UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

INTERAÇÃO DE ÍONS MANGANÊS, EM DIFERENTES ESTADOS
DE OXIDAÇÃO, COM O ÍON AZOTETO

Horacio Dorigan Moya
Tese de Doutorado

Profa. Dra. Nina Coichev
Orientadora
Prof. Dr. Eduardo A Neves
Co-orientador

São Paulo
1998

“Interação de Íons de Manganês, em Diferentes Estados de Oxidação, com Íon Azoteto”

HORÁCIO DORIGAN MOYA

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

Aprovado por:

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

Prof.ª. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP

Prof. Dr. GRACILIANO DE OLIVEIRA
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. JOSÉ FERNANDO DE ANDRADE NETO
FFCLRP - USP

SÃO PAULO
19 DE JUNHO DE 1998

À Prof.^a Dr.^a Nina Coichev, pelo estímulo, apoio e orientação constantes, demonstrados durante todo o transcorrer dessa Tese, e principalmente por suportar divagações científicas nem sempre relacionadas a esse trabalho. Registrados aqui o meu reconhecimento e minha gratidão.

A meu avô José Moya Herreria (*in memoriam*),

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo F. A. Neves, pelas valiosas e oportunas sugestões como co-orientador.

Ao Prof. Dr. Jivaldo R. Matos, pela realização e interpretação das análises termogravimétricas.

À Prof^{ra}. Dr.^a Adalgisa Fornaro, pelo dedicado espírito de colaboração.

À Moema, pela cuidadosa revisão bibliográfica.

À todos os professores e funcionários do Instituto de Química da USP, pelo convívio amigo.

Aos demais companheiros dos Blocos 2 e 8, pelo cotidiano de esforço comum. A todos, o meu respeito pelo trabalho de cada um.

Aos colegas do laboratório e da antiga sala de estudos 263, pelo ambiente de trabalho agradável no decorrer de tanto tempo!

Ao meu amigo Paulo R. Licht dos Santos, filósofo Kantiano contumaz, pelas proveitosas discussões.

Ao meu amigo Luiz M. Garcia, pelas gratuitas correções e aulas de inglês!

À minha mãe e minha avó, pelo carinho, zelo e apoio sempre presentes.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro concedido.

“Les hommes de science et d’esprit, selon le monde, ont généralement une si haute opinion d’eux-mêmes et de leur supériorité, qu’ils regardent les choses divines comme indignes de leur attention; leurs regards concentrés sur leur personne ne peuvent s’élever jusqu’à Dieu.”

Hippolyte L. D. Rivail

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	01
II. CONSIDERAÇÕES GERAIS	
II.1. Algumas considerações sobre o íon azoteto e o ácido azotídrico.....	04
II.2. O íon azoteto como agente complexante.....	13
II.3. O elemento manganês e seus estados de oxidação.....	19
II.4. Informações disponíveis sobre as interações do elemento manganês com o íon azoteto.....	23
III. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS DIVALENTE COM O ÍON AZOTETO.....	25
IV. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS TRIVALENTE COM O ÍON AZOTETO.....	28
IV.1. Medições potenciométricas e espectrofotométricas sobre a oxidação de Mn(II) pelo oxigênio e pelo ácido azotídrico em meio tampão azoteto.....	28
IV.1.1. Procedimento experimental.....	32
IV.1.2. Resultados e discussões.....	33
IV.2. Medições potenciométricas e espectrofotométricas sobre a geração coulométrica de Mn(III) em meio tampão azoteto.....	39
IV.2.1. Estudos em meio de alta acidez.....	39
IV.2.1.1. Procedimento experimental.....	39
IV.2.1.2. Resultados e discussões.....	40
IV.2.2. Estudos em meio de baixa acidez.....	50
IV.2.2.1. Procedimento experimental.....	50
IV.2.2.2. Resultados e discussões. Determinação do potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) em meio complexante com azoteto.....	51

IV.3. Medidas potenciométricas e espectrofotométricas sobre a geração coulométrica de Co(III) em meio tampão azoteto.....	69
IV.3.1. Procedimento experimental.	69
IV.3.2. Resultados e discussões.	69
IV.4. Determinação da constante de equilíbrio da reação entre Co(III) e Mn(II), em meio tampão azoteto.....	87
IV.5. Determinação do potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) em meio iônico não complexante.....	91
IV.5.1. Geração coulométrica de Mn(III), a baixa temperatura, em meio não complexante e alta acidez.....	92
IV.5.2. Geração química de Mn(III), em temperatura ambiente, em meio não complexante e alta acidez.....	93
IV.5.3. Cálculo do valor do potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante e baixa acidez.....	95
IV.6. Determinação das constantes de equilíbrio para os complexos no sistema Mn(III)/N ₃ ⁻	97
IV.6.1. Obtenção dos valores de F ₀ (L) _{ox}	100
IV.6.2. Obtenção dos valores de número médio de ligantes.....	102
IV.6.3. Obtenção dos valores das constantes de equilíbrio por resolução de equações simultâneas niveladas.....	112
IV.7. Determinação das absorvidades molares para as espécies presentes no sistema Mn(III)/N ₃ ⁻	119
IV.7.1. Metodologia utilizada para o cálculo de $\bar{\epsilon}$	120
 V. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS TETRAVALENTE COM O ÍON AZOTETO.....	 126
V.1. Procedimento experimental.....	126

V.2. Resultados e discussões.....	127
V.2.1. Estudo sem e com a adição de peróxido de hidrogênio, em quantidades estequiométricas.....	127
V.2.2. Variação na concentração do tampão N_3^-/HN_3	131
V.2.3. Adição de MnO_2 ao tampão N_3^-/HN_3	131
VI. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS, EM ESTADOS DE OXIDAÇÃO MAIS ELEVADOS, COM O ÍON AZOTETO	
VI.1. O estado heptavalente.....	132
VI.1.1. Estudos espectrofotométricos da reação do íon permanganato com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3	132
VI.1.2. Procedimento experimental.....	133
VI.1.3. Resultados e discussões.....	134
VI.2. O estado hexavalente.....	144
VI.2.1. Estudos espectrofotométricos da reação do íon manganato(VI), com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3	144
VI.2.2. Procedimento experimental.....	144
VI.2.3. Resultados e discussões.....	145
VI.3. O estado pentavalente.....	150
VI.3.1. Estudos espectrofotométricos da reação do íon manganato(V), com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3	150
VI.3.2. Procedimento experimental.....	150
VI.3.3. Resultados e discussões.....	152
VII. INTERAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO DO MANGANÊS COM O ÍON AZOTETO.....	
	153

VIII. CONCLUSÕES GERAIS.....	156
IX. DETALHES EXPERIMENTAIS.....	158
IX.1. Soluções e reagentes.....	158
IX.1.1. Preparação de soluções.....	158
IX.1.2. Padronização de soluções.....	162
IX.1.3. Recuperação do resíduo de solução tampão de azoteto de sódio.....	165
IX.2. Aparelhagens.....	166
IX.2.1. Potenciômetro.....	166
IX.2.2. Eletrodos.....	166
IX.2.3. Coulômetro a corrente constante.....	169
IX.2.4. Espectrofotômetro.....	169
IX.2.5. Construção e avaliação de um aparelho tipo "stopped-flow".....	169
X. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	170
XI. APÊNDICE.....	172
XII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184
XIII. CURRICULUM VITAE.....	194

RESUMO

Realizaram-se estudos potenciométricos, em combinação com medições espectrofotométricas, para caracterizar a espécie de íon manganês obtida a partir de oxidação coulométrica, a corrente constante, utilizando-se solução de Mn(II) ($0,050 \text{ mol.L}^{-1}$) em N_3^- ($0,50$ a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$) e H^+ ($0,010 \text{ mol.L}^{-1}$). Graficamente foi possível concluir que a espécie gerada é Mn(III) e obter os valores dos potenciais condicionais de redução, E^0' , do par Mn(III)/Mn(II), em soluções tampão N_3^-/HN_3 , de concentração de N_3^- $0,50$; $1,0$; $1,5$; $2,0$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e H^+ $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, sendo $0,468$, $0,421$, $0,396$, $0,377$ e $0,336 \text{ V}$ (vs. ECS), respectivamente. Esses valores de E^0' permitiram o cálculo das constantes de equilíbrio para os complexos no sistema Mn(III)/ N_3^- , sendo: $\beta_1 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-3}$, $\beta_4 = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-4}$ e $\beta_5 = 9,6 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-5}$ ($T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4).

Os valores calculados para as absorvidades molares, em 430 nm , para as espécies $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^-$ e $[\text{Mn}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ foram 226 , 3.680 e $6.560 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Para o estudo do cátion Co(II), foram efetuadas oxidações coulométricas da mesma forma e nas mesmas condições que para o cátion Mn(II). Os valores de E^0' encontrados para o par Co(III)/Co(II) foram $0,400$, $0,338$, $0,302$, $0,277$ e $0,228 \text{ V}$ (vs. ECS), para as concentrações de N_3^- $0,50$; $1,0$; $1,5$; $2,0$ e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e H^+ $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

Com os valores de E^0' obtidos para os pares Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II), calcularam-se as constantes de equilíbrio para a reação redox entre $[\text{Co}(\text{N}_3)_n]^{3-n}$ e $[\text{Mn}(\text{N}_3)_n]^{2-n}$, encontrando-se os valores $7,1 \times 10^{-2}$, $4,0 \times 10^{-2}$, $2,6 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-2}$ e $1,5 \times 10^{-2}$, para os tampões acima descritos, respectivamente.

Outros estudos revelaram a possível formação da espécie Mn(VI) quando KMnO_4 e K_2MnO_4 são adicionados, separadamente, a uma solução tampão azoteto, por exemplo, $\text{N}_3^- = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

A B S T R A C T

Spectrophotometric studies combined with coulometric generation of Mn(III), in presence of large excess of Mn(II), showed a maximum absorbance peak at 430 nm. The average molar absorptivity increases with azide concentration (0.44 to 3.9 mol.L^{-1}) from $3,100$ to $6,300 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, showing a stepwise complex formation. Potential measurements of the Mn(III)/Mn(II) system in several azide aqueous buffers solutions: $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ HN}_3$, (0.50 to 2.0 mol.L^{-1}) N_3^- and $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Mn(II)}$ and constant ionic strength 2.0 mol.L^{-1} , kept with sodium perchlorate, leads to the conditional potential, $E^{0'}$, in several azide concentrations at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (0.468 , 0.421 , 0.396 , 0.377 e 0.336 V (vs. SCE) for the 0.50 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0 and $4.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ N}_3^-$ concentration, respectively). Considering the overall formation constants of Mn(II)/N_3^- , from former studies, and the potential, $E^{0'} = 1.063 \text{ V}$ vs. SCE, for Mn(III)/Mn(II) system in non-complexing medium, it was possible to calculate the Fronaeus function, $F_0(L)$, and the following overall formation constants: $\beta_1 = 1.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$, $\beta_4 = (1.5 \pm 0.5) \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$ and $\beta_5 = (9.6 \pm 0.8) \times 10^{11} \text{ M}^{-5}$ for the Mn(III)/ N_3^- complexes. The molar absorptivity values, at 430 nm, found for the species $[\text{Mn(N}_3)_3]$, $[\text{Mn(N}_3)_4]^-$ and $[\text{Mn(N}_3)_5]^{2-}$ were 226 , $3,680$ and $6,560 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, respectively.

Similar studies with Co(II) in the same conditions, lead to the following conditional potentials, $E^{0'}$, for the Co(III)/Co(II) system: 0.400 , 0.338 , 0.302 , 0.277 e 0.228 V (vs. SCE).

Using the $E^{0'}$ values obtained for both systems, Co(III)/Co(II) and Mn(III)/Mn(II), it was possible to calculate the equilibrium constant for the redox reaction between $[\text{Co(N}_3)_n]^{3-n}$ and $[\text{Mn(N}_3)_n]^{2-n}$. The values found were 7.1×10^{-2} , 4.0×10^{-2} , 2.6×10^{-2} , 2.0×10^{-2} and 1.5×10^{-2} , for 0.50 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0 and $4.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ N}_3^-$ concentration, respectively, in the same acidity ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ HN}_3$).

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Absorbância.
a	Atividade.
$\text{\AA}$	Å ngström.
b	caminho óptico.
calc.	Calculado.
cm	Centímetro.
cm^2	Centímetro quadrado.
cpx.	Complexado.
C ou conc.	Concentração.
C_e	Concentração espontânea de uma dada espécie.
C_r	Concentração real de uma dada espécie.
C_t	Concentração teórica de uma dada espécie.
C_X	Concentração analítica da espécie X .
C_M	Concentração total ou analítica do metal M .
C_L	Concentração total ou analítica do ligante L .
$[M]$	Concentração de equilíbrio da espécie M .
d	Desvio ou diferença.
exp.	Experimental.
E	Potencial.
E_n	Potencial na condição n .
$E^{0'}_s$	Potencial condicional em meio não complexante.
$E^{0'}_x$	Potencial condicional em meio complexante.
EECC	Energia de estabilização do campo cristalino.
ECS	Eletrodo de calomelano saturado.
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio.

E%	Erro percentual.
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético.
F	Constante de Faraday (96487 Coulombs).
$F_0(L)$	Grau de complexação.
$F_0(L)_{red}$	Grau de complexação para a espécie reduzida.
$F_0(L)_{ox}$	Grau de complexação para a espécie oxidada.
g	Gramma.
i	Corrente.
I	Força iônica.
K _a	Constante de ionização ácida.
K _n	Constante parcial de formação da espécie ML_n .
L	Litro ou ligante.
L'	Ligante diferente de L.
log	Logaritmo em base 10.
ln	Logaritmo em base <i>e</i> .
mA	Miliampére.
m	Massa ou índice para espécies mononucleares.
mL	Mililitro.
mM	Milimolar.
M	Metal ou mol.L^{-1} .
M'	Metal diferente de <i>M</i> .
$\bar{n}$	Função de formação ou número médio de ligantes.
$\bar{n}_{max}$	Função de formação ou número médio máximo de ligantes.
nm	Nanômetro.
N	Número de valores de um conjunto.
ox	Oxalato.
pH	Antilog da concentração hidrogeniônica.

pK_n	Antilog de uma dada constante K_n .
ppm	Partes por milhão.
r^2	Coeficiente de correlação (mínimos quadrados).
R	Radical orgânico ou Constante universal dos gases (8,314 J.K.mol ⁻¹).
Ref. ou ref.	Referência.
s	Estimativa do desvio padrão.
t	Tempo.
T	Temperatura.
V	Volume ou volt.
X	Haleto ou solução de trabalho.
α	Relação [L]/C.
α_0	Inverso do grau de complexação.
α_j	Grau de formação da espécie MX _j .
β_n	Constante global de formação de ML _n .
$\bar{\beta}_n$	Média dos valores de β_n .
$\bar{\epsilon}$	Absortividade molar média.
ϵ	Absortividade molar.
γ	Coeficiente de atividade.
π	Ligação pi.
Δ	Variação.
λ	Comprimento de onda.
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda máximo de absorção.
σ	Ligação sigma.
Σ	Somatório.

I. INTRODUÇÃO

I. INTRODUÇÃO

A interação de cátions metálicos com ligantes, moléculas ou ânions orgânicos ou inorgânicos, leva à formação de compostos de coordenação, denominados inicialmente de complexos. A química dos compostos de coordenação teve seu início no século passado através dos trabalhos pioneiros de Werner e adquiriu considerável importância teórica e prática nas últimas décadas dada a participação desses compostos em numerosos sistemas químicos.

Entre estes ligantes, os haletos e pseudo-haletos têm sido, por quase três décadas, estudados por vários grupos de pesquisa em Química Analítica neste Instituto, com especial interesse em aplicações analíticas e estudos de equilíbrio.

O íon azoteto, N_3^- , foi um desses pseudo-haletos extensamente estudados a partir dos primeiros trabalhos realizados por Senise^[1-5], sob sua orientação^[6,7] ou em colaboração com outros pesquisadores^[8-13]. Desses estudos resultaram dados que proporcionaram um vasto campo de investigação, originando dissertações^[14-18], teses^[19-25] e artigos^[26-36].

Os objetivos que moveram todos esses trabalhos podem ser assim classificados:

- a) Caracterização das diversas espécies presentes em solução.
- b) Determinação de constantes de equilíbrio.
- c) Desenvolvimento de instrumentação para obtenção de dados de equilíbrio, eletroquímicos e termodinâmicos.
- d) Introdução de novos processos, e aperfeiçoamento de outros já existentes, para tratamento de dados experimentais.
- e) Desenvolvimento de métodos analíticos de reações envolvendo a formação de complexos.
- f) Interpretação de mecanismo de reações utilizadas em métodos analíticos.

Alguns estudos mais recentes realizados por Coichev e colaboradores, relacionados com o presente trabalho, tiveram início com o estudo de equilíbrio dos complexos de Co(III), em meio azoteto^[37].

Como uma aplicação analítica intimamente relacionada com esse estudo, desenvolveu-se um método sensível para determinação de S(IV) em água de chuva, baseada numa reação catalisada de oxidação de Co(II) a Co(III), na qual o cátion Mn(II) desempenha considerável importância. Esse método baseia-se na autooxidação induzida de azido complexos de Co(II) a azido complexos de Co(III), com medição sensível espectrofotométrica para o produto da reação^[38, 39]. Comprovou-se que essa reação induzida por S(IV) é muito mais rápida na presença de Mn(II), sem o qual o método não é viável.

Estudos correlatos foram feitos com a finalidade de melhor interpretar a atuação do Mn(II) no processo de autooxidação do Co(II) em meio de azoteto induzida por S(IV)^[40]. Mostrou-se recentemente, porém, que o cátion de Mn(II) forma até quatro complexos sucessivos com íons azoteto^[41], os quais são mais fracos que os azido complexos de Co(II)^[29] e Co(III)^[37].

Outros estudos da cinética dessa reação mostraram que durante o processo há também formação de Mn(III), em equilíbrio com o sistema Co(III)/Co(II) em meio de azoteto, definindo-se constantes de equilíbrio "redox"^[42]. Estudos espectrofotométricos, com tempo rápido de medição, levaram à obtenção de dados cinéticos e características espectrais do Mn(III)^[43], porém a participação de manganês nesse processo ainda não está completamente elucidada.

Analisando as observações expostas, verifica-se que as interações de manganês, em diferentes estados de oxidação, com íons azoteto encontram-se incompletas. Contudo são estudos de considerável interesse prático e teórico e, por isso mesmo, deveriam ser investigadas.

O objetivo desse trabalho, dando continuidade aos estudos já existentes, foi, antes de tudo, obter informações sobre as interações do elemento manganês, em tantos estados de oxidação quanto possíveis, com o íon azoteto. A possível obtenção de dados de equilíbrio sobre esses sistemas, elucidando a composição dos complexos sucessivos e determinando as respectivas constantes de equilíbrio, poderia ajudar a conhecer o estudo do mecanismo envolvido no método analítico acima descrito.

II. CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÍON AZOTETO E O ÁCIDO AZOTÍDRICO

A literatura apresenta como primeira substância contendo o grupo azido, $-N_3$, a fenilazida, composto orgânico preparado inicialmente por Griess^[44] em 1866, marcando o início da química do grupo azido. Anos após, Fischer preparou o mesmo composto pela ação de bases diluídas sobre o respectivo nitrosohidrazina^[45].

Em 1890 Theodore Curtius^[46-53] sintetizou o azoteto de sódio, NaN_3 , e a partir deste, por destilação com ácido sulfúrico em solução aquosa, o ácido azotídrico, HN_3 . Através desse ácido, Curtius obteve os primeiros sais inorgânicos, entre eles, os sais de Ba(II), Ag(I) e Hg(I), mencionando a existência de outros.

Desde os primeiros estudos identificou-se a semelhança de propriedades existentes entre os ânions CN^- , SCN^- , $SeCN^-$, $TeCN^-$, $SCSN_3^-$, OCN^- , ONC^- e N_3^- e os íons haletos. Devido a essa analogia os primeiros receberam a denominação de "*halogenóides*", dada por Browne e colaboradores^[54, 55] e mais tarde de "*pseudo-haletos*", dada por Birckenbach e Kellermann^[56]. Percebe-se que o íon azoteto, N_3^- , difere dos demais pseudo-haletos por possuir na molécula o mesmo tipo de átomo.

Pouco depois, em 1934, Walden e Audrieth^[57] publicaram uma revisão completa sobre o HN_3 e seus derivados inorgânicos abordando preparação, estrutura e propriedades. Definiram um "*halogenóide*" como sendo qualquer agregado químico univalente composto de pelo menos dois átomos eletronegativos os quais mostram no estado livre certas características dos halogênios, e que combinam com hidrogênio, para formar um ácido, e com prata, para formar um sal insolúvel em solução aquosa^[57]. No estado molecular seriam chamados de "*halogenóides livres*" e quando ânions, "*íons halogenóides*".

Entre as semelhanças de propriedades acima mencionadas destaca-se:

a) São usualmente muito voláteis quando no estado livre;

- b) São muitas vezes isomorfos quando livre e no estado sólido;
- c) Combinam com muitos metais, como Pb(II), Ag(I) e Hg(I), para formar compostos insolúveis em solução aquosa;
- d) Reagem com hidrogênio formando ácidos correspondentes;
- e) Formam sais duplos e complexos característicos, etc.

Outra propriedade a ser mencionada é a formação de compostos denominados de polihalogenóides, como $(\text{SCN})_3^-$, polihaleto-halogenóides, como $(\text{SeCN})\text{I}_2^-$, interhalogenóides, como CNN_3 , ou interhalogênios-halogenóides, como CNBr , à semelhança do que ocorre com os haleto.

Muitos estudos sobre síntese e caracterização de substâncias derivadas do HN_3 foram realizados por Curtius^[46-53] e Dennis^[58-63].

O alto poder explosivo de alguns compostos contendo o íon N_3^- , como $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ ^[46-53], despertou o interesse e colaborou para o desenvolvimento das pesquisas relacionadas ao íon azoteto. Em 1904, Dennis e Browne^[62] publicaram uma revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais inorgânicos mencionando a existência de uma nomenclatura muito diversificada para o HN_3 , e, devido a semelhança de algumas propriedades, propuseram uma nomenclatura análoga àquela dos ácidos halogenídricos.

Verificou-se que o HN_3 apresenta propriedades oxidantes semelhantes ao HNO_3 , identificando-se como produtos de redução química pelo óxido cuproso, a amônia e o nitrogênio^[64, 65]. Em meio fortemente ácido de HCl , o ácido azotídrico é capaz de dissolver metais nobres como platina e ouro, à semelhança do ácido nítrico na água regia^[65]. É, porém, um ácido fraco com pK_a em torno 4,7, o que possibilita a formação de sistemas tampão em solução aquosa como o ácido acético^[66]. É também volátil mas, ao contrário deste último, apresenta razoável toxicidade^[67]. O potencial mutagênico do azoteto de sódio em relação a células menores também já foi mencionado^[68].

Mais tarde, no final da década de cinquenta, duas revisões foram feitas enfocando o HN_3 e seus derivados com respeito às propriedades químicas, por Rossenwasser^[69], e

físicas, por Evans *et al.*^[70]. Em 1963 Gray^[71] publicou uma nova revisão dando ênfase para os aspectos estruturais e termoquímicos dos azotetos.

Entre os textos inorgânicos dedicados à química do nitrogênio encontra-se o de Yoffe^[72] além de uma revisão sobre o ácido azotídrico e seus sais feita por Mellor^[73], que menciona as propriedades físicas e químicas desses compostos.

Na década de setenta revisões feitas por L'abbe^[74], Dürr e Kober^[75] e Richter^[76] abordaram alguns aspectos sobre compostos cíclicos, síntese e propriedades de azotetos inorgânicos.

Em 1971, Patai editou um conjunto de trabalhos de diversos autores sobre a química do grupo azido, principalmente de compostos orgânicos, onde são abordados aspectos estruturais, de síntese e de propriedades químicas desses compostos^[77]. O livro de Química Inorgânica de T. Moeller também traz um capítulo sobre o caráter pseudo-haleto^[78] e mais recentemente, uma resenha sobre esse mesmo assunto foi publicada no periódico Química Nova^[79].

A semelhança entre as propriedades químicas e físicas dos cianatos e azotetos foi primeiramente mencionada por Langmuir^[80], que, considerando o isoformismo entre os dois, propôs a fórmula estrutural do íon azoteto como sendo:

Atualmente a fórmula estrutural do íon azoteto, N_3^- , é admitida como sendo linear e simétrica, onde a média das ligações N-N é igual a 1,154 Å^[81, 82]. Sua estrutura eletrônica, de acordo com a teoria da ligação de valência sugere a existência de três formas canônicas^[24], podendo ser representada como:

Considerando as estruturas acima verificamos uma diferença entre os haletos e os pseudo-haletos com relação à saturação, pois os últimos são insaturados e, conseqüentemente, possuem orbitais π não preenchidos que podem agir como aceptores de elétrons.

Nas azidas covalentes, como no HN_3 e nas azidas orgânicas, mantém-se a linearidade mas perde-se a simetria, e a distância das ligações N-N não é mais igual. Nesse caso, a maior distância de ligação sempre ocorrerá entre o átomo de nitrogênio do meio e o átomo de nitrogênio no qual o radical orgânico, R, estará ligado originando duas formas contribuintes:

Nos complexos entre o íon azoteto e o íon metálico central, além da ligação σ , geralmente são possíveis dois tipos de ligação π entre os orbitais $p\pi$ do átomo de nitrogênio coordenado e os orbitais d do cátion metálico. Assim sendo, podem ocorrer ligações π do tipo ligante $\longrightarrow$ metal ou do tipo metal $\longrightarrow$ ligante, as quais, além das ligações σ , reforçam a ligação e contribuem de maneira mais efetiva para a estabilidade dos complexos^[82].

(4)

As configurações das azidas coordenadas, porém, não são tão previsíveis como nas azidas iônicas ou covalentes. Dori e Ziolo apresentaram uma excelente revisão sobre a química das azidas coordenadas, excluindo, porém, azidas de metais pesados e reações entre complexos metálicos e azidas orgânicas^[82]. Nesse trabalho foram enfocados aspectos estruturais, reatividade química e dados espectroscópicos, e os complexos, classificados em três grupos:

a) Complexos contendo um grupo azido ligado a um íon metálico. É o que ocorre com a maioria dos metais da primeira série de transição, quando forma complexo mononuclear.

b) Complexos contendo um grupo azido ligado a dois átomos metálicos, através do mesmo nitrogênio, funcionando como ligante ponte em um anel de quatro membros (estrutura (5)), como no ânion complexo $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$. Devido ao caráter ambivalente de suas estruturas os pseudo-haletos, particularmente CN^- , SCN^- e N_3^- , podem atuar com ligantes-ponte.

c) Complexos contendo um grupo azido ligados a dois átomos metálicos através dos dois nitrogênios terminais, funcionando como ligante ponte em um anel de oito membros (estrutura (6)), como no dímero $[\text{Cu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{N}_3]_2$.

Caracterizando dois dos três grupos acima mencionados, Beck *et al.* sintetizaram e isolaram vários dímeros complexos com azoteto em meio orgânico, como $[(C_6H_5)_3PPd(N_3)_2]_2$ e $[Au(CH_3)_2N_3]_2$, ressaltando que a formação desse tipo de composto depende fortemente do solvente utilizado^[84-86] e, em muitos casos, a estrutura do complexo está relacionada com o tipo de coordenação do íon metálico central azoteto. Por exemplo, para o primeiro composto a estrutura (5) é admitida mas para o dímero $[Au(CH_3)_2N_3]_2$, as estruturas (5) e (6) podem ser possíveis^[85]. Snellgrove e King^[87] e Haim^[88], também demonstraram que o íon azoteto pode funcionar como ligante-ponte entre dois íons metálicos de transição através de dois átomos de nitrogênio terminais, como no complexo $[Cu(P(C_6H_5)_3)_2N_3]_2$, o qual apresenta a estrutura (6), não planar.

Na formação de complexos, os íons cianato e azoteto mostram, às vezes, aspectos semelhantes com respeito às estruturas. Como exemplo podemos citar complexos de Ni(II) e Mn(II) com 4-cianopiridina, onde ambos funcionam como ligante-ponte, através de um único átomo. Com íons prata, porém, o azoteto é coordenado através dos dois nitrogênios terminais, diferentemente do que ocorre ao íon cianato^[24].

Comparando a estrutura (5) do item b), onde o íon azoteto está coordenado através de um único átomo de nitrogênio, com a estrutura (6) do item c), onde os nitrogênios extremos agem como ligante-ponte, percebe-se que a primeira mostra uma distância menor para a ligação M-M, devendo aumentar as repulsões não ligantes e dessa forma a segunda estrutura torna-se, então, mais favorável quanto ao fator estérico^[82].

Comparando os cálculos de distribuição de carga eletrônica, Q , para cada átomo nos ânions N_3^- , NCS^- e $NCSe^-$, OCN^- , respectivamente n , x e y , verificou-se o comportamento duplo desses ânions^[24]. A Tabela I mostra o OCN^- com a maior parte de carga localizada no átomo de nitrogênio indicando que a coordenação deve ocorrer apenas por esse átomo.

Tabela I - Distribuição da carga eletrônica, Q , para cada átomo nos ânions N_3^- , NCS^- e NCS^- e NCO^- [24].

Ânions	Q_n	Q_x	Q_y
N_3^-	-0,806	+0,612	-0,806
OCN^-	-0,1846	-0,0442	-0,7712
NCS^-	-0,4826	+0,1943	-0,7108
NCS^-	-0,3941	-0,2345	-0,4463

Apesar do fato de que os fatores que determinam a forma de ligação do íon azoteto como ligante-ponte, por exemplo, não estejam ainda convenientemente esclarecidos^[82], pode-se atribuir uma parcela à densidade de carga, Q , igualmente distribuída nos dois átomos de nitrogênio no íon azoteto, como segue:

A formação de ligantes-ponte pode também estar associada à formação de complexos polinucleares entre o íon azoteto e alguns cátions metálicos. Uma proposta para explicar a tendência da formação desse tipo de complexos foi elaborada baseando-se também em uma importante característica do próprio íon metálico, qual seja a velocidade de troca das moléculas de água por outros ligantes^[89]. Nesse raciocínio, íons como $Ni(II)$, por exemplo, que possuem velocidade de troca menor que outros íons, como $Co(II)$, podem permitir maior tempo de residência do ligante azoteto em sua esfera de coordenação, criando condições para a formação de ligantes-ponte, e consequentemente, a formação de complexos polinucleares. Na prática, observou-se realmente que os

complexos formados entre Ni(II) e íons azoteto são mono e polinucleares, o que não ocorre para cátions como Cd(II), Zn(II), Cu(II) e Mn(II). Nestes últimos, devido ao possível fato de possuírem os parâmetros cinéticos, acima mencionados, mais rápidos, somente a formação de complexos mononucleares foi verificada.

A partir da preparação da fenilazida, em 1866, muitos estudos foram realizados a fim de determinar a estrutura do ácido azotídrico e seus derivados, adotando-se inicialmente a estrutura de anel, ou cíclica, para o grupo azido baseando-se na síntese de Fischer^[45]:

Investigações posteriores levaram alguns pesquisadores, como Thiele^[90] a optar pela estrutura de cadeia. Abandonou-se definitivamente a estrutura cíclica, quando Turrentine^[64], comparando os ácidos nítrico e azotídrico, verificou propriedades reativas similares. Baseando-se nesta semelhança, propôs a existência do nitrogênio pentavalente, como era considerado no ácido nítrico:

Mais tarde, Hendricks e Pauling^[91] estudando os azotetos alcalinos de sódio e de potássio, por métodos de raios-x, vieram a confirmar a estrutura colinear do íon azoteto, abandonando-se a idéia inicial de Turrentine.

Como mencionado anteriormente, a unidade N_3^- nas azidas covalentes é considerada linear e simétrica, mas no caso do HN_3 a distância da ligação N-N interna é algo maior, aproximando-se da ligação N=N (1,20 Å), correspondendo a uma diminuição

na distância N-N terminal^[92], mas ainda existindo sob duas formas canônicas, como na estrutura (10). Dados obtidos por radiação infravermelha e por difração eletrônica revelaram que no ácido azotídrico o hidrogênio situa-se a um ângulo de 110° 50' do nitrogênio^[24].

Desde 1866 a utilização de azidas, orgânicas ou inorgânicas, restringiu-se principalmente a estudos acadêmicos envolvendo preparação, métodos analíticos e estudos de equilíbrio. Mais recentemente, porém, com o crescente interesse pelos eletrodos ion-seletivos, desenvolveu-se, um eletrodo para a determinação do íon azoteto no qual encontrou-se uma resposta linear para concentrações entre 10⁻¹ a 10⁻⁴ mol.L⁻¹ em N₃⁻. Neste trabalho, encontrou-se coeficiente angular de resposta potenciométrica de 58,8 mV por década de concentração, avaliando-se também os coeficientes de seletividade potenciométricos para outros pseudo-haletos^[93].

Desde as últimas duas décadas, porém, a química do grupo azido vem recebendo maior atenção devido ao emprego de um de seus derivados orgânicos, 3'-azido-3'-deoxitimidina (AZT), na verdade um azidonucleosídeo, no controle da Síndrome da Deficiência Imunológica Adquirida (AIDS). Isso tem provocado maior impulso no desenvolvimento dos métodos analíticos para determinação desse composto em soro e sangue humano, pois sabe-se que em concentrações acima de 1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ o AZT exibe efeito tóxico.

II.2. O ÍON AZOTETO COMO AGENTE COMPLEXANTE

O valor de uma constante de estabilidade exprime quantitativamente o poder complexante de um certo ligante em relação a um determinado cátion. A importância do estudo dos compostos de coordenação e da determinação das respectivas constantes de estabilidade, principalmente dos complexos formados pelos metais da primeira série de transição, pode ser avaliada pelo interesse dos pesquisadores através de extenso número de publicações.

Apesar disso, até 1957, poucos estudos haviam com relação ao poder complexante do íon azoteto, e conseqüentemente, com a natureza das espécies formadas com diferentes cátions. Em compilações focalizando esse assunto podemos verificar esse restrito conhecimento^[94, 95].

Inicialmente, grande parte dos estudos envolvendo o íon azoteto assumiu caráter comparativo com outros pseudo-haletos, especialmente com o íon tiocianato, o qual apresenta reações muito semelhantes às aquelas verificadas depois para o íon azoteto, como as reações com Fe(III), Co(II), Cu(II) e UO_2^{2+} .

O íon azoteto, porém, tem apresentado, na maioria das vezes, um poder complexante maior que o íon tiocianato, geralmente originando complexos metálicos de estabilidade química moderada e intensamente coloridos, proporcionando inclusive sua utilização como um indicador espectrofotométrico em titulações complexométricas com EDTA^[96]. Comporta-se às vezes como uma *base mole* e às vezes como *base dura*, o que tem sugerido uma classificação de *base intermediária*^[97, 98]. Dessa forma, quando o íon tiocianato atua como uma *base mole*, originando complexos com *ácidos moles* como Hg(II), Ag(I) e Cu(I), observa-se que os valores das constantes de equilíbrio para os complexos com o íon azoteto são menores. Inverte-se a situação quando se verifica os maiores valores de constantes de equilíbrio para os complexos dos cátions Tl(I)^[99] e Cd(II)^[8], tipicamente *ácidos moles*, com o íon N_3^- , atuando aqui como uma *base mole*.

Esse caráter de *base intermediária* pode ser melhor evidenciado quando se nota que a magnitude das constantes de equilíbrio dos sistemas Co(III)/N_3^- e Mn(III)/N_3^- é consideravelmente maior que aquelas dos sistemas Co(II)/N_3^- e Mn(II)/N_3^- , mostrando que o íon azoteto pode se comportar também como uma *base dura*.

A partir da década de sessenta, a literatura mostrou um interesse crescente pelo estudo dos complexos de íons azoteto, além dos trabalhos desenvolvidos neste Instituto, envolvendo também cátions lantanídeos e actinídeos. A Tabela II mostra alguns dados disponíveis na literatura acerca da interação do íon azoteto com várias espécies catiônicas.

