meio. Assim, vários hidroxocomplexos podem coexistir em um meio de determinada acidez, particularmente no intervalo de pH (4 - 7) de interesse atmosférico. O potencial de oxidorredução do par Fe(III)/Fe(II) varia com o número de hidroxilas coordenadas. Para qualquer avaliação empregando-se constantes cinéticas obtidas a partir dos dados de laboratório, cuidados especiais devem ser observados quanto ao pH do meio no qual as constantes foram obtidas. Há ainda a evidência de formação de complexos entre o íon metálico e o

SO_3^{2-} . Os estudos que mostraram essas evidências foram realizados em condições de elevada concentração de sulfito ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).^{22, 47, 48} Igualmente, para o íon manganês(II), pode-se considerar que as espécies presentes em soluções variam significativamente com o meio, sendo importante no caso de atmosferas urbanas.^{11, 35}

Em diversos estudos sobre a autooxidação do S(IV) catalisada, foi notada ainda a importância do ânion presente. Por exemplo, em soluções de MnSO_4 a reação de oxidação do sulfito é 10 vezes mais rápida do que em solução de MnCl_2 . Isto sugere a existência de equilíbrios competitivos de formação de complexos envolvendo o sulfito e os ânions.^{35,49,50}

Na maioria dos estudos em laboratório, a oxidação do S(IV), catalisada por íons metálicos de transição, foi realizada em condições experimentais de concentração elevada de S(IV) ou de concentrações elevadas de S(IV) e do íon metálico (maiores que as encontradas em atmosferas típicas urbanas, ver tabela 1), originando considerável discrepância no que se refere à eficiência relativa dos catalisadores e a quantidade mínima necessária para a ação catalítica.¹¹ Por exemplo, a tabela 2 mostra que um meio de $\text{pH} = 5$ a atividade catalítica de Fe(III), obtida por vários autores é discrepante provavelmente devido às diferentes concentrações do catalisador empregado.³⁷ A comparação da eficiência de alguns íons metálicos de transição que são importantes para a oxidação de óxidos de S(IV) está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Eficiência de vários íons (na ausência de agentes complexantes) ou óxidos de íons metálicos de transição como catalisadores da autooxidação de S(IV).

Íons ou óxidos de metais de transição	Referência
a) Catálise homogênea	
$\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$	33
$\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ (pH < 5)	6
$\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$	34
$\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ (pH 2 - 3)	35
$\text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ (pH 1 - 4)	20
$\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{V}^{4+}$ (pH 9,2)*	36
$\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (pH 5) ^a	37
$\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (pH 5) ^b	37
$\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ (pH 5) ^c	37
$\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$	38
$\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} \sim \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (pH 5,3)	39
$\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (pH 3 - 4,5)	40
b) Catálise heterogênea	
$\text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{PbO}$	41
$\text{MnO}_2 > \text{PbO} > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$	42
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 > \text{MnCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Mn}(\text{SO}_4)_2 > \text{Cu}(\text{SO}_4) > \text{CuCl}_2$	43
$\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \delta\text{-FeOOH} > \beta\text{-FeOOH}$	44
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_3$	45, 46

* íons metálicos complexados com ftalocianinas.

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

Tais discrepâncias na eficiência catalítica podem ser atribuídas à natureza dos ânions presentes,^{35,49} pelas diferentes habilidades dos mesmos em complexar o catalisador, como se mencionou anteriormente. A acidez do meio influencia na distribuição das hidroxio-espécies do íon metálico $[M(OH^-)_n(H_2O)]^{m-n}$ e de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}). Porém, mais importante ainda é o estado de oxidação do íon metálico presente inicialmente, como será abordado a seguir.

I.1.1.1. Mecanismo envolvido na autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.

A maioria dos íons metálicos de transição que são importantes catalisadores na autooxidação de S(IV) (ver tabela 1 e 2) são estáveis em solução aquosa no estado de valência 2+. Em estudos anteriores foi verificado que para exibir atividade catalítica, esses íons metálicos devem ser oxidados a um estado de oxidação maior (3+)^{51,52} (eq. 1). Assim, foi observado em muitos estudos um período de indução quando um íon metálico de transição no estado de oxidação 2+ é usado como catalisador na autooxidação de S(IV) (ver tabela 3).

Na literatura há algumas sugestões para explicar o efeito catalítico. Inicialmente o íon metálico é oxidado (eq. 1) havendo um período de indução associado. Coichev e van Eldik⁵² sugeriram uma oxidação direta do íon metálico via oxigênio (eq. 2), enquanto que Anast e Margerum⁵³ propuseram para o íon Cu(II) uma reação de desproporcionamento (eq. 3). De acordo com

Tabela 3. Alguns exemplos que mostram a existência de período de indução na autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.

M^{2+}	Observações	Referência
Co^{2+}	- Período de indução depende da $[Co^{2+}]$, $[O_2]$ e $[S(IV)]$.	15
	- Período de indução depende da $[Co^{3+}]$ em meio de azoteto.	52
Fe^{2+}	- Período de indução de 2h; dependente do pH.	20
	- Nenhum período de indução se Fe^{3+} é adicionado inicialmente.	23
	- Período de indução diminui com o aumento da $[Fe^{3+}]$.	54
	- Período de indução aumenta com o aumento do pH inicial.	54
	- Período de indução de aproximadamente 2s.	26
Mn^{2+}	- Nenhum período de indução em pH 1-4.	20
	- Apresenta período de indução, mas quando Mn^{3+} é adicionado não é observado mais.	29
	- Período de indução depende da $[Mn^{3+}]$ adicionado.	30
	- não apresenta período de indução.	29

Hobson *et. al.*¹⁵ pode ocorrer a formação de uma espécie complexa entre sulfito e o íon metálico durante o período de indução, que logo é oxidado (eq. 4). Traços de Fe(III) como impurezas também podem iniciar a autooxidação do íon metálico na presença de S(IV).^{55, 56}

Assim, fica claro que o verdadeiro catalisador é o íon metálico no estado trivalente. A reação de catálise é iniciada segundo a eq. 5, na qual é produzido o radical sulfito, que rapidamente se combina com o oxigênio para produzir fortes oxidantes como o radical peroxomonossulfato (eq. 6). Após estas reações segue uma propagação em cadeia em que alguns dos produtos finais prováveis são o sulfato, $S_2O_6^{2-}$ e $S_2O_8^{2-}$ (eqs. 7-23).

O mecanismo sugerido (parte do qual esta baseada no esquema proposto por Backstrom⁵⁷ em 1934) para a autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição é apresentado no esquema I. Nesse mecanismo proposto, encontram-se também as possíveis reações subseqüentes conforme dados da literatura.^{52,57}

ESQUEMA I

Mecanismo da autooxidação de SO_3^{2-} catalisada por íons metálicos de transição.^{52,57}

Início (na ausência de M(III) adicionado)

Catálise

Propagação da Cadeia

Formação dos Produtos / Término da Cadeia

Ainda que este mecanismo de radicais livres tenha sido repetidamente usado para explicar a catálise dos íons metálicos na autooxidação de S(IV), apenas após 1990 foi elucidado o processo catalítico cíclico com variação do estado de valência do íon metálico, governado pelas concentrações relativas de oxigênio e S(IV) em solução (conforme será descrito no item I.1.2.1).

I.1.2. Autooxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por S(IV)

Como vimos anteriormente, a autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição em meio aquoso tem sido tema de um grande número de estudos experimentais, cujas interpretações sobre o mecanismo, foram freqüentemente contraditórias. No entanto, a maioria dos estudos sugere um mecanismo radicalar conforme proposto no esquema I. Estudos envolvendo os catalisadores de Co(II/III),⁵² Cu(II/III),⁵³ Mn(II/III),^{30,31,58} e Fe(II/III)^{23,59} em meio aquoso, indicam que a autooxidação de S(IV) pode ser interpretada em termos de

um mecanismo comum, onde é fundamental o ciclo redox dos íons metálicos,⁵⁹ como será discutido nesse item. A maioria desses estudos^{30,31,52,53,58} foram realizados avaliando o efeito catalítico de íons metálicos complexados.

O potencial de oxidorredução de um sistema envolvendo íons metálicos é modificado quando esses íons são coordenados por ligantes diferentes.⁶⁰ Para tanto foi necessária a correlação de estudos cinéticos e termodinâmicos, envolvendo o conhecimento das constantes de equilíbrio e do potencial de oxidorredução dos complexos dos íons metálicos envolvidos.

A maioria dos trabalhos citados no item I.1.1 (em meio não complexante) resultou de estudos realizados acompanhando-se a variação da concentração de S(IV) ou do produto, S(VI). Geralmente, os experimentos foram realizados em condições de concentração de S(IV) relativamente elevada quando comparada com o íon metálico catalisador (Tabela 1). Nos trabalhos realizados por Coichev e van Eldik^{52,58} foi possível efetuar medidas em condições experimentais tais que a concentração de S(IV) foi mantida relativamente baixa (10^{-5} a 10^{-4} mol L⁻¹) em relação ao íon metálico (10^{-3} a 10^{-1} mol L⁻¹) Fe(II), Co(II) e Mn(II). Nestas condições foi possível monitorar espectrofotometricamente o aumento da concentração do íon metálico no estado de oxidação 3+ quando complexado. Acompanhou-se a variação da absorbância no comprimento de onda no qual a absorbância devido ao íon metálico no estado de oxidação 3+ é máxima. No caso dos íons Fe(II)/Fe(III) as medidas foram realizadas em meio aquoso.^{23,59} Nos estudos realizados com Co(II) e Mn(II) empregou-se o meio de azoteto. Os complexos de Co(III)/N₃⁻ e Mn(III)/N₃⁻ apresentam elevada

absortividade molar em 365 e 427 nm, respectivamente, o que permitiu o monitoramento da formação do íon metálico no estado de oxidação 3+, cuja concentração está relacionada com a concentração inicial de S(IV), quando oxigênio é mantido em grande excesso.^{58, 52, 61, 62}

Como mencionado no item anterior, um aspecto importante da autooxidação de S(IV) é a natureza das reações que levam a reoxidação do íon metálico (M(II)) para completar o ciclo catalítico. Um oxidante em potencial para a reoxidação de M(II) seria oxigênio molecular (eq. 2), no entanto, essa reação nem sempre é termodinamicamente favorável⁶³ e na maioria dos casos, muito lenta. Por outro lado, em uma série de estudos^{30,31,52,53,58} tem sido observado que a velocidade de oxidação pelo oxigênio de alguns íons bivalentes complexados (p.ex. Co(II), Mn(II) e Cu(II)) ao estado trivalente é significativamente incrementada na presença de S(IV), um agente redutor. Assim, S(IV) pode induzir ou acelerar a autooxidação de íons metálicos no estado de oxidação 2+, tanto o S(IV) quanto o íon metálico são oxidados simultaneamente, com consumo de oxigênio. Assim, pode-se fazer referência a esses estudos, também, como a **autooxidação do íon metálico (M^{n+}) induzida por S(IV)**. Nesses estudos foi acompanhada a variação do estado de oxidação do íon metálico.

I.1.2.1. Ciclo redox na autooxidação de íons metálicos induzida por S(IV)

Anast e Margerum⁵³ foram um dos primeiros a relatar a evidência de um processo cíclico de reação de oxidorredução no sistema Cu(III/II)/tetraglicina/S(IV). Este processo foi demonstrado utilizando-se o Cu(II)

complexado à tetraglicina. Os íons Cu(III) reagem rapidamente com sulfito produzindo Cu(II) e $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eq. 5) e, na presença de oxigênio, o Cu(II) formado reage com sulfito (eq. 6) regenerando Cu(III), segundo as equações globais:⁵³

Behra e Sigg⁶⁴ também relataram evidências de um ciclo catalítico de reações de oxidorredução considerando a oxidação do íon Fe(II) pelo oxigênio, em gotículas de água atmosférica. Outros trabalhos também sugerem a presença de um ciclo de oxidorredução para o sistema Fe(II)/Fe(III).^{23, 65}

No entanto, os resultados obtidos nos estudos realizados para os sistemas: Co(II)/Co(III)/ N_3^- ,^(51,52) Mn(II)/Mn(III)/ N_3^- ,⁽⁵⁸⁾ Fe(II)/Fe(III)/ H_2O ,^{23,59} e Ni(II)/Ni(III)/cyclam⁷⁰ permitiram obter conclusões definitivas sobre as etapas de autooxidação de íons metálicos induzida por S(IV) e o ciclo redox.

As reações apresentadas no esquema II podem explicar a reoxidação de M(II). O ciclo redox de M(II/III) pode ser resumido pelas reações dadas nos esquemas I e II. O início do ciclo seria a reação de M(III) (gerado em uma das eqs. 2-4) com SO_3^{2-} gerando o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eq. 5), que reagindo com oxigênio dá origem ao radical $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (eq. 6). Essas reações são seguidas pela reoxidação do íon metálico reduzido, M(II) (gerado na eq. 5) por agentes fortemente oxidantes como os radicais peroxomonossulfato ou sulfato e o ânion

peroxomonossulfato, como mostrado nas equações 26-30. O oxigênio é consumido durante a autoxidação induzida de M(II) (eq. 6), com subsequente formação de sulfato como produto principal.^{66,64,67} Um ciclo de reações de oxidorredução envolvendo M(II)/M(III) esta representado na Figura 1.

ESQUEMA II

Algumas reações que evidenciam o ciclo redox do íon metálico. ^{23,51,52,58, 59,70}

M = complexos de $\text{Co(II)/Co(III)/N}_3^-$,^{51,52} $\text{Mn(II)/Mn(III)/N}_3^-$,⁵⁸ $\text{Ni(II)/Ni(III)/cyclam}$,⁷⁰ e $\text{Fe(II)/Fe(III)/H}_2\text{O}$.^{23,59}

Dos estudos que levaram à proposta do mecanismo esquematizado ficou claro que o íon metálico no estado de oxidação mais alto (M(III), mesmo que em baixíssimas concentrações) catalisa a autooxidação de S(IV). O ciclo pode ser reiniciado até o consumo total de sulfito ou oxigênio.

Se o íon metálico está presente inicialmente no estado de oxidação 2+ (M(II)) este pode ser oxidado espontaneamente pelo oxigênio (eq. 2) ou por reação com o ligante presente no meio (por exemplo, HN_3 no caso de $\text{Co(II)/Co(III)/N}_3^-$ e $\text{Mn(II)/Mn(III)/N}_3^-$).

A oxidação espontânea do complexo de M(II) por oxigênio (eq. 2) pode ser termodinamicamente favorável e dependerá do potencial de redução $E^\circ_{\text{M(III)/M(II)}}$, natureza do ligante complexado ao íon metálico, estabilidade do complexo formado e da acidez do meio. A dependência da acidez do meio pode ser explicada pelo potencial de oxidorredução do O_2 ,⁶⁸ permitindo a sua redução pelas diferentes espécies de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) e pela estabilidade dos complexos com o íon metálico. Estudos revelaram que SO_3^{2-} é mais facilmente oxidado pelo O_2 que HSO_3^- .

A autooxidação de M(II) é autocatalítica em todos os casos, apresentando um período de indução, característico de uma autocatálise (eqs. 5-6, 26-30), isto é

o produto formado, no caso M(III), atua como catalisador da reação. A adição inicial de pequenas quantidades do íon metálico na sua forma oxidada, M(III), reduz o período de indução e a reação fica mais rápida. A extensão do período de indução é função da concentração inicial de M(III) e S(IV) presentes na solução. Isso indica que, em meio contendo oxigênio, uma concentração baixa de M(III), resultante da oxidação de M(II), é necessária para iniciar o ciclo catalítico, cuja extensão depende de um balanço crítico entre as concentrações relativas de S(IV) e oxigênio.^{58,52,51}

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

A introdução de oxigênio reinicia a oxidação de M(II) se ainda existir S(IV) em solução. Tal ciclo de oxidorredução se mantém até que todo S(IV) ou O₂ tiver sido totalmente consumido.

O ciclo de oxidorredução, observado para os sistemas Co(II)/Co(III)/N₃⁻, Mn(II)/Mn(III)/N₃⁻, Fe(II)/Fe(III), Ni(II)/Ni(III)/cyclam e Ni(OH)₂/Ni(OH)₃ estudados por Coichev e colaboradores^{52,58,59,69,70} resultou em um experimento demonstrativo.^{46,75} Para os sistemas Co(II)/Co(III)/N₃⁻, Mn(II)/Mn(III)/N₃⁻ e

Figura 1. Ciclo de reações de oxidorredução para o sistema $M(II/III)$

$\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(OH)}_3$ a demonstração é especialmente interessante, pois os complexos de Co(III) e Mn(III) são intensamente coloridos (castanho) quando comparados com Co(II) e Mn(II) . Igualmente para Ni(OH)_2 (verde) e Ni(OH)_3 (preto). Em condições de excesso de S(IV) com relação a O_2 ocorre a intensificação da cor da solução devido à formação de M(III) . Assim que todo o O_2 tiver sido consumido, existindo ainda S(IV) , ocorrerá a descoloração devido à redução de M(III) . Agitado-se a solução, havendo ainda S(IV) , em presença de ar, a concentração de oxigênio é restabelecida e o ciclo de oxidorredução é reiniciado.^{46, 71} Portanto, o balanço crítico entre a $[\text{S(IV)}]$ e $[\text{O}_2]$ controla a reação global.

Dentro do exposto anteriormente, pode-se concluir que, ao contrário do que fizeram certos autores (Tabela 2), não podem ser comparadas as eficiências catalíticas de íons metálicos com diferentes estados de oxidação, por exemplo Fe(III) e Co(II) , uma vez que a reação de autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV) não ocorre em uma única etapa. A reação de iniciação do processo envolve o íon metálico no estado de oxidação $3+$ (eq. 5), sendo essa a etapa determinante do processo, controlada pela natureza e concentração dos íons M(III) e sua habilidade para produzir os radicais $\text{SO}_3^{\bullet-}$.

O mecanismo apresentado para o processo da autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV) (também válido para a autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição) é hoje amplamente aceito. No entanto, a influência de ânions (que podem formar complexos) e a presença simultânea de vários íons metálicos também devem ser consideradas.

I.1.3. Efeito Sinérgico na Reação de Autoxidação de S(IV) catalisada por Íons Metálicos de Transição.

Alguns autores^{8,17} não obtiveram reprodutibilidade na determinação das constantes de velocidade da reação de autoxidação de S(IV), porque o pH diminui à medida que a reação se processa, variando assim a distribuição das espécies (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) presentes em solução. Optaram, então, pelo uso de soluções tamponadas, havendo naturalmente a introdução de impurezas que acompanham o sal, base ou ácido utilizados.

Há autores¹¹ que atribuem a discrepância e a não reprodutibilidade dos resultados obtidos às diferentes condições experimentais selecionadas como a temperatura, força iônica, concentrações relativas dos reagentes e presença simultânea de vários íons metálicos. A baixa pureza dos reagentes, à qualidade da água empregada para o preparo das soluções e os recipientes onde estas foram estocadas, se vidro ou plástico, também foram considerados. Contudo, a presença simultânea de outros íons metálicos constitui uma complicação maior nestes estudos devido ao efeito sinérgico que podem apresentar dois ou mais íons metálicos de transição na catálise da autoxidação dos óxidos de enxofre (IV).³

Sinergismo ou *efeito sinérgico* refere-se à ação de dois efeitos diferentes atuando juntos para criar um efeito maior ou menor que a soma das ações produzidas por cada um atuando independentemente.⁷²

Efeitos sinérgicos têm sido reportados por muitos autores para a

autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição em solução aquosa (tabela 4). Os efeitos sinérgicos desempenham um papel importante na química atmosférica. *Sinergismo positivo* é definido como a aceleração da autoxidação de S(IV) como resultado da catálise de dois ou mais íons metálicos de transição; por exemplo, a autoxidação de S(IV) catalisada por Fe(III) é acelerada pela adição de Cu(II).³ O *sinergismo negativo* ocorre quando a atividade catalítica de um íon metálico de transição é diminuída pela presença de outro íon metálico; por exemplo, a autoxidação de S(IV) catalisada por Fe(III) é inibida pela adição de sais de V(IV) ou Fe(II).^{1,73,74} O Mn(II) apresenta uma diminuição em sua atividade catalítica na presença de Cu(II) (pH = 5, [Mn(II)] = [Cu(II)] ≥ 5,0x10⁻³ mol L⁻¹).⁷⁵

O efeito sinérgico de dois íons metálicos de transição (Cu²⁺ e Fe²⁺) durante a oxidação de óxidos de S(IV) foi primeiramente descrito por Titoff.⁷ Na tabela 4 se observa que o sinergismo entre os íons manganês e ferro é o sistema mais amplamente estudado na oxidação catalisada de S(IV) devido a sua abundância relativamente alta na natureza. O sinergismo entre dois íons metálicos não pode ser descrito como a soma de duas reações individuais:

pois um mecanismo mais complexo está envolvido conforme será descrito adiante.

Tabela 4. Efeito sinérgico devido à combinação de dois íons metálicos como catalisadores da autooxidação de S(IV). Estudos em meio aquoso, na presença ou não de agente complexante.

Catalisador	Efeito	Referência
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	observado, influência de Fe^{2+}	76
$\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	observado, Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} cataliticamente ativo.	35
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$	observado	38, 77
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	não observado	77
$\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$		
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$		
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	observado	38, 78, 79, 3, 80, 55, 24, 81
$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	não observado	82
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$		
$\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$		
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	observado, influência do pH	82
$\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$	não observado	21
$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	observado	83, 37
$\text{Mn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$		37
$\text{Mn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$		37
$\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$		37
$\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$		38
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	observado, influência of SO_4^{2-} e força iônica	84
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$	observado	79
$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	observado, não influência de Mn^{3+}	21
$\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	observado	85
$\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	observado ^a	85, 61, 51, 86
$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	observado	3
$\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$		
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$		
$\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	observado ^b	87
$\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$		
$\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	observado ^c	88
$\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	observado, ^d inibição por Fe^{3+}	89
$\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$	observado, ^d inibição por Mn^{2+}	
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	observado, ^d inibição por Cr^{3+}	
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	observado, ^d	
$\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$	observado, ^d	

a - meio de azoteto

b - meio de cyclam

c - meio de tris(hidroximetil)aminometano

d - meio de tetraglicina

Clarke e Radojevic⁹⁰ não encontraram evidência para o efeito sinérgico entre íons de manganês e ferro em amostras de água de chuva. No entanto, Tanaka et. al.⁹¹ verificaram que a velocidade de oxidação do S(IV) em água de chuva depende das concentrações de Fe(III) e Mn(II).

O sinergismo na oxidação de óxidos de enxofre (IV), catalisada por metais de transição, pode resultar de dois efeitos: a) os íons metálicos de transição agem como catalisadores individuais resultando em uma velocidade de oxidação que não é necessariamente a soma das velocidades individuais; b) devido à existência de um ciclo redox, ocorrendo a reoxidação rápida de um dos íons metálicos. As leis cinéticas e a seqüência de reações envolvidas são complexas e até hoje, esses efeitos sinérgicos não foram totalmente esclarecidos.¹

Efeitos sinérgicos no caso da autooxidação de complexos de metais de transição induzida por sulfito têm sido pouco relatados. Coichev et. al.⁸⁶ estudaram o efeito sinérgico do íon Mn(II) sobre a autooxidação de Fe(II) e Co(II) em meio de azoteto induzida por sulfito. O Mn(II) tem efeito catalítico significativo, sendo este mais eficiente na presença de Co(III) ou Fe(III). Foi sugerido que esses íons metálicos podem oxidar o Mn(II) a Mn(III), o qual oxida rapidamente sulfito a radicais sulfito. Os radicais $\text{SO}_3^{\bullet-}$ iniciam o processo de autooxidação pela formação de $\text{SO}_5^{\bullet-}$ e HSO_5^- .

Pezza e Coichev,^{87,70} estudaram o efeito sinérgico de Co(III) e do Mn(III) na autooxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por óxidos de S(IV). A ocorrência de

sinergismo, nos dois casos, foi revelada pela determinação da constante de velocidade individual na ausência e na presença de quantidades variáveis de Co(III) ou Mn(III). Em ambos os casos constatou-se a ocorrência de efeito sinérgico positivo, sendo que o Mn(III) é mais eficiente do que o Co(III). Tiwari *et al.*⁹² estudaram a influência de Cu(II) na autooxidação de Fe(II) induzida por sulfito. Enquanto adições de quantidades pequenas de Cu(II) aceleram o processo de oxidação, concentrações altas de Cu(II) inibem a reação.

Alguns autores têm reportado esses efeitos com o propósito de elucidação do mecanismo envolvido, enquanto outros direcionaram sua pesquisa ao desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para determinação de S(IV), todos baseados na detecção do íon metálico no estado de oxidação 3+ em meio complexante.^{51,61,86,88,93}

I.1.4. Relevância do Estudo da Autooxidação de S(IV) catalisada por Íons Metálicos de Transição.

Os processos de autooxidação de enxofre (IV) (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) catalisada por íons metálicos de transição têm um papel importante no ciclo do enxofre e, conseqüentemente, nas químicas atmosférica (na formação da chuva ácida), analítica (na preservação de amostras e no desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para determinação de S(IV)), bioinorgânica (na lesão de biomoléculas induzida por S(IV)) e nos processos industriais (na remoção de SO_2 dos gases de exaustão e produção de ácido sulfúrico). A seguir serão abordados alguns desses aspectos.

I.1.4.1. Importância no estudo da química atmosférica

As principais consequências para o ambiente, decorrentes dos processos diversos de autooxidação das espécies de S(IV) na troposfera, correspondem ao aumento da acidez da fase aquosa e a formação de sulfato particulado no aerossol atmosférico.

Substâncias emitidas para a atmosfera podem retornar quimicamente transformadas à superfície via processos de deposição seca (sem participação de fase líquida) ou deposição úmida. A deposição úmida ocorre através de chuva, orvalho, neblina ou neve. O termo chuva ácida tem sido usado freqüentemente como uma expressão para todos os processos de deposição úmida.³

O interesse científico na deposição úmida tem aumentado como consequência de prejuízos ecológicos e econômicos, tais como danos às florestas, à flora e fauna aquática, e aos materiais de construção. O valor do pH da água de chuva se encontra mais comumente na faixa 4,5 – 5,6, considerando-se o conteúdo natural de CO₂ da atmosfera e a contribuição de compostos de enxofre.⁹⁴ As substâncias ácidas inorgânicas mais importantes na atmosfera são H₂SO₄ e HNO₃.