Tabela II - Alguns valores de constante de equilíbrio global para complexos mononucleares envolvendo o íon azoteto, em solução aquosa ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Cátion	Constante global	Log de β_n	I	Ref.
Ag^+	$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ e β_4	2,5, 4,2, 4,2 e 3,7	4,0 (b)	66
Am^{3+}	β_1	0,67	0,5	100
Am^{3+}	β_1	1,67	0,0	66
Ce^{3+}	β_1	0,64	3,0	66
Cd^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ e β_5	1,39, 2,60, 2,90, 3,00 e 3,25	2,0 (b)	8
Cd^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ e β_4	1,61, 2,78, 3,2 e 3,9	3,0	66
Cf^{3+}	β_1	0,70	0,5	100
Cm^{3+}	β_1	0,64	0,5	100
Co^{2+}	β_1	0,72	1,0 (b)	11
Co^{2+}	β_1	0,76	1,0 (b)	101
Co^{2+}	β_1 e β_2	0,74 e 1,08	1,0 (b)	102
Co^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ e β_5	0,76, 1,28, 0,84, 1,20 e 0,64	2,0 (b)	29
Co^{3+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ e β_6	8,47, 15,0, 19,8, 23,2, 23,1 e 24,0	2,0 (b)	37
Cu^{2+}	β_1	2,44	0,1 (b,c)	103
Cu^{2+}	β_1	2,36	0,2 (b,c)	103
Cu^{2+}	β_1	2,04	1,0 (b)	104
Cu^{2+}	β_1	2,75	3,0 (b)	104
Cu^{2+}	β_1	2,43	?	105
Cu^{2+}	β_1	2,21	1,0 (b)	106
Cu^{2+}	β_1	2,35	1,0 (b)	107

Cu^{2+}	$\beta_2 \text{ e } \beta_3$	4,46 e 6,48	4,0 (b)	31
Cu^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	2,86, 4,53, 6,23 e 6,65	0,2 (b)	12
Cu^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	2,38, 4,08, 5,16 e 7,50	1,0 (b)	108
Cu^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	2,56, 4,46, 6,48 e 7,82	4,0 (b)	28
Cu^+	β_3	7,76	4,0 (b)	13
Cr^{3+}	β_1	3,4	1,0	66
Cr^{3+}	β_1	1,67	1,0	109
Er^{3+}	β_1	0,59	1,0	110
Eu^{3+}	β_1	0,57	0,5	100
Fe^{3+}	β_1	5,23	0,0	111
Fe^{3+}	β_1	4,60	0,1	66
Fe^{3+}	β_3	10,36	2,0	10
Fe^{3+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4 \text{ e } \beta_5$	4,51, 7,48, 9,58, 10,95 e 11,78	1,0 (b)	112
Fe^{3+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4 \text{ e } \beta_5$	5,35, 8,19, 10,13, 11,50 e 12,49	3,0	113
Ga^{3+}	β_1	3,5	1,0 (b)	114
H^+	β_1	4,45	0,1	66
H^+	β_1	4,38	0,5	66
H^+	β_1	4,40	1,0	115
H^+	β_1	4,44	1,0	116
H^+	β_1	4,78	3,0	66
H^+	β_1	4,99	4,0	66
H^+	$\beta_1,$	4,65	0,0	117
Hg^{2+}	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	7,74 e 15,23	0,0	111
Hg^{2+}	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	7,42 e 14,63	0,1	66
Hg^{2+}	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	6,98 e 14,39	1,0	118

In ³⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	3,19, 5,61, 7,26 e 8,46	1,0 (b)	114
In ³⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	3,30, 5,8, 7,7 e 8,8	2,0 (b)	119
La ³⁺	β_1	0,62	1,0	110
La ³⁺	β_1	0,65	3,0	66
Mn ²⁺	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	0,58 e 0,60	1,0 (b)	102
Mn ²⁺	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	0,64 e 0,40	1,0 (b)	120
Mn ²⁺	β_1	0,66	1,0 (b)	106
Mn ²⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	0,61, 0,82, 0,52, -0,20	2,0 (b)	41
Mn ³⁺	β_1	6,9	4,0	121
Mn ³⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4 \text{ e } \beta_5$	5,1(a), 8,8(a), 11,37, 11,18, 11,98	4,0 (b)	122
Nd ³⁺	β_1	0,58	1,0	110
Ni ²⁺	β_1	1,04	3,0 (b)	123
Ni ²⁺	β_1	0,83	1,0 (b)	11
Ni ²⁺	$\beta_1, \beta_2 \text{ e } \beta_3$	0,87, 1,25, 1,3(a)	1,0 (b)	116
Ni ²⁺	$\beta_1, \beta_2 \text{ e } \beta_3$	0,82, 1,0, 0,9(a)	2,0 (b)	66
Ni ²⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	0,76, 0,99, 0,88 e 2,72	2,0 (b)	89
NpO ₂ ⁺	$\beta_1, \beta_2 \text{ e } \beta_3$	1,08, 1,85 e 2,23	5,0	66
Pm ³⁺	β_1	0,52	0,5	100
Th ⁴⁺	$\beta_1 \text{ e } \beta_2$	3,1 e 6,37	3,0	66
Tl ⁺	β_1	0,39	0,0	99
Tl ³⁺	$\beta_1, \beta_2 \text{ e } \beta_3$	3,00, 5,38 e 6,90	2,0 (c)	124
Tm ³⁺	β_1	0,51	0,5	100
UO ₂ ²⁺	β_1	2,31	0,1	125
UO ₂ ²⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5 \text{ e } \beta_6$	2,14, 3,92, 5,70, 5,85, 6,36 e 7,08	2,0 (b)	126
UO ₂ ²⁺	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	2,11, 4,03, 5,48 e 5,39	2,0	66

UO_2^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	2,6, 4,3, 5,7 e 4,9	0,0	66
V^{3+}	β_1	2,63	1,0	127
Zn^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	0,76, 1,3, 2,2 e 2,4	1,0 (b)	128
Zn^{2+}	$\beta_1, \beta_2, \beta_3 \text{ e } \beta_4$	0,78, 1,34, 2,34 e 2,89	2,0 (b)	129

Obs: a) Valores estimados; b) NaClO_4 como eletrólito de suporte;
c) $T = 20^\circ\text{C}$.

11.3. O ELEMENTO MANGANÊS E SEUS ESTADOS DE OXIDAÇÃO

Manganês é o elemento de transição mais comum depois do ferro e do titânio, sendo o décimo-primeiro elemento em ordem de abundância. Sua ocorrência, na crosta terrestre, é estimada entre 850 e 1000 ppm, e apesar de seus quatro óxidos, é encontrado principalmente na pirolusita, uma forma tetragonal de MnO_2 .

Possui propriedades físicas e químicas semelhantes ao ferro, sendo, porém, mais duro, mais quebradiço e fundindo a uma temperatura menor, com ponto de fusão em torno de 1245°C . É obtido como um pó acinzentado, mas na sua forma maciça assemelha-se a platina. Exibe caráter bastante eletropositivo e dissolve-se em soluções de H_2SO_4 , e em soluções diluídas e frias de ácidos não oxidantes, como HCl , liberando H_2 . O metal por si só é instável em contato com a água e reage com vapor d'água, em altas temperaturas, liberando também H_2 , mas na prática, porém, a reação com água é muito lenta.

Figura 1 - Alguns aspectos da química do manganês^[130].

O metal é atacado lentamente por HN_3 com evolução de hidrogênio. Quando certa quantidade de metal é deixada em contato com uma solução tampão N_3^-/HN_3 ocorre lenta dissolução originando uma solução avermelhada, quando pequena quantidade de Fe(III) está presente como impureza. Reage facilmente com não-metais sob aquecimento, mas não é muito reativo à temperatura ambiente.

Manganês apresenta grande aplicação na indústria metalúrgica e quase todos os tipos de aço contém manganês. É essencial, a nível de traços, para o crescimento de plantas e animais, razão pela qual pequenas quantidades de MnSO_4 são, muitas vezes, adicionadas aos fertilizantes. MnO_2 encontra grande emprego em baterias industriais como cátodo para as células eletroquímicas e os permanganatos são muito utilizados em processos industriais, bem como em Química Analítica.

Os óxidos MnO e Mn_2O_3 são básicos e iônicos, mas como o caráter básico de um elemento diminui com o aumento do número de oxidação, o óxido seguinte, MnO_2 , possui características anfóteras^[131].

São conhecidos compostos e espécies de manganês em estado de oxidação variando de -I a +VII. Mn(-I) está presente no íon Mn(CO)_5^- enquanto Mn(0) é encontrado no composto $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Nestes complexos, o manganês em estados de oxidação mais baixos, além de receber elétrons de orbitais σ do monóxido de carbono, atua também como uma base de Lewis, doando elétrons de orbitais d a orbitais vazios, de simetria π , do ligante^[83, 97]. Mn(I) tem sido encontrado em certos complexos como o íon $[\text{Mn(CN)}_6]^{5-}$, mas não ocorre como um íon simples em solução. Mn(II) é geralmente o íon mais estável em solução aquosa. Em solução ácida ele existe na forma de Mn(II) e em soluções alcalinas é precipitado como Mn(OH)_2 , o qual é mais facilmente oxidado a Mn(III) ou Mn(IV) . Espécies de Mn(III) são oxidantes muito fortes em solução ácida e tendem a se desproporcionar em Mn(II) e Mn(IV) , todavia Mn(III) tem sido estudado em soluções fortemente ácidas, onde o desproporcionamento é menos favorável. O íon Mn(III) forma um grande número de espécies complexas com diferentes ligantes,

apresentando maior estabilidade que o aquacomplexo. Em soluções alcalinas pode-se encontrar Mn(III) na forma de Mn_2O_3 e também o hidróxido MnOOH . O aquacomplexo Mn(IV) não existe em solução e Mn(IV) é encontrado no óxido MnO_2 , no sulfato $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, no fluoreto MnF_4 e em certos haletos complexos. Mn(V) é incomum, mas Mn(V) é encontrado no manganato(V), MnO_4^{3-} , o qual é muito oxidante e instável, exceto em soluções fortemente alcalinas, tendendo a decompor em Mn(IV) e Mn(VI) ou Mn(VII). Mn(VI) é encontrado no manganato(VI), MnO_4^{2-} , o qual apesar de mais estável que o manganato(V), é somente estável em soluções alcalinas. Mn(VII) ocorre em algumas espécies, entre os quais os permanganatos são os mais importantes, e também em Mn_2O_7 , fortemente ácido, originando HMnO_4 . O íon MnO_4^- é termodinamicamente instável em solução aquosa, mas na prática a reação de MnO_4^- com água, em solução neutra, é lenta, particularmente se forem tomados cuidados para proteger a solução da luz e para remover quaisquer impurezas oxidáveis da solução. Em tais casos, a decomposição

Figura 2 - Diagrama de potenciais para o elemento manganês^[132].

é negligenciável, mesmo após vários meses de estocagem^[132]. A intensa coloração observada no íon MnO_4^- , que deveria ser incolor por possuir configuração d^0 , é atribuída a bandas de transferência de carga.

Manganês e seus compostos têm sido tema de vários trabalhos, e suas propriedades físicas e químicas constam de várias revisões^[133, 134]. Forma muitos quelatos e complexos, resultando em trabalhos envolvendo o uso de vários complexantes^[135].

A literatura apresenta, também, trabalhos compreendendo o estudo e a determinação das propriedades termodinâmicas dos seus compostos^[136], o estudo do equilíbrio químico do manganês em águas minerais^[137], assim como uma revisão dos potenciais termodinâmicos e termoquímicos de alguns de seus compostos^[138].

Também foram publicados trabalhos realizados com eletrodos íon-seletivos para determinação de Mn(II) ^[139, 140], bem como a aplicação de membranas de borracha de silicone na construção de eletrodos íon-seletivos para este cátion^[141]. Em um desses artigos, descreve-se a construção e propriedades de um eletrodo íon-seletivo de Mn(II) , através da aplicação do mesmo em uma faixa de concentração de 10^{-8} a $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em Mn(II) , com tempo de resposta de apenas 15 segundos^[142].

II.4. INFORMAÇÕES DISPONÍVEIS SOBRE AS INTERAÇÕES DO ELEMENTO MANGANÊS COM O ÍON AZOTETO

Sobre a interação de manganês com azoteto, Wöhler descreveu em 1917, um composto de fórmula $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$, como sendo um pó cristalino e higroscópio^[143]. Após meio século, Beck *et al.* mencionaram a síntese e o isolamento de um composto de fórmula $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mn}(\text{N}_3)_4$ ^[84]. Mais tarde, Mason *et al.* sintetizaram o ânion complexo $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\text{N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$, a partir da reação de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ com excesso de NaN_3 em solução hidroetanólica, isolando-o como um sal de trietilamônio^[144]. Nesse composto o íon azoteto age como ponte onde, à semelhança de estrutura (5) (item II.I), cada átomo de manganês é unido pelos nitrogênios terminais de três moléculas de azoteto.

Mais recentemente estudos de equilíbrio mostraram a formação do complexo de $\text{Mn}(\text{II})$ com somente um íon azoteto, em solução aquosa. Neste estudo empregou-se um método espectrofotométrico baseado na utilização de reações competitivas, utilizando íons $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Co}(\text{II})$, como espécies auxiliares, encontrando-se para β_1 os valores de $4,6 \text{ M}^{-1}$ e $4,2 \text{ M}^{-1}$, respectivamente^[106].

Em relação aos outros azidos complexos de $\text{Mn}(\text{II})$, através de estudo potenciométrico realizado com eletrodo de vidro combinado, concluiu-se pela existência das espécies $\text{Mn}(\text{N}_3)^+$ e $\text{Mn}(\text{N}_3)_2$, encontrando-se valores de constante de equilíbrio iguais a $\beta_1 = 4,4 \text{ M}^{-1}$ e $\beta_2 = 2,5 \text{ M}^{-2}$, sem a evidência da formação de complexos polinucleares^[120]. Nesse mesmo trabalho, estudou-se a relação das constantes de equilíbrio dos azidos complexos dos metais de transição, observando obediência à regra de Irving-Williams.

Outro estudo potenciométrico levou à determinação das constantes de estabilidade globais β_1 e β_2 para os azido complexos de $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Mn}(\text{II})$, verificando, também, a não existência de formação de complexos polinucleares em força iônica unitária^[102].

Mais recentemente demonstrou-se que o cátion Mn(II) forma até quatro complexos sucessivos em solução aquosa em meio tampão de azoteto ($\beta_1 = 4,15 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,61 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 3,33 \text{ M}^{-3}$ e $\beta_4 = 0,63 \text{ M}^{-4}$)^[41].

Sobre a interação do par Mn(II)/Mn(III), existem na literatura publicações referentes a este sistema redox^[38, 39, 42], bem como estudos cinéticos da reação entre íons Mn(III) com ácido azotídrico^[145].

Outros trabalhos com manganês focalizaram a cinética e a estequiometria da reação de oxidação entre Mn(III) e peróxido de hidrogênio e da reação de complexação entre Mn(III) e ácido azotídrico, ambos em solução de ácido perclórico^[146, 121].

Algumas revisões mais recentes sobre manganês, abordam estudos mais detalhados acerca das ligações e estruturas de suas azidas coordenadas^[134].

III. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS DIVALENTE
COM O ÍON AZOTETO

III. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS DIVALENTE COM O ÍON AZOTETO

O estado divalente, Mn(II), é sob diversas condições o estado de oxidação mais estável do metal, podendo se originar dissolvendo o metal em ácidos, ou por redução de estados de oxidação superiores. Os sais de Mn^{2+} de ânions de ácidos fortes são muito solúveis, mas os hidróxidos e sais de ânions de ácidos fracos são relativamente insolúveis.

Os íons hidratados de Mn^{2+} apresentam coloração rosa pálida devido a transições *d-d* proibidas pelas regras de seleção de Laporte e de spin^[83].

A maioria dos complexos de Mn(II) são octaédricos e tem uma configuração de spin alto, com cinco elétrons desemparelhados. Em ligantes de campo fraco, cada um dos dois orbitais *t_{2g}* e *e_g* contém um elétron, de modo que não há estabilização do campo cristalino^[131].

Apesar disso, essa configuração é estável e complexos como $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Mn(ox)_3]^{4-}$, etc., são atacados somente por fortes oxidantes. Todos esses complexos apresentam cores pálidas devido a transições *d-d* proibidas.

A Figura 3 mostra o espectro de absorção de uma solução de Mn(II) em meio de um tampão HN_3/N_3^- , recém preparada. A coloração da solução apresenta-se inicialmente muito levemente rosada, com máximo de absorção em 414 nm, confirmando a tendência de que o íon azoteto pode atuar como ligante de campo fraco ou intermediário.

Em reações com ligantes de campo forte ocorre emparelhamento de elétrons para dar um complexo octaédrico estável, onde os orbitais *e_g* estão vazios, e os cinco elétrons estão acomodados nos orbitais *t_{2g}*. Esses complexos spin-baixo, como $[Mn(CN)_6]^{4-}$ são mais reativos e podem ser oxidados e reduzidos com razoável facilidade. Nesses complexos as transições *d-d* continuam proibidas pela regra de Laporte, porém são permitidas pela regra de seleção de spin. Esses compostos apresentam portanto coloração mais intensa^[83].

Figura 3 - Espectros de absorção de: solução tampão $\text{N}_3^- = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (●) e de solução recém preparada de Mn(II) em meio tampão N_3^-/HN_3 (▼). ($\text{Mn(II)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $\epsilon_{414\text{nm}} = 0,435 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$). ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 , caminho óptico = 1 cm e água destilada como referência).

Os complexos com haletos como MnCl_4^{2-} , MnBr_4^{2-} e MnI_4^{2-} , são tetraédricos, mas em solução aquosa adicionam duas moléculas de água, passando à estrutura octaédrica. Os íons Mn(II) tetraédricos, como MnX_4^{2-} , exibem coloração amarela esverdeada mais intensa que a coloração dos íons octaédricos, e às vezes apresentam fluorescência^[147].

Em relação à interação de Mn(II) com os íons azoteto, determinou-se, através de método potenciométrico, a existência de quatro espécies em solução aquosa ($\text{Mn(N}_3\text{)}^+$, $\text{Mn(N}_3\text{)}_2$, $\text{Mn(N}_3\text{)}_3^-$ e $\text{Mn(N}_3\text{)}_4^{2-}$) em força iônica $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ^[18]. Nesse mesmo trabalho observou-se que, devido à acentuada oxidação de Mn(II) a Mn(III) em excesso de ligante, seja pelo oxigênio dissolvido ou pelo HN_3 , o estudo espectrofotométrico da espécie divalente só pode ser feito empregando-se técnicas que misturem rapidamente os reagentes. Um espectrofotômetro acoplado a um “stopped flow” é exigido nessas condições.

IV. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS
TRIVALENTE COM O ÍON AZOTETO

IV. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS TRIVALENTE COM O ÍON AZOTETO

No presente capítulo serão descritos os estudos realizados com o objetivo de determinar o potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II) em meio complexante de azoteto, o que permitiu calcular os valores das constantes de equilíbrio para a reação redox entre Mn(III)/Mn(II) e Co(III)/Co(II), além dos valores de constante de equilíbrio para o sistema Mn(III)/N₃⁻/HN₃.

IV.1. Medições potenciométricas e espectrofotométricas sobre a oxidação de Mn(II) pelo oxigênio e pelo ácido azotídrico em meio tampão azoteto.

Como mencionado anteriormente, Mn(III) é um forte oxidante e alguns de seus compostos têm sido amplamente utilizados em análise titrimétrica^[148]. Todavia, poucos agentes complexantes conseguem estabilizar Mn(III) em solução aquosa.