A água atmosférica (chuva, nuvem, neblina) pode ser vista como um sistema no qual várias reações, envolvendo a oxidação do S(IV), ocorrem simultaneamente, e cada reação, em particular, pode exercer influência entre si. A

contribuição individual de cada etapa, no processo global da oxidação do S(IV), depende de diversas condições presentes na atmosfera.

O efeito da degradação ambiental decorrente da oxidação do S(IV) tem aumentado o interesse sobre o assunto, gerando um número razoável de trabalhos. Vários estudos têm sido realizados em laboratório, visando avaliar a influência de íons metálicos de transição na oxidação de S(IV).

I.1.4.2. Remoção de gases em processos industriais para controle de poluição

Grande parte dos poluentes gasosos (SO_2 e $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) são originários da 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 termoelétricas a carvão, sistemas de remoção dos gases em fluxo, baseados na autooxidação de SO_2 a sulfato catalisada por íons metálicos (Fe, Mn).^{95,96} Este processo tem sido caracterizado como um meio eficiente e econômico para controle da poluição.

Estudos sobre a remoção simultânea de SO_2 e NO tem sido desenvolvidos nos últimos anos por várias companhias de engenharia e laboratórios de pesquisa, especialmente no Japão. Foram descritos^{97,98,99,100} sistemas aquosos envolvendo complexos quelatos com ferro, com especial atenção ao EDTA, por causa da possibilidade de remoção simultânea de SO_2 e NO_x . Soluções aquosas

de Fe(II)-EDTA, NTA (ácido nitrilotriacético), IDA (ácido iminodiacético) e ácido cítrico^{76, 79} foram usadas como absorventes de sulfito.

O conhecimento do mecanismo de autooxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição é muito importante porque auxilia na otimização dos parâmetros para a remoção de gases em processos industriais. É necessário um melhor conhecimento da cinética dessas reações de oxirredução para calcular a velocidade de regeneração do catalisador metálico e também para controlar os produtos da reação ajustando as condições de operação.

I.1.4.3. Estudos de clivagem ao DNA induzida por S(IV)

A toxicidade do íon sulfito mediada por metais de transição é uma área que se encontra pouco elucidada apesar dos estudos intensos realizados por toxicologistas e químicos inorgânicos. A exposição humana a sulfito resulta da inalação de SO₂, proveniente em grande parte de emissões industriais, e ingestão de SO₃²⁻ (ou HSO₃⁻) presente como conservante em alimentos, bebidas alcoólicas e fármacos. A exposição a sulfito pode causar efeitos tóxicos, tais como provocar um estado asmático agudo em indivíduos sensíveis^{101,102} além de ter efeitos genéticos adversos uma vez que pode atuar como mutagênico, comutagênico ou carcinogênico.^{101,103,104} Embora o mecanismo detalhado da toxicidade do sulfito não esteja totalmente esclarecido, vários estudos tem indicado os radicais SO₃^{•-}, SO₄^{•-} ou SO₅^{•-} como potenciais oxidantes de membranas celulares, proteínas e DNA.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ A geração desses radicais e oxidação de sulfito pode ser catalisada por complexos de metais de transição.

A autooxidação de sulfito catalisada por complexos peptídicos de cobre e níquel envolve a formação de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ^(106,107) e $\text{OH}^\bullet$, os quais tem um papel importante na lesão ao DNA induzida por sulfito. Visto que o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ pode ser gerado no sistema celular por autooxidação e por oxidação de sulfito mediada por enzimas,¹⁰⁸ a possível interação de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ com DNA parece ser importante no entendimento do mecanismo de danos celulares provocados por esses radicais. Por outro lado, outros estudos mais recentes^{105,109} mostraram a importância do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e do HSO_5^- no mecanismo de lesão do DNA causada pela autooxidação de sulfito na presença de complexos de Ni(II). A modificação de DNA e RNA promovida por vários complexos de Co(III), por exemplo $\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2^+$,⁽¹⁰⁹⁾ complexos de ligantes tetradentados com Co(II), Ni(II) e Cu(II),¹¹⁰ (na presença de KHSO_5) também tem sido objeto de recentes estudos. Enquanto essas observações combinadas sugerem que $\text{SO}_4^{\bullet-}$, preferivelmente a $\text{SO}_3^{\bullet-}$, é o responsável pela lesão ao DNA observada envolvendo peptídeos de níquel e sulfito, outros radicais (como $\text{SO}_5^{\bullet-}$ e $\text{HO}^\bullet$) também necessitam ser considerados.

Apesar dos vários estudos desenvolvidos até o momento, o mecanismo da lesão de DNA induzida por baixas concentrações de sulfito e a toxicidade do sulfito, ainda não foram completamente esclarecidos. Como é um campo de pesquisa promissor, tem sido recentemente explorado por nosso grupo de pesquisa.

I.1.4.4. Métodos analíticos alternativos para determinação de S(IV) baseados na autooxidação de íons metálicos de transição

A formação do íon metálico no estado de oxidação $3+$ pode ser acompanhada espectrofotometricamente na presença de um agente complexante adequado, o que propiciou o desenvolvimento de métodos analíticos alternativos para a determinação de S(IV). É particularmente interessante o uso de um ligante, cujos complexos formados com o íon metálico no estado de oxidação $3+$ e $2+$ tenham espectros de absorção bem diferentes.

Apesar de atuar como um agente redutor, as espécies de S(IV), SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-} , têm a capacidade de induzir a autooxidação de íons metálicos e complexos, como foi amplamente descrito no item I.1.2. Esta reação interessante foi primeiro considerada por Senise,¹¹¹ o qual observou que uma solução rosa contendo o complexo Co(II)/N_3^- se torna castanha devido a oxidação a Co(III)/N_3^- , permitindo desenvolver uma prova de toque sensível para sulfito. Essa observação abriu perspectivas para novos estudos, delineados com diferentes objetivos e originando diversas publicações dentre as quais destaca-se o estudo da viabilidade do uso desse sistema para a determinação de S(IV) em água de chuva e ar.^{61,86,112} Nesses trabalhos a concentração inicial de S(IV) é diretamente proporcional à concentração de Co(III) formado. O método é bastante sensível devido à absortividade molar elevada do complexo de Co(III)/N_3^- ($\epsilon = 22\,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$, $\lambda = 365\text{ nm}$).

Estudos de Leite *et. al.*⁸⁸ mostraram que, em soluções aquosas de tris(hidroximetil)aminometano (tampões de TRIS/HTRIS⁺), Co(II) é lentamente oxidado a Co(III) pelo oxigênio dissolvido. Essa oxidação é fortemente acelerada pela presença de S(IV), especialmente na presença de Mn(II). O conhecimento da composição dos complexos formados é de extrema importância no estudo dessa oxidação induzida, bem como para o desenvolvimento de métodos analíticos de determinação de S(IV) baseados nessa reação. O método foi empregado para determinação de S(IV) nos produtos da degradação de SF₆⁻, tendo a vantagem de substituir o uso de azoteto como ligante, altamente tóxico.⁸⁸

O uso da reação de autooxidação do Mn(II) a Mn(III) induzida por S(IV) foi proposto para determinação S(IV), em amostras de vinho, pelo método de análise por injeção em fluxo.⁹³ Neste caso o Mn(III) formado reage com iodeto formando iodo, sendo este determinado espectrofotometricamente.

Os estudos relatados até o momento permitiram uma compreensão do ciclo de reações envolvidos na autooxidação de vários íons metálicos de transição induzida por S(IV), e a importância do estudo dessas reações em várias áreas da química.

A seguir, são apresentadas algumas considerações gerais sobre o ligante tetraglicina e os respectivos complexos com Cu(II), Ni(II) e Co(II), com ênfase na autooxidação de Cu^{II}G₄ induzida por sulfito.

I.1.5. Considerações Gerais Sobre os Complexos de Íons Cobre, Níquel e Cobalto com Tetraglicina.

Peptídeos são ligantes muito efetivos para uma grande variedade de íons metálicos. Entre os íons metálicos, Cu(II) e Ni(II) têm sido estudados amplamente por ter importância biológica ao complexar com aminoácidos. Em particular, esses dois íons metálicos são capazes de se ligar fortemente aos nitrogênios peptídicos das albuminas do soro humano e dessa maneira serem transportados no corpo humano.¹¹³ Estudos recentes mostraram que complexos peptídicos desses dois íons, na presença de sulfito, podem participar na lesão ao DNA.^{106,107}

A tetraglicina é um peptídeo que possui 3 nitrogênios amídicos (provenientes de grupos peptídicos) e um nitrogênio amínico. Esses nitrogênios quando desprotonados são doadores de Lewis muito fortes, o que ajuda estabilizar o estado trivalente de íons metálicos de transição. A coordenação do íon metálico bivalente, M(II), inicialmente se dá com o nitrogênio da amina terminal. Com o aumento do pH do meio, o íon metálico se coordena seqüencialmente aos nitrogênios peptídicos, formando ligações M(II)-N. A coordenação dos nitrogênios peptídicos ao íon metálico envolve a perda simultânea dos hidrogênios ligados a eles. Na página iv estão representadas todas as espécies complexas de $M^{II}G_4$ em meios de diferente acidez. Em meios mais ácidos predomina a forma monoprotônada ($[M^{II}(H_1G_4)]$) e em meios mais básicos predomina a forma na qual o ligante está triplamente desprotonado ($[M^{II}(H_3G_4)]^{2-}$).

I.1.5.1. Complexos de Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina

O estado de oxidação trivalente do íon cobre é geralmente considerado incomum, apesar de sua ocorrência em um grande número de compostos, muitos dos quais instáveis em solução aquosa. Desde o descobrimento da estabilização do cobre trivalente por ligantes peptídicos,¹¹⁴ muitos complexos têm sido reportados com o Cu(III).¹¹⁵ O complexo de tetraglicina com o ligante triplamente desprotonado, $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$, foi o primeiro complexo peptídico de cobre trivalente a ser caracterizado em solução aquosa.¹¹⁴ A sua formação foi inicialmente observada a partir dos estudos das reações de oxigênio molecular com $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$.^{116,117}

Oxigênio molecular reage espontaneamente com $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em pH 7-9, sendo esta reação autocatalítica. Abaixo de pH 7 e acima de pH 10 não são consumidas quantidades mensuráveis de O_2 , durante os períodos de 3 - 4 h a 25 °C.¹¹⁷ A autooxidação é lenta, mas pode ser acelerada na presença de sulfito.^{53,118} A introdução de sulfito na mistura reacional de oxigênio e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ leva a rápida oxidação de Cu(II) a Cu(III). Um estudo cinético detalhado foi realizado por Anast e Margerum.⁵³ Estes constataram um mecanismo autocatalítico cuja velocidade depende da formação de traços do íon trivalente nos estágios iniciais da reação. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ reage com oxigênio molecular produzindo pequenas quantidades do complexo do íon trivalente ($< 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), como demonstrado na equação 32.

A iniciação da reação na ausência de Cu(III) também pode ser atribuída ao desproporcionamento de Cu(II) em Cu(I) e Cu(III)⁵³ (eq. 3).

O efeito ativador de sulfito é explicado através da geração inicial do radical sulfito, $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eq. 33), o qual reage com oxigênio formando o radical peroxomonossulfato, $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (eq. 6), que então oxida Cu(II) a Cu(III) (eq. 35). Sulfito também pode reagir com oxigênio formando peroxomonossulfato (eq. 34) o qual pode oxidar Cu(II) (eq. 36). As reações subsequentes (eq. 27,37-39) também envolvem a oxidação de Cu(II).

Como se observa ocorre um processo redox cíclico, com uma série de reações em cadeia com formação de radicais, que depende do balanço entre a concentração de S(IV) e oxigênio em solução.⁵³

Uma propriedade interessante dos complexos de cobre trivalente é sua reação rápida em processos de transferência de elétrons,¹¹⁹ oxidando uma variedade de substratos incluindo ascorbato, cisteína, ferrocianeto, iodeto e sulfito.¹¹⁴ Além disso, apresentam duas bandas fortes de transferência de carga na região UV-visível com máximos em 250 e 365 nm. Como o complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ apresenta uma absorvidade molar alta em 365 nm, a sua formação e decomposição podem ser monitoradas espectrofotometricamente neste comprimento de onda.

Os centros de coordenação envolvidos na formação do anel quelato do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ apresentam quatro átomos doadores de nitrogênio ligados ao metal (um nitrogênio da amina terminal e três nitrogênios peptídicos desprotonados) em um arranjo quadrado planar^{114, 120} (vide página iv).

Ainda que $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^+$ possa ser considerado moderadamente estável em solução neutra (com um tempo de vida média de 5,5 h a 25°C), sua decomposição é catalisada em meio ácido e básico. A reação de decomposição resulta na formação de Cu(II) acompanhada pela oxidação do peptídeo.¹²¹ Estas reações redox envolvem processos de transferência de elétrons muito rápidos. A análise dos produtos da decomposição ácida mostra que 50% da tetraglicina é recuperada intacta e 50% é oxidada para formar um intermediário de

dehidropeptídeo (HG_4DHP^+) que hidrolisa a glicilglicinamida ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CONH}_2$) e glioxilglicina ($\text{HCOCONHCH}_2\text{COOH}$). Também foram encontradas pequenas quantidades de outros fragmentos, como glicilglicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$) e glicinamida ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$).¹¹⁶

Em meio neutro e básico, a reação da decomposição de $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ é um pouco mais complexa devido a ocorrência de catálise pelos produtos da reação. Em meio básico foram observados os mesmos produtos obtidos na decomposição em meio ácido. Tem sido proposto^{121,122} que em solução neutra a forma predominante de complexo de Cu(II), em pH 6-8 ($[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$), catalisa a decomposição de $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ para formar $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{G}_4)]$ (eqs. 40 e 41). O complexo $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{G}_4)]$ deve ter um potencial de redução maior que o do complexo $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ devido à perda de um nitrogênio peptídico ligado ao cobre¹¹⁵ sofrendo desta maneira uma reação de decomposição mais rápida.

Em pH 9-12 as reações de decomposição também são catalisadas pelos produtos. Nesse meio $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ é a forma predominante em solução. Em $\text{pH} > 9$, a recuperação de tetraglicina aumenta de 60% para valores acima de 83%. Esta mudança é acompanhada por uma diminuição na recuperação de glicilglicinamida e por um aumento nas quantidades dos fragmentos glicina, diglicina e glicinamida. A razão para esta mudança na distribuição dos produtos é que $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ pode reagir preferencialmente com complexos formados entre

Cu(II) e fragmentos do ligante.¹²¹ Em geral, a distribuição dos produtos da decomposição varia muito com o pH como mostrado na tabela 5. O complexo de Cu(III) também é decomposto fotoquimicamente, tendo a triglicinamida e tetraglicina como produtos.¹²¹

Os valores baixos de potencial de redução e a estabilidade relativa alta destes complexos peptídicos em solução aquosa é de especial interesse em processos biológicos de oxidorredução,¹²³ devido à suposta presença de Cu(III) na atividade de algumas enzimas e a possibilidade de que cobre trivalente seja um intermediário na clivagem enzimática de DNA mediada por metaloproteínas.

Recentemente o uso do par Cu(II/III) tem sido usado na detecção eletroquímica de peptídeos, após separação em coluna cromatográfica.¹²⁴⁻¹²⁶ Na tabela 6 estão resumidas algumas propriedades dos complexos de Cu^{II}G₄/Cu^{III}G₄.

I.1.5.2. Complexos de Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina

Ni^{II}G₄ pode existir em solução aquosa em várias formas, dependendo da acidez do meio: [Ni^{II}G₄]⁺, [Ni^{II}(H₋₁G₄)], [Ni^{II}(H₋₂G₄)]⁻ e [Ni^{II}(H₋₃G₄)]²⁻. Dessas espécies a forma mais reativa é a triplamente desprotonada [(Ni^{II}(H₋₃G₄)]²⁻. Somente algumas constantes de ionização, referente à perda dos hidrogênios peptídicos, foram determinadas e indicam uma ionização simultânea dos três prótons com pK₃ = 8,1 ([Ni^{II}(H₋₃G₄)²⁻][H⁺]/[Ni^{II}(H₋₂G₄)⁻])^{127, 128} (ver tabela 6).

Tabela 5. Análise cromatográfica dos produtos da decomposição de $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$.¹²¹

pH da decomposição	% original de G_4 recuperado como		
	G_4	G_{2a}	Ga
2,0	46	1	1
5,0	54	1	1
9,0	60	35	5
10,0	74	17	6
11,0	76	9	6
12,0	80	3	4
13,0	83	5	7
14,0	75	5	15

G_4 , G_{2a} e Ga são tetraglicina, glicilglicinamida e glicinamida respectivamente.

Tabela 6. Algumas propriedades dos complexos $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$.

Complexo de tetraglicina com	E° vs ENH (V) ^a	λ_{max}^* (nm)	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}^*$ ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)	pK^b $[\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4]^+ / [\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4]$	pK^c $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_1\text{G}_4)][\text{H}^+] / [\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4^+]$	pK^d $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)][\text{H}^+] / [\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_1\text{G}_4)]$	pK^e $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)^2][\text{H}^+] / [\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]$
Cu(II)	0,631 ⁽¹¹⁵⁾	365 ⁽¹¹⁵⁾	7120 ± 200 ⁽¹¹⁵⁾	-5,4 ⁽¹²⁸⁾	5,6 ⁽¹²⁸⁾	6,8 ⁽¹²⁸⁾	9,16 ⁽¹²⁸⁾
Ni(II)	0,790 ⁽¹²⁷⁾	327 ⁽¹²⁷⁾	5420 ± 200 ⁽¹²⁷⁾	-3,7 ⁽¹²⁸⁾	---	---	8,1 ⁽¹²⁷⁾
Co(II)	---	265 ⁽¹²⁹⁾	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

^a Valores de E° para $[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^+ + e \rightleftharpoons [\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2+}$, obtido por voltametria cíclica usando eletrodo de pasta de carbono.

^b Constante de formação do complexo $[\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4]^+$

^{c, d, e} Constantes de ionização para a perda do primeiro, segundo e terceiro hidrogênio peptídico respectivamente. 25° C, (I = 0,1 mol L⁻¹, NaClO₄).

^{*} λ_{max} e $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ correspondem ao comprimento de absorção máxima e absortividade molar (em λ_{max}) para o complexo $\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4$.

n.d.: não determinado.

A coordenação de Ni(II) com a tetraglicina é um pouco mais complicada que com o Cu(II). A discussão detalhada da desprotonação sucessiva no sistema $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ foi apresentada por Martin¹³⁰: a coordenação inicial do íon Ni(II) à tetraglicina ocorre pelo nitrogênio da amina terminal, como no caso de Cu(II). O complexo, no entanto, é octaédrico e não quadrado planar. Para o Ni(II) a desprotonação do nitrogênio amídico adjacente ocorre em valores de pH mais altos (pH = 8-9) que o correspondente aos complexos de Cu(II) (pH=5). Os nitrogênios amídicos restantes se desprotonam quase que simultaneamente. Este evento, relativamente lento, é acompanhado pela transição de uma geometria hexacoordenada (octaédrica) para uma quadrada planar, podendo ser observada pela variação da absorbância em 410 e 250 nm. Em solução o complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ é quadrado planar estando o Ni(II) coordenado ao nitrogênio do grupo amino terminal e a três nitrogênios peptídicos. Devido à transição da forma octaédrica para quadrada planar supõem-se que somente 2% do Ni(II) total esteja na forma $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_1\text{G}_4)]$.

O complexo de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ reage com oxigênio molecular em solução aquosa por um processo autocatalítico, no qual é formado Ni(III).¹²⁶ Assim como Cu(III), Ni(III) também é estável em solução aquosa quando complexado a ligantes peptídicos como a tetraglicina. Margerum *et al.*¹²⁷ propõem um mecanismo autocatalítico para a autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$, o qual consiste na formação de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ nos estágios iniciais do processo (eqs. 42-48). Como produtos principais dessa reação resultam dióxido de carbono, triglicil-N-(hidroximetil)amida e glicinamida.

onde

$\text{L}^\bullet$ é $\text{G}_3\text{aCH}_2^\bullet$, $\text{LO}_2^\bullet$ é $\text{G}_3\text{aCH}_2\text{O}_2^\bullet$, P é $\text{G}_3\text{aCH}_2\text{OH}$ (triglicil-N-(hidroximetil)amida).

Na presença de traços de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$, as reações 45 e 48 predominam, e o complexo do íon trivalente gerado constitui uma fonte para produção de radicais. O hidropéroxido resultante ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{LOOH}$) oxida $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ (eq. 47), além de produzir o complexo $\text{Ni}^{\text{III}}\text{P}$ (Ni(II)/triglicil-N-(hidroximetil)amida). Este intermediário também oxida $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ a Ni(III) (eq. 50). A soma das equações 42, 43, 46-48, representada pela equação 49, revela, então, uma reação correspondente ao ganho líquido de duas moléculas de Ni(III) por molécula de oxigênio consumido.

À medida que a concentração de Ni(III) aumenta, as reações 44 e 45 passam a prevalecer, sendo estas reações de terminação as que levam à

destruição do complexo de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$. Somando-se as equações 42 e 44 ou 42, 41 e 43 obtém-se:

Esta reação expressa a decomposição de $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-$ sem consumo de oxigênio.

O espectro UV-visível da espécie $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ mostra duas bandas de transferência de carga, uma em 250 nm e outra em 327 nm (ver tabela 6).

A autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por S(IV) tem sido pouco estudada. Pezza et. al.⁸⁷ confirmaram que a reação entre $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ e oxigênio é acelerada na presença de sulfito, com a formação de Ni(III) e S(VI), segundo um mecanismo análogo àquele estabelecido para $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$.

I.1.5.3. Complexos de Co(II)/Co(III)/tetraglicina

Não há na literatura nenhum relato sobre reações de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ com oxigênio, na presença ou ausência de sulfito. Estudos da reação de Co(II), complexado a dipeptídeos, com oxigênio, resultaram na oxidação irreversível do íon metálico a Co(III).¹³²

No presente trabalho foi verificada a oxidação espontânea rápida de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio dissolvido. O espectro da solução resultante contendo possivelmente $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ apresenta um máximo de absorbância em 265 nm.

I.2. OBJETIVOS

Os estudos descritos nos próximos capítulos tiveram como objetivos principais:

- * A elucidação do mecanismo da reação de autooxidação dos complexos de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na presença de sulfito. Um estudo comparativo da reatividade desses complexos foi realizado através de estudos cinéticos calculando-se a velocidade inicial de formação de $\text{M}^{\text{III}}\text{G}_4$. A presença simultânea de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e traços de $\text{Ni}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{II})$ também permitiu avaliar o efeito sinérgico existente.
- * Desenvolvimento de um método analítico espectrofotométrico alternativo para a determinação de sulfito baseado na detecção do complexo $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ formado e aplicar a metodologia desenvolvida na análise de sulfito em vinhos e sucos. Otimização do método e estudo de interferentes.
- * Estudo do comportamento eletroquímico dos complexos $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na presença e ausência de sulfito, mediante a técnica de eletrodo rotativo disco-anel.
- * Desenvolvimento de um método analítico alternativo por injeção em fluxo (FIA) para a determinação de sulfito com detecção amperométrica do $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ gerado quimicamente e aplicar a metodologia desenvolvida na análise de sulfito em vinho.

CAPITULO II : ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

Margerum *et. al.*^{114-117,119-121,127} estudaram amplamente as reações de formação e decomposição dos complexos de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ (gerados eletroquimicamente ou formados como produto da oxidação espontânea de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio). Nos estudos com o complexo de íons cobre, foi verificado que a adição de sulfito a uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$, na presença de oxigênio, resulta na aceleração da formação do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$.⁵³ No entanto, nossos estudos verificaram que na presença de sulfito a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é muito lenta e ineficiente sendo necessária a adição de $\text{Ni}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{II})$ para que esta reação se processe rapidamente. Desta maneira, $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ mostraram efeito sinérgico positivo na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Outros íons metálicos como $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Mn}(\text{II})$ apresentaram efeito sinérgico negativo como será discutido no item II.3.3.3.

Sobre a autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito pouco se sabe, a literatura só menciona um relato de tal reação.⁸⁷ A formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ não foi abordada na literatura até o momento.

O presente capítulo descreve um estudo espectrofotométrico da formação dos complexos de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, na presença e ausência de sulfito, sendo avaliado o efeito sinérgico de $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ com propostas de um possível mecanismo. Esta reação também foi estudada para o desenvolvimento de um método analítico alternativo para determinação de sulfito.

II.1. PARTE EXPERIMENTAL

A seguir serão descritos os procedimentos experimentais realizados nos estudos empregando-se a técnica de espectrofotometria. Neste item será mencionado apenas o preparo das soluções dos complexos $M^{II}G_4$. Maiores detalhes sobre o preparo das soluções estoque dos íons metálicos, tampão e demais soluções estão descritos na página 177.

Soluções dos complexos $M^{II}G_4$

Uma vez que os complexos $M^{II}G_4$ ($M(II) = Co(II), Ni(II) \text{ e } Cu(II)$) sofrem oxidação pelo oxigênio dissolvido, foram empregadas soluções preparadas minutos antes dos experimentos. A solução do complexo $Cu^{II}G_4$ foi preparada dissolvendo-se 0,0124 g de tetraglicina em 20,0 mL de tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (de $pH = 9,0$) seguida da adição de 0,20 mL de $Cu(NO_3)_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A solução final foi $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $Cu^{II}G_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão borato e $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (25% excesso) de tetraglicina. Tetraglicina, quando usada em excesso evita a precipitação de hidróxido de cobre. Pequenas alíquotas de soluções de outros íons metálicos foram adicionadas a esta solução durante os estudos de efeito sinérgico. A força iônica da solução do complexo, I , foi mantida em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com $NaClO_4$. O pH final das soluções foi ajustado pela adição de solução de $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou $HClO_4$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

O preparo das soluções de $Ni^{II}G_4$ e $Co^{II}G_4$ foi similar, mas nestes casos foram usadas concentrações menores dos íons metálicos. As soluções dos complexos de $Ni^{II}G_4$ e $Co^{II}G_4$ foram preparadas dissolvendo-se 0,0074 g de

tetraglicina em 50,0 mL de tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (de pH = 9,0) seguida da adição de 20 μL de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ou 20 μL de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. A solução final foi $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão borato e $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (200% excesso) de tetraglicina. No caso do complexo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ é necessário esperar 10 minutos logo após a mistura de Ni(II) com tetraglicina devido à transição da geometria octaédrica para quadrada planar (pág. 42).