Comprovou-se anteriormente^[18] que em soluções contendo Mn(II) em presença de elevada concentração de íon azoteto, em soluções tampão constituídas de N₃⁻/HN₃, ocorre lenta mudança de cor, como mostra a variação da absorbância na Figura 4. Estas mudanças espectrais foram inicialmente atribuídas à formação de azido complexos de Mn(III), os quais poderiam ser melhor caracterizados por estudos espectrofotométricos, em diferentes composições do sistema tampão N₃⁻/HN₃. A oxidação pode ser afetada pelo pH do meio alterando o poder oxidante do O₂ dissolvido, através das reações abaixo^[132]:

Figura 4 - Variação da absorvância em função do tempo em segundos, a 430 nm, no sistema $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$ na presença de oxigênio dissolvido, com formação espontânea de Mn(III) , para várias concentrações de N_3^- . ($\text{Mn(II)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, N_3^- : ● = $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, ⊠ = $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$, ◇ = $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$, soluções saturadas com ar, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 , caminho óptico = $1,0 \text{ cm}$ e água destilada como referência).

Pode ocorrer também, a participação da espécie HN_3 , a qual pode atuar como oxidante em certas condições, conforme as equações:

Dessa forma, no sistema estudado, as seguintes reações também poderiam ocorrer:

ou ainda considerando a formação dos complexos:

O potencial padrão de redução do sistema $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, E^0 , em meio não complexante, é muito elevado, cerca de 1,5 V (vs. ENH), sendo muito difícil a estabilização do estado trivalente em meio aquoso^[132]. Entretanto, forte complexação dos cátions Mn^{3+} em relação ao Mn^{2+} , pode abaixar consideravelmente o potencial do par. Estudos anteriores^[42] mostraram que o potencial condicional de redução do par $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$, $E^{0'}$, apresenta valores bem mais baixos, em meio de N_3^- 2,0 mol.L⁻¹, da ordem de 0,3 V vs. ECS.

Através da equação de Nernst (20), a 25 °C, torna-se evidente que o aumento da concentração da forma reduzida, Mn(II) , também favorece a estabilização de Mn(III) em

meio de azoteto. Isto reforça o uso de concentrações altas de Mn^{2+} , como $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em concentrações de azoteto superiores a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ no estudo dessa oxidação.

$$E_{(\text{M}^{\text{III}} / \text{M}^{\text{II}})} = E_{(\text{M}^{\text{III}} / \text{M}^{\text{II}})}^{0'} + 0,05916 \cdot \log \frac{C_{\text{M}^{\text{III}}}}{C_{\text{M}^{\text{II}}}} \quad (20)$$

Optou-se inicialmente por realizar o acompanhamento potenciométrico e também espectrofotométrico durante a formação de complexos de Mn(III) , através da oxidação espontânea, por O_2 ou HN_3 , em algumas soluções de diferentes concentrações de N_3^- e de HN_3 . Esta etapa permitiria, também, obter os potenciais condicionais para o sistema Mn(III)/Mn(II) em várias concentrações de N_3^- e HN_3 e, possivelmente estabelecer comparações com o que ocorre no sistema Co(III)/Co(II) , em termos de oxidação espontânea.

A obtenção dos potenciais condicionais, $E^{0'}$, em várias concentrações de N_3^- e HN_3 poderia ser realizada utilizando os valores de potencial e de absorbância obtidos através de medições em paralelo. Dessa forma, registrando-se os valores de absorbância e utilizando o valor aproximado da absortividade molar média para os complexos Mn(III)/N_3^- como $6000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ [43], a concentração dos complexos Mn(III) poderia ser calculada através da equação abaixo:

$$A = \bar{\epsilon} \cdot b \cdot c, \quad (21)$$

A concentração analítica de Mn(II) , $C_{\text{Mn(II)}}$, é encontrada subtraindo-se a concentração de Mn(III) , $C_{\text{Mn(III)}}$, calculada pela equação (21), da concentração analítica inicial de Mn(II) . Os valores de potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) , meio de azoteto, seriam calculados, então, utilizando os valores de potencial experimentalmente obtidos e a equação de Nernst (20).

IV.1.1. Procedimento experimental

Nove soluções tampão de azoteto foram preparadas através da adição de soluções de NaN_3 4,775 mol.L⁻¹ e de HClO_4 0,7498 mol.L⁻¹, e ajustando-se em força iônica em 2,0 mol.L⁻¹ com solução de NaClO_4 5,485 mol.L⁻¹. Resultaram soluções com concentração final em íon azoteto de 0,5, 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹, e para cada uma destas soluções três diferentes concentrações de ácido azotídrico foram utilizadas, quais sejam, 0,05, 0,1 e 0,2 mol.L⁻¹. Preparou-se ainda uma solução 1,5 mol.L⁻¹ em íon azoteto, sem a adição de ácido, ajustada também em força iônica 2,0 mol.L⁻¹.

A preparação dos tampões foi realizada em balões aferidos de 25,0 mL, utilizando-se buretas de pistão Metrohm AG Herisau de 10,0 e 5,0 mL, para a adição das soluções de NaN_3 e HClO_4 , respectivamente. A solução de NaClO_4 foi adicionada através de uma bureta de vidro com capacidade para 50,0 mL.

Aliquotas de 10,0 mL destas soluções foram transferidas para uma célula termoequilibrada a 25,0 °C, para posterior introdução dos eletrodos de referência, *ECS*, e indicador, *Pt*. Adicionou-se, em seguida, através de uma bureta de pistão Metrohm AG Herisau de 5,00 mL, a solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 1,002 mol.L⁻¹ de maneira a resultar em concentração final de 0,10 mol.L⁻¹ em íons Mn^{2+} . Após decorrido um certo tempo, necessário para a oxidação espontânea de $\text{Mn}(\text{II})$ a $\text{Mn}(\text{III})$, anotou-se o potencial, E_f .

Tendo em vista trabalhos realizados com sucesso anteriormente^[18], utilizamos a mesma célula nestas determinações. Esta célula termoequilibrada e com capacidade para um volume inicial de trabalho de 10 mL, permite também a introdução do eletrodo de referência, *ECS*, do eletrodo indicador de platina e da barra magnética, necessária à agitação. Foi mantido o menor espaço possível entre a solução e a rolha de borracha, que veda completamente a célula^[18]. Em nenhuma das soluções de trabalho foi borbulhado nitrogênio.

A obtenção dos potenciais condicionais⁻ para o par Mn(III)/Mn(II), em meio azoteto, foi realizada em força iônica 2,0 mol.L⁻¹, através de medidas de potencial com a célula:

Quase que simultaneamente às medidas deste novo potencial obtiveram-se os espectros de absorção destas mesmas soluções, entre 350 a 500 nm, pois as soluções de Mn(III) apresentam um máximo de absorção, λ_{max} , em 430 nm. As soluções tampão N_3^-/HN_3 e os complexos Mn(II)/ N_3^- não apresentam contribuição significativa neste comprimento de onda (Figura 3), razão pela qual os espectros de absorção apresentados foram registrados utilizando água destilada como referência.

IV.1.2. Resultados e discussões.

Os valores de potencial obtidos, E_I , são apresentados na Tabela III, juntamente com o tempo necessário para a oxidação de Mn(II) a Mn(III). Como exemplo, a Figura 5 apresenta o espectro de absorção de uma solução tampão de NaN_3 1,00 mol.L⁻¹ e HN_3 0,20 mol.L⁻¹ com Mn(II) 0,10 mol.L⁻¹, ajustada em força iônica 2,0 mol.L⁻¹ com NaClO_4 , após 33 minutos de oxidação espontânea. Observando-se esta figura, percebe-se um aumento da absorbância em 430 nm, característico da formação de complexos de Mn(III)/ N_3^- .

Para uma comparação mais efetiva, os dados foram agrupados em uma única curva, conforme Figura 6. Esta figura representa o aumento da absorbância em função da concentração de ácido azotídrico, para cada concentração de azoteto de sódio, mantendo-se fixa a concentração de íon metálico.

Na Figura 6, percebe-se claramente que a absorbância aumenta em função da concentração de azoteto de sódio, fixada uma concentração de íon metálico. Além disso,

Tabela III - Valores experimentais de absorvância e potencial obtidos para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão NaN_3 e HN_3 ($C_{\text{Mn(II)}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

$C_{\text{N}_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , em mol.L^{-1} , respectivamente.

t = tempo, em segundos, decorrido após preparação da solução.

E_1 = potencial experimental, vs. ECS, medido após tempo t .

A = absorvância medida após tempo t .

$C_{\text{Mn(III)}}$ = concentração de Mn(III), em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional (vs. ECS) calculado (equação (20)) para o par Mn(III)/Mn(II).

$C_{\text{N}_3^-}/C_{\text{H}^+}$	$t/(\text{seg.})$	$E_1/(\text{V})$	A	$C_{\text{Mn(III)}}$	$\log (C_{\text{Mn(III)}}/$ $C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0/(\text{V})$
0,50/0,05	3180	0,1403-0,1408	0,105	$1,745 \cdot 10^{-5}$	-3,758	0,1408
0,50/0,10	4200	0,1917-0,1919	0,092	$1,530 \cdot 10^{-5}$	-3,815	0,1920
0,05/0,20	3240	0,1381-0,1385	0,189	$3,143 \cdot 10^{-5}$	-3,503	0,1385
1,00/0,05	2220	0,2378-0,2381	0,247	$4,118 \cdot 10^{-5}$	-3,385	0,2381
1,00/0,10	1980	0,1213-0,1219	0,341	$5,690 \cdot 10^{-5}$	-3,245	0,1218
1,00/0,20	1980	0,1234-0,1237	0,482	$8,025 \cdot 10^{-5}$	-3,095	0,1237
1,50/0,05	2820	0,0941-0,0943	0,521	$8,687 \cdot 10^{-5}$	-3,061	0,0944
1,50/0,10	2760	0,0997-0,0998	0,611	$1,019 \cdot 10^{-4}$	-2,099	0,0999
1,50/0,20	2760	0,1029-0,1030	1,02	$1,702 \cdot 10^{-4}$	-2,768	0,1031
1,50/0,00	5400	0,0914-0,0915	—	—	—	—

Figura 5 - Espectro de absorção de uma solução tampão de NaN_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e HN_3 $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. ($\text{Mn(II)} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4). O valor máximo de absorbância, 0,481, está em 430 nm (caminho óptico = 1 cm e água destilada como referência, após 33 minutos de mistura dos reagentes).

Figura 6 - Valores de absorvância, em 430 nm, de soluções $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em Mn(II) em vários tampões HN_3/N_3^- . (N_3^- : ● = $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, ■ = $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, soluções saturadas com ar, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO_4 , e caminho óptico = 1,0 cm). Medições após 50 minutos mantendo a solução em contato com o ar.

este aumento parece ser mais pronunciado em meio de concentrações altas de azoteto do que em concentrações baixas de íon azoteto, ou seja, a inclinação da reta originada é maior para 1,5 mol.L⁻¹ de N₃⁻ do que para 0,5 mol.L⁻¹ de N₃⁻.

A acidez é importante na oxidação de Mn(II) e, conseqüentemente, na formação dos complexos de Mn(III)/N₃⁻, pois uma solução aquosa constituída somente de NaN₃ 1,5 mol.L⁻¹ e Mn(II) 0,1 mol.L⁻¹, não originou máximo de absorção em 430 nm, apresentando, portanto, comportamento contrário às demais soluções. Passado um período de duas semanas observou-se a formação de um precipitado escuro, possivelmente MnO₂ ou outra espécie hidrolisada. Isso pode ser explicado considerando que uma solução de azoteto de sódio sofre hidrólise e nessa concentração apresenta pH em torno de 9,5. Nesse caso a oxidação de Mn(II) a Mn(III) pelo HN₃ não ocorre, e mesmo se ocorrer pela ação do oxigênio dissolvido, haverá a formação de precipitado de óxidos de manganês pelo meio altamente básico.

Os valores de potencial medidos nas soluções oxidadas, E_I , e os valores de potencial condicional calculados, E^0 , pela equação (19) são mostrados na Tabela III. Os resultados encontrados, porém, não revelam concordância entre si, ou seja, não diminuem com o aumento da concentração de ligante.

Esta discrepância pode, a princípio, ser atribuída a problemas experimentais, já que as leituras de potencial e os valores de absorbância não foram coletados exatamente no mesmo tempo. Deve ser ressaltado que o potencial lido nunca ficou totalmente estável, devido provavelmente à pequena concentração de Mn(III) formado espontaneamente.

Outro fato a ser mencionado, este em relação ao sistema estudado, refere-se a possível fotossensitividade dos complexos Mn(III)/N₃⁻. Sabe-se que azido complexos contendo íons metálicos num estado mais alto de oxidação, como Pb(IV), por exemplo, são efetivamente fotolisados, em acetonitrila, a estados mais baixos, segundo a equação:

Analogamente, pode-se esperar o mesmo comportamento dos complexos de Mn(III)/N_3^- , apesar do meio aquoso. De fato, soluções utilizadas e armazenadas, à temperatura ambiente, por aproximadamente uma semana ao abrigo da luz parecem apresentar um ligeiro aumento na coloração em relação ao estado inicial, além da formação de bolhas de gás.

Estas mesmas soluções armazenadas, durante 1 a 16 dias, forneceram valores de potencial mais elevados e conseqüente aumento na absorbância. Passados aproximadamente 50 dias, os valores de absorbância foram ainda maiores e houve significativa queda nos valores de potencial, o que sugere que outras espécies podem estar presentes nas soluções envelhecidas, possivelmente espécies hidrolisadas de Mn(III) .

Como conseqüência do que foi exposto, outras experiências foram realizadas para melhor compreensão do sistema, adotando-se outra metodologia. Assim, efetuou-se eletrólise a corrente constante, gerando Mn(III) a partir de Mn(II) , interrompendo-se o processo em vários tempos e efetuando-se as medidas de potencial e de absorbância. Realizando-se estas medidas em tempo relativamente curto, as dificuldades experimentais e os problemas de envelhecimento de soluções foram minimizados.

IV.2. Medições potenciométricas e espectrofotométricas sobre a geração coulométrica de Mn(III) em meio tampão azoteto.

IV.2.1. Estudos em meio de alta acidez.

Optou-se por realizar o acompanhamento potenciométrico e espectrofotométrico durante a formação de complexos de Mn(III), dessa vez através da oxidação coulométrica de Mn(II) a Mn(III), em algumas soluções tampão de N_3^- e de HN_3 . Como mencionado anteriormente, esta etapa permitiria obter os potenciais condicionais para o sistema Mn(III)/Mn(II) em várias concentrações de solução tampão de N_3^-/HN_3 .

IV.2.1.1. Procedimento experimental.

Soluções tampão NaN_3/HN_3 foram preparadas através da mistura e diluição de soluções de NaN_3 4,882 mol.L⁻¹ e de HClO_4 1,004 mol.L⁻¹, ajustando-se em força iônica 2,0 mol.L⁻¹ com solução de NaClO_4 5,485 mol.L⁻¹. Foram obtidas soluções, com volume total de 100 mL, com concentração final em íon azoteto de 0,5; 1,0 e 1,5 mol.L⁻¹, mantendo-se fixa a concentração de ácido azotídrico em 0,1 mol.L⁻¹.

A preparação dos tampões foi realizada em balões volumétricos aferidos de 100,0 mL, utilizando-se bureta aferida de 50,0 mL para a adição da solução de NaN_3 e pipeta volumétrica aferida de 10 mL para a adição da solução de HClO_4 . A solução de NaClO_4 foi adicionada através de pipeta graduada de 20 mL.

Transferiu-se a solução do balão para uma célula termoequilibrada a 25,0° C, introduzindo-se os eletrodos de referência, *ECS*, e indicador, *Pt*, conectados ao potenciômetro e os dois eletrodos de platina, rede e espiral, conectados ao coulômetro. Adicionou-se, em seguida, solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 1,002 mol.L⁻¹ de maneira a resultar em concentração final de 0,09864 mol.L⁻¹ em íons Mn(II).

Em seguida homogeneizou-se sob intensa agitação e iniciou-se a passagem de uma corrente constante, *i*, de 9,99 mA gerando-se o cátion Mn(III). Após decorrido um certo

tempo, t , necessário para a oxidação coulométrica de Mn(II) a Mn(III), interrompeu-se a passagem de corrente e mediu-se o potencial, E . Transferiram-se imediatamente 2 mL da solução para a cubeta espectrofotométrica obtendo-se o valor da absorbância, A . Esse volume foi devolvido para a célula eletroquímica e a eletrólise foi reiniciada.

As soluções utilizadas neste trabalho não foram desaeradas e a consequente oxidação espontânea inicial deve ser descontada nos cálculos finais^[18].

IV.2.1.2. Resultados e discussões.

O cálculo dos potenciais condicionais para o par Mn(III)/Mn(II), em meio azoteto, foi realizado através de medições de potencial com a célula:

Inicialmente, como era de se esperar, o potencial permaneceu bastante instável devido à pequena quantidade de Mn(III) presente, mas à medida que a eletrólise prosseguia, porém, a espécie gerada eletroquimicamente aumentava em concentração e os valores de potencial subsequentes tornavam-se mais estáveis.

Imediatamente após as medições de cada valor de potencial obteve-se o valor de absorbância em 430 nm, onde há um máximo de absorção atribuído aos complexos de Mn(III) com íons N_3^- , como pode ser observado na Figura 7. As soluções de $\text{N}_3^-/\text{HNN}_3$ e os complexos Mn(II)/ N_3^- não apresentam contribuição significativa nessa faixa de comprimento de onda (Figura 3), razão pela qual nos espectros de absorção registrados utilizou-se água destilada como referência.

Após um certo tempo, t , de eletrólise, anotaram-se os valores de potencial experimental, E , e de absorbância, A , obtidos em soluções tampão de diferentes concentrações de $\text{N}_3^-/\text{HNN}_3$, que são apresentados nas Tabelas IV a VI.

Figura 7 - Espectro de absorção de uma solução tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com $\text{Mn(II)} = 0,09864 \text{ mol.L}^{-1}$ ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$), após um certo tempo t de eletrólise. Os valores de tempo são dados em segundos: (a) = 3,1, (b) = 6,0, (c) = 12, (d) = 24, (e) = 48, (f) = 96, (g) = 140, (h) = 189 e (i) = 270. (caminho óptico = 1,00 cm).

Tabela IV - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,09864 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

C_t e $C_{\text{Mn(III)}}$ = conc. de Mn(III) teórica e real (calculada pela equação (20)), em mol.L^{-1} , respectivamente.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II), vs. ECS.

A e E = absorbância (caminho óptico = 1,00 cm) e potencial (vs. ECS) medidos após tempo t de geração coulométrica, respectivamente.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

i = corrente constante de 9,99 mA.

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$C_{\text{Mn(III)}}$	$\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,1	0,2330	0,038	$3,209.10^{-6}$	$2,494.10^{-6}$	-4,488	0,4985	11680
6,0	0,2522	0,058	$6,212.10^{-6}$	$5,265.10^{-6}$	-4,200	0,5007	9401
12,1	0,2722	0,102	$1,253.10^{-5}$	$1,147.10^{-5}$	-3,896	0,5027	8134
24,0	0,2912	0,186	$2,485.10^{-5}$	$2,402.10^{-5}$	-3,596	0,5041	7473
48,0	0,3102	0,352	$4,969.10^{-5}$	$5,030.10^{-5}$	-3,297	0,5053	7073
96,0	0,3284	0,689	$9,940.10^{-5}$	$1,021.10^{-4}$	-2,996	0,5057	6628
140	0,3374	0,913	$1,449.10^{-4}$	$1,449.10^{-4}$	-2,832	0,5050	6297
189	0,3447	1,19	$1,957.10^{-4}$	$1,924.10^{-4}$	-2,702	0,5045	6091
270	0,3542	1,68	$2,796.10^{-4}$	$2,782.10^{-4}$	-2,546	0,5048	5995
378	0,3630	—	$3,914.10^{-4}$	$3,913.10^{-4}$	-2,399	0,5049	—
480	0,3692	—	$4,969.10^{-4}$	$4,938.10^{-4}$	-2,295	0,5050	—
540	0,3722	—	$5,591.10^{-4}$	$5,589.10^{-4}$	-2,244	0,5049	—
660	0,3774	—	$6,833.10^{-4}$	$6,834.10^{-4}$	-2,156	0,5049	—

Tabela V - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,09864 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

C_t e $C_{\text{Mn(III)}}$ = conc. de Mn(III) teórica e real (calculada pela equação (20)), em mol.L^{-1} , respectivamente.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II), vs. ECS.

A e E = absorbância (caminho óptico = 1,00 cm) e potencial (vs. ECS) medidos após tempo t de geração coulométrica, respectivamente.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

i = corrente constante de 9,99 mA.

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$C_{\text{Mn(III)}}$	$\log (C_{\text{Mn(III)}}/ C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	0,2000	0,075	$3,106.10^{-6}$	$8,253.10^{-6}$	-4,502	0,4658	24050
6,0	0,2165	0,123	$6,212.10^{-6}$	$1,599.10^{-5}$	-4,200	0,4650	19750
12,0	0,2293	0,189	$1,242.10^{-5}$	$2,627.10^{-5}$	-3,899	0,4599	15220
24,0	0,2423	0,294	$2,485.10^{-5}$	$4,364.10^{-5}$	-3,598	0,4552	11810
48,0	0,2560	0,477	$4,969.10^{-5}$	$7,436.10^{-5}$	-3,297	0,4511	9594
96,0	0,2698	0,787	$9,940.10^{-5}$	$1,272.10^{-4}$	-2,996	0,4471	7919
140	0,2768	1,02	$1,449.10^{-4}$	$1,666.10^{-4}$	-2,832	0,4443	7047
189	0,2828	1,28	$1,957.10^{-4}$	$2,059.10^{-4}$	-2,702	0,4426	6521
270	0,2907	1,70	$2,796.10^{-4}$	$2,864.10^{-4}$	-2,546	0,4413	6088
378	0,2991	---	$3,914.10^{-4}$	$3,967.10^{-4}$	-2,399	0,4441	---
480	0,3050	---	$4,969.10^{-4}$	$4,986.10^{-4}$	-2,295	0,4408	---
540	0,3080	---	$5,591.10^{-4}$	$5,600.10^{-4}$	-2,244	0,4408	---
660	0,3131	---	$6,833.10^{-4}$	$6,821.10^{-4}$	-2,156	0,4407	---

Tabela VI - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,09864 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

C_t e $C_{\text{Mn(III)}}$ = conc. de Mn(III) teórica e real (calculada pela equação (20)), em mol.L^{-1} , respectivamente.

E° = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II), vs. ECS.

A e E = absorbância (caminho óptico = 1,00 cm) e potencial (vs. ECS) medidos após tempo t de geração coulométrica, respectivamente.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

i = corrente constante de 9,99 mA.

$t/(s)$	$E/(V)$	A	C_t	$C_{\text{Mn(III)}}$	$\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$	$E^\circ/(V)$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	—	0,098	$3,106.10^{-6}$	—	-4,502	—	—
6,0	—	0,187	$6,212.10^{-6}$	—	-4,200	—	—
12,0	0,1600	0,282	$1,242.10^{-5}$	$6,025.10^{-6}$	-3,899	0,3901	22680
24,0	0,2090	0,409	$2,485.10^{-5}$	$4,177.10^{-5}$	-3,598	0,4219	16450
48,0	0,2230	0,605	$4,969.10^{-5}$	$7,200.10^{-5}$	-3,297	0,4181	12170
96,0	0,2375	0,900	$9,940.10^{-5}$	$1,265.10^{-4}$	-2,996	0,4148	9056
189	0,2510	1,36	$1,957.10^{-4}$	$2,138.10^{-4}$	-2,702	0,4108	6942
378	0,2666	—	$3,914.10^{-4}$	$3,917.10^{-4}$	-2,399	0,4086	—
756	0,2845	—	$7,827.10^{-4}$	$7,830.10^{-4}$	-2,097	0,4086	—

A concentração de Mn(III) é aquela obtida pela lei de Faraday, indicada nas tabelas como C_t , através da equação (25) onde i é a corrente que passa através da solução, em A,

$$C_t = \frac{i \times t}{F \times V} \quad (25)$$

t , o tempo da eletrólise, em segundos, F , a constante de Faraday (96.487 C), V , o volume em litros da solução na qual foi realizada a eletrólise e C_t a concentração de Mn(III) em mol.L⁻¹, obtida após a eletrólise.

Em seguida, utilizando a equação (20), construiu-se, para cada concentração de tampão, gráficos de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$, que são representados nas Figuras 8 a 10, obtendo-se os valores dos coeficientes angular, linear e de correlação da reta. Para um sistema envolvendo um elétron esse coeficiente angular deveria ser igual a 0,05916 V, e o coeficiente linear, o potencial condicional do sistema em primeira aproximação.

Devido à oxidação espontânea dos complexos Mn(II)/N_3^- pelo oxigênio e pelo ácido azotídrico, a concentração de Mn(III) real, calculada pela equação (20), na solução é algo maior do que aquela calculada pela lei de Faraday.

Observa-se também que somente para a solução tampão mais diluída o gráfico E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$, apresentou valor de inclinação da reta próximo do teórico 0,05916 V, possivelmente devido a baixa oxidação espontânea. Em soluções de maior concentração de azoteto a oxidação espontânea é mais rápida e acentuada. De fato, quando examinamos os gráficos das Figuras 8 a 10, verificamos que em soluções mais concentradas de azoteto os primeiros pontos relativos às soluções mais concentradas de azoteto tendem a um valor de potencial mais alto que o esperado, ocorrendo desvio na linearidade da reta.

Para o cálculo da absortividade molar média, $\bar{\epsilon}$, dos complexos Mn(III)/N_3^- , em 430 nm, considerou-se inicialmente o valor da concentração de Mn(III) como sendo

aquele gerado pela eletrólise. Porém, como esse valor calculado é menor que o real, os valores de $\bar{\epsilon}$ obtidos são altos e discordantes entre si, principalmente para os primeiros pontos, como pode ser observado nas Tabelas IV a VI.

Cabe mencionar também, que o valor da concentração de Mn(III) gerado pela oxidação espontânea é muito pequeno em relação àquele gerado coulometricamente e calculado pela lei de Faraday para os últimos pontos da reta, após decorrido um maior tempo da eletrólise. Assim, nos pontos iniciais da reta os valores de $C_{\text{Mn(III)}}$ e C_t estão afetados de maior erro relativo. Assim, devido ao baixo erro relativo dos dados experimentais nos últimos pontos, determinou-se, através desses valores de potencial, E , e de concentração de Mn(III) teórica, C_t , o valor do potencial condicional E^0 utilizando a equação (20) e considerando apenas os três últimos pontos de cada série de medidas realizadas nos diferentes tampões de N_3^-/HN_3 .

Em primeira aproximação considerou-se esse valor de E^0 como sendo verdadeiro, ou seja, para o tampão $\text{N}_3^- = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, por exemplo, esse valor foi aproximadamente de 0,505 V. Então, introduzindo-se esse valor de E^0 na equação (20), e conhecidos os valores de E e da concentração de Mn(II) inicial, recalculou-se a concentração de Mn(III) real, C_r , para cada ponto da reta. Dessa forma, esses novos valores incluem a concentração de Mn(III) gerada pela eletrólise mais aquela gerada pela oxidação espontânea.

Esses dados e resultados em meio de alta acidez não foram satisfatórios pois ficou comprovado alta oxidação de Mn(II) pelo oxigênio dissolvido ou pelo ácido azotídrico (equações (14) e (18)). Dessa forma o cálculo de Mn(III) em solução é afetado em maior erro, pois é difícil avaliar a concentração de Mn(III) gerado eletroquimicamente. Observa-se pelas Figuras 8 a 10 que, principalmente para concentrações elevadas de ligante, a inclinação da reta obtida é muito diferente daquela esperada para um processo envolvendo apenas um elétron, ou seja 0,05916 a 25,0° C. Optou-se portanto pela repetição da mesma série de experimentos em baixa acidez, os quais são apresentados no item a seguir.

Figura 8 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,5107

Coefic. linear (▼) = 0,5051

Coefic. angular (●) = 0,06139

Coefic. angular (▼) = 0,05918

Coefic. correl. (●) = 0,9997

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 9 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,4123

Coefic. linear (▼) = 0,4410

Coefic. angular (●) = 0,04716

Coefic. angular (▼) = 0,05922

Coefic. correl. (●) = 0,9990

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 10 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,4175

Coefic. linear (▼) = 0,4086

Coefic. angular (●) = 0,06151

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9704

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

IV.2.2. Estudos em meio de baixa acidez.

Nos estudos em meio de alta acidez demonstrou-se a dependência linear encontrada experimentalmente entre os potenciais condicionais do par Mn(III)/Mn(II) e o logaritmo da concentração de N_3^- . Mencionou-se também que aqueles dados e resultados obtidos não eram satisfatórios e, por consequência, deveriam ser submetidos a outros processos experimentais.

Sabe-se que há possibilidade da oxidação parcial dos azido complexos de Mn(II) a Mn(III), de acordo com as equações (17) a (18), ou ainda a oxidação espontânea com o oxigênio dissolvido, conforme segue:

Dessa forma, o aumento da concentração de Mn(III) é favorecido pelo aumento da concentração de ácido azotídrico e pelo aumento da forma reduzida, Mn(II). Esse raciocínio pode ser concluído também a partir da equação de Nernst (20).

A soma destes fatores trouxe a necessidade da realização de novas etapas experimentais, diminuindo a acidez nos tampões de 0,1 para 0,01 mol.L⁻¹ em HN_3 e a concentração de Mn(II) de 0,10 para 0,050 mol.L⁻¹, e aumentando a corrente de 10 para 20 mA, além de uma outra sistemática para o tratamento dos dados, considerando a oxidação espontânea de Mn(II). Dessa maneira a oxidação espontânea de Mn(II) pelo oxigênio ou pelo ácido azotídrico foi minimizada.

IV.2.2.1. Procedimento experimental.

As soluções tampão, com volume final de 100 mL, foram preparadas da mesma maneira que do item IV.2.1.1., variando-se a concentração final em íon azoteto em 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0 mol.L⁻¹, mas mantendo-se a fixa a concentração de ácido azotídrico em 0,01 mol.L⁻¹. A utilização dessa última solução, em 4,0 mol.L⁻¹ de azoteto, foi realizada

somente porque as primeiras observações da estabilização de um estado intermediário de manganês, descrito detalhadamente no item V.I., foram realizadas nessa alta concentração de ligante^[6].

Transferiu-se a solução do balão para uma célula termoestabilizada a 25° C, introduzindo-se os eletrodos de referência, *ECS*, e indicador, *Pt*, conectados ao potenciômetro e os dois eletrodos de platina, rede e espiral, conectados ao coulômetro. Adicionou-se solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 2,056 mol.L⁻¹, de modo a resultar em concentração final de 0,050 mol.L⁻¹ em íons $\text{Mn}(\text{II})$.

As soluções utilizadas neste trabalho não foram desaeradas e a consequente oxidação espontânea inicial deve ser descontada nos cálculos finais^[18].

IV.2.2.2. Resultados e discussões. Determinação do potencial condicional de redução do par $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$ em meio complexante com azoteto

Para a obtenção dos potenciais condicionais para o sistema $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$ em várias concentrações de NaN_3/HN_3 , em baixa acidez, recorreu-se à mesma metodologia utilizada nos estudos em alta acidez, ou seja, através de medições de potencial com a célula:

Após a transferência de cada solução tampão para a célula e adição de $\text{Mn}(\text{II})$, homogeneizou-se e, sob intensa agitação, iniciou-se a passagem de corrente constante, *i*, de 19,93 mA por um tempo, *t*, necessário para a oxidação coulométrica de $\text{Mn}(\text{II})$ a $\text{Mn}(\text{III})$. Interrompeu-se a passagem de corrente e anotou-se o potencial, *E*, o qual inicialmente, como era de se esperar, permaneceu bastante instável devido a pequena quantidade de $\text{Mn}(\text{III})$ presente. À medida que a eletrólise prosseguia, porém, a espécie

gerada eletroquimicamente aumentava em concentração e os valores de potencial subsequentes tornavam-se mais estáveis.

Imediatamente após as medições de cada valor de potencial obteve-se o espectro de absorção entre 300 e 500 nm, com máximo de absorção em 430 nm. As soluções tampão N_3^-/HN_3 e os complexos $\text{Mn(II)}/\text{N}_3^-$ não apresentam contribuição significativa neste comprimento de onda, razão pela qual nos espectros de absorção registrados utilizou-se água destilada como referência.

Os valores de potencial, E , e de absorbância, A , obtidos, estão apresentados nas Tabelas VII a XI.

Nessa sistemática de cálculo considerou-se em primeira aproximação a média dos potenciais condicionais, E^0 , obtidos através dos respectivos valores de potencial medido, E , e da concentração de Mn(III) , C_t (equações (20) e (25)).

Com esse valor de E^0 e conhecidos os valores de potencial experimental, E , e da concentração de Mn(II) , utilizando a equação (28), recalculou-se a concentração de Mn(III) total, e, por subtração da concentração de Mn(III) gerada eletroquimicamente, C_t , também a concentração de Mn(III) espontâneo, C_e , para cada ponto da reta, como segue:

$$C_{\text{Mn(III)}} = \frac{10^{((E - E^0) / 0,05916)} \cdot C_{\text{Mn(II)}}}{1 + 10^{((E - E^0) / 0,05916)}} \quad (28)$$

onde $C_{\text{Mn(III)}} = C_{t\text{Mn(III)}} + C_{e\text{Mn(III)}}$.

A partir dos valores de C_e obtidos considerando os três primeiros pontos encontrou-se um valor médio para a concentração de Mn(III) espontâneo, o qual foi somado a todos os valores de Mn(III) teórico, C_t . Construiu-se um gráfico de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$, encontrando-se um outro valor de E^0 , e um respectivo coeficiente angular, considerando que $C_{\text{Mn(II)}} = 0,050 - C_{\text{Mn(III)}}$.

Tabela VII - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,0501 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

C_t = concentração de Mn(III) teórica (faradaica), em mol.L^{-1} .

i = corrente constante de 19,93 mA.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

A = absorvância (caminho óptico = 1,00 cm) medida após o tempo t de geração.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absorvância molar média, em $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$\log(C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,8	0,2475	0,025	$7,849 \cdot 10^{-6}$	-3,805	0,4723	3147
6,0	0,2567	0,051	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,607	0,4701	4131
12,0	0,2816	0,115	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-3,306	0,4772	4644
24,2	0,3009	0,237	$4,999 \cdot 10^{-5}$	-3,001	0,4784	4750
48,0	0,3179	0,446	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,703	0,4778	4501
115	0,3309	0,745	$2,375 \cdot 10^{-4}$	-2,332	0,4683	3136
140	0,3373	0,954	$2,891 \cdot 10^{-4}$	-2,236	0,4696	3300
189	0,3463	---	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,105	0,4709	---
272	0,3527	---	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,946	0,4678	---
378	0,3576	---	$7,878 \cdot 10^{-4}$	-1,800	0,4641	---
482	0,3613	---	$9,956 \cdot 10^{-4}$	-1,693	0,4615	---
540	0,3627	---	$1,115 \cdot 10^{-3}$	-1,643	0,4599	---
660	0,3648	---	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,554	0,4567	---
780	0,3669	---	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,479	0,4545	---
900	0,3674	---	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,414	0,4511	---

Tabela VIII - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,0501 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

C_t = concentração de Mn(III) teórica (faradaica), em mol.L^{-1} .

i = corrente constante de 19,93 mA.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

A = absorvância (caminho óptico = 1,00 cm) medida após o tempo t de geração.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$\log(C_{\text{Mn(III)}}/$ $C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	0,2194	0,077	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,908	0,4506	12380
6,0	0,2221	0,113	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,607	0,4345	9150
12,0	0,2324	0,176	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-3,306	0,4279	7105
24,0	0,2475	0,313	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,005	0,4253	6320
48,0	0,2660	0,602	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,703	0,4259	6074
96,0	0,2827	1,14	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,400	0,4248	5729
140	0,2929	1,67	$2,891 \cdot 10^{-4}$	-2,236	0,4252	5775
189	0,3004	---	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,209	0,4249	---
272	0,3089	---	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,946	0,4240	---
378	0,3163	---	$7,878 \cdot 10^{-4}$	-1,800	0,4228	---
480	0,3207	---	$9,915 \cdot 10^{-4}$	-1,695	0,4210	---
540	0,3228	---	$1,115 \cdot 10^{-3}$	-1,643	0,4200	---
660	0,3262	---	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,554	0,4181	---
780	0,3291	---	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,479	0,4166	---
915	0,3320	---	$1,889 \cdot 10^{-3}$	-1,407	0,4152	---

Tabela IX - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,0501 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

C_t = concentração de Mn(III) teórica (faradaica), em mol.L^{-1} .

i = corrente constante de 19,93 mA.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

A = absorvância (caminho óptico = 1,00 cm) medida após o tempo t de geração.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$\log(C_{\text{Mn(III)}}/$ $C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	0,1837	0,086	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,908	0,4149	13850
6,0	0,2001	0,144	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,607	0,4305	11590
12,0	0,2116	0,218	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-3,306	0,4072	8811
24,0	0,2238	0,342	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,005	0,4016	6891
48,0	0,2392	0,642	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,703	0,3991	6472
95,9	0,2568	1,25	$1,981 \cdot 10^{-4}$	-2,402	0,3989	6320
140	0,2664	—	$2,891 \cdot 10^{-4}$	-2,236	0,3987	—
189	0,2741	—	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,209	0,3987	—
272	0,2830	—	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,946	0,3981	—
378	0,2910	—	$7,878 \cdot 10^{-4}$	-1,800	0,3975	—
482	0,2968	—	$9,956 \cdot 10^{-4}$	-1,688	0,3969	—
540	0,2992	—	$1,115 \cdot 10^{-3}$	-1,643	0,3964	—
660	0,3033	—	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,554	0,3952	—
780	0,3066	—	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,479	0,3941	—
900	0,3092	—	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,414	0,3929	—

Tabela X - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,0501 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

C_t = concentração de Mn(III) teórica (faradaica), em mol.L^{-1} .

i = corrente constante de 19,93 mA.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

A = absorvância (caminho óptico = 1,00 cm) medida após o tempo t de geração.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absorvância molar média, em $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	A	C_t	$\log(C_{\text{Mn(III)}}/$ $C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	0,1838	0,147	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,908	0,4150	23670
6,0	0,1913	0,202	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,607	0,4047	16280
12,0	0,1996	0,268	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-3,306	0,3952	10830
24,0	0,2075	0,385	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,005	0,3853	7766
48,0	0,2216	0,692	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,703	0,3815	6984
96,0	0,2381	1,32	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,400	0,3802	6642
140	0,2474	---	$2,891 \cdot 10^{-4}$	-2,236	0,3797	---
189	0,2548	---	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,209	0,3794	---
272	0,2639	---	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,946	0,3790	---
378	0,2721	---	$7,878 \cdot 10^{-4}$	-1,800	0,3786	---
488	0,2767	---	$1,008 \cdot 10^{-3}$	-1,695	0,3766	---
540	0,2806	---	$1,115 \cdot 10^{-3}$	-1,643	0,3778	---
660	0,2854	---	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,553	0,3773	---
780	0,2891	---	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,479	0,3766	---
900	0,2922	---	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,414	0,3759	---

Tabela XI - Valores obtidos e calculados para o par Mn(III)/Mn(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 0,0501 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

C_t = concentração de Mn(III) teórica (faradaica), em mol.L^{-1} .

i = corrente constante de 19,93 mA.