Para avaliar a formação rápida dos complexos $\text{M}^{\text{III}}\text{G}_4$, foi empregado um aparelho de stopped flow, Pro-K 2000 Stopped-Flow Mixing Accessory (Applied Photophysics) acoplado a um espectrofotômetro HP-8452A diode-array.

O esquema do aparelho de stopped flow empregado é mostrado na Figura 2. Nesse sistema a seringa A foi preenchida com a solução de $\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4$ (em tampão borato) e a seringa B com a solução de sulfito $(0,1-20) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (ambas seringas com volumes iguais). Um dispositivo, que funciona sob pressão de ar comprimido (4 atm), empurra as soluções fazendo com que estas se misturem rapidamente no compartimento de mistura e atinjam imediatamente a célula. Quando o fluxo é parado subitamente, logo após a mistura, um “trigger” é acionado dando início à aquisição de dados de absorbância em função do tempo com um computador acoplado em série.

As reações mais lentas, envolvendo a decomposição dos complexos $\text{M}^{\text{III}}\text{G}_4$, foram monitoradas usando o mesmo espectrofotômetro usado nos testes com stopped flow. Nestes casos, foram empregadas células Hellma tipo Tanden–QS

de 0,875 cm de caminho óptico, as quais possuem dois compartimentos isolados de 1 mL cada. Para avaliação destas reações, antes das medições, a solução do complexo de interesse foi misturada por agitação manual com soluções de sulfito $(1,0-20) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na proporção 1:1.

Em quase todos os testes, foram empregadas soluções saturadas com ar, onde a concentração de oxigênio pode ser considerada como $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros UV-visível foram obtidos utilizando água como branco na maioria das vezes.

Todas as soluções foram termostatizadas em $25,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo menos por 10 minutos antes da mistura dos reagentes.

A absorbância foi registrada na faixa espectral de 200 a 750 nm em intervalos regulares de tempo. As concentrações das soluções logo após a mistura estão apresentadas nas legendas das figuras.

Para as medições do pH foi usado um pHmetro Metrohm modelo 713 equipado com eletrodo de vidro Metrohm (preenchido com $\text{NaCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Para aplicação do método analítico vide procedimento descrito na página 120-132.

Figura 2. Diagrama esquemático do aparelho de stopped flow empregado nos estudos espectrofotométricos.

II.2. AUTOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni(II), Co(II) e Cu(II) COM TETRAGLICINA.

A formação de $M^{III}G_4$, formado como produto da oxidação espontânea de $M^{II}G_4$ por oxigênio (autooxidação) em tampão borato, foi monitorada nos respectivos comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}). Todos esses testes foram realizados em soluções saturadas com ar (onde a concentração de oxigênio dissolvido é aproximadamente $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

II.2.1. Autooxidação de Ni(II)/tetraglicina

O espectro UV-visível da solução do complexo $Ni^{II}G_4$ em pH = 9,0 consiste de uma banda de transferência de carga em aproximadamente 250 nm e uma banda fraca em 410 nm (Fig. 3 interna). Com o envelhecimento da solução de $Ni^{II}G_4$ são observadas mudanças na absorbância nesses dois comprimentos de onda até atingir um valor constante. Essa mudança relativamente lenta deve-se à transição de $[Ni^{II}(H_2G_4)]^-$ (azul) para $[Ni^{II}(H_3G_4)]^{2-}$ (amarelo), atribuída à mudança na geometria octaédrica para quadrada planar (com o grupo amino terminal e três nitrogênios peptídicos desprotonados coordenados) como mencionado na introdução (pág. 42).¹²⁸ Em pH = 9,0 essa transição leva aproximadamente 5 minutos.

O espectro UV-visível de $Ni^{III}G_4$ (formado pela autooxidação de $Ni^{II}G_4$) apresenta duas bandas de transferência de carga, uma em 250 nm e outra em

Figura 3. Espectros sucessivos a cada 10000 s durante a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Solução saturada com ar. *Figura interna:* Espectro da solução do complexo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ em pH = 9,0 (recentemente preparada). Branco: água.

aproximadamente 300 nm (Fig. 3), apresenta ainda uma banda fraca em 370 nm. O potencial de redução do par $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^-/[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ tem um valor igual a 0,79 V (ENH) (tabela 6).¹²⁷

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ reage com oxigênio molecular para produzir quantidades pequenas de $\text{Ni}(\text{III})$ com eventual oxidação do ligante e formação de CO_2 .¹²⁷ A formação rápida de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ ocorre após um período de indução como representado na Figura 4a e 4b. A forma em S das curvas é indicativo de uma reação autocatalítica, ou seja, a formação de um produto, no caso de $\text{Ni}(\text{III})$, catalisa a autooxidação de $\text{Ni}(\text{II})$. A reação é mais lenta quanto menor a concentração de $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4]$ (comparar as Figuras 4a e 4b). A velocidade e eficiência de formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ dependem drasticamente das condições experimentais como será descrito melhor no item II.3.1.

Na Figura 4a se observa também que, após atingir uma concentração máxima em $\text{Ni}(\text{III})$, a absorbância começa a diminuir como resultado da decomposição do complexo. A reação de decomposição resulta na formação de $\text{Ni}(\text{II})$, acompanhada pela oxidação do ligante. Estas reações de oxidorredução são processos de transferência de elétrons muito rápidos. Os principais produtos em $\text{pH} = 8$ são G_4 , glicinamida, glicilglicinamida e triglicinamida.¹²⁷

Figura 4. Mudanças da absorbância em 300 nm durante a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ **(a)** $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e **(b)** $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); T = 25,0 °C. Solução saturada com ar. Branco: água.

II.2.2. Autoxidação de Co(II)/tetraglicina.

Com interferência da absorção do ligante tetraglicina na faixa de 200-300 nm, região onde também absorvem os complexos de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$, e a baixa absorvidade molar dessas espécies em $\text{pH} = 9,0$, é difícil avaliar as características espectrais dos complexos quando água é usada como solução de referência. Portanto em alguns casos foi empregado como “branco” a solução do complexo de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ para avaliar melhor a formação do respectivo complexo de Co(III).

O espectro UV-visível de uma solução contendo o complexo de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ em $\text{pH} = 9,0$ consiste de uma banda intensa de transferência de carga em aproximadamente 220 nm e uma banda fraca em aproximadamente 365 nm (Fig. 5). Essas bandas foram atribuídas ao complexo de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ formado como resultado da oxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio, uma vez que na ausência de O_2 não foi observado o aparecimento destas bandas.

Aparentemente, $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ reage rápida e espontaneamente com oxigênio molecular para formar $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ (Fig. 5 interna). Durante a formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ não foi observado período de indução e a absorbância máxima atingida após 1000 s permanece constante por um longo período de tempo. Essas mudanças espectrais podem ser interpretadas como evidência da formação relativamente rápida de um complexo estável de Co(III). Cabe mencionar que, $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ reage muito mais rápido com O_2 que $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ nas mesmas condições experimentais (Figs. 4b e 5 interna), o que eventualmente explica a grande eficiência de Co(II) e Ni(II) no efeito sinérgico da autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito (vide item II.3.3.1).

Figura 5. Espectros sucessivos a cada 100 s durante a autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ em $\text{pH} = 9,0$. $[\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Solução saturada com ar. *Figura interna*: Mudanças de absorbância em 220 nm (a cada 100 s). Branco: solução de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$.

II.2.3. Autoxidação de Cu(II)/tetraglicina

O espectro UV-visível de uma solução contendo o complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ em $\text{pH} = 9,0$ consiste de duas bandas intensas de transferência de carga em 250 e 365 com absorvidades molares de 9000 e 7200 $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ respectivamente.¹¹⁵ Apresenta ainda uma banda fraca em aproximadamente 550 nm ($\epsilon = 320 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). O pico de absorção em 250 nm se desloca durante a reação de formação de $\text{Cu}(\text{III})$, enquanto que o pico em 365 nm permanece constante com o tempo,¹³³ sendo conveniente acompanhar a formação do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ neste comprimento de onda, no qual somente o complexo $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ absorve.

A Figura 6 mostra as mudanças espectrais durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em $\text{pH} = 9,0$. Observa-se o aparecimento de uma banda de absorção em 365 nm como resultado da formação do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, que inicialmente procede tão lentamente que seu progresso é virtualmente não observável (Fig. 6 interna); no entanto, durante este tempo (período de indução) há formação contínua de pequena quantidade de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ até atingir uma concentração tal que a reação se processa mais rapidamente. O período de indução observado indica que, como no caso de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ (Fig. 4), a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ também é autocatalítica.

Figura 6. Espectros sucessivos a cada 7000 s durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em $\text{pH} = 9,0$. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Solução saturada com ar. Branco: água. Figura interna: Mudanças de absorbância em 365 nm. Branco: água.

II.2.3.1. Efeito sinérgico de Ni(II) e Co(II) na autooxidação de Cu(II)/tetraglicina

Segundo Margerum *et. al.*¹¹⁷ e nossos estudos prévios,¹³³ Cu^{II}G₄ é oxidado lenta e espontaneamente pelo oxigênio dissolvido apresentando um período de indução longo. A influência de um segundo íon metálico nessa reação não havia sido avaliada até o momento. Nossos estudos recentes verificaram que a autooxidação de Cu^{II}G₄ em pH = 9,0 é dependente da concentração de Ni(II) ou Co(II) devido a um efeito sinérgico positivo. Na Figura 7a observa-se que a reação de autooxidação de Cu^{II}G₄ fica mais rápida e mais eficiente com o aumento da concentração de Ni(II) com a diminuição do período de indução de 4 h ([Ni(II)] = zero) para 1,6 h ([Ni(II)] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹).

Experimentos similares foram realizados para verificar a influência de Co(II) na autooxidação de Cu^{II}G₄. Na Figura 7b observa-se que a autooxidação de Cu^{II}G₄ não sofre influência na presença de Co(II) em concentrações menores ou iguais a 1,0x10⁻⁶ mol L⁻¹, em concentrações maiores que 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹ a autooxidação parece ser “inibida”. Tal inibição na realidade pode ser devido ao consumo de O₂ na autooxidação mais rápida de Co^{II}G₄, não restando em solução oxigênio suficiente para a oxidação de Cu(II).

II.2.3.2. Efeito da acidez do meio na autooxidação de Cu(II)/tetraglicina

A influência da acidez do meio na autooxidação de Cu^{II}G₄ também foi avaliada. Testes realizados variando-se o pH entre 7-10 confirmaram que a

oxidação espontânea de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio dissolvido é muito lenta nas condições de trabalho e depende da acidez do meio (Fig. 8). Conforme o pH aumenta observa-se que a reação fica mais lenta e o período de indução é mais longo, isto pode ser atribuído à variação, com a acidez do meio, do potencial de redução do oxigênio (espécie que é menos reativa em meios de menor acidez).

Figura 7. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na presença de (a) $\text{Ni}(\text{II})$ e (b) $\text{Co}(\text{II})$. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{Ni}(\text{II})] = [\text{Co}(\text{II})]$: (A) Zero, (B) $1,0 \times 10^{-6}$, (C) $1,0 \times 10^{-5}$ e (D) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

Figura 8. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em (A) pH = 7,0, (B) pH = 8,0, (C) pH = 9,0 e (D) pH = 10,0. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; [meio de borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

II.3. AUTOXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS Ni(II)/TETRAGLICINA, Co(II)/TETRAGLICINA e Cu(II)/TETRAGLICINA INDUZIDA POR S(IV)

No presente estudo, os testes foram realizados acompanhando-se espectrofotometricamente a formação de $M^{III}G_4$ logo após a mistura de volumes iguais de solução de sulfito com uma solução recém preparada de $M^{II}G_4$ em tampão borato (em meio aquoso saturado com ar). No caso de $Cu^{II}G_4$, $Ni(II)$ e $Co(II)$ (em nível de traços) foram adicionados previamente com o objetivo de avaliar o efeito sinérgico. Os resultados obtidos possibilitaram obter algumas conclusões importantes sobre o mecanismo envolvido.

II.3.1. Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina Induzida por S(IV)

A velocidade e eficiência da formação de $Ni^{III}G_4$ na presença de sulfito dependem drasticamente das condições experimentais selecionadas. Características muito diferentes são observadas dependendo da concentração inicial de $Ni(II)$. A variação da concentração de $Ni^{III}G_4$ pôde ser acompanhada pela medida de absorbância em 327 nm, onde somente $Ni^{III}G_4$ absorve.

A Figura 9A mostra que quando a uma solução de $Ni^{II}G_4$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é adicionada solução de sulfito, a formação de $Ni^{III}G_4$ ocorre em duas etapas. A primeira etapa muito rápida é seguida por uma segunda muito lenta com contínua formação de $Ni(III)$. Após um tempo a absorbância cai devido à decomposição

lenta do complexo. A primeira etapa rápida pode ser um indício da formação de um intermediário instável de Ni(III). Pezza *et. al.*⁸⁷ estudaram esse sistema e avaliaram a influência de sulfito na segunda etapa, sendo a formação de Ni(III) de primeira ordem e independente da concentração de sulfito ($k_{obs} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

No nosso caso, foi mais interessante trabalhar com concentrações de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ menores que $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, quando uma solução de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi usada, observou-se um comportamento diferente daquele observado na Figura 9A. A Figura 9B mostra que a formação de Ni(III) ocorre muito rapidamente seguido por uma decomposição lenta, não havendo indício de uma segunda etapa. Como será descrito a seguir, esta formação rápida de Ni(III) (primeira etapa) é dependente do sulfito.

A reação de autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito foi estudada em soluções saturadas com ar em pH = 9,0 (tampão borato). A concentração de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e a força iônica ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaClO_4) foram mantidas constantes e a concentração inicial de sulfito foi de $(1,0 - 7,0) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de tetraglicina livre foi mantida em 200% em excesso com relação a de Ni(II). Os testes realizados nessas condições experimentais permitiram efetuar comparações nos estudos nos quais a autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ é acelerada pela presença de Ni(II) e sulfito, revelando um efeito sinérgico fantástico, conforme será descrito no item II.3.3.1.

Figura 9. Mudanças da absorbância durante a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$: (A) = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (B) = $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) induzida por sulfito. Condições: [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; T = $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

A análise dos espectros nestes testes revelou uma característica cinética interessante. Na presença de sulfito $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ é observado um incremento rápido da absorbância em 327 nm com um ombro em aproximadamente 285 nm, também se observa uma banda fraca em 240 nm (Figura 10a*). Essas bandas são o resultado da formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, reação que se processa muito rapidamente, em apenas 1 s.

Nas condições experimentais da Figura 10a, o complexo de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ é instável. A Figura 10b mostra as mudanças espectrais durante a decomposição do complexo de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ (logo após a formação rápida de $\text{Ni}(\text{III})$). Observa-se que a banda em 327 nm desaparece relativamente rápido com o tempo. Essas mudanças espectrais podem ser interpretadas como evidência da formação de um intermediário instável de $\text{Ni}(\text{III})$, possivelmente entre $\text{Ni}(\text{III})$, tetraglicina e sulfito com um $t_{1/2}$ de 20 s aproximadamente. Após a decomposição pode-se ver claramente novas bandas: uma ao redor de 275 e outra em 365 nm; a banda em 240 nm se desloca, neste caso para comprimentos de onda menores. Os deslocamentos das bandas de absorção podem ser consistente com um processo de decomposição envolvendo a redução de $\text{Ni}(\text{III})$ a $\text{Ni}(\text{II})$ acompanhada pela oxidação do ligante.¹²⁷

* Como a tetraglicina e o complexo $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ absorvem na faixa de 200-300 nm, região onde também absorve o complexo de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ em pH = 9 (ver Fig. 10a interna), os espectros mostrados na Fig. 10 foram obtidos empregando-se como solução de referência ("branco") o complexo de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ antes de reagir com o sulfito. Quando usada água como "branco" é difícil avaliar as características espectrais do $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ formado durante a reação, pois aparece como uma banda larga entre 300-330 nm. No entanto, para efeitos de cálculo de constante de velocidade observada, foi usada água como branco e a concentração de $\text{Ni}(\text{III})$ foi acompanhada em 327 nm, onde somente $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ absorve.

Figura 10. (a) Espectros sucessivos a cada 0,1 s durante a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Solução saturada com ar. Branco: solução de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$. (Fig. Interna: idem usando água como branco). **(b)** Espectros sucessivos a cada 5 s durante a decomposição de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$. Branco: solução de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$.

As curvas de absorbância vs tempo (Figura 11a), obtidas para diferentes concentrações de sulfito, mostram claramente um período de indução (indicativo de autocatálise) que diminui com o aumento da concentração de S(IV).

Após o período de indução a formação do complexo de Ni(III) foi de primeira ordem. Segundo as referências 52 e 134, em processos autocatalíticos, após o período de indução, os valores de absorbância com o tempo, referem-se a velocidade máxima de formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$. Nesse caso o cálculo da constante de velocidade, negligenciando o período de indução, pode estar sujeito a um erro grande devido à interferência da característica autocatalítica da reação.

A inclinação da reta $\ln(\text{Absorbância}_t - \text{Absorbância}_i)$ vs tempo, (negligenciando o período de indução e o patamar), permite o cálculo da constante de velocidade máxima (k_{obs}) de formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$. A inclinação dessa reta (Fig. 11b) é linearmente dependente da concentração inicial de sulfito. Esses valores foram obtidos de experimentos realizados em triplicata.

A Fig. 11b também exhibe claramente um intercepto, que pode ser atribuído a uma reação paralela ou reversa. Confirmou-se assim que a autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ é fortemente acelerada na presença de sulfito, reduzindo-se o período de indução de 3 h a pouco menos de 0,3 s, havendo também um aumento da eficiência da reação (comparar Figs. 4b e 11a), isto é, uma concentração maior de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ é formado.

Figura 11. (a) Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{tampão borato}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}]$: (A) = Zero, (B) = $1,0 \times 10^{-5}$, (C) = $2,0 \times 10^{-5}$, (D) = $3,0 \times 10^{-5}$, (E) = $4,0 \times 10^{-5}$, (F) = $5,0 \times 10^{-5}$ e (G) = $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. **(b)** k_{obs} em função da $[\text{S(IV)}]$ para a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Branco: água.

A dependência de S(IV) só pôde ser estudada em uma faixa limitada de concentração onde $[S(IV)] \cong (0,1 - 0,7) \times [Ni(II)]$ (em concentrações mais altas de S(IV) ocorre a redução do Ni(III) formado). Experimentos em concentrações de S(IV) mais baixas que $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ poderiam definir melhor o intercepto com o eixo da ordenada observado na Fig. 11b. No entanto, as mudanças de absorvância, usando concentrações mais baixas de S(IV), não foram significativas, apresentando incertezas altas. Devido à insuficiência de informação experimental detalhada nessas condições, o tratamento dos dados cinéticos conduziu a uma descrição semiquantitativa. Portanto, no presente trabalho só foi possível descrever as principais vias do mecanismo envolvido.

II.3.1.1. Mecanismo envolvido na autooxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV)

Durante a reação de autooxidação de $Ni^{II}G_4$ foi observado um período de indução e os valores de " k_{obs} " para a formação de $Ni^{III}G_4$ dependem linearmente da concentração de sulfito. Neste caso, foi observado um intercepto com o eixo da ordenada na Fig 11b, que evidencia a existência de uma reação paralela durante a autooxidação de $Ni^{II}G_4$. Esta reação paralela poderia envolver uma etapa determinante com formação de um complexo do tipo $Ni^{II}G_4(SO_3^{2-})$ antes da oxidação e deve incluir as equações 52 e 54 apresentadas no esquema III a seguir.

Acredita-se que o mecanismo envolvido na autooxidação de $Ni^{II}G_4$ induzida por sulfito seja similar ao proposto para os sistemas envolvendo a autooxidação de $Co^{II}N_3^-$ ⁽⁵²⁾ e $Ni^{II}(\text{cyclam})^{2+}$, ⁸⁷ nos quais foi proposto um mecanismo autocatalítico

cuja velocidade depende da presença de traços do íon trivalente nos estágios iniciais da reação.

No mecanismo proposto para a autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$, o iniciador da reação, $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ (produzido em pequenas quantidades no início da reação), é formado pela oxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ por oxigênio molecular (eq. 51). Um complexo entre $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e sulfito também pode ser formado e logo ser oxidado a $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4(\text{SO}_3^{2-})$ pelo oxigênio (eq. 52).

O complexo de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ ou o intermediário de $\text{Ni}(\text{III})$ formados são reduzidos a $\text{Ni}(\text{II})$ em uma etapa posterior gerando o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eq. 53 e 54 respectivamente). As reações subseqüentes envolvem a oxidação rápida de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ por oxidantes fortes como $\text{SO}_5^{\bullet-}$ (eq. 55), formado por oxidação de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ pelo oxigênio dissolvido (eq. 6). O ânion HSO_5^- e o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formados durante a reação também são oxidantes fortes e podem oxidar $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ (eqs. 56-58). A propagação da cadeia, formação de produtos e término da reação envolvendo as espécies HSO_5^- , $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$, etc. serão descritos no item II.3.3.2.

ESQUEMA III

Mecanismo de autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito.

Autocatálise:

A formação de um intermediário do tipo $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4(\text{SO}_3^{2-})$ (eq. 52) pôde ser evidenciada das mudanças espectrais observadas na Fig. 10 logo após a adição de sulfito a solução de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$. Nessa situação é formado rapidamente uma espécie de Ni(III) que sofre decomposição imediata.

Lepentsiotis *et. al.*¹⁰⁵ também observaram um intercepto com o eixo da ordenada, similar ao observado na Fig. 11b, na formação de $[\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}]^+$ (onde L = lisilglicilhistidina carboxamida) ao que foi atribuído a formação da espécie $\text{Ni}^{\text{III}}\text{L}(\text{SO}_4^{\bullet-})$ onde o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ provalmente permanece coordenado ao complexo de Ni(III). Existe a probabilidade de que $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ possa formar um intermediário desse tipo. A complexidade do sistema não permite assinalar quais espécies estão realmente envolvidas.

Os detalhes da reação de decomposição de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ são atualmente desconhecidos, e deve envolver a redução a $\text{Ni}(\text{II})$ com oxidação do ligante (eq. 59) (envolvendo descarboxilação e a formação de P = triglicil-*N*-(hidroximetil)amida como produtos principais) como sugerido na referência 127 em estudos na ausência de sulfito.

II.3.2. Autoxidação de $\text{Co}(\text{II})$ /tetraglicina Induzida por $\text{S}(\text{IV})$

A reação de autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito foi estudada nas mesmas condições descritas para o $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$. Neste caso, também foi observada a aceleração da autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ na presença de sulfito.

A autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ a $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ é significativamente mais lenta em comparação a autoxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. A Figura 12 mostra os espectros sucessivos durante a autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se o aparecimento de uma banda intensa de absorção em 265 nm e 210 nm, como resultado da formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$. Nas condições experimentais da Figura 12, o complexo de $\text{Co}(\text{III})$ formado parece muito estável, por pelo menos durante 20 h (tempo máximo em que foi monitorado o espectro dessa solução).

Figura 12. Espectros sucessivos durante a autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Condições: $[\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta t = 10 \text{ s}$. Solução saturada com ar. Branco: solução de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$. *Figura Interna:* idem usando água como branco.

A Figura 13a mostra as curvas de Absorbância vs tempo obtidas em concentrações diferentes de sulfito. Observa-se que a autooxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito ocorre sem apresentar um período de indução, provavelmente devido à concentração inicial de $\text{Co}(\text{III})$, formado por oxidação espontânea pelo oxigênio (Fig. 5). Os valores de k_{obs} , calculados a partir da Fig. 13a mostraram dependência linear com a concentração de sulfito (Figura 13b). Também se pode observar claramente que a formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, por exemplo na presença de sulfito $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, é aproximadamente 160 vezes mais rápida que a de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ nas mesmas condições.

II.3.2.1. Mecanismo envolvido na autooxidação de $\text{Co}(\text{II})$ /tetraglicina induzida por $\text{S}(\text{IV})$

Durante a reação de autooxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ não foi observado um período de indução detectável claramente, e o complexo de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ formado relativamente rápido, parece ser estável por um período de tempo longo. Essa estabilidade pode ser atribuída à inércia que apresentam as espécies de $\text{Co}(\text{III})$ como observado para os complexos de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2\text{G}_4]^-$.¹³⁵ Os valores de " k_{obs} ", correspondentes para a formação de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$, dependeram linearmente da concentração de sulfito como no caso de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$.

O mecanismo envolvido na autooxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito deve ser similar ao proposto para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$. No entanto, neste caso não houve evidência dos dados espectrofotométricos da formação de um intermediário entre $\text{Co}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{III})$ e sulfito. A ausência de um período de indução pode indicar que nos

Figura 13. (a) Mudanças de absorvância durante a autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. $[\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}]$: (A) = Zero, (B) = $1,0 \times 10^{-5}$, (C) = $3,0 \times 10^{-5}$, (D) = $4,0 \times 10^{-5}$, (E) = $5,0 \times 10^{-5}$, (F) = $7,0 \times 10^{-5}$ e (G) = $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água. (b) k_{obs} em função da $[\text{S(IV)}]$ para a autoxidação de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Condições: idem a (a).

estágios iniciais da reação exista Co(III) suficiente para iniciar a formação rápida de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$.

Acredita-se que o Co(III) presente inicialmente (antes da adição de sulfito) tenha sido formado como produto da oxidação espontânea de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio dissolvido no meio (eq. 60). O mecanismo deve envolver as seguintes etapas:

As reações subseqüentes são análogas às apresentadas para o sistema $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ (eqs. 56-58, pág. 72 e 73) e a propagação da cadeia e o término da reação como será descrito no item II.3.3.2.

II.3.3. Autoxidação de Cu(II) /tetraglicina Induzida por S(IV)

A autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em soluções saturadas com ar foi estudada sob condições de pseudo primeira ordem, na qual as concentrações de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ estiveram sempre em excesso com respeito ao sulfito e oxigênio, sendo o sulfito o reagente limitante.

Segundo estudos de Margerum *et. al.*⁵³ a adição de sulfito a uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na presença de oxigênio resulta na aceleração da formação do complexo de Cu^{III} . Nossos estudos verificaram que tal “aceleração induzida por sulfito”, é insignificante na ausência de um segundo íon metálico, no caso de Ni^{II} ou Co^{II} . No entanto na presença de quantidades muito pequenas de Ni^{II} ou Co^{II} essa aceleração da autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito é marcante. Assim, será avaliado o efeito sinérgico positivo de cada um desses íons metálicos na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$. Cabe mencionar que concentrações tão baixas de Ni^{II} ou Co^{II} como $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (presentes muitas vezes como impurezas dos reagentes), já são suficientes para acelerar a reação consideravelmente.

II.3.3.1. Efeito sinérgico de Ni^{II} e Co^{II} na autooxidação de Cu^{II} /tetraglicina induzida por S^{IV}

O espectro UV-visível de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (gerado na presença de sulfito) em meio aquoso em $\text{pH} = 9,0$ consiste de duas bandas de absorção em 365 e 250 nm, como observado no caso da autooxidação espontânea de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (item II.2.3). Em 365 nm a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ pode ser monitorada convenientemente, uma vez que a presença dos complexos de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ (usados em concentrações baixas, $M^{\text{II}} = 10^{-6} - 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) não interferem no valor de absorbância nesse comprimento de onda.

As Figuras 14a e 14b mostram as mudanças de absorbância em 365 nm durante a autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em $\text{pH} = 9,0$. Na ausência de

Ni(II) ou Co(II) ($[M(II)] = \text{Zero}$) a reação ocorre muito ineficiente e lentamente. A introdução de Ni(II) ou Co(II) em concentrações baixas afetam significativamente a cinética: a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é fortemente acelerada e o período de indução diminui gradualmente com o aumento da concentração de Ni(II) ou Co(II) na faixa de $(0,01-5,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A eficiência da reação também é melhor na presença de qualquer desses dois íons metálicos. Cabe mencionar que, nas condições experimentais dadas na Fig. 14 na presença de sulfito, o período de indução diminui drasticamente de 4 h (na ausência de sulfito) a pouco menos de 3 s. Desta maneira, Ni(II) e Co(II) mostraram efeito sinérgico positivo na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito.

O efeito sinérgico observado depende do tipo e da concentração do segundo íon metálico (no caso de Ni(II) e Co(II)). Por exemplo, para um mesmo nível de concentração de Ni(II) e Co(II) como $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figs. 14a e 14b), os dois íons metálicos tem efeito sinérgico positivo marcante, sendo que Co(II) é mais ativo cataliticamente que Ni(II), quer dizer a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é mais rápida na presença de Co(II), embora a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ se processe mais eficientemente (maior quantidade é formada) na presença de Ni(II). No entanto, quando Ni(II) e Co(II) estão em concentrações mais baixas, como $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, o Ni(II) é cataliticamente mais ativo.

A decomposição do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ também é influenciada pela presença desses dois íons metálicos. Após a etapa rápida de formação de $\text{Cu}(\text{III})$ é observado uma queda lenta da absorbância como resultado da decomposição

Figura 14. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito na presença de (a) Ni(II) e (b) Co(II) . $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{tampão borato}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{Ni(II)}]$ ou $[\text{Co(II)}]$: (A) = Zero, (B) = $1,0 \times 10^{-6}$, (C) = $3,0 \times 10^{-6}$, (D) = $6,0 \times 10^{-6}$, (E) = $1,0 \times 10^{-5}$ e (F) = $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ na presença de $\text{Ni}(\text{II})$ (Fig. 14a). Já na presença de $\text{Co}(\text{II})$, logo após a etapa rápida de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, a absorvância continua aumentando lentamente, devido à formação contínua de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (Fig. 14b). A decomposição inevitável do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ logo após a sua formação (na presença de $\text{Ni}(\text{II})/(\text{III})$), pode ser atribuída a oxidação do ligante, resultando em resíduos do ligante que catalisam a decomposição do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$ ou ainda a um fenômeno de catálise de $\text{Ni}(\text{III})$.¹²¹

Com o fenômeno de autocatálise da reação e o sinergismo apresentado foi difícil o estudo da cinética da reação, no entanto considerando só a primeira parte das curvas Absorvância vs. tempo, após o período de indução, foi encontrada uma formação de primeira ordem em $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$. Na Figura 15 observa-se que a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ exibe uma dependência de $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ e atinge valores constantes de k_{obs} em concentrações mais altas desses íons metálicos.

A saturação observada pode ser explicada em termos da formação de um complexo mixto entre $\text{M}(\text{II})$, $\text{M}(\text{III})$ e sulfito, embora não haja evidência a partir dos dados espectrofotométricos.

II.3.3.2. Mecanismo envolvendo efeito sinérgico positivo

O efeito sinérgico não pode ser descrito como a soma das reações de autooxidação individuais dos complexos de $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ ou de $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$, pois o mecanismo envolvido é mais complexo. Informação adicional é necessária para elucidar a natureza do íon metálico (no estado de oxidação 3+) operando como

Figura 15. k_{obs} em função da concentração de Ni(II) = (■) ou Co(II) = (▲) para a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

iniciador. O sinergismo dependerá do potencial de redução e também de uma reoxidação mais rápida do íon metálico no estado reduzido (2+).

No esquema IV estão representadas as principais reações envolvidas no mecanismo de autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Há a necessidade de um iniciador, o íon metálico no estado de oxidação 3+, para formar o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eqs. 53, 61, 64). O efeito sinérgico positivo de Ni(II) e Co(II) pode ser explicado pela oxidação espontânea mais rápida de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ ou $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo O_2 (eqs. 51 e 60), originando o íon metálico no estado de oxidação 3+ (Ni(III) ou Co(III)), os quais rapidamente reagem com sulfito para formar o radical $\text{SO}_3^{\bullet-}$ (eqs. 53 e 61). O início do ciclo de reações por $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, formado como resultado da oxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio, é menos provável uma vez que esta reação é muito lenta (eq. 63) quando comparada às oxidações espontâneas de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$.

Nesse processo autocatalítico, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (em grande excesso, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) é oxidado a $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ por $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ou SO_5^{2-} (eq. 66 e 67), produzidos pela reação de $\text{SO}_3^{\bullet-}$ ou SO_3^{2-} com oxigênio (eq. 6 e 65). HSO_5^- e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ também podem oxidar $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em etapas subseqüentes (eqs. 68-70). Havendo ainda sulfito em solução, $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ pode ser reduzido pelo SO_3^{2-} (eq. 64) continuando com a cadeia de reações. Este ciclo redox é ativo enquanto sulfito e oxigênio estiverem presentes em solução para gerar as espécies $\text{SO}_5^{\bullet-}$, SO_5^{2-} , HSO_5^- and $\text{SO}_4^{\bullet-}$. O ciclo redox depende do balanço das concentrações em solução de sulfito e oxigênio como mostrado no caso de Fe(II)/Fe(III) ^{24,59,67} e demonstrado claramente na autooxidação de Co(II) e Mn(II) induzida por sulfito em meio de azoteto,⁷¹ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})$ ⁷⁰ e Ni(II) em meio de hidróxido.⁴⁶

ESQUEMA IV

Mecanismo de autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por S(IV). Efeito sinérgico de $\text{Ni}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{II})$.

Iniciação na ausência de $\text{Ni}(\text{II})$ ou $\text{Co}(\text{II})$ adicionado

Iniciação na presença de $\text{Ni}(\text{II})$ or $\text{Co}(\text{II})$ adicionado ($(0,1 - 1,0) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

Autocatálise

Propagação da Cadeia

Formação dos Produtos / Término da Cadeia

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ também podem ser oxidados a $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ respectivamente por $\text{SO}_5^{\bullet-}$, SO_5^{2-} , HSO_5^- e $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e participar do ciclo redox similarmente às reações de $\text{Cu}(\text{II})$ (ver esquema III e eqs. 60-62). A propagação da cadeia, formação dos produtos e reações de terminação envolvendo sulfito, SO_5^{2-} , HSO_5^- , $\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_5^{\bullet-}$, etc. estão resumidos nas equações 7, 8, 10, 11, 13, 15-19 e 71-73 segundo relatado na literatura nos estudos da autooxidação de $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Mn}(\text{II})$ induzida por sulfito em meio de azoteto.^{52, 58, 85}

A extensão do período de indução dependerá da concentração inicial do íon metálico no estado de oxidação 3+ e a concentração de sulfito, como também observado no sistema $\text{Co}(\text{II})/\text{N}_3^-/\text{HSO}_3^-$.⁵² Como se verá no item II.3.3.4(e), o período de indução, observado durante a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, diminui (até quase desaparecer) com o aumento da concentração de sulfito.

$\text{Co}(\text{II})$ mostrou ser cataliticamente mais ativo que $\text{Ni}(\text{II})$ na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Isso pode ser devido à oxidação espontânea mais rápida de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ (presente na solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$) pelo oxigênio, na ausência de sulfito, a qual produz concentrações maiores de $\text{Co}(\text{III})$. Na presença de sulfito, essas quantidades de $\text{Co}(\text{III})$ afetam o estágio inicial da reação, assim, o período de indução é mais curto e a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é mais rápida. Portanto, o efeito sinérgico positivo de $\text{Co}(\text{II})$ é maior que o do $\text{Ni}(\text{II})$ (Figs. 14 e 15).

II.3.3.3. Efeito sinérgico dos íons Mn(II), Cr(III), Fe(II) e Fe(III) na autooxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV)

Nestes estudos também foram observados efeitos sinérgicos negativos na formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, como por exemplo na presença de Cr(III).^{*} Na Figura 16 se observa que na ausência de Cr(III) a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é relativamente lenta. No entanto na presença de Cr(III) a reação fica ainda mais lenta, evidenciado um efeito sinérgico negativo. Neste caso observa-se que a velocidade e eficiência de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ diminuem e o período de indução aumenta gradualmente com a concentração de Cr(III) na faixa de $1,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Cabe mencionar que concentrações tão baixas como $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ são suficientes para retardar a reação.

Na presença de Mn(II), Fe(II) e Fe(III) também foi observado efeito sinérgico negativo. Como mencionamos anteriormente, o efeito sinérgico depende do tipo e da concentração do segundo íon metálico. Assim, por exemplo, a Figura 17 mostra que para um mesmo nível de concentração como $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Ni(II) e Co(II) apresentam um efeito sinérgico positivo, sendo o Ni(II) mais eficiente que Co(II). Já Mn(II), Fe(III), Fe(II) e Cr(III) apresentaram efeito sinérgico negativo, sendo que Cr(III) mostrou um sinergismo negativo maior.

* Na realidade, estes estudos de sinergismo negativo avaliam a influência de alguns íons metálicos de transição sobre o sinergismo positivo apresentado na presença de Ni(II), uma vez que nestes testes a solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ possui também $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II) (presente como impureza da solução de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, a partir da qual foi preparada a solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$.)

Figura 16. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito na presença de $\text{Cr}(\text{III})$. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{tampão borato}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 9,0$); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{Cr}(\text{III})]$: (A) = Zero, (B) = $5,0 \times 10^{-7}$, (C) = $5,0 \times 10^{-6}$, (D) = $1,0 \times 10^{-5}$ e (E) = $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

Figure 17. Variação da absorbância com o tempo durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4^*$ ($\blacktriangle$) induzida por sulfito na presença de Co(II) ($\circ$), Ni(II) ($\blacksquare$), Mn(II) ($\bullet$), Cr(III) (∇) e Fe(III) ($\square$). Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4]^* = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Mn(II)}]$, $[\text{Fe(III)}]$, $[\text{Cr(III)}]$, $[\text{Ni(II)}]$ e $[\text{Co(II)}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar.

*contendo também $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

II.3.3.4. Estudo de vários parâmetros que podem afetar a velocidade de reação.

Como mencionado anteriormente, a adição de sulfito a uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (contendo Ni(II) ou Co(II)) na presença de oxigênio reduz drasticamente o período de indução, resultando na formação rápida do complexo $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$.

A autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito foi estudada variando-se os parâmetros possíveis de influenciar na velocidade de reação; assim foi avaliado o efeito da natureza do tampão, acidez do meio, $[\text{S(IV)}]$, $[\text{Cu(II)}]$, $[\text{O}_2]$, excesso de ligante e da temperatura. Todos os testes foram realizados na presença de Ni(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a força iônica foi mantida em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaClO_4).

Como já foi observado nos itens precedentes, na reação estudada inicialmente ocorre uma etapa muito rápida com formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (a qual será mencionada nesse item como “etapa rápida”), seguida pela diminuição lenta da absorbância como resultado da decomposição desse complexo (“etapa lenta”).

Cabe salientar que os processos de formação e decomposição do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ ocorrem simultaneamente durante a autooxidação devido ao ciclo redox envolvido,¹¹⁷ tanto na etapa rápida quanto na lenta, sendo que em determinadas condições um processo prevalece sobre o outro. Portanto, o estudo cinético da reação é complicado, mesmo assim, foram obtidos mais indícios sobre o mecanismo e cinética da reação em estudo.

(a) Efeito da natureza do tampão

Nestes testes, verificou-se que a cinética de formação e decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é dependente da natureza do tampão. Kurtz *et. al.*¹¹⁷ já tinham observado este fato (na ausência de sulfito) empregando tampões 2,6-lutidine e Tris. Desta maneira, foram testados os tampões mais comuns: borato, carbonato e fosfato.

Os dados obtidos com tampão borato são comparáveis àqueles obtidos em solução aquosa não tamponada, na qual a acidez do meio foi ajustada com solução de NaOH (pH = 9,0). No entanto, quando usado fosfato ou carbonato observa-se diferença apreciável tanto na etapa rápida quanto na etapa lenta da reação. A Figura 18a mostra as mudanças de absorbância, a cada 0,2 s, em 365 nm logo após a adição de sulfito ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em pH=9,0. Observa-se que a produção de Cu(III) é mais efetiva na presença de carbonato ou fosfato. Porém, a decomposição do complexo de Cu(III) é mais rápida em meio de fosfato (Figura 18b). Estes fatos podem ser devidos à complexação de Cu(II) pelo ânion do tampão^{121,126} como sugere o deslocamento das bandas de absorção máximas de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ observado na Figura 19. As absorbâncias máximas, além de serem deslocadas, também são menores no caso do carbonato, sugerindo a presença de mais de uma espécie absorvente, por exemplo um complexo misto de $\text{Cu}(\text{II})/\text{G}_4/\text{CO}_3^{2-}$ ou $\text{Cu}(\text{II})/\text{G}_4/\text{PO}_4^{3-}$.

Figura 18. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em pH = 9,0 em meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de (A) borato, (B) carbonato e (C) fosfato. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

Figura 19. Espectros de absorção do complexo de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (na ausência de sulfito) em pH = 9,0 em meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de (A) borato, (B) carbonato e (C) fosfato.

Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

Quanto ao carbonato, sabe-se que esta espécie é capaz de formar radicais livres o que poderia aumentar a eficiência da reação na primeira etapa. Quanto ao efeito de fosfato na reação, pouco se sabe. O tampão borato foi escolhido para todos os testes posteriores, uma vez que em meio de fosfato e carbonato a velocidade de decomposição do complexo de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ aumenta.

A variação da concentração do tampão borato não apresentou nenhum efeito sobre a velocidade de reação nas duas etapas. Uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de borato foi fixada para controlar a acidez do meio.

(b) Efeito da acidez do meio

A acidez do meio é um parâmetro muito importante para considerar, uma vez que várias espécies de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (Fig. 20a) estão envolvidas, as quais apresentam reatividade diferente com a variação do pH. Assim, a geração de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, pela reação de autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito, apresentou uma dependência complexa com o pH. Outra consideração a fazer com relação a acidez do meio, é o deslocamento do equilíbrio $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ ($\text{pK}_2 = 7,2$). Com a diminuição da acidez do meio há um aumento da concentração da espécie SO_3^{2-} (Fig. 20b), o qual, como já verificado em estudos prévios,⁵³ reage mais rapidamente.

Figura 20. (a) Diagrama de distribuição das espécies complexas de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ referente ao equilíbrio ácido-base do ligante. (b) Diagrama de distribuição das espécies de S(IV).

Com a finalidade de avaliar o efeito do pH do meio sobre a velocidade de reação, nas etapas lenta e rápida, foram feitos testes na faixa de pH = 7 - 10.

A Figura 21 mostra as mudanças de absorbância em 365 nm em meios de valores diferentes de pH, logo após a adição de sulfito. Inicialmente ocorre uma etapa muito rápida com formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, apresentando períodos de indução muito curtos, de 2-2,5 s em pH maior que pH = 9,0 e mais longos que 5 s em pH menor que 8,0. Nesta primeira etapa, se observa também, que o valor máximo de absorbância é atingido em pH = 9,0 que corresponde à velocidade máxima de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, com valores de k_{obs} diminuindo acima e abaixo desse pH (Figura 22). A eficiência maior da reação em pH = 9,0 deve-se a presença de maior porcentagem da forma triplamente desprotonada, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$, concluindo também nos estudos posteriores (item III.3.1.1) ser essa a espécie mais reativa dos complexos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{G}_4)]^{(1-x)}$.

A Figura 20a apresenta o diagrama de distribuição das espécies de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ segundo a acidez do meio. Observa-se que em pH > 9 o íon complexo de Cu(II) está presente em solução majoritariamente coordenado ao ligante na forma triplamente desprotonada, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$, enquanto que em $7 \leq \text{pH} < 9$ a espécie predominante é $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$. Na Figura 21e 22 também se observa que na faixa de pH = 7 - 9 a eficiência e velocidade de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ aumentam com o pH, região na qual a concentração da espécie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ aumenta (Fig. 20a). Assim, espera-se que $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ seja mais reativa que $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$ e responsável pela geração de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$.

Figura 21. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em diferentes pH.

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [meio de borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

Figura 22. k_{obs} em função do pH para a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [meio de borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

A diminuição da velocidade de formação em $\text{pH} > 9$, pode ser atribuída à decomposição de SO_5^{2-} , que segundo o mecanismo descrito anteriormente, conjuntamente com $\text{SO}_5^{\bullet-}$ são os oxidantes mais efetivos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ a $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (eqs. 66 e 67). Segundo a literatura¹³⁶ a decomposição de SO_5^{2-} exhibe dependência do pH, com um incremento grande da velocidade acontecendo em $\text{pH} > 9$. A decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ aumenta com o aumento do pH do meio,¹²¹ podendo este efeito também contribuir para a geração inicial menor de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ em valores de pH maiores que 9.

Da Figura 23 pode-se concluir que a etapa lenta também depende da acidez do meio. No entanto, em meio de $7,0 < \text{pH} < 8,2$, após a etapa rápida, a autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ ainda ocorre, mas lentamente, sendo observado um aumento da absorbância; nesta faixa de pH a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ prevalece sobre a decomposição.

(c) *Efeito da concentração de Cu(II)*

A influência da concentração de $\text{Cu}(\text{II})$ na velocidade da reação foi estudada na faixa de $[\text{Cu}(\text{II})_{\text{total}}] = (0,1 - 5,0) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ exibiu dependência com a concentração inicial de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$. Na etapa rápida (Figura 24a) observa-se que a eficiência da reação aumenta progressivamente até atingir um valor limite quando $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se também que o período de indução é menor quando a concentração inicial de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ aumenta.

Figura 23. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em diferentes pH.

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{tampão borato}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

Esta última observação era esperada, uma vez que a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é autocatalítica, existindo um período de indução o qual é menor quanto maior a concentração inicial de $\text{Cu}(\text{III})$. Cabe salientar que a concentração inicial de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, formados no nível de traços pela oxidação espontânea de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio, depende diretamente da concentração inicial de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na solução (para uma certa acidez).

Com respeito à etapa lenta da reação, observa-se que a velocidade de decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ permanece quase independente da variação da concentração inicial de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo período de uma hora (Figura 24b).

A análise dos espectros nestes testes revelou uma complicação cinética interessante na etapa lenta. Na Figura 25 se observa claramente um ponto isosbético no espectro de absorção do $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ gerado em uma solução contendo $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sugerindo a formação de um intermediário durante a reação. A formação de um composto intermediário pode ser evidenciada analisando as curvas de Absorbância vs. tempo (Figura 25 interna), as quais tem comportamentos diferentes nas duas bandas de absorção de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$. Em 365 nm se observa que a absorbância cai, logo após a etapa rápida, como consequência da decomposição do complexo $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, enquanto que em 250 nm a absorbância continua aumentando, verificando-se que realmente existe outra espécie de $\text{Cu}(\text{III})$ absorvendo, possivelmente algum produto da decomposição de $\text{Cu}(\text{III})$.

Figura 24. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito.

Condições: $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4]$: $\bullet = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\blacktriangledown = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\blacksquare = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $\circ = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $\blacklozenge = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

Figura 25. (A) espectro da solução de Cu^{II}G₄ antes da adição de sulfito. **(B)** Espectros sucessivos a cada 240s durante a autoxidação de Cu^{II}G₄ induzida por sulfito.

Condições: [Cu^{II}G₄] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; [G₄] = 2,5x10⁻⁵ mol L⁻¹; [Ni(II)] = 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹; [G₄] = 2,5x10⁻⁴ mol L⁻¹; [tampão borato] = 0,05 mol L⁻¹ (pH = 9,0); I = 0,1 mol L⁻¹; T = 25,0 °C. Soluções saturadas com ar. Figura interna: Mudanças de absorbância com o tempo durante a autoxidação de Cu^{II}G₄ induzida por sulfito nas mesmas condições experimentais citadas acima. Branco: água.

(d) Efeito da concentração do ligante livre

Em todos os experimentos a concentração de tetraglicina foi mantida em excesso com relação a $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4]$, garantindo a complexação total do $\text{Cu}(\text{II})$ e evitando a precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em meio de pH muito elevado.

A influência da concentração da tetraglicina sobre a cinética da reação foi estudada na faixa $[\text{G}_4] = 25 - 70 \%$ em excesso em relação à $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ depende pouco da concentração do ligante livre. Na etapa rápida observa-se que a reação de formação de $\text{Cu}(\text{III})$ é ligeiramente mais rápida e o período de indução praticamente desaparece com o aumento da concentração da tetraglicina (Figura 26a). Comportamento diferente tem sido reportado para $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ ⁸⁷ e $\text{Co}^{\text{II}}/\text{N}_3^-$,⁵² onde o excesso de ligante aumentou o período de indução consideravelmente. A reação também é um pouco mais eficiente em presença de excesso maior de ligante livre, pois a absorbância limite atinge valores mais elevados (Fig. 26a).

Com relação à etapa lenta, o excesso de ligante tem um efeito negativo, pois a decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é mais rápida com o aumento da concentração de tetraglicina (Figura 26b). Para os testes posteriores escolheu-se 25% de tetraglicina em excesso, porque nesta condição a decomposição não é tão rápida e a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é apreciável.

Figura 26. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito.

Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = 0,05 mol L^{-1} (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $\%[\text{G}_4]_{\text{excesso}}$: $\circ$ = 15; $\blacktriangledown$ = 25; $\bullet$ = 30; $\square$ = 50; $\blacksquare$ = 70.

(e) Efeito da concentração inicial de sulfito

A formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é significativamente mais rápida com o aumento da concentração de sulfito provocando uma diminuição do período de indução como se observa na Figura 27a. Períodos de indução similares e processo autocatalítico têm sido reportados na autooxidação de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$,⁸⁷ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})$,^{70,87} $\text{Co}^{\text{II}}/\text{N}_3^-$,^{51,52} e $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{N}_3^-$ ⁽⁵⁸⁾ induzida por S(IV). Observa-se também que a absorbância aumenta proporcionalmente com a concentração de sulfito adicionado.

As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem, k_{obs} , mesmo sujeitas a um considerável erro devido à negligência do período de indução, mostraram uma clara dependência linear com a concentração de sulfito (Fig. 28). Esses resultados foram obtidos em condições tais que $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e O_2 estão em excesso com relação ao sulfito inicialmente presente.

Na Figura 27b, observa-se a diminuição da absorbância na etapa lenta devido à decomposição do complexo de Cu(III). Esta decomposição é muito mais rápida quando a concentração de sulfito inicial empregada é maior, uma vez que mais Cu(III) é formado nestas condições. A queda da absorbância, logo após a etapa rápida, é atribuída a decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, podendo envolver a oxidação do ligante.¹²¹ Se concentrações de sulfito mais elevadas (maior que $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) forem empregadas, não existirá oxigênio no meio reacional (concentração inicial $\text{O}_2 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); e sulfito, se ainda existir em solução,

Figura 27. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito.

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{S}(\text{IV})]$: (A) = Zero, (B) = $2,0 \times 10^{-5}$, (C) = $4,0 \times 10^{-5}$, (D) = $6,0 \times 10^{-5}$, (E) = $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (F) = $10,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

Figura 28. k_{obs} como uma função da concentração de [S(IV)] para a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni(II)}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

irá reduzir $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (eq. 64). Desta maneira existe um balanço crítico entre a concentração de sulfito e oxigênio, como será tratado no próximo item.

Se considerarmos a estequiometria da reação global abaixo (eq. 25), verifica-se uma razão estequiométrica de 2:1 para a produção de $\text{Cu}(\text{III})$ comparado ao sulfito usado ($[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^- : \text{SO}_3^{2-}$). Essa razão foi obtida calculando-se a $[\text{Cu}(\text{III})]$ a partir da absorbância limite e a absorvidade molar do complexo (tabela 6). Porém, experimentalmente foi encontrado uma razão de 1,45:1. Como pode-se observar, a formação de $\text{Cu}(\text{III})$ é significativamente menor que a prevista pela estequiometria e possivelmente devido às reações paralelas, como a produção de radicais livres segundo mecanismo mencionado no esquema IV (pág. 85).

A Figura 29 mostra que também existe uma relação estreita entre a concentração de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e sulfito que controla a formação de $\text{Cu}(\text{III})$. Empregando-se concentrações baixas de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ ($6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) contendo $\text{Ni}(\text{II})$ ($6,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) a reação de formação de $\text{Cu}(\text{III})$ ainda ocorre, mesmo quando sulfito está em excesso em relação ao $\text{Cu}(\text{II})$. No entanto, o excesso de sulfito leva à queda da absorbância após um certo tempo (Fig. 29D), devido à redução de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ a $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (eq. 64), embora haja ainda oxigênio disponível em solução.

Figura 29. Efeito da concentração de sulfito na formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$. Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 6,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = 0,05 mol L^{-1} ; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Soluções saturadas com ar. $[\text{S}(\text{IV})]$: (A) = Zero, (B) = $1,0 \times 10^{-5}$, (C) = $5,0 \times 10^{-5}$, (D) = $10,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

(f) Efeito da concentração de oxigênio

Como $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ são oxidados pelo oxigênio (itens II.2.1, II.2.2 e II.2.3), a concentração de oxigênio em solução constitui um parâmetro importante a ser considerado. A presença de oxigênio é fundamental nesta reação, uma vez que a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ ($\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$) não se processa na sua ausência. Com o intuito de verificar a influência da concentração de oxigênio sobre a reação, foram realizados alguns experimentos fixando-se a concentração de sulfito, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e o pH.