E^0 = potencial condicional calculado para o par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

A = absorvância (caminho óptico = 1,00 cm) medida após o tempo t de geração.

$\epsilon_{430\text{nm}}$ = absortividade molar média, em $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, calculada a partir de C_t .

$t/(\text{s})$	$E/(\text{V})$	A	C_t	$\log (C_{\text{Mn(III)}}/$ $C_{\text{Mn(II)}})$	$E^0/(\text{V})$	$\epsilon_{430\text{nm}}$
3,0	0,1320	0,184	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,908	0,3632	29690
6,1	0,1516	0,305	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,599	0,3646	24210
12,0	0,1625	0,402	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-3,306	0,3581	16220
24,0	0,1712	0,530	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,005	0,3489	10690
48,0	0,1815	0,777	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,703	0,3414	7837
96,0	0,1960	1,37	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,400	0,3381	6894
142	0,2003	---	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,230	0,3373	---
189	0,2218	---	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,105	0,3374	---
272	0,2220	---	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,946	0,3371	---
378	0,2304	---	$7,878 \cdot 10^{-4}$	-1,800	0,3369	---
510	0,2378	---	$1,053 \cdot 10^{-3}$	-1,668	0,3365	---
570	0,2466	---	$1,177 \cdot 10^{-3}$	-1,618	0,3364	---
668	0,2445	---	$1,379 \cdot 10^{-3}$	-1,548	0,3361	---
780	0,2482	---	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,478	0,3357	---
900	0,2518	---	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,414	0,3355	---

Com esse novo valor de E^0 , repetiu-se o processo de cálculo da concentração de Mn(III) total, $C_{Mn(III)}$, e Mn(III) espontânea, C_e , utilizando a equação (20), os valores de potencial experimental e a concentração de Mn(II).

Novamente encontrou-se um valor médio de concentração de Mn(III) espontâneo, efetuando-se, a seguir, a construção de um novo gráfico e obtenção de novos valores de E e outro respectivo coeficiente angular. Esse processo de iterações sucessivas foi realizado por quatro ou cinco vezes, e os valores obtidos de E^0 , para cada aproximação, colocados em um gráfico em função do correspondente coeficiente angular da reta E vs. $\log (C_{Mn(III)}/C_{Mn(II)})$. O gráfico obtido de E^0 vs. coeficiente angular também é uma reta, para cada concentração de ligante, conforme pode ser observado pela Figura 11. Assim, foi possível a obtenção de um valor mais preciso de E^0 , obtido por interpolação na reta, como na Figura 11, a partir do valor teórico da inclinação de 0,05916. Esse valor final de E^0 foi utilizado para construção de novos gráficos de E vs. $\log (C_{Mn(III)}/C_{Mn(II)})$, através da equação (20), os quais foram sobrepostos sobre os gráficos experimentais, como pode ser observado nas Figuras 12 a 16. A extensão da oxidação espontânea pode ser avaliada comparando as retas obtidas através dos dados do procedimento experimental e dos dados do tratamento matemático. Percebe-se claramente que, à medida em que a concentração de ligante aumenta, a oxidação espontânea é mais acentuada, pois a distância entre essas duas retas aumenta, principalmente para os primeiros valores. Nos valores finais, as retas quase que se superpõem, indicando que a oxidação espontânea é relativamente menor nessa região, devido à alta concentração de manganês gerado eletroquimicamente, mesmo para as maiores concentrações de ligante. A Figura 17 mostra a variação do potencial condicional, E^0 , em função da concentração do íon azoteto e observa-se, como era de se esperar, que o E^0 diminui à medida que a concentração de ligante aumenta, devido principalmente à forte complexação dos cátions Mn(III) em relação ao Mn(II).

As medições de absorvância em 430 nm, onde os complexos de Mn(III)/N₃⁻ apresentam máximo de absorção, realizadas imediatamente após as medições de cada

valor de potencial, permitiram o cálculo das absorptividades molares médias, $\bar{\epsilon}$, para cada concentração de ligante. A absorptividade molar média pode ser relacionada com os valores de absorbância de acordo com a equação (21), onde b é o caminho óptico de 1 cm, c , a concentração total de Mn(III), obtida através da equação (20), e A , os valores de absorbância medidos. Esses valores são apresentados na Tabela XII. A Figura 18 mostra o gráfico da variação de $\bar{\epsilon}$, em 430 nm, em função da concentração do ligante. Verifica-se que a absorptividade molar média aumenta exponencialmente até aproximadamente 1,8 mol.L⁻¹ em N₃⁻, indicando que os complexos sucessivos formados apresentam diferentes absorptividades molares. Quando a última espécie é formada, a absorptividade molar média atinge um valor limite que deve ser o valor da absorptividade molar do último complexo. O cálculo da absorptividade molar de cada espécie, ϵ_n , será discutido no item IV.7.

Figura 11 - Variação dos valores obtidos para potenciais condicionais, $E^{0'}$, para cada aproximação, em função do correspondente Coeficiente Angular da reta E vs. $\log(C_{Mn(III)}/C_{Mn(II)})$, em meio tampão N_3^-/HN_3 (N_3^- : ● = 0,5 mol.L $^{-1}$, ▼ = 1,0 mol.L $^{-1}$, ⊠ = 1,5 mol.L $^{-1}$, ◊ = 2,0 mol.L $^{-1}$ e ▲ = 4,0 mol.L $^{-1}$, HN_3 = 0,01 mol.L $^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1$ °C).

Figura 12 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1 ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,4470

Coefic. linear (▼) = 0,4077

Coefic. angular (●) = 0,05064

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9918

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 13 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1 ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,40374

Coefic. linear (▼) = 0,4208

Coefic. angular (●) = 0,4994

Coefic. angular (▼) = 0,5916

Coefic. correl. (●) = 0,9949

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 14 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = 25,0 \pm 0,1 ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,3825	Coefic. linear (▼) = 0,3963
Coefic. angular (●) = 0,05149	Coefic. angular (▼) = 0,05916
Coefic. correl. (●) = 0,9987	Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 15 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($T = 25,0 \pm 0,1 ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,3539

Coefic. linear (▼) = 0,3769

Coefic. angular (●) = 0,04612

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9918

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 16 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,3149

Coefic. linear (▼) = 0,3359

Coefic. angular (●) = 0,04708

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9954

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Tabela XII - Valores obtidos dos potenciais condicionais, E^0 , para o par Mn(III)/Mn(II) e das absorvidades molares média, $\bar{\epsilon}$, para o sistema Mn(III)/N₃⁻ encontrados para as concentrações estudadas, após devido tratamento matemático.

$C_{N_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N₃⁻ e H⁺, em mol.L⁻¹, respectivamente.

E^0 = potencial condicional calculado do par Mn(III)/Mn(II) vs. ECS.

ϵ_{430nm} = absorvidade molar média, em mol⁻¹.L.cm⁻¹.

$C_{N_3^-}/C_{H^+}$	$E^0/(V)$	ϵ_{430nm}
0,50/0,01	$0,468 \pm 0,003$	3100
1,00/0,01	$0,421 \pm 0,013$	4927
1,50/0,01	$0,396 \pm 0,006$	5731
2,00/0,01	$0,377 \pm 0,008$	5848
4,00/0,01	$0,336 \pm 0,003$	6349

Figura 17 - Variação do potencial condicional, $E^{\circ'}$, em função do logaritmo da concentração do íon azoteto ($HN_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Figura 18 - Variação da absortividade molar média, $\bar{\epsilon}$, em 430 nm, em função da concentração do íon azoteto ($\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$).

IV.3. Medidas potenciométricas e espectrofotométricas sobre a geração coulométrica de Co(III) em meio tampão azoteto.

Para a determinação da constante de equilíbrio da reação entre os pares Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II), em meio tampão azoteto, descritas em IV.4., foi necessário conhecer os valores dos potenciais condicionais do par Co(III)/Co(II), nas mesmas condições em que foram determinados os potenciais para o par Mn(III)/Mn(II), razão pela qual realizaram-se as mesmas experiências com o cátion Co(II).

IV.3.1. Procedimento experimental.

Cinco soluções tampão de NaN_3/HN_3 foram preparadas da mesma maneira como descrito no item IV.2.2.1. Transferiram-se 100 mL de cada solução tampão do balão volumétrico para uma célula termoestabilizada a 25°C , introduzindo-se os eletrodos de referência, ECS, e indicador, Pt, do potenciômetro e os dois eletrodos de platina, rede e espiral, do coulômetro. Adicionou-se, em seguida, solução de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ $1,490 \text{ mol.L}^{-1}$, através de uma pipeta graduada de 5,0 mL, de maneira a resultar em concentração final de $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ em íons Co(II).

Em seguida iniciou-se a eletrólise, sob agitação constante, com o auxílio de um coulômetro mantendo-se corrente constante de 19,93 mA, gerando-se o cátion Co(III). Após decorrido um certo tempo, t , necessário para a oxidação coulométrica de Co(II) a Co(III), interrompeu-se a passagem de corrente e anotou-se o potencial, E , e o valor da absorbância, A , em 430 nm, da solução obtida.

IV.3.2. Resultados e discussões.

Recorreu-se aqui à mesma metodologia utilizada na determinação dos potenciais condicionais do par Mn(III)/Mn(II), em baixa acidez, mencionada no item IV.2.2.1 o qual leva em consideração a contribuição da oxidação espontânea do *íon metálico(II)* ao *íon metálico(III)* no meio tampão azoteto, através de aproximações sucessivas.

Mencionou-se no item IV.2.2.1 que resultados melhores foram obtidos utilizando solução tampão em menor acidez e aqui também a diminuição da acidez se justifica, pois sabe-se que há possibilidade de oxidação lenta dos azido complexos de Co(II) a Co(III), de acordo com as seguintes reações^[132]:

ou ainda a oxidação espontânea com o oxigênio dissolvido, conforme segue:

O aumento da concentração de Co(III) é favorecido pelo aumento da concentração de HN₃ e pelo aumento da concentração de Co(II). Esse raciocínio pode ser concluído também a partir da equação de Nernst (20). As etapas experimentais foram realizadas utilizando soluções tampão contendo 0,01 mol.L⁻¹ em HN₃ e 0,050 mol.L⁻¹ em Co(II), em concentração final.

Para a obtenção dos potenciais condicionais para o sistema Co(III)/Co(II) em várias concentrações de NaN₃/HN₃, em baixa acidez, recorreu-se a essa mesma metodologia, através de medições de potencial na célula:

Logo após as medições de cada valor de potencial obteve-se o espectro de absorção entre 200 e 800 nm. Aqui, porém, ao contrário do que ocorre no sistema $\text{Mn(II)/N}_3^-/\text{HN}_3$, os complexos $\text{Co(II)/N}_3^-/\text{HN}_3$ apresentam coloração e também absorvem no comprimento de onda máximo dos complexos $\text{Co(III)/N}_3^-/\text{HN}_3$, 365 nm, razão pela qual os espectros de absorção não podem ser registrados utilizando-se água destilada como referência.

Dessa forma, as soluções utilizadas antes da geração, ou seja, $\text{Co(II)/N}_3^-/\text{HN}_3$, deveriam ser utilizadas como soluções de referência, o que torna o processo experimental extremamente difícil, pois deveriam ser tomadas medições de absorbância antes e após cada geração coulométrica. Além disso, devido à alta absortividade molar do sistema $\text{Co(III)/N}_3^-/\text{HN}_3$ ($\bar{\epsilon}_{365\text{nm}} \cong 20.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), os valores de absorbância obtidos são extremamente altos (Figura 19).

Os valores experimentais e calculados para o sistema $\text{Co(III)/N}_3^-/\text{HN}_3$ são apresentados nas Tabelas XIII a XVII. Realizou-se o mesmo processo de iterações sucessivas, mencionado no item IV.2.2.2, e os valores obtidos de E^0 , para cada aproximação, foram colocados em um gráfico em função do correspondente coeficiente angular da reta E vs. $\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$. Esse gráfico é uma reta (Figura 20), e a partir do valor teórico da inclinação, 0,05916, foi possível obter por interpolação na reta um valor mais preciso de E^0 .

As Figuras 21 a 25 mostram as curvas E vs. $\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$, obtidas através da equação (20) e do valor final de E^0 , após o tratamento matemático acima descrito, as quais foram sobrepostas sobre as curvas obtidas experimentalmente. Também aqui a extensão da oxidação espontânea pode ser avaliada comparando as retas obtidas através dos dados do procedimento experimental e dos dados do tratamento matemático. À medida que a concentração de ligante aumenta, a oxidação espontânea é mais acentuada pois a distância entre essas duas retas aumenta, principalmente para os primeiros pontos. Nos pontos finais, as retas quase que se superpõem, indicando que a oxidação espontânea

Figura 19 - Espectros obtidos das soluções contendo: (1): $\text{Co(III)} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; (2): $\text{Mn(II)} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e (3): após a mistura de soluções de $\text{Co(III)} = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Mn(II)} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. ($\text{N}_3^- = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 0,88 cm, água como referência e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$)^[42].

é relativamente menor nessa região, devido à alta concentração de cobalto gerado eletroquimicamente, mesmo para as maiores concentrações de ligante. A maior distância entre as retas aqui obtidas parece mostrar que a oxidação espontânea de Co(II) a Co(III) é mais acentuada do que para o sistema Mn(II)/Mn(III)/N₃⁻, para um mesmo tampão.

A Figura 26 mostra a variação do potencial condicional, E^0' , em função da concentração do íon azoteto, para os sistemas Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II). Da mesma maneira que ocorre para o sistema Mn(III)/Mn(II), o E^0' do par Co(III)/Co(II) diminui à medida que a concentração de ligante aumenta, devido principalmente à forte complexação dos cátions Co(III) em relação ao Co(II). Esses valores de potenciais condicionais são apresentados na Tabela XVIII.

Tabela XIII - Valores obtidos e calculados para o par Co(III)/Co(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co(II)} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

C_t = concentração de Co(III) teórica, em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional calculado para o par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

i = corrente constante de 19,93 mA.

t/s	E/V	C_t	$\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$	E^0/V
3,0	0,1778	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,910	0,4091
6,0	0,1950	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,609	0,4085
12,0	0,2109	$2,479 \cdot 10^{-5}$	-3,308	0,4066
24,0	0,2259	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,006	0,4037
48,0	0,2413	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,705	0,4013
96,0	0,2573	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,403	0,3995
142	0,2683	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,232	0,4004
189	0,2758	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,107	0,4005
272	0,2850	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,948	0,4002
378	0,2937	$7,808 \cdot 10^{-4}$	-1,803	0,4004
480	0,3001	$9,915 \cdot 10^{-4}$	-1,697	0,4005
570	0,3051	$1,177 \cdot 10^{-3}$	-1,621	0,4010
660	0,3092	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,556	0,4012
780	0,3137	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,481	0,4013
900	0,3180	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,417	0,4018

Tabela XIV - Valores obtidos e calculados para o par Co(III)/Co(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co(II)} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

C_t = concentração de Co(III) teórica, em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional calculado para o par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

i = corrente constante de 19,93 mA.

t/s	E/V	C_t	$\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$	E^0/V
3,5	0,1384	$7,229 \cdot 10^{-6}$	-3,843	0,3658
6,0	0,1656	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,609	0,3791
12,0	0,1795	$2,479 \cdot 10^{-5}$	-3,308	0,3752
24,0	0,1890	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,006	0,3668
48,0	0,1976	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,705	0,3576
96,0	0,2065	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,403	0,3487
142	0,2134	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,232	0,3455
189	0,2187	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,107	0,3434
272	0,2258	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,948	0,3410
378	0,2327	$7,812 \cdot 10^{-4}$	-1,803	0,3384
480	0,2374	$9,915 \cdot 10^{-4}$	-1,697	0,3378
540	0,2404	$1,115 \cdot 10^{-3}$	-1,645	0,3377
660	0,2448	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,556	0,3368
780	0,2484	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,481	0,3360
900	0,2518	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,417	0,3356

Tabela XV - Valores obtidos e calculados para o par Co(III)/Co(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co(II)} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

C_t = concentração de Co(III) teórica, em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional calculado para o par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

i = corrente constante de 19,93 mA.

t/s	$E/\text{(V)}$	C_t	$\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$	$E^0/\text{(V)}$
2,9	0,1306	$5,990 \cdot 10^{-6}$	-3,924	0,3628
6,0	0,1318	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,609	0,3453
12,0	0,1376	$2,479 \cdot 10^{-5}$	-3,308	0,3333
24,0	0,1478	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,006	0,3257
48,0	0,1589	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,705	0,3189
96,0	0,1705	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,403	0,3127
142	0,1787	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,232	0,3108
189	0,1859	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,107	0,3106
272	0,1923	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,948	0,3075
378	0,1988	$7,806 \cdot 10^{-4}$	-1,803	0,3055
480	0,2034	$9,915 \cdot 10^{-4}$	-1,697	0,3038
570	0,2068	$1,177 \cdot 10^{-3}$	-1,621	0,3027
660	0,2100	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,556	0,3020
780	0,2137	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,481	0,3013
900	0,2163	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,417	0,3001

Tabela XVI - Valores obtidos e calculados para o par Co(III)/Co(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co(II)} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

C_t = concentração de Co(III) teórica, em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional calculado para o par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

i = corrente constante de 19,93 mA.

t/s	$E/\text{(V)}$	C_t	$\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$	$E^0/\text{(V)}$
3,0	0,0789	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,910	0,3102
6,0	0,0940	$1,239 \cdot 10^{-5}$	-3,609	0,3075
12,0	0,1016	$2,479 \cdot 10^{-5}$	-3,308	0,2973
24,0	0,1144	$4,957 \cdot 10^{-5}$	-3,006	0,2926
48,0	0,1253	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,705	0,2853
96,0	0,1385	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,403	0,2807
142	0,1471	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,232	0,2792
189	0,1542	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,107	0,2789
272	0,163,3	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,948	0,2785
378	0,1717	$7,808 \cdot 10^{-4}$	-1,803	0,2784
480	0,1774	$9,915 \cdot 10^{-4}$	-1,697	0,2778
540	0,1806	$1,154 \cdot 10^{-3}$	-1,645	0,2779
660	0,1852	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,556	0,2772
780	0,1887	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,481	0,2763
930	0,1923	$1,921 \cdot 10^{-3}$	-1,402	0,2752

Tabela XVII - Valores obtidos e calculados para o par Co(III)/Co(II), em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Co(II)} = 0,0504 \text{ mol.L}^{-1}$ ($V_{\text{total}} = 100 \text{ mL}$, $T = (25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$).

E = potencial medido (vs. ECS) após tempo t de geração.

C_t = concentração de Co(III) teórica, em mol.L^{-1} .

E^0 = potencial condicional calculado para o par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

i = corrente constante de 19,93 mA.

$t(\text{s})$	$E(\text{V})$	C_t	$\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$	$E^0(\text{V})$
3,0	0,0798	$6,197 \cdot 10^{-6}$	-3,910	0,3111
6,1	0,0804	$1,260 \cdot 10^{-5}$	-3,609	0,2935
12,0	0,0838	$2,479 \cdot 10^{-5}$	-3,308	0,2795
24,1	0,0898	$4,978 \cdot 10^{-5}$	-3,005	0,2676
48,0	0,0971	$9,915 \cdot 10^{-5}$	-2,705	0,2571
96,0	0,1076	$1,983 \cdot 10^{-4}$	-2,403	0,2498
142	0,1138	$2,933 \cdot 10^{-4}$	-2,232	0,2459
189	0,1191	$3,904 \cdot 10^{-4}$	-2,107	0,2438
272	0,1239	$5,618 \cdot 10^{-4}$	-1,948	0,2393
378	0,1320	$7,808 \cdot 10^{-4}$	-1,803	0,2387
510	0,1376	$1,053 \cdot 10^{-4}$	-1,670	0,2364
570	0,1397	$1,177 \cdot 10^{-3}$	-1,621	0,2356
660	0,1422	$1,363 \cdot 10^{-3}$	-1,556	0,2344
780	0,1448	$1,611 \cdot 10^{-3}$	-1,481	0,2324
900	0,1469	$1,859 \cdot 10^{-3}$	-1,417	0,2307

Figura 20 - Variação dos valores obtidos para potenciais condicionais, E' , para cada aproximação, em função do correspondente Coeficiente Angular da reta E vs. $\log (C_{Co(III)}/C_{Co(II)})$, em meio tampão N_3^-/HN_3 (N_3^- : $\bullet = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\blacktriangledown = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\boxplus = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\diamond = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\blacktriangle = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $HN_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Figura 21 - Variação de E vs. $\log (C_{Co(III)}/C_{Co(II)})$ em meio tampão de $NaN_3 = 0,5$ mol.L⁻¹ e $HN_3 = 0,01$ mol.L⁻¹, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0$ mol.L⁻¹ com $NaClO_4$ e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ C$).

Coefic. linear (●) = 0,3949

Coefic. linear (▼) = 0,4007

Coefic. angular (●) = 0,05592

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9993

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 22 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,3080

Coefic. linear (▼) = 0,3384

Coefic. angular (●) = 0,04113

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9908

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 23 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 e $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,2657

Coefic. linear (▼) = 0,3021

Coefic. angular (●) = 0,03740

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9888

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 24 - Variação de E vs. $\log(C_{Co(III)}/C_{Co(II)})$ em meio tampão de $NaN_3 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $HN_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ C$).

Coefic. linear (●) = 0,2534

Coefic. linear (▼) = 0,2769

Coefic. angular (●) = 0,04557

Coefic. angular (▼) = 0,05901

Coefic. correl. (●) = 0,9959

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Figura 25 - Variação de E vs. $\log (C_{\text{Co(III)}}/C_{\text{Co(II)}})$ em meio tampão de $\text{NaN}_3 = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, experimental (●) e após o tratamento matemático (▼) ($T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

Coefic. linear (●) = 0,1849

Coefic. linear (▼) = 0,2276

Coefic. angular (●) = 0,04353

Coefic. angular (▼) = 0,05916

Coefic. correl. (●) = 0,9786

Coefic. correl. (▼) = 0,9999

Tabela XVIII - Valores obtidos dos potenciais condicionais, E^0 , para o par Co(III)/Co(II) no sistema Co(III)/ N_3^- encontrados para as concentrações estudadas, após devido tratamento matemático.

$C_{N_3^-}$ e C_{H^+} = concentrações analíticas de N_3^- e H^+ , em mol.L⁻¹, respectivamente.

E^0 = potencial condicional calculado do par Co(III)/Co(II) vs. ECS.

$C_{N_3^-}/C_{H^+}$	$E^0/(V)$
0,50/0,01	$0,401 \pm 0,005$
1,00/0,01	$0,338 \pm 0,024$
1,50/0,01	$0,302 \pm 0,018$
2,00/0,01	$0,277 \pm 0,018$
4,00/0,01	$0,228 \pm 0,029$

Figura 26 - Variação de $E^{0'}$ (E.C.S.) vs. $\log [N_3^-]$, para os pares Co(III)/Co(II) (●) e Mn(III)/Mn(II) (▽) ($HN_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$).

IV.4. Determinação da constante de equilíbrio da reação entre Co(III) e Mn(II), em meio tampão azoteto.

Como mencionado anteriormente, a oxidação de Co(II) a Co(III) por oxigênio dissolvido, no sistema N_3^-/HN_3 é, em certas condições, um processo muito lento, mas que pode se tornar mais rápido na presença de S(IV), na forma de SO_2 , SO_3^{2-} e HSO_3^- . Nesse caso, S(IV) induz a oxidação de Co(II) a Co(III).

A reação induzida acima foi descrita e utilizada em um teste qualitativo do tipo "spot test" para S(IV)^[2, 149]. Muitos anos depois, a partir dessa reação desenvolveu-se o método citado no item I para a determinação de traços de S(IV) em água de chuva, através de medições, em 365 nm, do Co(III) formado proporcionalmente ao SO_2 existente na amostra^[38].

O conhecimento das constantes de equilíbrio dos sistemas Co(II)/ N_3^- ^[29] e Co(III)/ N_3^- ^[37] permitiu calcular as espécies existentes nessas condições, fornecendo subsídios para melhor entender o mecanismo envolvido nessa reação^[39].

Verificou-se, entretanto, que a introdução de quantidades adequadas de Mn(II) elimina o período de indução, reduzindo significativamente o tempo de reação acima^[38], indicando que existe uma relação adequada entre as concentrações de Mn(II) e de Co(II), para que a reação se desenvolva com rapidez, sensibilidade e livre de um componente de oxidação espontânea. Comprovou-se que quando se mantém $Co(II) = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $Mn(II) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ em N_3^- livre e pH entre 5,5 e 6, concentrações essas na solução de trabalho final, conseguem-se condições ótimas para o trabalho analítico^[38].

Comprovou-se que um excesso de Mn(II) tem um efeito prejudicial nesse método analítico, pois devido ao equilíbrio da equação (33), ocorre consumo de Co(III) com decréscimo do pico de absorção a 365 nm. A participação do Mn(II), porém, ainda não foi esclarecida totalmente, embora estudos recentes demonstrem a existência do equilíbrio "redox" entre Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II), segundo a equação (33), havendo sempre em solução uma pequena, mas significativa, quantidade de Mn(III)^[42].

Essa reação pode ser melhor visualizada através da Figura (19) na qual observa-se que a adição de um ligeiro excesso de Mn(II) em uma solução tampão N_3^-/HN_3 contendo Co(III) provoca a diminuição do valor de absorbância em 365 nm, região característica dos complexos do sistema Co(III)/ N_3^-/HN_3 , além do aparecimento de um banda espectral em 430 nm, característica do sistema Mn(III)/ N_3^-/HN_3 .

Para calcular o valor da constante redox para essa reação (33), utilizaram-se os valores dos potenciais condicionais dos pares Co(III)/Co(II) e Mn(III)/Mn(II), em várias concentrações de tampão azoteto, determinados conforme descrito nos itens IV.2 e IV.3.

Os experimentos acima citados levaram aos valores apresentados na Tabela XIX e permitiram o cálculo dos valores das constantes redox, segundo a equação (34), os quais são apresentados na Tabela XX.

$$\log K = (E^{\circ'}_{\text{Co(III)/Co(II)}} - E^{\circ'}_{\text{Mn(III)/Mn(II)}})/0,05916 \quad (34)$$

A Figura 27 mostra a variação da constante de equilíbrio redox para a reação (33) em função da concentração do íon azoteto. Observa-se que o valor dessa constante decai segundo uma curva exponencial, o que sugere diferentes tendências à complexação pelas espécies Co(II), Co(III), Mn(II) e Mn(III), e que, nessas condições, o equilíbrio dessa reação está deslocado para a esquerda.

Tabela XIX - Valores obtidos para os potenciais condicionais, E^0 , vs. ECS dos sistemas $\text{Co(III)/Co(II)/N}_3^-$ e $\text{Mn(III)/Mn(II)/N}_3^-$, nas concentrações estudadas.

$\text{N}_3^- / \text{HN}_3$ (mol.L ⁻¹)	$E^0 / (\text{V})$	
	$\text{Co(III)/Co(II)/N}_3^-$	$\text{Mn(III)/Mn(II)/N}_3^-$
0,50/0,01	0,401	0,468
1,00/0,01	0,338	0,421
1,50/0,01	0,302	0,396
2,00/0,01	0,277	0,377
4,00/0,01	0,228	0,336

Tabela XX - Valores calculados da constante de equilíbrio redox para a reação (33), nas concentrações estudadas.

$\text{N}_3^- / \text{HN}_3$ (mol.L ⁻¹)	$K/10^{-2}$
0,50/0,010	7,1
1,0/0,010	4,0
1,5/0,010	2,6
2,0/0,010	2,0
4,0/0,010	1,5

Figura 27 - Variação de K para a reação (33) em função da concentração de íon azoteto.

IV.5. Determinação do potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) em meio iônico não complexante.

Analisando os dados espectrofotométricos obtidos para o sistema Mn(III)/N₃⁻, item IV.2.2, Figura 18, percebe-se que a absorvidade molar média em 430 nm, aumenta com o aumento da concentração de ligante. Isso indica que uma mistura de complexos está presente, pois a absorvidade molar média varia de 3100 a 6349 mol⁻¹.L.cm⁻¹, em solução de íon azoteto com intervalo de concentração de 0,439 a 3,85 mol.L⁻¹, tendendo a um valor constante.

Mencionou-se que os dados obtidos poderiam levar também, em etapa posterior, a valores de constantes de equilíbrio dos complexos de Mn(III)/N₃⁻, de maneira semelhante como foi realizada para o sistema Co(III)/N₃⁻[37].

Todavia, um dado importante para o cálculo das constantes de equilíbrio do sistema Mn(III)/N₃⁻ é o valor do potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II), em meio não complexante, E⁰'s, em força iônica 2,0 mol.L⁻¹ em NaClO₄. Esse valor, porém, não é de fácil obtenção devido à tendência à hidrólise do cátion trivalente^[150] bem como à alta tendência ao desproporcionamento, em meio de baixa acidez^[151], conforme equação (35), exigindo estudos em meio de alta acidez:

A literatura apresenta o valor de 1,5 V vs. ENH como sendo o potencial condicional do sistema Mn(III)/Mn(II), em meio de ácido perclórico 3,0 mol.L⁻¹[152] ou em meio de ácido sulfúrico 7,5 mol.L⁻¹[153]. Esse valor em meio não complexante não pode ser utilizado em combinação com dados potenciométricos obtidos em meio de ligante azoteto, devido às condições experimentais muito diferentes, como acidez e força iônica. Dessa forma, decidiu-se determinar o potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante, E⁰'s, e em condição experimental tão próxima quanto possível

daquela onde determinou-se os potenciais condicionais desse mesmo par em meio complexante.

IV.5.1. Geração coulométrica de Mn(III), a baixa temperatura, em meio não complexante e alta acidez.

Inicialmente optou-se pela determinação do potencial condicional em meio não complexante, E^0 s, em baixa temperatura, pois experiências anteriores demonstraram que a estabilidade da espécie trivalente é maior nessa condição, proporcionando medições de potencial mais estáveis.

Dessa forma, em uma célula de 100 mL termoequilizada a 0°C , introduziram-se os eletrodos indicador, Pt, e de referência, ECS, do potenciômetro e o ânodo e o cátodo do coulômetro. Adicionou-se, em seguida, solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ $2,056 \text{ mol.L}^{-1}$, de maneira a resultar em concentração final de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ em íons $\text{Mn}(\text{II})$ para um volume final de 100 mL. Solução concentrada de HClO_4 , comercialmente disponível, foi adicionada para obtenção do meio ácido em $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Iniciou-se, então, a eletrólise sob agitação constante com o auxílio do coulômetro a corrente constante gerando-se o cátion $\text{Mn}(\text{III})$ em concentração aproximadamente $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Após decorrido um certo tempo, t , necessário para a oxidação coulométrica de $\text{Mn}(\text{II})$ a $\text{Mn}(\text{III})$, interrompeu-se a passagem de corrente e anotou-se o potencial obtido, E . A concentração de $\text{Mn}(\text{III})$ teórica foi obtida pela lei de Faraday, através da equação (25), onde i era a corrente que passava através da solução, em mA, t , o tempo da eletrólise, em segundos, F , a constante de Faraday, (96.487 C), V , o volume da solução eletrolisada, em litros, e Ct , a concentração, em mol.L^{-1} , de $\text{Mn}(\text{III})$ obtida após a eletrólise.

Para calcular o valor desse potencial condicional, as medições potenciométricas foram feitas inicialmente na célula (36), abaixo descrita:

$$\text{Hg}^0 | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{NaCl}(\text{sat}): 2,0 \text{ M HClO}_4, 0,5 \text{ M Mn}^{2+}, z [\text{Mn}^{3+}] | \text{Au} \quad (36)$$

Contudo, as medições de potencial em várias soluções, mesmo a 0 °C, não levaram a um valor reprodutível de potencial condicional, provavelmente devido às dificuldades já mencionadas no item anterior. O potencial é razoavelmente estável durante a geração, mas permanece instável quando a eletrólise é interrompida. A substituição da rede de platina, utilizada como ânodo, por um eletrodo de grafite não resultou em benefício nas medições de potencial. Através da Figura 28, observa-se o gráfico obtido em uma dessas oxidações anódicas, o qual deveria ser uma reta com inclinação de 0,05420. A alteração da corrente de 3, para 10 ou 20 mA e a variação de acidez de 0,5 para 2 ou 5,0 mol.L⁻¹, em HClO₄, não contribuíram significativamente para obtenção de resultados favoráveis do E^os. A adição de solução de AgClO₄, na ordem 10⁻³ mol.L⁻¹, para agir como um mediador de potencial, também não resultou em valores mais reprodutíveis.

IV.5.2. Geração química de Mn(III), em temperatura ambiente, em meio não complexante e alta acidez.

Uma forma alternativa de obter o valor do potencial condicional, E^os, em meio de acidez elevada, foi realizada através da reversão do desproporcionamento da reação demonstrada pela equação (35), adicionando a 50 mL de uma solução 2,0 mol.L⁻¹ em HClO₄ e 0,5 mol.L⁻¹ em Mn(II), um excesso de dióxido de manganês a fim de formar Mn(III) na ordem 10⁻³ mol.L⁻¹. O tempo de contato do MnO₂ com a solução acima variou de 1 hora, com agitação constante e, até 24 horas, sem agitação, depois do que o óxido foi retirado por centrifugação, encontrando-se em solução concentração aproximadamente constante do íon trivalente. Depois de anotado o potencial de eletrodo de Au vs. ECS, alíquotas de 10 e 25 mL foram rapidamente transferidas para outra célula a 25,0 °C, onde determinou-se a concentração do cátion trivalente. Para avaliar a concentração final

Figura 28 - Variação do potencial experimental medido após geração anódica, em função do $\log (C_{\text{Mn(III)}}/C_{\text{Mn(II)}})$, em meio não complexante ($i = 20 \text{ mA}$, $\text{Mn(II)} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HClO}_4 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $T = (0,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

de Mn(III), um excesso de I^- foi adicionado e o I_2 formado foi titulado com solução padrão de $Na_2S_2O_3$, utilizando amido como indicador, segundo as reações :

Após várias medições de potencial, utilizando a mesma célula (36), e várias titulações, obteve-se o valor médio de $1,077 \pm 0,03$ V vs. ECS, a uma temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C, o qual foi considerado como o potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante, E^0_s .

IV.5.3. Cálculo do valor do potencial condicional de redução do par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante e baixa acidez.

A avaliação do valor do potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante, E^0_s , em $NaClO_4$ $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e em baixa acidez foi feita utilizando o sistema redox Fe(III)/Fe(II) como um *sistema potenciométrico piloto*.

Dessa forma, outros experimentos foram feitos usando a célula (36), contendo Fe(III) e Fe(II) em concentrações iguais a $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e quantidade suficiente de $HClO_4$ para manutenção da força iônica em 2 mol.L^{-1} . Essas medições levaram a um valor do potencial condicional do sistema Fe(III)/Fe(II) igual a $0,518$ V vs. ECS.

Experimentos posteriores em condição de menor acidez, ou seja, $HClO_4$ $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$, contendo Fe(III) e Fe(II) igualmente em concentração $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, na mesma condição de força iônica acima descrita, mas mantida com $NaClO_4$, levaram a um valor de potencial de $0,504$ V vs. ECS para esse mesmo sistema Fe(III)/Fe(II). Esse valor diverge somente $0,014$ V do valor do potencial obtido em condição de alta acidez e diferente meio iônico, o qual pode ser utilizado como uma correção para estimar o valor do potencial condicional, E^0_s , do par Mn(III)/Mn(II).