A Figura 30A mostra que a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ não ocorre em soluções saturadas com N_2 (o O_2 foi removido borbulhando-se N_2 nas soluções antes da mistura).

A Figura 30B mostra o resultado da adição de sulfito a uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ saturada com ar em $\text{pH} = 9,0$. Como observado em outros testes após a etapa rápida a absorbância cai lentamente devido a decomposição do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$.

Saturando-se as soluções com oxigênio ($[\text{O}_2] \cong 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) antes da mistura dos reagentes, observa-se o contínuo aumento da absorbância logo após a etapa rápida (Fig. 30C), provavelmente devido à oxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pelo oxigênio ainda presente. No entanto, as curvas de Absorbância vs. tempo durante os primeiros 15 s (etapa rápida) tanto em soluções saturadas com ar ou oxigênio mostraram-se as mesmas, indicando que a etapa rápida de formação de $\text{Cu}(\text{III})$

independe da concentração de oxigênio, desde que este esteja em excesso com relação ao sulfito.

Desta maneira verificou-se que existe um balanço crítico entre a $[S(IV)]_{\text{inicial}}$ e $[O_2]_{\text{inicial}}$ que controla a reação global e define a quantidade de Cu(III) que se formará.

Os resultados obtidos nos levam a concluir que, em soluções saturadas com ar, o oxigênio é consumido quase totalmente na etapa rápida, quando são empregadas $[S(IV)]_{\text{inicial}} \cong [O_2]_{\text{inicial}}$. Assim, a formação de Cu(III), na etapa lenta, não pode prosseguir e conseqüentemente começa prevalecer a sua decomposição.

Após o consumo de sulfito na solução, o contínuo aumento da absorbância após a etapa rápida em solução saturada com oxigênio indica que o processo de formação de Cu(III) ainda prevalece e possivelmente é devido a oxidação espontânea de Cu(II) pelo oxigênio ainda presente. Esta formação de Cu(III) continua lentamente até se esgotar todo o oxigênio da solução atingindo uma absorbância máxima, a qual diminui por prevalecer a decomposição nessa situação (Fig. 30 interna). Verifica-se desta maneira que a etapa rápida da reação não é influenciada pela concentração de oxigênio (desde que este esteja em excesso com relação ao sulfito), enquanto que a etapa lenta depende.

Figura 30. Mudanças de absorbância com o tempo durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em (A) Solução saturada com nitrogênio, (B) Solução saturada com ar e (C) Solução saturada com oxigênio.

Condições: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Branco: água.

(g) Efeito da temperatura

A influência da temperatura sobre a velocidade de reação foi estudada na faixa de 10 – 40 °C. Na Figura 31a observa-se que em temperaturas baixas (10 °C) a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é mais lenta, a eficiência melhora (absorbância máxima é maior) e o período de indução é mais longo. O aumento da temperatura faz com que a formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ seja ligeiramente mais rápida, e a absorbância máxima menor. O período de indução praticamente desaparece em 40 °C.

Na etapa lenta são observadas mudanças drásticas com a variação da temperatura. Na Figura 31b, observa-se que em 10 °C a decomposição de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ é mais lenta sobre um longo período de tempo, sendo consideravelmente maior em 40 °C.

II.3.3.5. Desenvolvimento de método espectrofotométrico para determinação de sulfito baseado na autooxidação de $\text{Cu}(\text{II})$ /tetraglicina

É amplamente conhecido o uso do S(IV) em alimentos, bebidas alcoólicas e fármacos com muitos propósitos técnicos importantes, incluindo o controle do escurecimento de alimentos (por meio enzimático ou não enzimático), ação antimicrobiana, usos como agente antioxidante e redutor, entre outros.¹³⁷ No entanto, a segurança do uso continuado de S(IV) em alimentos tem sido questionada com base no seu papel na iniciação de reações asmáticas em indivíduos sensíveis.¹⁰² Cabe mencionar também seu efeito mutagênico e comutagênico, e sua capacidade para atuar como um cocarcinogênico.^{103,104}

Figura 31. Mudanças de absorbância durante a autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito em ▲ = 10 °C; ■ = 20 °C; ● = 25 °C; ○ = 30 °C e ◆ = 40 °C. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = 0,05 mol L⁻¹ (pH = 9,0); $I = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S}(\text{IV})] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

Atualmente, os detalhes do mecanismo envolvido na toxicidade do S(IV) ainda não foram esclarecidos, mas vários estudos têm sugerido que os radicais de óxidos de enxofre ($\text{SO}_3^{\bullet-}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, ou $\text{SO}_5^{\bullet-}$) são oxidantes potenciais de componentes celulares incluindo membranas de células, proteínas e DNA.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Assim sendo a determinação do S(IV) é de muita importância.

Muitos métodos espectrofotométricos^{93,138-144} têm sido desenvolvidos para a determinação de sulfito, sendo que a sensibilidade de alguns métodos é insuficiente ou envolve procedimentos complicados. No entanto alguns métodos simples e sensíveis, baseados nas reações de autooxidação de complexos de metais de transição induzida por sulfito, têm sido propostos, alguns dos quais aumentam sua sensibilidade com o emprego do efeito sinérgico positivo (apresentado na presença de um segundo íon metálico). Uma aplicação do efeito sinérgico de Mn(II) na autooxidação de $\text{Co}^{\text{II}}/\text{N}_3^-$ é a determinação sensível de S(IV) em água de chuva⁶¹ e ar.⁸⁶ O sinergismo de Mn(II) na autooxidação de $\text{Co}(\text{II})/\text{TRIS}$ também permitiu desenvolver um método analítico para analisar S(IV) em amostras de ar resultante da degradação de SF_6 .⁸⁸

A formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é evidenciada pela mudança de cor de roxo para amarelo e o aparecimento de uma banda intensa em 365 nm. Estudos espectrofotométricos¹³³ e amperométricos¹⁴⁵ preliminares têm mostrado que há uma dependência linear entre a concentração do complexo de Cu(III) formado e a quantidade de sulfito adicionada à solução, quando Cu(II) e oxigênio estão em relativo excesso comparado ao sulfito. Sob o ponto de vista analítico, esta relação

linear é útil para o desenvolvimento de um método indireto para determinação de sulfito.

A Figura 32 mostra as mudanças espectrais antes e após da adição de sulfito a uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ em tampão borato ($\text{pH} = 9,0$). Como se pode observar, na região de 365 nm apenas o complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ absorve. A absorvidade molar grande do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$ em 365 nm ($\epsilon = 7200 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), o fato de só o $\text{Cu}(\text{III})$ absorver nesse comprimento de onda e o sinal de absorbância variar linearmente com a concentração de sulfito, demonstraram a potencialidade da reação estudada para desenvolvimento de método analítico espectrofotométrico para $\text{S}(\text{IV})$.

Na Figura 27a observa-se que após 10 segundos a absorbância é linear com a concentração de sulfito, após esse tempo a absorbância diminui devido à decomposição lenta do complexo de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$. Portanto, para propósitos analíticos a absorbância deve ser medida logo após a mistura dos reagentes, ou depois de 2-4 minutos com pequeno erro.

Figura 32. Espectro UV-visível de (A) $[G_4] = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, (B) $[Cu^{II}G_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (contendo $[Ni(II)] = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e (C) após a adição de sulfito $= 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à solução B. [tampão borato] $= 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=9,0); $T = 25,0^\circ \text{ C}$. Soluções saturadas com ar. Branco: água.

(a) Procedimento para desenvolvimento de método analítico para sulfito

As seguintes soluções de trabalho foram usadas:

Solução A: Solução de sulfito $(0,1 - 2,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Solução B: Solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo Ni(II) $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e tetraglicina em excesso $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0). A temperatura foi mantida em 25°C .

O procedimento de rotina consistiu da mistura de volumes iguais (1,0 mL) das soluções A e B usando uma cela de dois compartimentos (Hellma tipo Tanden–QS de 0,875 cm de caminho óptico). Após 2-3 min de iniciada a reação, a absorbância foi medida em 365 nm usando água como “branco”.

Análise de S(IV) em vinhos e sucos

Vinhos e sucos são matrizes bastantes complexas, portanto para a análise de sulfito nessas amostras é necessária, em sua grande maioria, a separação do analito da matriz. A extração de sulfito da amostra pode ser realizada por destilação (como será mostrado no item III.5.1) ou pela difusão gasosa através de uma membrana permeável (ver tabela 7).

As técnicas de difusão gasosa estão cada vez mais presentes em química analítica por oferecer um grande potencial para melhoria de seletividade e/ou

Tabela 7. Alguns exemplos de determinações de S(IV) em vinho.

Tipo de detecção	Comentários	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Faixa analítica (mol L⁻¹)	S(IV) analisado	Referência
Amperométrica direta.	Análise por injeção em fluxo. Uso membrana de PTFE. Detecção de S(IV) com eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina (+0,9 V vs Ag/AgCl).	0,3x10 ⁻⁵	n. m.	Livre e total	146
Amperométrica indireta	Análise por injeção em fluxo. Detecção de Cu ^{II} G ₄ (+0,1 V vs Ag/AgCl) gerado quimicamente pela oxidação de Cu ^{II} G ₄ na presença de S(IV) e Ni(II). Separação do S(IV) por destilação a frio.	1,0x10 ⁻⁶	(0,05 – 1,0)x10 ⁻⁴	Livre	Presente trabalho
Amperométrica direta	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Detecção de S(IV) com eletrodo de Cobre (+0,4 V vs Ag/AgCl).	4,0x10 ⁻⁴	(0,2 – 1,0)x10 ⁻³	Total	147
Amperométrica indireta	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Detecção de Cu ^{II} G ₄ gerado quimicamente pela oxidação de Cu ^{II} G ₄ na presença de S(IV) e Ni(II).	2,0x10 ⁻⁶	(0,2 – 1,0)x10 ⁻⁴	Livre	148
Quemiluminescente	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Supressão por S(IV) da reação quimiluminescente de luminol e H ₂ O ₂ catalisada por peroxidase na presença de EDTA.	5,0x10 ⁻⁶	(0,1 – 8,0)x10 ⁻⁴	Livre e total	149
Quemiluminescente	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Reação entre S(IV), Na ₂ CO ₃ e Cu(II).	5,0x10 ⁻⁷	(0,01 – 5,0)x10 ⁻⁴	Livre e total	150
Quemiluminescente	Análise por injeção em fluxo. Autoxidação de S(IV) na presença de rodamina 6G em meio de tensoativo Tween-80.	3,7x10 ⁻⁷	(0,0062 – 1,2)x10 ⁻⁴	Total	151

Coulométrica	Titulação de S(IV) com iodo eletrogerado. Separação do S(IV) por destilação a quente.	1,0x10 ⁻⁵	(0,4 – 1,2)x10 ⁻³	Total	152
Espectrofotométrica	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Medida da diminuição da absorbância de verde de malaquita na presença de S(IV).	n. m.	(0,78 – 4,7)x10 ⁻³	Total	153
Espectrofotométrica	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Medida da absorbância de um complexo colorido entre S(IV), formaldeído e p-rosanilina.	7,8x10 ⁻⁵	(0,78 – 1,95)x10 ⁻³		140
Espectrofotométrica	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Medida da diminuição da absorbância do indicador ácido-base verde de bromocresol na presença de S(IV).	1,6x10 ⁻⁶	(0,16 – 3,2)x10 ⁻⁴	Total	154
Espectrofotométrica	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Medida da absorbância de I ₂ formado pela reação de Mn(III) com iodato. Mn(III) é formado pela autooxidação de Mn(II) na presença de S(IV).	1,5x10 ⁻⁵	(0,15 – 4,1)x10 ⁻⁴	Livre e total	93
Espectrofotométrica	Sistema estático (batch). Uso de membrana de PTFE. Medida da absorbância de Cu ^{III} G ₄ formado pela reação de autooxidação de Cu ^{II} G ₄ na presença de S(IV) e Ni(II).	1,3x10 ⁻⁶	(0,1 – 2,0)x10 ⁻⁴	Livre	Presente trabalho
Potenciométrica	Análise por injeção em fluxo. Uso de membrana de PTFE. Variação da concentração de I ⁻ pela oxidação com S(IV) é monitorada com um eletrodo sensível a iodeto.	n. m.	(0,05 – 2,8)x10 ⁻³	Livre e total	155
Potenciométrica	Análise por injeção em fluxo. Sensor microbial consistente de uma bactéria oxidante de S(IV) e um eletrodo de O ₂	1,6x10 ⁻⁵	(0,08 – 3,1)x10 ⁻⁴	Livre e total	156

n. m.: não mencionado.

sensibilidade. Na tabela 7 se observa que a maioria dos métodos desenvolvidos para determinação de S(IV) em vinho utiliza sistemas de separação por difusão gasosa por ter como vantagem principal a separação do analito da matriz, eliminando assim possíveis interferentes da análise. Dependendo do arranjo experimental pode ser analisado S(IV) livre ou S(IV) total.

Um procedimento bem conhecido para estabilizar S(IV) é a formação de aductos hidroxissulfônicos com aldeídos e α -ceto ácidos.¹⁵⁷ O sulfito se combina facilmente com acetaldeído e forma um aducto estável segundo a equação 74.¹⁵⁸ Em amostras de vinho, onde estão presentes aldeídos, o S(IV) se encontra na forma *livre* e *ligado* formando aductos. S(IV) total refere-se à soma do S(IV) livre e S(IV) ligado.

No nosso caso, devido à interferência de matriz apresentada, também foi necessária a separação prévia do sulfito das amostras pelo método da difusão gasosa através de uma membrana hidrofóbica.^{93,146-150,153-155} Essa separação envolveu uma acidificação prévia da amostra com H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com a finalidade de liberar o S(IV) da amostra na forma de SO_2 , o qual difunde através da membrana hidrofóbica e é arrastado em contracorrente com uma solução de NaOH $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (a eficiência de coleta foi de 100%). Nesta condição

experimental só S(IV) livre é determinado. Segundo Silva *et. al.*⁹³ somente SO₂ livre é determinado quando a amostra é acidificada com ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹; por outro lado SO₂ total é determinado quando a amostra é tratada previamente com hidróxido de sódio de modo de liberar o SO₂ que se encontra formando aduto com aldeídos presentes no vinho.^{93,146}

As membranas hidrofóbicas utilizadas foram fitas de PTFE que foram esticadas antes do seu uso. A Figura 33 apresenta o sistema de difusão gasosa e a montagem experimental final para a extração de sulfito.

A solução, na qual foi coletado SO₂ foi analisada empregando-se o método espectrofotométrico desenvolvido (pág. 120). Para comparar os resultados obtidos, a mesma amostra (contendo [S(IV)] > 10⁻⁴ mol L⁻¹) foi analisada em paralelo pelo método iodométrico.¹⁵⁹ Assim, 10,0 mL da amostra foi tratada com 4mL de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ e 10,0 mL de KIO₃ 0,01 mol L⁻¹ seguido pela adição de 0,4g de KI. A seguir o I₂ formado (que é equivalente ao iodato não consumido) é titulado com solução de tiosulfato padronizado até a solução ficar amarelo pálido, momento no qual é adicionado amido (1%) até desaparecimento da cor azul.

(b) Otimização das condições experimentais

Com a finalidade de obter sensibilidade maior foram avaliados os principais parâmetros possíveis de influenciar a reação, assim foram verificadas os efeitos da concentração dos reagentes, acidez do meio e temperatura.

(a)

(b)

Figura 33. (a) Sistema de difusão gasosa. (b) Sistema por injeção em fluxo empregado na extração de sulfito das amostras. B1 e B2 são bombas peristálticas.

Efeito da concentração dos reagentes

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ (em tampão borato) e oxigênio ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução saturada com ar) devem estar em excesso em relação ao sulfito ($5,0 \times 10^{-6} - 10,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) pelas razões já mencionadas em itens anteriores (II.3.3.4(c) e (f)).

A Figura 34a mostra que a absorbância após 10 s aumenta com a concentração de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e atinge um máximo quando é usado $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{II})$, portanto foi escolhida essa concentração para os testes posteriores.

Variando-se a concentração da tetraglicina livre não foi observada variação apreciável na absorbância (Fig. 34b), portanto foi adotado uma concentração de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (ou 25% em excesso com respeito ao $\text{Cu}(\text{II})$) para garantir que todo o íon metálico foi complexado.

A variação da concentração do tampão borato não influenciou na absorbância, assim foi escolhida uma concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma característica importante para propósitos analíticos é o efeito sinérgico positivo apresentado por $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ na reação. Desde que na presença de $\text{Ni}(\text{II})$ (na solução B) a velocidade da reação aumenta, proporcionando uma sensibilidade maior, e esse íon metálico mostrou ser mais eficiente que $\text{Co}(\text{II})$, foi escolhido o $\text{Ni}(\text{II})$, em uma concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Fig. 34c) como adequada para o desenvolvimento do método analítico.

Em concentrações maiores que $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Ni(II) a absorvância em 365 nm começa a ter contribuição da absorvância de Ni^{III}G₄ (gerado a partir da autooxidação de Ni^{II}G₄ induzida por sulfito).⁸⁹

Efeito da acidez do meio

Como mencionamos no item II.3.3.4(b), a acidez do meio é um parâmetro muito importante a ser considerado, uma vez que estão envolvidas várias espécies de Cu^{II}G₄, que apresentam diferente reatividade em meio de pH variado, sendo a espécie mais reativa a forma triplamente desprotonada ([Cu^{II}(H₋₃G₄)]²⁻). A reatividade do sulfito também muda com o pH (sendo mais reativo em meios mais alcalinos). A Figura 34d mostra que a formação de Cu^{III}G₄ aumenta com o pH de 7 a 9, mas diminui de 9 para 10. Baseado nesses resultados, foi escolhido pH = 9,0 como ótimo.

Efeito da temperatura

O complexo Cu^{III}G₄ é moderadamente estável em solução neutra ($t_{1/2}$ = 5,5h), sendo a velocidade de decomposição dependente da acidez do meio e da concentração de oxigênio^{117,121} e como ficou comprovado nestes testes, depende drasticamente da temperatura. O efeito da temperatura foi estudado na faixa de 10 a 40 °C. A Figura 34e mostra que a de decomposição do complexo de Cu(III) é acelerada com o aumento da temperatura obtendo-se valores menores de absorvância. É claro desses resultados que a melhor resposta ocorre em 10 °C e

Figura 34. Otimização das condições experimentais no desenvolvimento de método analítico para sulfito. [meio de borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{S(IV)}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Soluções saturadas com ar. Absorbância medida após 10 s logo após a mistura dos reagentes. Branco: água.

valores maiores de temperatura tem um efeito negativo na absorbância, mas por conveniência foi escolhida a temperatura ambiente (25 °C), devendo ser medida a absorbância logo após a mistura dos reagentes (ou após 2 - 4 min com pequeno erro).

(c) Interferências na determinação de sulfito

Agentes estabilizantes do sulfito

No estudo de interferentes é importante considerar as espécies que podem mudar o tempo da reação. Como reportado em trabalho prévio,^{118,145} formaldeído e acetaldeído, (5×10^{-5} - 9×10^{-3}) mol L⁻¹, que formam adutos quimicamente estáveis com S(IV) do tipo ácido hidroximetanossulfônico, mudam a velocidade de reação, aumentando o período de indução e ficando a reação mais lenta. Nestes testes constatou-se que na presença de formaldeído e acetaldeído (Figs. 35a e 35b) a reação é mais lenta e menos eficiente. Neste caso, o efeito retardador de formaldeído foi mais pronunciado.

Uma vez que algumas aminas como MEA, TEA e TRIS na faixa de 0,05-0,2 mol L⁻¹ mostraram um efeito estabilizante marcante das soluções de S(IV) em pH maiores que 10,5,¹⁶⁰ sua influência também foi investigada. No presente trabalho, MEA (1×10^{-3} mol L⁻¹), TEA (1×10^{-4} mol L⁻¹) e TRIS (1×10^{-2} mol L⁻¹), nesses níveis de concentração, quase não mostraram interferência na velocidade de reação (a absorbância limite foi somente 3% maior). Concentrações maiores diminuíram a velocidade e a eficiência da reação. MEA (0,1 mol L⁻¹), TEA (1×10^{-2} mol L⁻¹) e TRIS (0,5 mol L⁻¹) suprimiram completamente a reação.

A Figura 35 mostra o efeito dos agentes estabilizantes de sulfito estudados na formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$. Para uma mesma concentração desses agentes estabilizantes, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a ordem de efeito supressor foi: formaldeído > TEA > acetaldeído > MEA > TRIS.

Alguns ânions

Alguns ânions como carbonato e fosfato podem interagir com o $\text{Cu}(\text{II})$ e deslocar parcialmente a tetraglicina. Além disso, a decomposição do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$ é maior. As constantes de velocidade para a reação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ com TRIS, H_3O^+ , HCO_3^- e HPO_4^{2-} estão reportados na literatura.¹²⁸ Quando HPO_4^{2-} está presente no nível de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a decomposição de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ é muito mais rápida que na presença de HCO_3^- ou H_2BO_3^- ($\text{pH} = 9,0$).

Íons metálicos de transição

Uma vez que $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$ mostraram efeito sinérgico positivo ou negativo, sua possível presença deve ser considerada como interferência. Em concentrações mais altas que $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$ interferem negativamente, já o $\text{Cr}(\text{III})$ interfere em concentrações ainda mais baixas ($1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). Por outro lado $\text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$ também interferem devido ao seu efeito positivo na reação a partir de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto a amostra deve estar virtualmente livre de esses íons metálicos de transição, indicando que o sulfito deve ser extraído da amostra ou por destilação ou pela difusão através de uma membrana permeável.

Figura 35. Efeito de (a) acetaldeído, (b) formaldeído, (c) MEA, (d) TEA e (e) TRIS na determinação de sulfito. $[Cu^{II}G_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[Ni(II)] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[G_4] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; [tampão borato] = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9,0); $[S(IV)] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$; Soluções saturadas com ar. [Agente estabilizante]: (A) = Zero, (B) = $1,0 \times 10^{-4}$, (C) = $1,0 \times 10^{-3}$, (D) = $1,0 \times 10^{-2}$ e (E) = $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Branco: água.

(d) Curva Analítica

Com as condições experimentais otimizadas (Solução B: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{II})] = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{G}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 9,0$ (tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), após a mistura com a solução de sulfito (solução A), foi construída a curva analítica. Na Figura 27a (pág 108) observa-se que a absorbância (em 365 nm) após 10 segundos é linear com a concentração de sulfito, na faixa de $(0,1 - 2,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (solução A); a equação da reta foi: $\text{Abs} = 4,97 \times 10^3 C_{\text{sulfito}} (\text{mol L}^{-1}) + 0,0187$, $r^2 = 0,9998$. O limite de detecção foi $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e o desvio padrão relativo foi 0,11% para uma solução de sulfito $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($n = 6$).

(e) Aplicação do método espectrofotométrico desenvolvido

A potencialidade do método foi testada pela análise de S(IV) em vinhos e sucos de fruta concentrados como amostras comerciais. O uso da membrana permeável permitiu que as amostras fossem analisadas sem prévio tratamento das mesmas. Em alguns casos só foi necessária uma diluição prévia da amostra. Como a membrana não é eficiente na restrição de difusão de etanol¹⁴⁷ e este está presente em grande quantidade nos vinhos (aproximadamente 10% v/v), alguns testes foram realizados a fim de averiguar a influência do etanol na reação estudada. Foi observado que soluções de sulfito contendo mais de 10% de etanol não afetam o valor de absorbância em 365 nm.

A separação do analito das amostras resultou em uma alternativa apropriada para evitar a interferência da matriz. O valor da absorbância em 365 nm da solução resultante da mistura da solução A (contendo sulfito) com a solução B foi usado para o cálculo do teor de sulfito.

A tabela 8 mostra os resultados obtidos pelo método proposto. A primeira amostra também foi analisada pelo método padrão iodométrico. Obtendo-se um valor de $(2,46 \pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação de sulfito em vinhos e sucos pelo método espectrofotométrico proposto no presente trabalho.

Amostra	[(SIV)] mol L⁻¹
<i>Amostras de vinho</i>	
Vinho branco I	$(2,49 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
Vinho branco II	$(2,11 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
Vinho branco III	$(3,48 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
Vinho tinto I	$(1,37 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
Vinho tinto II	$(1,45 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
<i>Amostras de sucos</i>	
Suco de uva	Não detectado
Suco de caju	$(2,00 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
Suco de abacaxi	$(4,30 \pm 0,02) \times 10^{-3}$

II.4. CONCLUSÕES

Dos testes realizados as seguintes conclusões podem ser consideradas:

A “aceleração da autoxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito” realmente ocorre na presença de um segundo íon metálico, Co(II) ou Ni(II) devido ao efeito sinérgico positivo; na ausência desses íons, a reação é extremadamente lenta e ineficiente. Portanto, conclui-se que $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ é praticamente inativo cataliticamente na autoxidação de sulfito.

O processo autocatalítico da reação e o sinergismo apresentado são de interpretação difícil, no entanto considerado só a primeira etapa da reação, após o período de indução, foi encontrada uma formação de primeira ordem em $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ que depende da concentração de Ni(II) ou Co(II) . O valor da constante observada em altas concentrações desses íons metálicos de transição foi interpretada em termos da formação de um complexo entre M(II) ou M(III) e sulfito.

A velocidade e eficiência de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ (na presença de Ni(II) e sulfito) dependem em particular da acidez do meio, concentração inicial de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$, sulfito e temperatura da solução. Além disso, existe um balanço crítico entre a concentração de sulfito, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e oxigênio, que controla a reação global. Na ausência de oxigênio a reação não se processa.

A dependência da formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ com a acidez do meio mostrou que a espécie mais reativa de todos os complexos de $\text{Cu}(\text{II})$ é a forma triplamente desprotonada ($[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$).

A velocidade e a eficiência de formação de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ (na presença de sulfito) também dependem das condições experimentais. Nos dois casos observou-se dependência linear de k_{obs} de formação de $\text{M}(\text{III})$ com a concentração de sulfito. No caso de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, houve evidência para a formação de um intermediário de $\text{Ni}(\text{III})$. $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ mostraram uma oxidação mais rápida pelo oxigênio quando comparado à do $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$; este fato em princípio explica o efeito sinérgico positivo apresentado na autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito segundo mecanismo proposto.

A reação de formação de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ mostrou-se adequada para determinação de sulfito, assim foi desenvolvido método analítico alternativo para determinação desse analito por detecção espectrofotométrica e conseguiu-se aplicar esse método à análise de amostras reais de sucos e vinhos. O método desenvolvido também poderia ser empregado em amostras contendo concentrações de $\text{S}(\text{IV})$ na ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

CAPÍTULO III : ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

A técnica de eletrodo rotativo disco-anel (ERDA) tem sido usada em alguns estudos de mecanismos de processos eletroquímicos ocorrendo em dois eletrodos de carbono vítreo, uma vez que permite a detecção de produtos instáveis gerados no eletrodo disco. Isto pode ser efetuado aplicando-se no eletrodo disco uma varredura linear convencional do potencial, enquanto o eletrodo anel é mantido a um potencial aplicado fixo, em um valor característico da região de corrente limite das espécies geradas no disco.¹⁶¹ A vantagem do uso destes eletrodos em rotação é o aumento do transporte das espécies eletroativas para o eletrodo anel, conduzindo a maiores correntes e, portanto, a uma maior sensibilidade e reprodutibilidade.¹⁶² Assim, estudos empregando-se esta técnica foram realizadas para estudar a eletroquímica dos íons Cu(II)/Cu(III), Ni(II)/Ni(III) e Co(II)/Co(III) coordenados à tetraglicina.

Como a detecção amperométrica apresenta alguns aspectos muito atrativos, tais como: simplicidade, portabilidade da instrumentação e alta sensibilidade além de minimização da dupla camada de carga, parece apropriado avaliar a possibilidade do desenvolvimento de um método eletroanalítico indireto para sulfito baseado na medição da corrente diretamente proporcional à concentração de Cu^{III}G₄ formado.

Assim, no presente capítulo, está descrito um estudo do comportamento eletroquímico do complexo Cu^{II}G₄, Ni^{II}G₄ e Co^{II}G₄ em solução alcalina usando um eletrodo rotativo disco-anel com base no estudo feito por S. G. Weber *et al.*¹²⁶ É apresentada também, uma metodologia analítica desenvolvida em fluxo para

determinação de sulfito, com detecção amperométrica da concentração do complexo de Cu(III) gerado quimicamente, e sua aplicação em uma amostra real.

Esses estudos foram realizados em colaboração com o grupo do Prof. Dr. Mauro Bertotti (IQ-USP).

III.1. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados usando-se um biponteciostato AFCBO1 (Pine Instrument Company), com um compartimento para eletrodo rotativo disco-anel (AFMSRX), registrando-se as curvas de corrente-potencial em velocidade de varredura de potencial compreendidos entre 20 - 50 mV s^{-1} com um software de aquisição de dados (ASWCV2, Pine Chem).

A Figura 36 representa a célula eletroquímica usada nos experimentos. Foram utilizados um eletrodo de referência de Ag/AgCl (NaCl sat.), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho disco-anel de carbono vítreo (AFMT29), que possui as seguintes dimensões: raio do disco = 0,5613 cm, raio interno do anel = 0,6248 cm e raio externo do anel = 0,7925 cm. Os eletrodos de carbono vítreo foram polidos usando alumina de 0,3 μm antes do seu uso. O corte transversal do eletrodo de trabalho (Figura 36) mostra o eletrodo disco e o eletrodo anel, ambos separados por um isolante. Nestes estudos, o eletrodo disco e anel são o ânodo e catodo, respectivamente.

Figura 36. Esquema da célula eletroquímica empregada nos testes com eletrodo rotativo disco-anel

Durante os experimentos, variou-se o potencial do eletrodo disco entre 0,0 e 1,0 V, o eletrodo anel foi mantido em 0,1 V para coletar a espécie oxidada gerada no disco, no caso de Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina e em 0,0 V no caso de Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina.

As soluções de Cu^{II}G₄, Ni^{II}G₄ e Co^{II}G₄ foram preparadas como indicado no item II.1. No entanto, nestes testes foi adicionado KNO₃ ou NaClO₄ (eletrólitos suportes) de modo que a solução final tamponada do complexo foi de 0,2 mol L⁻¹ nesses sais. Nas legendas estão indicadas as soluções empregadas.

III.2. ESTUDOS PRÉVIOS ENVOLVENDO O SISTEMA [Fe(CN)₆]⁴⁻ / [Fe(CN)₆]³⁻

Na técnica empregando eletrodo rotativo disco-anel, o fluxo introduzido pela rotação do eletrodo transporta as espécies geradas primariamente no disco para o anel. Usando a teoria hidrodinâmica de difusão convectiva, pode-se calcular exatamente qual fração de um produto estável da reação, gerado no eletrodo disco, reagiria na superfície do eletrodo anel. O valor teórico desta fração depende da razão de corrente no disco e no anel e é conhecida como a eficiência de coleta, $N_k = I_{\text{anel}}/I_{\text{disco}}$, a qual independe da velocidade de rotação do eletrodo (ω)¹⁶³ quando não existem reações químicas acopladas (subseqüentes ou paralelas) ao processo de oxidorredução. A eficiência de coleta tem o valor de 0,37 para o eletrodo empregado no presente trabalho, conforme será explicado. Quando um produto instável é produzido no eletrodo disco a eficiência de coleta

tem um valor menor que 0,37 e é função da velocidade de rotação do eletrodo. A dependência de N_k com ω pode ser usada para avaliar o tempo de vida média (ou velocidade de decomposição) de um intermediário instável.

Para estudo da cinética do processo eletroquímico de geração do $M^{III}G_4$, bem como de sua redução a $M^{II}G_4$, empregou-se a técnica de eletrodo rotativo disco-anel. Antes, porém, procedeu-se a uma etapa de familiarização com o bipotenciostato e seu módulo rotativo, utilizando-se, para isso, um sistema eletroquimicamente bem conhecido: o par $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$.³¹ As reações que acontecem no eletrodo disco e anel estão representados nas equações 75 e 76.

Conforme o esperado, no eletrodo rotativo disco-anel, obteve-se o sinal de oxidação do $[Fe(CN)_6]^{4-}$ no disco (Figuras 37A e 37B) e de redução do produto eletroquimicamente gerado ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) no anel (Figuras 37A' e 37B'), ambos os sinais aparecendo simultaneamente. Para velocidades de rotação maiores, os sinais de corrente tanto no disco quanto no anel aumentam devido à maior convecção. Os estudos foram feitos em diferentes velocidades de rotação (100, 400, 900, 1600, 2500, 3600 e 4900 rpm), a fim de avaliar a resposta do eletrodo com relação a esse sistema reversível, e de calcular a eficiência de coleta em função da velocidade de rotação. Caso o processo redox seja controlado apenas pelo transporte de massa, N_k independe da velocidade de rotação.

Figura 37. Respostas de corrente em testes com eletrodo rotativo disco-anel em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

(A) e (B): voltamogramas cíclicos registrados no disco com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em 900 rpm e 100 rpm respectivamente.

(A') e (B'): Respostas de corrente no anel, mantido fixo em $+0,1 \text{ V}$, com 900 rpm e 100 rpm, respectivamente.

Figura 38. Dependência da corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação em testes com eletrodo rotativo disco-anel. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

(A) Corrente anódica medida no disco; (B) corrente catódica medida no anel.

Nos processos reversíveis de eletrodo, controlados pelo transporte de massa, o sinal da corrente limite deve variar linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como se observa na Figura 38 tanto para a oxidação do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ no disco quanto para a redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no anel. As razões entre as correntes limite no disco e no anel (eficiência de coleta) nas diferentes velocidades foram muito próximos entre si, na ordem de 0,37.

Após esses experimentos, foram realizados estudos análogos para os sistemas Cu(II)/Cu(III) , Ni(II)/Ni(III) e Co(II)/Co(III) complexados à tetraglicina.

III.3. ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS $\text{Cu(II)/Cu(III)/TETRAGLICINA}$, $\text{Ni(II)/Ni(III)/TETRAGLICINA}$ E $\text{Co(II)/Co(III)/TETRAGLICINA}$ NA AUSÊNCIA DE SULFITO.

III.3.1. Sistema $\text{Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina}$

As seguintes equações são responsáveis para o processo anódico e catódico respectivamente:

As Figuras 39A e 39B mostram voltamogramas típicos registrados no disco, para uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

(pH = 10,0)/KNO₃ 0,1 mol L⁻¹, em 100 rpm (39A) e 900 (39B). Pode-se observar os sinais correspondentes no anel (mantido em 0,1 V) (Figuras 39A' e 39B'). No voltamograma 39A pode-se observar um componente anódico de corrente bem definido, apresentando valor máximo ao redor de 0,5 V, e o respectivo componente catódico de corrente com máximo na região de 0,45 V, indicando que o processo eletroquímico relacionado ao par Cu(II)/Cu(III) com tetraglicina é reversível. O potencial de meia onda encontrado foi 0,66 V vs ENH, concordante com a literatura.¹¹⁵

Além disso, pode-se observar que o sinal de corrente de redução no eletrodo anel ocorre simultaneamente ao aparecimento do sinal de corrente de oxidação no eletrodo disco, assim a espécie gerada no disco foi coletada no anel. O aumento da velocidade de rotação do eletrodo ocasiona um aumento nos sinais de corrente do disco e do anel, devido ao fator convectivo, analogamente ao sistema de ferrocianeto/ferricianeto.

III.3.1.1. Efeito da acidez do meio

Conforme estudos espectrofotométricos prévios realizados,¹³³ observou-se a influência da acidez do meio na formação de Cu(III), devido à presença em solução de espécies com graus diferentes de protonação: [Cu^{II}G₄]⁺, [Cu^{II}(H₋₁G₄)], [Cu^{II}(H₋₂G₄)]⁻ e [Cu^{II}(H₋₃G₄)]²⁻ com pK de dissociação (das três últimas) igual a 5,6; 6,96 e 9,14 respectivamente (vide tabela 6). Deste modo, foi realizado um estudo eletroquímico de Cu^{II}G₄ em meios de diferentes pH.

Figura 39. Valores de corrente em testes com eletrodo rotativo disco-anel em uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato ($\text{pH} = 10,0$) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ / KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

(A) e (B): voltamogramas cíclicos registrados no disco com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em 900 rpm e 100 rpm respectivamente.

(A') e (B'): Valores de corrente no anel, mantido fixo em $+0,1 \text{ V}$, com 900 rpm e 100 rpm, respectivamente.

Os voltamogramas obtidos no intervalo de pH = 7-10 (Figura 40) mostram claramente a importância do equilíbrio ácido-base das espécies $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_x\text{G}_4)]^{(1-x)}$ em solução. A corrente aumenta com o pH da solução, sendo o efeito maior em pH = 10,0. Neste pH o complexo de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ está presente em solução majoritariamente como $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ e em menor porcentagem como $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$ (vide Fig. 20a). A quantidade da forma triplamente desprotonada de Cu(II) ($[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$) aumenta com o pH enquanto a concentração das outras espécies diminuem no intervalo de pH testado. Pode-se concluir desta maneira que $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ é a espécie eletroativa em solução na faixa de potencial estudado. A conclusão de que $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ é a espécie mais reativa também foi obtida dos estudos espectrofotométricos prévios. Como em pH = 10,0 existe uma maior sensibilidade, os testes posteriores foram realizados nesse meio de acidez.

Em estudos realizados recentemente,¹⁴⁸ efetuando uma varredura de potencial mais ampla (0,2 – 1,0 V vs Ag/AgCl), pôde-se observar dois processos envolvendo oxidação em pH = 8,0 (~ 0,9 V) e pH = 10 (~ 0,5 V), confirmando a participação de duas espécies diferentes de Cu(II). O primeiro processo em torno de 0,5 V corresponde à oxidação da espécie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ (mais facilmente oxidada), o segundo processo ao redor de 0,9 V está relacionado à oxidação do complexo $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$.

Figura 40. Voltamogramas registrados no eletrodo disco em uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ / KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ \text{ C}$).

(A) $\text{pH} = 10,0$; (B) $\text{pH} = 9,0$; (C) $\text{pH} = 8,0$ e (D) $\text{pH} = 7,0$. Velocidade de rotação = 1000 rpm ; velocidade de varredura de potencial = 50 mV s^{-1} .

III.3.1.2. Dependência do processo de oxidação de Cu(II)/tetraglicina e redução de Cu(III)/tetraglicina com o transporte de massa. Mecanismo envolvido no processo de eletrodo.

Processos limitados pelo transporte de massa obedecem a equação de Levich [79],¹⁶⁴ sendo a corrente limite linearmente dependente da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo, como acontece no sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Figura 38).

$$i_L = 0,620nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad [79]$$

Onde:

i_L = corrente limite (mA)

n = número de elétrons transferidos por reação

F = constante de Faraday

A = área geométrica do eletrodo disco (cm^2)

D = coeficiente de difusão da espécie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ν = viscosidade cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

ω = velocidade de rotação do eletrodo (rad s^{-1})

C = concentração da forma eletroativa do analito (mol L^{-1})

A concentração da forma eletroativa do analito, C , pode ou não ser igual à concentração total do analito, por exemplo, pode existir um equilíbrio entre formas eletroativas e não eletroativas. O valor da corrente limite varia proporcionalmente com C .

A Figura 41 mostra os resultados obtidos com ERDA em valores diferentes de velocidade de rotação, no intervalo de 100 – 4900 rpm. Comparando a Fig. 41 (sistema $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$) com a Figura 38 (sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Figura 41. Dependência da corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação em testes com eletrodo rotativo disco-anel. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato ($\text{pH} = 10,0$) $0,05 \text{ mol L}^{-1} / \text{KNO}_3 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ \text{C}$). (A) Corrente anódica medida no disco; (B) corrente catódica medida no anel ($E = 0,1 \text{ V}$). Velocidade de varredura de potencial = 50 mV s^{-1} .

observa-se um perfil diferente. Pode-se concluir que a dependência de i_L vs $\omega^{1/2}$ corresponde a um processo de eletrodo governado pelo transporte de massa só em velocidades de rotação baixas do eletrodo, enquanto que, em velocidades altas de rotação o processo não é controlado pelo transporte de massa, pois é observado um desvio claro da linearidade.

Em velocidades de rotação baixas (< 1600 rpm) foram obtidos valores de $I_{\text{anel}}/I_{\text{disco}}$ (N_k) menores que 0,37, por exemplo 0,27 em 100 rpm, demonstrando a possibilidade da existência de um produto instável gerado no eletrodo disco (segundo a literatura¹²¹ a decomposição do complexo de Cu(III) é favorecida em meio de valores altos de pH).

Os valores de corrente obtidos em velocidades de rotação relativamente altas (> 1600 rpm) produzem eficiências de coleta de 0,37 similares aos resultados obtidos pelo uso da espécie eletroativa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, caracterizada pela transferência de um elétron sem etapas químicas posteriores ou em paralelo. Nestas condições qualquer produto instável gerado no eletrodo disco não pode ser monitorado no anel devido ao tempo curto de residência das espécies na superfície do eletrodo, sendo assim, o valor de N_k é constante e igual a 0,37 com o aumento da velocidade de rotação do eletrodo.

Para explicar os dados observados na Figura 41, quatro reações químicas devem ser consideradas, equações 80-83.

Em velocidades de rotaça~o baixas o tempo \u00e9 mais longo para transportar a esp\u00e9cie gerada no disco, C, para o eletrodo anel, de modo que existindo a decomposi\u00e7\u00e3o qu\u00edmica de C (eq. 82), devido a sua instabilidade maior em meio b\u00e1sico a efici\u00eancia de coleta \u00e9 menor que 0,37.

O desvio da linearidade observado pode ser associado com a exist\u00eancia de um equil\u00edbrio entre esp\u00e9cies eletroativas e n\u00e3o eletroativas de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$, o que controla o processo global de eletrodo.

Como foi mencionado acima, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ \u00e9 a forma eletroativa dos complexos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$. Assim, quando a forma mais facilmente oxid\u00e1vel, B, \u00e9 seletivamente oxidada na presen\u00e7a de A (eq. 81), ocorre um processo no qual uma rea\u00e7\u00e3o de transfer\u00eancia de um el\u00e9tron \u00e9 seguida por uma rea\u00e7\u00e3o qu\u00edmica^{165,166} como mostrado nas equa\u00e7\u00f5es 81 e 82. Neste caso a rea\u00e7\u00e3o qu\u00edmica subsequente seria a decomposi\u00e7\u00e3o do complexo de Cu(III) (eq. 82).

O consumo da forma eletroativa, B, pela oxidação a C, perturba o equilíbrio nas proximidades da superfície do eletrodo, portanto A, espécie não eletroativa, se desprotona para formar B (eq. 80) de modo de restabelecer as concentrações de equilíbrio. Em velocidades de rotação baixas a concentração de B (que influencia no valor da corrente) nas proximidades do eletrodo depende do equilíbrio ácido-base (eq. 80). Neste caso existe um tempo mais longo para restabelecer esse equilíbrio e a eq. 80 ocorre em certa extensão. Já em velocidades de rotação maiores, o equilíbrio ácido-base tem menor influência no valor de corrente, uma vez que o tempo de residência das espécies nas proximidades do eletrodo é muito curto. Ou seja, o processo de oxidação (no disco) com posterior redução (no anel) é mais rápido que o deslocamento do equilíbrio ácido-base para restabelecer o equilíbrio. Portanto nestas condições o valor da corrente independe da velocidade de transporte de massa, de aí o desvio da linearidade de N_k com $\omega^{1/2}$. Por outro lado, para $\omega > 1600$ rpm a decomposição da espécie C (eq. 82) afeta pouco o sinal de corrente pois ocorre em um tempo relativamente maior que o processo de transferência de carga.

Para casos onde um intermediário ou produto instável, no caso a espécie C, sofre uma reação química de primeira ordem subsequente ao processo redox (eq. 82), um gráfico de N_k em função do inverso da velocidade de rotação (ω^{-1}) é uma linha reta, cuja inclinação contém informação da constante cinética de primeira ordem (k).¹⁶⁶ Desta forma, com os dados obtidos a velocidades diferentes de rotação, pode-se aplicar a equação [84].¹⁶⁶ Os valores da eficiência de coleta estão representados na tabela 9.

$$N_k = (0,51)^{-2/3} k v^{-1/3} D^{-1/3} \omega^{-1} \quad [84]$$

Onde:

N_k = eficiência de coleta.

k = constante de velocidade de primeira ordem da reação de decomposição do complexo (s^{-1})

ω = velocidade de rotação do eletrodo ($rad\ s^{-1}$)

ν = viscosidade cinemática ($cm^2\ s^{-1}$)

D = coeficiente de difusão da espécie ($cm^2\ s^{-1}$) = $2,74 \times 10^{-7}\ cm^2\ s^{-1}$.

Assim, foi encontrado um valor de $k = 4,37 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ a $25,0^\circ\ C$, $\mu = 0,12\ mol\ L^{-1}$ e $pH = 10,0$ (tampão borato $0,05\ mol\ L^{-1}$) para a decomposição do complexo de Cu(III). O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) calculado foi de 159 s. A constante de velocidade observada de primeira ordem na literatura¹²¹ em $pH = 10,07$ (tampão carbonato $0,05\ mol\ L^{-1}$, $25^\circ\ C$) é menor e igual a $1,12 \times 10^{-3}\ s^{-1}$. Esta diferença se deve em princípio, à natureza diferente do tampão empregado, além da variação das concentrações iniciais de oxigênio e $Cu^{II}G_4$, que influenciam na decomposição de Cu(III).

Uma maneira mais precisa de obter o valor de k , empregando-se o método ERDA, seria obter mais dados em velocidades de rotação baixas, que melhor definiriam a reta N_k vs ω^{-1} (eq. 84).

Tabela 9. Eficiências de coleta obtidas em velocidades de rotação diferentes do eletrodo disco-anel. Condições experimentais da Figura 41.

ω / rpm	100	400	900	1600	2500
N_k	0,27	0,35	0,36	0,36	0,37

III.3.2 Sistema Ni(II)/Ni(III)/tetraglicina

A Figura 42(B, C, D e E) apresentam os voltamogramas obtidos em uma solução de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (em tampão borato, pH = 9,0) em diferentes velocidades de rotação, varrendo-se o potencial no disco para gerar Ni(III), que por sua vez, é coletado no anel (Figs. 42B', C', D' e E'), no qual o potencial foi mantido fixo em 0,0 V.

As reações responsáveis pelos sinais de corrente são:

Analogamente ao caso de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, pode-se observar que o sinal de corrente no anel ocorre simultaneamente ao aparecimento do sinal de oxidação no disco, onde ocorre a geração de $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ (eq. 85). Observa-se também, que o aumento na velocidade de rotação do eletrodo ocasiona um aumento nos sinais de corrente do disco e do anel devido à maior convecção. No voltamograma 42A pode-se observar um componente anódico de corrente bem definido, apresentando valor máximo ao redor de 0,65 V, e o respectivo componente catódico de corrente com máximo na região de 0,54 V, indicando que o processo eletroquímico relacionado ao par $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ é reversível. O potencial de meia onda encontrado foi 0,80 V vs ENH, que concorda com o valor da literatura¹²⁷ (ver tabela 6).

Figura 42. Valores de corrente em testes com eletrodo rotativo disco-anel em uma solução de $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4]$: (A) = $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B), (C), (D) e (E) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato (pH= 9,0) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ / NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$). (A), (B), (C), (D) e (E): voltamogramas cíclicos registrados no disco com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em 0, 100, 900, 2500 e 4900 rpm respectivamente. (B'), (C'), (D') e (E'): Valores de corrente no anel, mantido fixo em 0,0 V, com 100, 900, 2500 e 4900 rpm respectivamente.

III.3.2.1. Dependência do processo de oxidação de Ni(II)/tetraglicina e redução de Ni(III)/tetraglicina com o transporte de massa. Mecanismo envolvido no processo de eletrodo.

A Figura 43 mostra os resultados obtidos com ERDA em valores diferentes de velocidade de rotação, no intervalo de 100 – 4900 rpm. Comparando a Fig. 43 (sistema $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$) com a Figura 38 (sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) observa-se um perfil semelhante. Assim, pode-se concluir que a dependência linear de i vs $\omega^{1/2}$ corresponde a um processo de eletrodo governado pelo transporte de massa.

Em todas as velocidades de rotação foram obtidos valores de N_k menores a 0,37 (ver tabela 10), demonstrando a existência de um produto muito instável gerado no eletrodo disco. Neste caso também ocorre um processo no qual a reação de transferência de um elétron (eq. 85) é seguida por uma reação química: a decomposição do complexo de Ni(III).

Tabela 10. Eficiências de coleta obtidas em velocidades de rotação diferentes do eletrodo disco-anel. Condições experimentais da Figura 43.

ω / rpm	100	400	900	1600	2500	3600	4900
N_k	0,19	0,22	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27

Figura 43. Dependência da corrente limite com a raiz quadrada da velocidade de rotação em testes com eletrodo rotativo disco-anel. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato ($\text{pH} = 9,0$) $0,05 \text{ mol L}^{-1} / \text{NaClO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ \text{C}$). (A) Corrente anódica medida no disco; (B) corrente catódica medida no anel ($E = 0,0 \text{ V}$). Velocidade de varredura de potencial = 20 mV s^{-1} .

III.3.3 Sistema Co(II)/Co(III)/tetraglicina

Na faixa de potencial estudado, a Figura 44 mostra os voltamogramas obtidos em uma solução de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (em tampão borato, pH = 9,0) em diferentes velocidades de rotação. Contrariamente aos sistemas envolvendo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, neste caso não foram observados os sinais de corrente correspondentes à redução de $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ no anel. Portanto, acredita-se que a oxidação eletroquímica de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ a $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ seja irreversível.

A reação responsável pelo sinal de corrente no disco deve ser:

Da Figura 44 observa-se também, que o aumento na velocidade de rotação do eletrodo ocasiona um aumento nos sinais de corrente do disco devido à maior convecção.

Figura 44. Valores de corrente em testes com eletrodo rotativo disco-anel em uma solução de $[\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato ($\text{pH} = 9,0$) $0,05 \text{ mol L}^{-1} / \text{NaClO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ\text{C}$).

(A), (B) e (C): voltamogramas cíclicos registrados no disco com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em 400, 900 e 2500 rpm respectivamente.

III.4. ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SISTEMAS Cu(II)/Cu(III)/TETRAGLICINA, Ni(II)/Ni(III)/TETRAGLICINA E Co(II)/Co(III)/TETRAGLICINA NA PRESENÇA DE SULFITO.

III.4.1 Sistema Cu(II)/Cu(III)/tetraglicina

A formação do complexo $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ foi estudada eletroquimicamente quando sulfito foi adicionado em uma solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ saturada com ar, como se observa nos voltamogramas registrados com o eletrodo rotativo disco ($\omega = 900$ rpm) na Figura 45. Nota-se a existência de um componente anódico de corrente na Fig. 45A, indicando que $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ pode sofrer processo eletroquímico de oxidação gerando a espécie trivalente. Após adição de sulfito (Fig. 45B e 45C) são obtidos voltamogramas com componentes anódico e catódico, confirmando que $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ existem em solução, este último formado quimicamente pela autooxidação de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ induzida por sulfito na presença de traços de Ni(II). Além disso, comparando os voltamogramas na Figura 45, na ausência e presença de sulfito, observa-se que os voltamogramas não apresentam antecipação nem postergação de valor de $E_{1/2}$, indicando que o processo de eletrodo é o mesmo.

Estudos espectrofotométricos anteriores têm mostrado que há uma dependência linear entre a concentração de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ e a quantidade de sulfito adicionado, quando $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ e oxigênio estão em excesso com relação ao sulfito.^{118,133} Como observou-se um aumento proporcional da corrente catódica a cada adição de sulfito (Figura 45B e 45C), foi verificada a variação da corrente catódica com adições sucessivas de sulfito com a tentativa de desenvolver um

Figura 45. Voltamogramas registrados no disco em uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{Ni}(\text{II})] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=10,0$) / KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ \text{ C}$).

(A) antes da adição de sulfito. (B), (C) após adição de sulfito tal que a concentração final em solução é de $1,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Velocidade de rotação = 900 rpm ; velocidade de varredura de potencial = 50 mV s^{-1} .

método indireto para determinação de sulfito. Assim, o eletrodo rotativo disco foi polarizado em +0,1 V (potencial em que ocorre a redução de $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$).

A Figura 46 mostra o resultado de adições sucessivas de sulfito a uma solução do complexo de $\text{Cu}(\text{II})$ saturada com ar em meio tamponado. O rápido aumento da corrente catódica após adição de quantidades relativamente pequenas de sulfito indicam a potencialidade do emprego do sistema $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{III})$, na presença de traços de $\text{Ni}(\text{II})$, no desenvolvimento de um método analítico indireto para sulfito. O método está baseado na medição da corrente devido a $\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, gerado quimicamente, em função da concentração inicial de sulfito em solução.

III.4.2 Sistemas $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})/\text{tetraglicina}$ e $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})/\text{tetraglicina}$

Nestes sistemas, após adição de sulfito às respectivas soluções de $\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4$, foram obtidos voltamogramas com componentes anódicos indicando que $\text{M}^{\text{II}}\text{G}_4$ pode sofrer processo eletroquímico de oxidação gerando a espécie trivalente. Porém, não foi observado o aparecimento do componente catódico de corrente, o qual indicaria que a espécie formada de $\text{M}(\text{III})$ (na presença de sulfito) não é eletroativa ou então a sua decomposição é muito rápida.

Os espectros das soluções de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ nos quais foi adicionado sulfito confirmam que $\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ existem em solução, ambos formados

Figura 46. Sinais de corrente do eletrodo disco polarizado em +0,1 V para uma solução de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=10,0$) / KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante adições sucessivas de sulfito para dar as seguintes concentrações finais em solução: (A) $6,0 \times 10^{-5}$, (B) $1,1 \times 10^{-4}$, (C) $1,8 \times 10^{-4}$, (D) $2,7 \times 10^{-4}$ e (E) $3,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Solução saturada com ar ($T = 25,0^\circ \text{ C}$) Velocidade de rotação = 900 rpm; velocidade de varredura de potencial = 50 mV s^{-1} .

quimicamente pela autooxidação de $M^{II}G_4$ induzida por sulfito (vide Figs. 11 e 13). Pelos estudos espectrofotométricos sabe-se que $Ni^{III}G_4$ sofre uma decomposição rápida na presença de sulfito, no entanto $Co^{III}G_4$ demonstrou ser muito estável por um período de tempo longo.

III.5. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO AMPEROMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE SULFITO

Como a reação estudada mostrou-se adequada para a determinação de sulfito, foi elaborado um procedimento para análise por injeção em fluxo (FIA).

III.5.1. Adaptação para FIA com Detecção Amperométrica

As seguintes soluções de trabalho foram usadas:

Solução A: Solução de sulfito $(0,1 - 2,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Solução B: Solução de $Cu^{II}G_4$ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $Ni(II)$ $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e tetraglicina em excesso $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 10). A temperatura foi mantida em 25°C .

O esquema do sistema FIA empregado é representado na Figura 47. Nesse sistema a solução B ($Cu^{II}G_4$) é injetada ao fluxo do carreador (tampão borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$), para logo se misturar com a solução A (sulfito). A reação ocorre durante o tempo de fluxo e a detecção de $Cu(III)$ é feita na célula

eletroquímica pela medição da corrente devido a Cu(III) . A célula eletroquímica é do tipo "wall-jet", que consiste de um pote de acrílico com tampa rosqueável. A entrada do fluxo é feita na parte inferior e os eletrodos ajustados à tampa, havendo uma saída lateral para descarte da solução. A vazão foi otimizada em $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, a alça de amostragem em $600 \mu\text{L}$ e a bobina de reação em 2 m. O diâmetro interno dos canais de silicone foi 1,0 mm

Figura 47. Sistema FIA empregado na determinação de sulfito.

(*) solução de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ contendo Ni(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para estes testes foram empregados um pontecioestado-galvanostato Modelo 373A da EG&G Princeton Applied Research (pela sua maior sensibilidade) e uma bomba peristáltica Minipuls 3 da Gilson.

Os eletrodos foram de referência de Ag/AgCl, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho disco de carbono vítreo ($r = 1,0 \text{ mm}$).

Levando em conta que oxigênio deve estar em excesso para produzir as reações, segundo o mecanismo apresentado (esquema IV), e a sua solubilidade a temperatura ambiente é aproximadamente $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (solução saturada com ar), o limite maior da faixa analítica dinâmica foi definido como $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para garantir que sulfito seja o reagente limitante. Com todas as condições experimentais otimizadas, a Figura 48 mostra o diagrama obtido. Verifica-se a existência de picos de corrente de intensidade variável com a concentração de sulfito, além disso, nota-se que não existe alteração significativa do sensor durante o experimento, uma vez que não ocorre efeito de memória e, portanto os sinais de corrente obtidos no sentido crescente e decrescente de concentrações de sulfito são semelhantes.

Com esse sistema FIA foi obtida uma curva analítica na faixa de $(0,1 - 2,0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em sulfito ($I(\text{nA}) = -9,7 + 4,7 C_{\text{sulfito}} (\mu\text{mol L}^{-1})$, $r^2 = 0,998$). A repetibilidade para injeções sucessivas de uma solução de sulfito $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi 1,4 % ($n = 20$), a frequência analítica foi 50 determinações por hora e o limite de detecção foi $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 48. Respostas de corrente obtidas em FIA com um eletrodo disco polarizado em +0,1 V pela injeção em triplicata de sulfito (A) $1,0 \times 10^{-5}$, (B) $3,0 \times 10^{-5}$, (C) $5,0 \times 10^{-5}$, (D) $7,0 \times 10^{-5}$ e (E) $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ ($[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em tampão borato 0,05 mol L⁻¹ (pH=10,0) / KNO_3 0,1 mol L⁻¹. Soluções saturadas com ar (T = 25,0° C).

III.5.2. Determinação de Sulfito em Amostra de Vinho com Detecção Amperométrica

A potencialidade do método amperométrico proposto foi testado pelo uso de vinho como amostra comercial. Foram feitos estudos preliminares com amostras não tratadas, não obtendo-se sinal de corrente, mesmo adicionando sulfito à amostra ou diluindo-a até cinquenta vezes. Então, devido à interferência de matriz, foi necessária a separação prévia do sulfito da amostra de vinho pelo método da destilação a frio.¹⁶⁷ Nesta condição experimental só a fração de S(IV) livre é coletada, enquanto que os aductos de sulfito com aldeídos não são destruídos.¹⁶⁸ Assim, 10 mL de amostra foram colocados em um balão de 3 bocas, seguido da adição de 40 mL de água deionizada. Logo após foram gotejados 20 mL de HCl 4 mol L⁻¹, com a finalidade de liberar o S(IV) da amostra na forma de SO₂, o qual foi arrastado por um fluxo de gás de argônio e coletado em um frasco contendo água. O borbulhamento de argônio foi feito por pelo menos 30 min. A solução, na qual foi coletado SO₂ foi analisada empregando-se o método em fluxo. Para validar os resultados obtidos, a mesma amostra foi analisada pelo método iodométrico.¹⁵⁹

A interferência de matriz poderia ser atribuída ao alto conteúdo de álcool na amostra, o que poderia restringir a formação do Cu(III). Assim, foram realizados testes usando soluções contendo sulfito com diferentes porcentagens de álcool etílico (v/v), obtendo-se picos de corrente aproximadamente similares aos obtidos com soluções de sulfito livre de álcool, portanto verificou-se que esse álcool não afeta o sinal.

Uma vez que o complexo de Cu(III) pode ser monitorado convenientemente pela medida da absorbância em 365 nm, foram feitos alguns testes para confirmar os resultados obtidos por amperometria. A Figura 49A mostra o espectro da amostra diluída de vinho (1/20), observando-se uma banda de absorção no redor de 350 nm, atribuído a alguma substância do vinho que absorve nessa região. Sabe-se que o vinho comercial contém sulfito na ordem de 10^{-3} mol L⁻¹, portanto seria de esperar que, com a adição de vinho a uma solução do complexo Cu^{II}G₄ (ficando o vinho diluído 1/20), houvesse aparecimento de uma banda em 365 nm como resultado da formação da espécie trivalente de cobre, fato que não foi observado, mesmo adicionando sulfito como se observa na Figura 49B. Para efeitos de comparação, a Figura 49C mostra o resultado da adição de sulfito em uma solução aquosa de Cu^{II}G₄. Demonstra-se assim, que existem componentes no vinho que impedem a formação do complexo de Cu(III).

Estudos espectrofotométricos mostraram que a formação de Cu(III) pela autooxidação de Cu^{II}G₄ induzida por sulfito tem sua cinética afetada na presença de formaldeído,^{118,145} sendo a reação mais lenta (vide item II.3.3.5(c)). Portanto, a interferência do formaldeído e seus análogos no método FIA proposto deve ser considerada.

Para avaliar o efeito dos aldeídos, presentes no vinho, foram feitos alguns testes com formaldeído e acetaldeído. Esses aldeídos retardam a formação de Cu(III), sendo que o formaldeído tem um efeito maior que o acetaldeído, sendo portanto interferentes no método de análise ora proposto (Fig. 35). Além do mais

Figura 49. Espectro UV-visível de (A) uma amostra de vinho diluído (1/20), (B) vinho diluído (1/20) + $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4^*$ e (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4^*$ + $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito. As soluções foram preparadas em tampão borato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=10,0) / KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Caminho óptico = 1,0 cm.

* contendo $[\text{Ni}(\text{II})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

sulfito é mais lentamente oxidado pelo oxigênio dissolvido quando acetaldeído ou formaldeído está presente.

Devido à oxidação de sulfito pelo oxigênio dissolvido, recomenda-se que as soluções padrões, para obtenção da curva analítica, sejam analisadas logo após o preparo. A Figura 50B mostra o sinal de corrente obtido quando sulfito, $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em solução saturada com ar é injetado logo após o preparo; já, a Figura 50A mostra a perda de sulfito após uma hora da sua preparação.

Devido à interferência da matriz, a extração do analito da amostra resultou uma alternativa apropriada para sua determinação, assim, o sulfito livre na forma de SO_2 foi coletado em água deionizada após acidificação da amostra segundo descrito anteriormente. A amostra coletada, constituída da fração de sulfito livre, foi analisada pelo método proposto e por iodometria em triplicata. Através da metodologia em fluxo, foi encontrado um valor de $(2,50 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, valor que se compara favoravelmente com o resultado obtido pelo método iodométrico $(2,46 \pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, atestando a viabilidade do emprego do método amperométrico.

Dentro dos métodos amperométricos (em FIA) descritos na tabela 7 para determinação de S(IV) em vinho, o presente método desenvolvido mostra-se muito sensível e simples, portanto apropriado para determinação de S(IV) não só em amostras de vinho, mas também em outras amostras nas quais a concentração de S(IV) seja muito baixa (na ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). No entanto, o método espectrofotométrico descrito no item II.3.3.5, é ainda mais simples, pois

não necessita da construção da célula com três eletrodos, e possui quase o mesmo limite de detecção.

Figura 50. Influência do envelhecimento de uma solução de sulfito $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em solução aquosa saturada de ar, sobre o sinal de corrente.

(A) solução de sulfito após 1 hora de preparo e (B) recentemente preparada.

III.6. CONCLUSÕES

O processo eletroquímico relacionado aos sistemas $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ e $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$ é reversível, sendo possível monitorá-los adequadamente mediante o uso da técnica de ERDA. Entretanto, o sistema $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ mostrou ser irreversível.

No caso do sistema $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$, a corrente limite no eletrodo disco depende da acidez do meio e seu valor aumenta com o pH do meio. Deste modo, conclui-se que a espécie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ é a forma eletroativa dos complexos de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4$ na faixa de potencial estudado.

A geração eletroquímica do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$ revelou uma complicação cinética no processo do eletrodo, melhor evidenciada em velocidades de rotação altas. Neste caso, o processo global do eletrodo é controlado pelo equilíbrio ácido-base das espécies $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_3\text{G}_4)]^{2-}$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{G}_4)]^-$. O processo de eletrodo é dependente do transporte de massa somente em velocidades baixas de rotação, apresentando eficiências de coleta variáveis com a velocidade. Tais diferenças indicaram a existência de um produto instável gerado no disco. Verificou-se assim, que o complexo de $\text{Cu}(\text{III})$ gerado é instável nas condições experimentais empregadas, e a sua decomposição pode ser monitorada adequadamente com a técnica de ERDA. Assim, foi possível a determinação da constante de velocidade da decomposição do complexo em $\text{pH} = 10$.

No caso do sistema $\text{Ni}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Ni}^{\text{III}}\text{G}_4$, o processo de eletrodo depende do transporte de massa nas velocidades de rotação estudadas, porém os fatores de coleta foram variáveis e menores a 0,37, indicando que a espécie de $\text{Ni}(\text{III})$ gerado no disco é muito instável, concordante com os resultados obtidos por espectrofotometria.

A oxidação eletroquímica de $\text{Co}^{\text{II}}\text{G}_4$ a $\text{Co}^{\text{III}}\text{G}_4$ parece irreversível uma vez que não foram observadas respostas de corrente no anel nos estudos com ERDA.

A dependência do sinal de corrente de redução do complexo de $\text{Cu}(\text{III})$, quimicamente gerado, com a concentração de sulfito em solução permitiu a utilização do par $\text{Cu}^{\text{II}}\text{G}_4/\text{Cu}^{\text{III}}\text{G}_4$ para desenvolvimento de uma metodologia em fluxo com detecção amperométrica para a análise deste analito, obtendo-se uma boa repetibilidade e frequência analítica. Demonstrando a potencialidade da metodologia desenvolvida foi determinado sulfito em vinho, sendo este analito extraído previamente da amostra.

1. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Todos os estudos realizados nesta tese envolveram os complexos de Cu(II), Ni(II) e Co(II) com tetraglicina. Estudos espectrofotométricos preliminares tem mostrado que esses íons metálicos também formam complexos com ligantes peptídicos de cadeia mais longa, os que estabilizam em grau maior o complexo formado. Estudos posteriores poderiam envolver estudos espectrofotométricos e eletroquímicos desses complexos na presença e ausência de sulfito.

Estudos recentes, realizados por nosso grupo de pesquisa, tem confirmado que na presença de Cu^{II}G₄ e sulfito ocorre lesão do DNA em meios de acidez fisiológico. Na presença dos complexos de Ni^{II}G₄ e Co^{II}G₄ provavelmente também ocorra lesão dessa biomolécula; portanto poderiam ser realizados alguns estudos envolvendo esses complexos de Ni(II) e Co(II) com tetraglicina e também empregando-se outros ligantes peptídicos.

2. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de pureza analítica (Merck, Aldrich ou Sigma) e água deionizada pelo sistema Nanopure – Ultrapure Water System da Barnstead, $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$.

Significantes diferenças foram observadas entre os experimentos dependendo do sal de Cu(II) usado no preparo das soluções. Íons metálicos, como impurezas dos reagentes, tem efeito sinérgico na reação estudada, portanto, as soluções estoque dos íons metálicos foram preparadas usando reagentes os mais puros possíveis.

(a) *Solução estoque de nitrato de cobre $0,20 \text{ mol L}^{-1}$*

Foi preparada a partir da dissolução de 1,2709 g de fios de cobre (99,99%, Sigma) com ácido nítrico bidestilado seguido pela diluição em 100,0 mL de água deionizada. A padronização foi realizada com EDTA, usando murexida como indicador.¹⁶⁹

(b) *Solução estoque de nitrato de níquel $0,20 \text{ mol L}^{-1}$*

Foi preparada a partir da dissolução de 1,1739 g de pó de níquel (99,99%, Sigma) com ácido nítrico bidestilado seguido pela diluição em 100,0 mL de água deionizada. A padronização foi realizada com EDTA.¹⁶⁹

(c) Soluções estoque de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ $0,965 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ $1,837 \text{ mol L}^{-1}$

Foram preparadas da reação direta de carbonato de $\text{Co}(\text{II})$ (CoCO_3) e $\text{Mn}(\text{II})$ (MnCO_3) respectivamente com ácido perclórico. A padronização foi feita com EDTA.¹⁶⁹

(d) Soluções estoque de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ $0,20 \text{ mol L}^{-1}$

As soluções estoque de $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ foram preparadas pela dissolução dos sais FeCl_3 (Merck), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) respectivamente em água deionizada.

(e) Soluções estoque de tampão borato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

Os tampões borato de $\text{pH} = 9,0$ e $10,0$ foram preparados dissolvendo-se a mesma massa ($2,384 \text{ g}$) de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em cerca de 100 mL de água deionizada em balão volumétrico de 250 mL , seguido da adição de $3,3 \text{ mL}$ de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (tampão de $\text{pH} = 9,0$) e $4,6 \text{ mL}$ de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (tampão de $\text{pH} = 10,0$) e água até o menisco do balão.

A solução de HClO_4 foi obtida a partir da adição de $20,8 \text{ mL}$ de HClO_4 de $\tau = 72\%$ e $d = 1,68 \text{ g/mL}$ a cerca de 150 mL de água em balão volumétrico, completando o volume do mesmo a 250 mL com água deionizada. A solução de NaOH foi preparada a partir da dissolução de cerca de $8,0 \text{ g}$ de lentilhas de NaOH em 200 mL de água deionizada em balão volumétrico.

Nos experimentos eletroquímicos, antes de completar o volume no balão volumétrico, foi adicionado nitrato de potássio (eletrólito suporte) de modo que na solução final tamponada a concentração foi de KNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

(f) Solução de sulfito 0,01 mol L⁻¹

Foi preparada diariamente dissolvendo-se 0,0969 g de Na₂S₂O₅ (Merck) em 100,0 mL de água deionizada, a qual foi previamente borbulhada com nitrogênio). Em solução aquosa, um mol de S₂O₅²⁻ gera dois moles de HSO₃⁻ (equação 88).

Para preparar as soluções diluídas de sulfito, pequenos volumes de solução estoque foram adicionados em água saturada com ar. A padronização foi efetuada iodometricamente.¹⁵⁹

(e) Solução estoque de formaldeído 0,5 mol L⁻¹

A solução de formaldeído foi obtida a partir da adição de 9,3 mL de formaldeído (Aldrich) de $\tau = 37\%$ e $d = 1,09$ g/mL a cerca de 150 mL de água em balão volumétrico, completando o volume do mesmo a 250 mL com água deionizada.

(f) Solução estoque de acetaldeído 0,5 mol L⁻¹

Esta solução foi preparada a partir da adição de 7,0 mL de acetaldeído (Aldrich) de $\tau = 99,5\%$ e $d = 0,788$ g/mL a cerca de 150 mL de água em balão volumétrico, completando o volume do mesmo a 250 mL com água deionizada.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ermakov, A. N.; Poskrebyshev, G. A.; Purmal, A. P. Sulfite Oxidation: The State-of-the-art of the Problem. *Kinet. Catal.* **1997**, 38, 295-308.
- [2] Coichev, N.; van Eldik, R. Metal-Catalyzed Atmospheric Oxidation Reactions - A Challenge to Coordination Chemists. *New J. Chem.* **1994**, 18, 123-131.
- [3] Brandt, C.; van Eldik, R. Catalyzed Oxidation of Sulfur (IV) Oxides. Atmospheric – Relevant Processes and Mechanisms. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 119-190.
- [4] Junge, E.; Ryan, T. G. Study of the SO₂ Oxidation in Solution and its Role in Atmospheric Chemistry. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.* **1958**, 84, 46-55.
- [5] Middleton, P.; Kiang, C. S.; Mohnen, V. A. Theoretical Estimates of the Relative Importance of Various Urban Sulfate Aerosol Production Mechanisms. *Atmos. Environ.* **1980**, 14, 463-472.
- [6] Möller, D. Kinetic-Model of Atmospheric SO₂ Oxidation Based on Published Data. *Atmos. Environ.* **1980**, 14, 1067-1076.
- [7] Titoff, A. Beitrage zur Kenntniss der Negativen Katalyse imm Homogenem System. *Z. Phys. Chem.*, **1903**, 45, 641-683.
- [8] Reinders, W.; Vlès, S.I.; *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1925**, 44, 249.
- [9] Backstrom, H.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1460.
- [10] Backstrom, H. J. ; *Z. Phys. Chem.* **1934**, 25B, 122.
- [11] Hegg, D.A.; Hobbs, P.V. Oxidation of Sulfur-Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to Atmosphere. *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 241-253.
- [12] Calvert, J. G.; Su, F.; Bottenheim, J. W.; Strausz, O. P. Mechanism of Homogeneous Oxidation of Sulfur-Dioxide in Troposphere. *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 197.
- [13] Chen, T. I.; Barron, C. H. Some Aspects of Homogeneous Kinetics of Sulfite Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11, 466.
- [14] Duca, A.; Matei, F.; Ionescu, G. A New Indicator Reaction for Kinetic Determination of Traces of Cobalt. *Talanta* **1980**, 27, 917-919.
- [15] Hobson, D. B.; Richardson, P. J.; Robinson, P. J.; Hewitt, E. A.; Smith, I. Kinetics and Mechanism of the Cobalt-Catalyzed Reaction of Oxygen and

- Sulfite at Very Low Concentrations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, 82, 869-881.
- [16] Pasiuk-Bronikowska, W.; Rudzinski, K.J.; Symposium '92 Eurotrac, p.148, Garmisch - Partenkirchen, 1992.
- [17] Fuller, E. C.; Crist, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1644.
- [18] Brinblecombe, P.; Spedding, D. J. Catalytic-Oxidation of Micromolar Aqueous Sulfur-Dioxide. 1. Oxidation in Dilute-Solutions Containing Iron (III). *Atmos. Environ.* **1974**, 8, 937-945.
- [19] Fuzzi, S. Study of Iron(III) Catalyzed Sulfur-Dioxide Oxidation in Aqueous-Solution over a Wide-Range of pH. *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 1439-1442.
- [20] Huss, A.; Lim, P. K.; Eckert, C. A. Oxidation of Aqueous Sulfur-Dioxide. 1. Homogeneous Manganese(II) and Iron(II) Catalysis at Low pH. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4224-4228.
- [21] Sato, T.; Goto, T.; Okabe, T.; Lawson, F. The Oxidation of Iron(II) Sulfate with Sulfur Dioxide and Oxygen Mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2082-2086.
- [22] Kraft, J.; van Eldik, R. Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides in Aqueous-Solution. 2. Decomposition of Transient Iron(III) Sulfur(IV) Complexes. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2306-2312.
- [23] Reddy, K. B.; van Eldik, R. Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Fe(II) in Acidic Aqueous-Solution. *Atmos. Environ.* **1992**, 26A, 661-665.
- [24] Brandt, C.; Fábíán, I.; van Eldik, R. Kinetics and Mechanism of the Iron(III)-Catalyzed Autoxidation of Sulfur (IV) Oxides in Aqueous Solution. Evidence for the Redox Cycling of Iron in the Presence of Oxygen and Modeling of the Overall Reaction Mechanism. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 687-701.
- [25] Brandt, C.; van Eldik, R. The Formation of Dithionate During the Iron(III)-Catalysed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides. *Atmos. Environ.* **1997**, 31, 4247-4249.
- [26] Coughanowr, D. R.; Krause, F. E. Reaction of SO₂ and O₂ in Aqueous Solutions of MnSO₄. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1965**, 4, 61.
- [27] Huss, A.; Lim, P. K.; Eckert, C. A. Oxidation of Aqueous Sulfur-Dioxide. 2. High-Pressure Studies and Proposed Reaction-Mechanisms. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4229-4233.
- [28] Ibusuki, T.; Barnes, H. M. Manganese(II) Catalyzed Sulfur-Dioxide Oxidation in Aqueous-Solution at Environmental Concentrations. *Atmos. Environ.* **1984**, 18, 145-151.

- [29] Berglund, J.; Elding, L.I.; "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere", p.295 (Borell, P.; Borell, P.M.; Seiler, W.;eds), SPB Academic, The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen, 1990].
- [30] Berglund, J.; Fronaeus, S.; Elding, L. I. Kinetics and Mechanism for Manganese-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) by Oxygen in Aqueous-Solution. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4527-4538.
- [31] Connick, R. E.; Zhang, Y. X. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of HSO_3^- by O_2 . 2. The Manganese(II)-Catalyzed Reaction. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4613-4621.
- [32] Yermakov, A. N.; Poskrebyshev, G. A.; Purmal, A. P. On the Kinetics of Bisulfite Autoxidation Catalyzed by Manganese(II) Ions. *Prog. React. Kinet.* **1997**, 22, 141-171.
- [33] Meyer, L.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 3058.
- [34] Bracewell, J. M.; Gall, D.; Symposium on the Physical-Chemical Transformation of Sulfur Compounds in the Atmosphere and the Formation of Acid Smogs,, Mainz, Alemanha, 1967 [Proceedings].
- [35] Barrie, L.; Georgii, H. W. An Experimental Investigation of the Absorption of Sulphur Dioxide by Water Drops containing Heavy Metals Ions. *Atmos. Environ.* **1976**, 10, 743-749.
- [36] Boyce, S. D.; Hoffmann, M. R.; Hong, P. A.; Moberly, L. M. Catalysis of the Autoxidation of Aquated Sulfur-Dioxide by Homogeneous Metal Phthalocyanine Complexes. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 602-611.
- [37] Ulrich, R. K.; Rochelle, G. T.; Prada, R. E. Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solutions Containing Transition Metal Ion Catalysis. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, 41, 2183-2191.
- [38] Reda, M. Homogeneous Catalytic Oxidation of Aqueous Sulfur (IV) by Transition Metal Ions. Part III: Effect of Iron(III), Copper(II) and Manganese(II) and Synergistic Catalysis. *Water Sci. Technol.* **1988**, 20, 45-47.
- [39] Ibusuki, T.; Ohsawa, M.; Takeuchi, K. Metal-Ion Catalyzed Oxidation of SO_2 in the Presence of Trace H_2O_2 in Aqueous-Solution Under Environmental Reaction Conditions. *Atmos. Environ.* **1990**, 24A, 1325-1330.
- [40] Grgic, I.; Hudnik, V.; Bizjak, M.; Levec, J. Aqueous S(IV) Oxidation. 1. Catalytic Effects of Some Metal-Ions. *Atmos. Environ.* **1991**, 25A, 1591-1597.

- [41] Judeikis, H. S.; Stewart, T. B.; Wren, A. G. Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO₂. *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 1633-1641.
- [42] Vadjic, V.; Gentilizza, M.; Gomzi, Z. The Effect of Metal-Oxides on the Behavior of Sulfur-Dioxide in the Air Investigated on Model Systems. *Staub Reinhalt. Luft* **1986**, 46, 125-127.
- [43] Berresheim, H.; Jaeschke, W. Study of Metal Aerosol Systems as a Sink for Atmospheric SO₂. *J. Atmos. Chem.* **1986**, 4, 311-334.
- [44] Leland, J. K.; Bard, A. J. Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron-Oxide Polymorphs. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5076-5083.
- [45] Devuyst, E.A.P.; Ettel, V. A.; Mosoiu, M. A. Oxidant of Unexpected Utility. *Chemtech* **1979**, 9, 426-427.
- [46] Moya, H. D.; Neves, E. A.; Coichev, N. A Further Demonstration of Sulfite-Induced Redox Cycling of Metal Ions Initialed by Shaking. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 930-932.
- [47] Kraft, J.; van Eldik, R. Evidence for Multistep Reactions in the Iron(III) Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides - Possible Steps During Acid-Rain Formation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 12, 790-792.
- [48] Prinsloo, F. F.; Brandt, C.; Lepentsiois, V.; Pienaar, J. J.; van Eldik, R. Formation of Transient Iron(III)-Sulfur(IV) Complexes Revisited. Application of Rapid-Scan Techniques. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 119-121.
- [49] Bassett, H.; Parker, W. G. The Oxidation of Sulphurous Acid. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1540-1560.
- [50] Hoather, R.C.; Goodeve, C.F.; *Trans. Faraday Soc.* **1934**, 30, 1156.
- [51] Neves, E. A.; Coichev, N.; Gebert, J.; Klockow, D. Autoxidation of Cobalt(II) in Azide Containing Medium in Presence of Sulfur (IV) - an Interpretative Study. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, 335, 386-389.
- [52] Coichev, N.; Van Eldik, R. Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Cobalt(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2375-2380.
- [53] Anast, J. M.; Margerum, D. W. Trivalent Copper Catalysis of the Autoxidation of Sulfite. Kinetics and Mechanism of the Copper(III/II) Tetraglycine Reactions with Sulfite. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2319-2326.
- [54] Grgic, I.; Poje, M.; Novic, M.; Bizjac, M.; Hudnik, V. Catalytic Effects of Atmospheric Aerosol in Aqueous Solution: Iron(II, III) Catalysed Oxidation of S(IV). Poster presented on the EUROTRAC Symposium 94, 11-15 april 1994, Garmisch-Partenkirchen, Germany.

- [55] Fronaeus, S.; Berglund, J.; Elding, L. Iron-Manganese Redox Processes and Synergism in the Mechanism for Manganese-Catalyzed Autoxidation of Hydrogen Sulfite. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4939-4944.
- [56] Berglund, J.; Fronaeus, S.; Elding, L. Kinetics and Mechanism for Manganese-Catalyzed Oxidation of Sulfur (IV) by Oxygen in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **1996**, 32, 4527-4538.
- [57] Backstrom, H. L. J. Der Kettenmechanismus bei der Autoxidation von Natriumsulfit-Lösungen. *Z. Phys. Chem.* **1934**, 25, 122-138.
- [58] Coichev, N.; van Eldik, R. A Mechanistic Study of the Sulfite-Induced Autoxidation of Mn(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 185, 69-73.
- [59] Reddy, K. B.; Coichev, N.; van Eldik, R. Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water - The Important Role of Sulfite. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 481-483.
- [60] Teshima, N.; Kawashima, T. Effect of 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline on the Redox Reaction of Metal Ions and its Application to Potentiometric Titrations of Vanadium(IV) and Cobalt(II). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1975-1979.
- [61] Gebert, J.; Neves, E. A.; Klockow, D. Evaluation of the Sulfur(IV) Catalyzed Autoxidation of Cobalt(II) in an Azide Containing Medium as a Means for the Determination of Sulfite in Precipitation. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 260-267.
- [62] Coichev, N.; Reddy, K.B.; van Eldik, R.; "Transport and Transformation of Pollutants in the Trophosphere", p.312 (Borell, P.; Borell, P.M.; Seiler, W.;eds), SPB Academic, The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen, 1990].
- [63] van Eldik, R.; Coichev, N.; Bal Reddy, K.; Gerhard, A. Metal Ion Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides: Redox Cycling of Metal Ions Induced by Sulfite. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 478-481.
- [64] Behra, P.; Sigg, L. Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets. *Nature* **1990**, 344, 419-421.
- [65] Brandt, C.; van Eldik, R.; Symposium '92 Eurotrac, p. 152, Garmisch-Partenkirchen, 1992.
- [66] Brandt, C.; Coichev, N.; Hostert, E.; van Eldik, R.; *G/T* **1993**, 37, 277.
- [67] Novic, M.; Grgic, I.; Poje, M.; Hudnik, V. Iron-Catalyzed Oxidation of S(IV) Species by Oxygen in Aqueous Solution: Influence of pH on the Redox Cycling of Iron. *Atmos. Environ.* **1996**, 30, 4191-4196.

- [68] Sawyer, D. T.; *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*; Sawyer, D. T., Ed.; Plenum Press; New York, 1988; pp 131-148.
- [69] Pezza, H. R. "Estudo da Autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ induzida por óxidos de S(IV)"; São Paulo (1997).[Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP].
- [70] Pezza, H. R.; Coichev, N.; Kinetics and Mechanism of the Induced Redox Reaction of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ promoted by SO_5^{2-} center dot. *J. Coord. Chem.* **1999**, 47, 107-119.
- [71] Coichev, N.; van Eldik, R.; Franz, D. A. A Fascinating Demonstration of Sulfite-Induced Redox Cycling of Metal-Ions Initiated by Shaking. *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 767-769.
- [72] Extraído de www.mb-soft.com/believe/txc/synergis.htm. Agosto de 2002
- [73] Higginson, W.C. E.; Marshall, J. W. Equivalence Changes in Oxidation-Reduction Reactions in Solution; Some Aspects of the Oxidation of Sulphurous Acid. *J. Chem. Soc.* **1957**, 447-458.
- [74] Bronikowski, T. Sulfur-dioxide Oxidation in Aqueous-solution Containing Metal-cations. *React. Kinet. Catal. Letters.* **1979**, 10, 139-142.
- [75] Ulrich, R. K.; Rochelle, G. T.; Prada, R. E. Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solutions Containing Transition Metal Ion Catalysis. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, 41, 2183-2191.
- [76] Zeck, O. F.; Carlyle, D. W. Electron Transfer Between Sulfur (IV) and Chloroiron(III) and Chlorocopper Ions Aqueous Chloride Media. Formation of a Sulfur Dioxide with Chlorocopper(I). *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 34-38.
- [77] Dasgupta, P. K.; Mitchell, P. A.; West, P. W. Study of Transition Metal Ion – S(IV) Systems. *Atmos. Environ.* **1979**, 13, 775-782.
- [78] Altwicker, E. R.; Nass, K. K. Evidence for Enhanced Mass-Transfer and Synergistic Catalysis of Aqueous Phase Sulfur-Dioxide Oxidation by Mixtures of Manganese and Iron. *Atmos. Environ.* **1983**, 17, 187-190.
- [79] Grgic, I.; Hudnik, V. Bizjak, M.; Levec, J.; Aqueous S(IV) Oxidation. 2. Synergistic Effects Some Metal Ions. *Atmos. Environ.* **1992**, 26A, 571-577.
- [80] Berglund, J; Elding, L. Manganese-Catalyzed Autoxidation of Dissolved Sulfur-Dioxide in the Atmospheric Aqueous-Phase. *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1379 (and references therein).
- [81] Grgic, I.; Bercic, G. A Simple Kinetic Model for Autoxidation of S(IV) Oxides Catalyzed by Iron and/or Manganese Ions. *J. Atmos. Chem.* **2001**, 39, 155-170.

- [82] Martin, L. R. *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*, p. 63-100 (Calvert, J. G.; ed), Butterworth, Boston, **1984** [Acid Precipitation Series – vol 3].
- [83] Lima, S.; Bonifacio, L. R.; Azzellini, G. C. Cochev, N.; Ruthenium(II) Tris(Bipyridyl) Ion as a Luminescent Probe for Oxygen Uptake on the Catalyzed Oxidation of HSO₃⁻. *Talanta*, **2002**, 56, 547-556.
- [84] Martin, L. R.; Good, T. W. Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solutions. The Iron-Manganese Synergism. *Atmos. Environ.* **1991**, Part A, 25, 2395-2399.
- [85] 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. *Atmos. Environ.* **1992**, 26A, 2295-2300.
- [86] Neves, E. A.; Valdes, J.; Klockow, D. Determination of Sulfur-Dioxide in Air on the Basis of the Catalyzed Autoxidation of Co(II) in an Azide Medium. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1995**, 351, 544-548.
- [87] Pezza, H. R.; Bonifácio, R. L.; Coichev, N. Oxidation of Ni(II)/cyclam and Tetraglycine Complexes by Dissolved Oxygen in the Presence of S(IV). Synergistic Effects on Mn(III) and Co(III). *J. Chem. Res-M.* **1999**, 1520.
- [88] Leite, H. M. S.; Coichev, N.; Neves, E. A. The Sulfite Accelerated Autoxidation of Co(II) in the Presence of Tris(hidroxymethyl)aminomethane. *Anal. Lett.* **1996**, 29, 2587-2590.
- [89] Alipázaga M. V., Coichev, N. Synergistic Effect of Some Transition Metal Ions on the Sulfite Induced Autoxidation of Cu(II)/tetraglycine Complex. Analytical Applications. *Anal. Lett.*, **2003**, 36, 2255-2275.
- [90] Clarke, A. G.; Radojevic, M. Oxidation of SO₂ in Rainwater and its Role in Acid-rain Chemistry. *Atmos. Environ.* **1987**, 21, 1115-1123.
- [91] Tanaka, S.; Yamanaka, K.; Hashimoto, Y. Chemistry of Acid Rain Sources and Atmospheric Proceses, (Jhonson, R. W.; Gordon, G. E.; Callins, W.; Elzemar, A. Z.; eds.); pp.158-169; ACS Symposium Series 349; American Chemical Society, Washington, D. C., **1987**.
- [92] Tiwari, B. L.; Kolbe, J.; Hayden, H. W. Jr.; Oxidation of Ferrous Sulfate in Acid-Solution by a Mixture of Sulfur-Dioxide and Oxygen. *Metal Trans. B* **1979**, 10, 607-612.
- [93] Silva, R. L. G. N. P.; Silva, C. S.; Nóbrega, J. A.; Neves, E. A. Flow Injection Spectrophotometric Determination of Free and Total Sulfite in Wines Based on the Induced Oxidation of Manganese(II). *Anal. Lett.* **1998**, 31, 2195-2208.

- [94] Sakugawa, H.; Kaplan, I. R.; Shepard, L. S. Measurements of H₂O₂, Aldehydes and Organic-Acids in Los-Angeles Rainwater - Their Sources and Deposition Rates. *Atmos. Environ.* **1993**, 27B, 203-219.
- [95] Lepentsiotis, V.; Prinsloo, F. F.; van Eldik, R.; Gutberlet, H. Influence of Mixed Sulfur-Nitrogen Oxides on the Redox Kinetics of Iron Ions in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2135-2141.
- [96] Gutberlet, H.; Patsch, B.; van Eldik, R.; Prinsloo, F.F.; *Power Plant Chemistry* 1993, Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber Feedwater Conference, Essen, 1993.
- [97] Sada, E.; Kumazawa, H.; Hikosaka, H. Absorption of Dilute NO into Aqueous-Solutions of Na₂SO₃ with Added Fe^{II}NTA and Reduction Kinetics of Fe^{III}NTA by Na₂SO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 2016-2019.
- [98] Chang, S. G.; Littlejohn, D.; Linn, S. Effects of Metal-Chelates on Wet Flue-Gas Scrubbing Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 649-653.
- [99] Narita, E.; Sato, T.; Shioya, T.; Ikari, M.; Okabe, T. Formation of Hydroxylamidobis(Sulfate) Ion by the Absorption of NO in Aqueous-Solutions of Na₂SO₃ Containing Fe-II-EDTA Complex. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, 23, 262-265.
- [100] Littlejohn, D.; Chang, S. G. Reaction of Ferrous Chelate Nitrosyl Complexes with Sulfite and Bisulfite Ions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 10-14.
- [101] Gunnison, A. F. Sulfite Toxicity: A Critical Review of in Vitro and in Vivo Data. *Fd. Cosmet. Toxicol.* **1981**, 19, 667-682.
- [102] Vally, H.; Thompson, P. J. Role of sulfite additives in wine induced asthma: Single dose and cumulative dose studies. *Thorax*, **2001**, 56, 763-769.
- [103] Stamatii, A.; Zanetti, S.; Pizzoferrato, L.; Quattrucci, E.; Tranquilli, G. B. In Vitro Model for the Evaluation of Toxicity and Antinutritional Effects of Sulfites. *Food. Addit. Contam.* **1992**, 9, 551.
- [104] Shapiro, R. Genetic Effects of Bisulfite (Sulfur-Dioxide). *Mutat. Res.* **1977**, 39, 149-175.
- [105] Lepentsiotis, V.; Domagala, J.; Grgic, I.; van Eldik, R.; Muller, J. G.; Burrows, C. J. Mechanistic Information on the Redox Cycling of Nickel(II/III) Complexes in the Presence of Sulfur Oxides and Oxygen. Correlation with DNA Damage Experiments. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3500-3505.
- [106] Muller, J. G.; Burrows, C. J. Metallodrug Complexes that Mediate DNA and Lipid Damage via Sulfite Autoxidation: Copper(II) Famotidine and Iron(III) bis(salicylglycine). *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 276, 314-319.

- [107] Muller, J. G.; Hickerson, R. P.; Perez, R. J.; Burrows, C. J. DNA Damage from Sulfite Autoxidation Catalyzed by a Nickel(II) Peptide. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1501-1506.
- [108] Shi, X. L.; Dalal, N.; Kasprzak, K. S. Enhanced Generation of Hydroxyl Radical and Sulfur-Trioxide Anion-Radical from Oxidation of Sodium-Sulfite, Nickel(II) Sulfite, and Nickel Subsulfide in the Presence of Nickel(II) Complexes. *Environ. Health Perspect.* **1994**, 102, 91-96.
- [109] Muller, J. G.; Zheng, P.; Rokita, S. E.; Burrows, C. J. DNA and RNA Modification Promoted by $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ and KHSO_5 . Guanine Selectivity, Temperature Dependence, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2320-2325.
- [110] Mc Lachlan, G. A.; Muller, J. G.; Rokita, S. E.; Burrows, C. J. Metal-Mediated Oxidation of Guanines in DNA and RNA: a Comparison of Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 193-199.
- [111] Senise, P.; *Mikrochim. Acta* **1957**, 5, 640.
- [112] Segundo, S. M.; Neves, E. A.; Klockow, D. The Sulfur(IV)-Cobalt(II)-Azide System and its Application to the Investigation of the Decomposition of Sulfur-Hexafluoride Under Electrical Discharges. *Analyst.* **1994**, 119, 1075-1076.
- [113] Patel, S. U.; Sadler, P. J.; Tucker, A.; Viles, J. H. Direct-Detection of Albumin in Human Blood-Plasma by ^1H NMR-Spectroscopy - Complexation of Nickel $^{2+}$. *J. Amer. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9285-9286.
- [114] Margerum, D. W.; Chellapa, K. L.; Bossu, F. P.; Burce, G. L. Characterization of a Readily Accessible Copper(III)-Peptide Complex. *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, 99, 6894-6896.
- [115] Bossu, F. P.; Chellapa, K. L.; Margerum, D. W. Ligand Effects on Thermodynamic Stabilization of Copper(III)-Peptide Complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2195-2203.
- [116] Burce, G. L.; Paniago, E. B.; Margerum, D. W. Photochemical Inhibition of Reactions of Copper(II) Peptide Complexes with Molecular-Oxygen. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1975**, 7, 261-262.
- [117] Kurtz, J. L.; Burce, G. L.; Margerum, D. W. Trivalent Copper Catalysis of the Autoxidation of Copper(II) Tetraglycine. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2454-2460.
- [118] Yoshida, D.; Moya, H.D.; Bonifácio, R.L.; Coichev, N. Kinetics of Copper(III)/(II) Tetraglycine Reactions with Sulfite. Analytical Potentialities. *Spectroscopic Letters*, **1998**, 31, 1495.

- [119] Kirksey, S. T.; Neubecker, T. A.; Margerum, D. W. Thermally Stable Copper(III)-Tripeptide and Nickel(III)-Tripeptide Complexes and Their Photo-Chemical Decomposition In Acid-Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1631-1633.
- [120] Kirksey Jr., S. T.; Margerum, D. W. Oxidative Decarboxylation of Glyoxylate Ion by a Deprotonated-Amine Copper(III)-Peptide Complex. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 966-970.
- [121] Rybka, J. S.; Kurtz, J. L.; Neubecker, T. A.; Margerum, D. W. Reactions of Copper(III) Tetraglycine. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2791-2796.
- [122] Kirschbaum, L. J.; Meyerstein, D. Oxidation, Reduction, and Copper-Carbon Bond Formation in the Reactions of Copper(II) Tetraglycine with Pulse Radiolytically Generated Free Radicals. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1373-1378.
- [123] Karlin, K.D.; Tyeklár, Z. *Bionorganic Chemistry of Copper*, New York, Ed. Chapman & Hall, 1993, p 213.
- [124] Warner, A. M.; Weber, S. G. *Anal. Chem.* Electrochemical Detection of Peptides. **1989**, 61, 2664-2668.
- [125] Cheng, J. G.; Woltman, S.J.; Weber, S.G. Sensitivity and Selectivity of the Electrochemical Detection of the Copper(II) Complexes of Bioactive Peptides, and Comparison to Model Studies by Rotating Ring-Disc Electrode. *J. Chromatogr. A* **1995**, 691, 301-305.
- [126] Woltman, S. J.; Alward, M. R.; Weber, S. G. Rotating Ring-Disk Electrode Study of Copper(II) Complexes of the Model Peptides Triglycine, Tetraglycine and Pentaglycine. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 541.
- [127] Bossu, F. P.; Paniago, E. B.; Margerum, D. W.; Kirksey Jr., S. T. Trivalent Nickel Catalysis of the Autoxidation of Ni(II) Tetraglycine. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1034-1042.
- [128] Margerum, D. W.; Duckes, G. R. *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 1, Chapter 5, Helmut Siegel (Marcel Dekker Inc.), New York, **1974**, p. 157.
- [129] Alipázaga, M. V.; Moreno, R. G. M.; Coichev, N. Positive Synergistic Effect of Ni(II) and Co(II) Ions on the Sulfite-Induced Autoxidation of Cu(II)/tetraglycine. Submetido em *Inorg. Chem.* **2003**.
- [130] Martin, R. B.; in Sigel, H. (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 23, Marcel Dekker Inc., New York, **1987**, p. 123.
- [131] Koslowski, H.; Bal, W.; Dyba, M.; Kowalik-Jankowska, T. Specific Structure-Stability Relations in Metallopeptides. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 319-346.

- [132] Kufelnicki, A. Uptake of Molecular Oxygen by Co(II) Chelates with Peptides in Aqueous Solutions. Part II. Irreversible Autoxidation of Co(II) to Co(III) in Reactions of Oxygen Uptake by Co(II) Chelates with Some Dipeptides. *Pol. J. Chem.* **1988**, 62, 641-652.
- [133] Alipázaga, M. V.; Bonifácio, R. L.; Kosminsky, L. Bertotti, M; Coichev, N. Sulfite Induced Autoxidation of Cu(II)/ tetra/ penta/ hexaglycine Complexes. Spectrophotometric and Rotating Ring-disk Glassy Carbon Electrode Studies with Analytical Potentialities. *J. Braz. Chem. Soc.* Aceito para publicação, **2003**.
- [134] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*; Oxford Press, 3rd ed.; Oxford, 1986.
- [135] Hawkins, C. J.; Kelso, M. T. Tetraglycine Complexes of Co(III): Preparations, ¹H and ¹³C NMR Spectra, Absorption Spectra, and Reactions in Acid. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3681-3686.
- [136] Maruthamuthu, P.; Neta, P. Radiolytic Chain Decomposition of Peroxomonophosphoric and Peroxomonosulfuric Acids. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 937.
- [137] Taylor, S. L.; Higley, N. A.; Bush, R. K. Sulfites in Foods: Uses, Analytical Methods, Residues, Fate, Exposure Assessment, Metabolism, Toxicity, and Hypersensitivity. *Adv. Food Res.* **1986**, 30, 1-75.
- [138] Pulyayeva, I. V.; Yegorova, N. L; Experiandova, L. P.; Blank, A. B. Investigation of a New Reaction for the Determination of Microquantities of Sulfite in Some Inorganic Salts. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 357, 239-245.
- [139] Abdel-Latif, M. S. New Spectrophotometric Method for Sulfite Determination. *Anal. Lett.* **1994**, 27, 2601.
- [140] Linares, P. Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M. Simultaneous Determination of Carbon-Dioxide and Sulfur-Dioxide in Wine by Gas-Diffusion Flow-Injection Analysis. *Anal. Chim. Acta* **1989**, 225, 443-448.
- [141] Fatibello-Filho, O.; Vieira, I. D; Flow Injection Spectrophotometric Determination of Sulfite Using a Crude Extract of Sweet Potato Root (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) as a Source of Polyphenol Oxidase. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 354, 51-57.
- [142] Lázaro, F.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; Doubly Stopped Flow - A New Alternative to Simultaneous Kinetic Multideterminations in Unsegmented Flow Systems. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 950-954.
- [143] Falcone, F.; Maxwell, K. C.; Simultaneous Continuous-Flow Analysis of Free and Total Sulfur-Dioxide in Wine. *J. Agric. Food. Chem.* **1992**, 40, 1355-1357.

- [144] Su, Y. C.; Taylor, S. L.; Sulfite Analysis of Food Ingredients - False-Positive Responses with Butter Flavorings in the Optimized Monier-Williams Method. *Food Addit. Contam.* **1995**, 12, 153-160.
- [145] Alipázaga, M. V.; Kosminsky, L. Bertotti, M; Coichev, N. S(IV) Induced Autoxidation of Cu(II)/tetraglycine Complexes in the Presence of Aldehydes: Mechanistic Considerations and Analytical Applications. *Talanta* **2002**, 57, 375.
- [146] Azevedo, C. M. N.; Araki, k.; Toma, H. E.; Angnes, L. Determination of Sulfur Dioxide in Wines by Gas-Diffusion Flow Injection Analysis Utilizing Modified Electrodes with Electrostatically Assembled Films of Tetraruthenated Porphyrin. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 387, 175-180.
- [147] Corbo, D.; Bertotti, M. Use of a Copper Electrode in Alkaline Medium as an Amperometric Sensor for Sulphite in a Flow-through Configuration. *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 374, 416-420.
- [148] Lowinsohn, D. "Estabilização de Cu(III) em meio contendo peptídeos: estudos eletroquímicos e aplicações analíticas"; São Paulo (2003). [Tese de Mestrado, Instituto de Química, USP].
- [149] Huang, Y. L.; Kim, J. M.; Schmid, R. D. Determination of Sulfite in Wine Through Flow-Injection Analysis Based on the Suppression of Luminol Chemiluminescence. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 266, 317-323.
- [150] Lin, J-M.; Hobo, T.; Flow Injection Analysis with Chemiluminiscent Detection of Sulfite Using $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-Cu}^{2+}$ System. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 323, 69-74.
- [151] Huang, Y.; Zhang, C.; Zhang, X.; Zhang, Z. Chemiluminescence of Sulfite Based on Autoxidation Sensitized by Rhodamine 6G. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 391, 95-100.
- [152] Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Determination of Sulphite in Wine by Coulometric Titration. *Food Addit. Contam.* **2001**, 18, 773-777.
- [153] Atanassov , G.; Lima, R. C., Mesquita, R. B. R.; Rangel, A. O. S. S.; Toth I.V. Spectrophotometric Determination of Carbon Dioxide and Sulphur Dioxide in Wines by Flow Injection. *Analisis* **2000**, 28, 77-82.
- [154] Decnop-Weever, L. G.; Kraak, J. C. Determination of Sulfite in Wines by Gas-difussion Flow Injection Analysis Utilizing spectrophotometric pH-Detection. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 337, 125-131.
- [155] Araújo, A. N.; Couto, C. M. C. M.; Lima, J. L. F. C.; Montenegro, M. C. B. S. M. Determination of SO_2 in Wines Using a Flow Injection Analysis System with Potentiometric Detection. *J. Agr. Food Chem.* **1998**, 46, 168-172.

- [156] Kawamura, Y.; Kubo, N.; Arata, H.; Ito, Y.; Tamura, M.; Yamamoto, K. A Microbial Sensor for Determination of Sulfite in Wines. *Journal of AOAC International* **1994**, 77, 1052-1056.
- [157] Lindgren, M.; Cedergren, A.; Lindberg, J. Conditions for Sulfite Stabilization and Determination by Ion Chromatography. *Anal. Chim. Acta* **1982**, 141, 279-286.
- [158] Kaneda, H.; Osawa, T.; Kawakishi, S.; Munekata, M.; Koshino, S. Contribution of Carbonyl-bisulfite Adducts to Beer Stability. *J. Agric. Food. Chem.* **1994**, 42, 2428-2432.
- [159] Vogel, A. I.; Bassett, J.; Espinola, A. *Análise Inorgânica Quantitativa*, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, **1981**.
- [160] Guekezian, M.; Coichev, N.; Suarez-Iha, M. E. V.; Neves, E. F. A. Stability of Sulfur (IV) Solutions in the Presence of Amines and the Tendency of Sulfite Ions to Disproportionate in Stock Solutions. *Anal. Lett.* **1997**, 30, 1423-1436.
- [161] Crow, D. R. *Principles and Applications of Electrochemistry*. Ed. Chapman & Hall, 4^a ed., London, 1994, 213-216.
- [162] Oliveira, A. M.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*; Ed. Almedina, Coimbra, 1996, 167.
- [163] Bogotzky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*. Ed. Plenum Press, New York, 1993, 99-102.
- [164] Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*. Ed. Willey-VCH, New York, 1993.
- [165] Pletcher, D. *A First Course in Electrode Processes, The Electrochemical Consultancy*, Ed. Romsey, Chichester (UK), 1991, 135.
- [166] Prater, K. B.; Bard, A. J. Rotating Ring-Disk Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, 117, 335.
- [167] AOAC Official Methods of Analysis, 1995, cap. 47,26.
- [168] Pizzoferrato, L.; Di Lullo, G.; Quattrucci, E. Determination of Free, Bound and Total Sulphites in Foods by Indirect Photometry-HPLC. *Food Chem.* **1998**, 63, 275-279.
- [169] Flaschka, H. A. *Edta Titrations*; Pergamon Press; London, 1959.