Como ambos os sistemas são constituídos pela razão *ion metálico(III)/ion metálico(II)* parece razoável atribuir a mesma razão de coeficientes de atividade, $\gamma_{\text{III}}/\gamma_{\text{II}}$ para ambos cátions trivalente/divalente. Considerando estes aspectos, o sistema Fe(III)/Fe(II) pode ser usado como um *sistema potenciométrico piloto*, que permite a estimativa do valor do E^0 's para o sistema Mn(III)/Mn(II) para força iônica $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, descontando $0,014 \text{ V}$ de $1,077 \text{ V}$, tornando-se $1,063 \text{ V}$ vs. ECS, conforme Esquema 1

Esquema 1 - Estimativa do potencial condicional do par Mn(III)/Mn(II), em meio não complexante e baixa acidez utilizando o sistema redox Fe(III)/Fe(II) como um *sistema potenciométrico piloto*.

	E^0 's (Mn(III)/Mn(II)) vs. ECS / (V)		E^0 's (Fe(III)/Fe(II)) vs. ECS / (V)
Alta acidez ($2,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$)	1,077	$\longleftrightarrow 0,559 \text{ V}$	0,518
	↑		↑
	0,014 V		0,014V
Baixa acidez ($0,03 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HClO}_4$, $2,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4$)	↓ 1,063	$\longleftrightarrow 0,559 \text{ V}$	↓ 0,504

IV.6. Determinação das constantes de equilíbrio para os complexos no sistema Mn(III)/N₃⁻.

Como é bem conhecido, os dados de equilíbrio necessários para obtenção de constantes de estabilidade, β_n , podem ser obtidos utilizando a função de Fronacus, ou grau de formação, $F_0(L)$, para várias concentrações de ligante^[154,155], em sistemas mononucleares, conforme equação (39):

$$F_0(L) = 1 + \sum_{n=1}^n \beta_n [N_3^-]^n \quad (39)$$

O valor da função de Fronaeus, para cada concentração de ligante livre, pode ser relacionado com a variação do potencial em um meio não complexante, E_s , para um valor menos positivo em presença de ligante, E_x , a 25 °C, conforme as seguintes equações^[94], onde $C_M = [M]$ para um meio complexante:

$$E_s = E^0_s + (0,05916 / n_e) \cdot \log C_M \quad (40)$$

$$E_x = E^0_s + (0,05916 / n_e) \cdot \log [M] \quad (41)$$

Se a concentração analítica do metal for a mesma nos dois casos E_x pode ser relacionado com C_M , da forma como segue:

$$E_x = E^0_x + (0,05916 / n_e) \cdot \log C_M \quad (42)$$

e igualando-se as equações (41) e (42), tem-se:

$$-\Delta E^{0'}_{x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{[C_M]}{[M]} \quad (43)$$

mas como $F_0(L) = C_M / [M]$, então:

$$-\Delta E^{0'}_{x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log F_0(L) \quad (44)$$

ou,

$$F_0(L) = \text{antilog} \{ -((\Delta E^{0'}_{x,s} \cdot n_e) / 0,05916) \} \quad (45)$$

Combinando-se a equação (45) com a equação (39), os valores das constantes de equilíbrio podem ser facilmente encontradas. Para duas concentrações próximas de ligante, 1 e 2, por exemplo, a equação (44) pode ser escrita como:

$$-\Delta E^{0'}_{1x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log F_0(L)_1 \quad (46)$$

$$-\Delta E^{0'}_{2x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log F_0(L)_2 \quad (47)$$

Subtraindo-se as equações (46) e (47) encontra-se:

$$-\Delta E^{0'}_{(2-1)x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot (\log F_0(L)_{(2)} - \log F_0(L)_{(1)}) \quad (48)$$

ou ainda,

$$-\Delta E^{0'}_{(2-1)x,s} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \Delta \log F_0(L)_{(2-1)} \quad (49)$$

a qual rearranjada pode ser escrita como:

$$\Delta \log F_0(L)_{(2-I)} = (-\Delta E_{(2-I)_{x,s}}^{0'} \cdot n_e) / 0,05916 \quad (50)$$

Quando o íon metálico está em dois estados de oxidação, M_{ox} . e M_{red} ., ou M_{III} e M_{II} , como no sistemas $Co(III)/Co(II)/N_3^-$ ou $Mn(III)/Mn(II)/N_3^-$, o valor de $\Delta E_{x,s}^{0'}$ também se relaciona com a razão dos valores dos $F_0(L)$, e as equações (40), (41) e (42) podem ser escritas como as equações (51), (52) e (53), abaixo descritas^[156]:

$$E_s = E_s^{0'} + (0,05916 / n_e) \log (C_{M_{III}} / C_{M_{II}}) \quad (51)$$

$$E_x = E_s^{0'} + (0,05916 / n_e) \log [M_{III}] / [M_{II}] \quad (52)$$

Desde que a concentração analítica do metal nos dois estados de oxidação, $C_{M_{III}}$ e $C_{M_{II}}$, seja a mesma e se mantenha constante em meio complexante e não complexante, o valor de potencial medido pode também ser relacionado com a concentração analítica das espécies, da forma como segue:

$$E_x = E_x^{0'} + (0,05916 / n_e) \log (C_{M_{III}} / C_{M_{II}}) \quad (53)$$

e igualando-se as equações (52) e (53), tem-se:

$$-\Delta E_{x,s}^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{(C_{M_{III}} / C_{M_{II}})}{[M_{III}] / [M_{II}]} \quad (54)$$

e rearranjando obtêm-se,

$$-\Delta E_{x,s}^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{(C_{MIII})}{(C_{MII})} \cdot \frac{[M_{II}]}{[M_{III}]} \quad (55)$$

ou,

$$-\Delta E_{x,s}^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{F_0(L)_{III}}{F_0(L)_{II}} \quad (56)$$

ou ainda,

$$-\Delta E_{x,s}^{0'} = - (E_x^{0'} - E_s^{0'}) = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{F_0(L)_{ox}}{F_0(L)_{red}} \quad (57)$$

na qual $F_0(L)_{ox}$ refere-se ao sistema $Mn(III)/N_3^-$, e $F_0(L)_{red}$, ao sistema $Mn(II)/N_3^-$.

IV.6.1. Obtenção dos valores de $F_0(L)_{ox}$.

Para a obtenção das constantes de equilíbrio dos complexos formados entre o íon $Mn(III)$ e o íon azoteto, foram realizadas medições de potencial conforme descrito no item IV.2.2.

Conhecendo-se os valores de $E_s^{0'}$ e $F_0(L)_{red}$ e $E_x^{0'}$, para diferentes concentrações de ligante, os valores de $F_0(L)_{ox}$ podem ser obtidos utilizando a equação (57), e, dessa forma, o cálculo dos valores das constantes globais para os complexos de $Mn(III)/N_3^-$ pode ser realizado.

A Tabela XXI apresenta vários dados potenciométricos de $-\Delta E_{x,s}^{0'} = - (E_x^{0'} - E_s^{0'})$ para o sistema $Mn(III)/Mn(II)/N_3^-$, na faixa de 0,4395 a 1,936 mol.L⁻¹ em azoteto, em força iônica constante 2,0 mol.L⁻¹, mantida com NaClO₄. Para o meio não complexante foi considerado o potencial condicional de redução ($E^{0'}_s = 1,063$ V vs. ECS), conforme cálculo descrito em IV.5.3. Em meio complexante foram utilizados os potenciais condicionais de redução, $E_x^{0'}$, obtidos experimentalmente como mencionado na Tabela XII no item IV.2.2.2.

Tabela XXI - Dados potenciométricos de $-\Delta E^0 = -(E^0_x - E^0_s)$ para o sistema $\text{Mn(III)/Mn(II)/N}_3^-$, na faixa de concentração de íon azoteto de 0,5 a 1,8 mol.L^{-1} , $I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E^0_s = 1,063 \text{ V vs. ECS}$).

$-\Delta E^0 / (\text{V})$	$[\text{N}_3^-] / (\text{mol.L}^{-1})$	$E_0(\text{L})_{\text{red}}$	$E_0(\text{L})_{\text{ox}} / 10^{10}$
0,5959	0,4395	4,407	5,210
0,6007	0,4760	4,865	6,933
0,6061	0,5283	5,578	9,808
0,6119	0,5875	6,471	14,26
0,6178	0,6492	7,505	20,81
0,6232	0,7076	8,586	29,37
0,6273	0,7539	9,519	38,20
0,6339	0,8323	11,26	58,42
0,6375	0,8764	12,33	73,61
0,6400	0,9087	13,16	86,59
0,6450	0,9757	15,02	119,9
0,6492	1,034	16,77	157,8
0,6541	1,106	19,14	218,5
0,6576	1,162	21,14	275,9
0,6627	1,248	24,50	389,9
0,6658	1,306	26,97	484,4
0,6700	1,390	30,87	652,8
0,6726	1,446	33,69	788,3
0,6779	1,578	41,06	1182
0,6804	1,653	45,75	1450
0,6824	1,724	50,52	1731
0,6858	1,877	62,04	2426
0,6867	1,936	66,96	2712

A Figura 29 mostra a curva de $\Delta E^{\theta'}_{x,s}$ vs. $[N_3^-]$ construída com dados interpolados, obtidos através de dados experimentais mostrados na Tabela XXI. Essa interpolação foi necessária para permitir a elaboração dos cálculos com um maior número de valores de $F_0(L)_{ox}$.

Os valores de $F_0(L)$ referentes aos complexos de Mn(II) com íons azoteto, $F_0(L)_{red}$, podem ser calculados para várias concentrações de ligante utilizando as constantes de formação global para os quatro complexos ($\beta_1 = 4,15 M^{-1}$, $\beta_2 = 6,61 M^{-2}$, $\beta_3 = 3,33 M^{-3}$, $\beta_4 = 0,63 M^{-4}$), determinadas em trabalho anterior^[41] utilizando a equação (58):

$$F_0(L)_{red} = 1 + 4,15 [N_3^-]^1 + 6,61 [N_3^-]^2 + 3,33 [N_3^-]^3 + 0,63 [N_3^-]^4 \quad (58)$$

Os valores de $F_0(L)_{ox}$ na mesma concentração de ligante livre, correspondentes aos complexos de Mn(III), podem ser calculados introduzindo os valores de $F_0(L)_{red}$, $E^{\theta'}_x$ e $E^{\theta'}_s$, determinados anteriormente, na equação (57). A Figura 30 mostra os valores da função de Fronaeus, $F_0(L)$, obtidos para a espécie oxidada e reduzida para o sistema Mn(II)/Mn(III)/ N_3^- , também representados na Tabela XXI, onde pode ser observada a diferença da grandeza nos valores das constantes para esses dois sistemas, pois $F_0(L)_{ox}$ é muito maior que $F_0(L)_{red}$ para uma mesma concentração de ligante livre. Os altos valores de $F_0(L)$ para a espécie trivalente, $F_0(L)_{ox}$, em relação a espécie divalente, $F_0(L)_{red}$, mostram que Mn(III) tende a formar complexos mais fortes com o íon azoteto do que o íon Mn(II) (Figura 30).

IV.6.2. Obtenção dos valores de número médio de ligantes.

A função de formação, ou número médio de ligantes, $\bar{n}$, que descreve a extensão da formação dos complexos, foi definida por Bjerrum^[157] como a relação entre a quantidade de ligante coordenado e a concentração analítica de metal, como segue:

Figura 29 - Interpolação dos valores obtidos da variação de $-\Delta E' = -(E'^0_x - E'^0_s)$ em função da concentração de íon azoteto de 0,5 a 1,8 mol.L⁻¹, para o sistema Mn(III)/Mn(II) ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaClO₄, $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $E'^0_s = 1,063 \text{ V}$).

Figura 30 - Variação do logaritmo da função de Fronaeus obtida para os complexos de Mn(III) (*) e Mn(II) (◆) em função da concentração de íon azoteto de 0,5 a 1,8 mol.L⁻¹ (I = 2,0 mol.L⁻¹ em NaClO₄ e T = 25,0 ± 0,1 °C).

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (59)$$

A constante de estabilidade global de formação, β_n , a concentração analítica do metal, C_M , e do ligante, C_L , são representadas respectivamente pelas equações abaixo:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (60)$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n] = \sum_{i=0}^n [ML_i] \quad (61)$$

e

$$C_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots + n [ML_n] = [L] + \sum_{i=0}^n i [ML_i] \quad (62)$$

substituindo essas expressões na equação (59), a função de formação pode ser escrita como:

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2.[ML_2] + 3.[ML_3] + \dots + n.[ML_n]}{[M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \dots + [ML_n]} \quad (63)$$

ou,

$$\bar{n} = \frac{\beta_1.[L] + 2.\beta_2.[L]^2 + 3.\beta_3.[L]^3 + \dots + n.\beta_n.[L]^n}{1 + \beta_1.[L] + \beta_2.[L]^2 + \beta_3.[L]^3 + \dots + \beta_n.[L]^n} \quad (64)$$

ou ainda mais genericamente,

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i \cdot [L]^i}{\sum_{i=0}^n \beta_i \cdot [L]^i} \quad (65)$$

Comparando as equações (39) e (64), nota-se que o denominador da equação (64) é igual à equação (39) e pode ser substituído, como segue:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n}{F_0(L)} \quad (66)$$

Além disso, derivando a equação (39) em relação a [L], e multiplicando por [L], obtemos o numerador da equação (64), ou seja:

$$\frac{\partial F_0(L)}{\partial [L]} \cdot [L] = \beta_1 \cdot [L] + 2 \cdot \beta_2 \cdot [L]^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot [L]^3 + \dots + n \cdot \beta_n \cdot [L]^n \quad (67)$$

Dessa forma pode-se utilizar a função de Fronaeus, $F_0(L)$, para o cálculo do número médio de ligantes de um sistema envolvendo somente um estado de oxidação, pois:

$$\bar{n} = \frac{\frac{\partial F_0(L)}{\partial [L]} \cdot [L]}{F_0(L)} = \frac{\partial F_0(L)}{F_0(L)} \cdot \frac{[L]}{\partial [L]} \quad (68)$$

Como $\partial Z/Z = \partial \ln Z$ e $\ln Z = 2,303 \cdot \log Z$, então a equação acima pode ser transformada em:

$$\bar{n} = \frac{\partial \log F_0(L)}{\partial \log [L]} \quad (69)$$

ou ainda em,

$$\partial \log F_0(L) = \bar{n} \cdot \partial \log [L] \quad (70)$$

Integrando a equação (70) no intervalo de concentração de ligante livre de 0 a uma dada concentração [L], obtém-se como resultado a função de Fronaeus:

$$\log F_0(L) = \int_0^{[L]} \bar{n} \cdot d \log [L] \quad (71)$$

ou então integrando em intervalos menores de ligante livre:

$$\Delta \log F_0(L) = \int_{[L]_1}^{[L]_2} \bar{n} \cdot d \log [L] \quad (72)$$

Para um sistema envolvendo dois estados de oxidação, conforme equação (56) e considerando duas concentrações próximas de ligante, 1 e 2, por exemplo, tem-se que:

$$-\Delta E_{(I)_{x,s}}^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{F_0(L)_{III,(1)}}{F_0(L)_{II,(1)}} \quad (73)$$

e

$$-\Delta E_{(2)_{x,s}}^{0'} = \frac{0,05916}{n_e} \cdot \log \frac{F_0(L)_{III,(2)}}{F_0(L)_{II,(2)}} \quad (74)$$

e subtraindo-se (74) de (73), encontra-se a expressão:

$$-\Delta E_{(2-1)_{x,s}}^{0'} = \left(\frac{0,05916}{n_e} \right) \cdot \{(\Delta \log F_0(L)_{III,(2-1)}) - (\Delta \log F_0(L)_{II,(2-1)})\} \quad (75)$$

Combinando-se a equação (72) com a equação acima (75),

$$-\Delta E_{(2-1)_{x,s}}^{0'} = \left(\frac{0,05916}{n_e} \right) \cdot \{(\bar{n}_{III} \cdot \Delta \log [L]_{(2-1)}) - (\bar{n}_{II} \cdot \Delta \log [L]_{(2-1)})\} \quad (76)$$

e rearranjando, tem-se:

$$-\Delta E_{(2-1)_{x,s}}^{0'} = \left(\frac{0,05916}{n_e} \right) \cdot (\Delta \log [L]_{(2-1)}) \cdot (\bar{n}_{III} - \bar{n}_{II}) \quad (77)$$

Utilizando porém, as seguintes expressões,

$$\Delta \bar{n} = \bar{n}_{III} - \bar{n}_{II} \quad (78)$$

e

$$\Delta [L] = \Delta [N_3^-] = [N_3^-]_2 - [N_3^-]_1 \quad (79)$$

a substituindo na equação (77), obtêm-se:

$$\Delta \bar{n} = \{-\Delta E_{(2-1)_{x,s}}^{0'} \cdot \left(\frac{n_e}{0,05916} \right)\} / (\Delta \log [N_3^-]_{(2-1)}) \quad (80)$$

ou ainda,

$$\bar{n}_{III} = \{(\Delta E_{x_2}^{0'} - \Delta E_{x_1}^{0'}) / 0,05916 (\log [N_3^-]_2 - \log [N_3^-]_1)\} + \bar{n}_{II} \quad (81)$$

Dessa forma, para o cálculo do número médio da ligantes dos complexos do sistema Mn(III)/N_3^- , $\bar{n}_{\text{III}}$, consideraram-se os valores da Tabela XXI, para duas concentrações consecutivas de ligante livre. Esse cálculo baseia-se na relação $\Delta E^{\theta'}/\Delta \log [\text{N}_3^-]$, onde os potenciais $E^{\theta'}_{x_1}$ e $E^{\theta'}_{x_2}$ se referem a pequenos incrementos em concentração do íon azoteto, $[\text{N}_3^-]_1$ e $[\text{N}_3^-]_2$, respectivamente, conforme descrito pela equação (81). Os valores de $\bar{n}_{\text{III}}$ calculados através da desta equação estão representados na Tabela XXII.

A obtenção dos números médio de ligante para os complexos de Mn(II) , $\bar{n}_{\text{II}}$, na mesma faixa de concentração utilizada para Mn(III) , foi realizada através da equação (64), utilizando novamente os valores das constantes globais de formação, β_n , para o sistema Mn(II)/N_3^- .

Os dados de $\bar{n}_{\text{III}}$ estão na faixa de 3,3 a 4,8, e indicam que são formados no mínimo cinco complexos, como pode ser observado através da Figura 31.

Os dados potenciométricos obtidos nessa faixa de concentração de íon azoteto, porém, são inadequados para o cálculo de dados de equilíbrio para espécies com menos de três ligantes, devido a não predominância dos complexos de Mn(III) em concentração de íon azoteto menor que $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Tentativas de obtenção de valores de constante de equilíbrio a partir da integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [\text{N}_3^-]$ (Figura 31) não forneceram resultados coerentes, apresentando valores negativos.

Tabela XXII - Valores calculados utilizando a equação (81) para o sistema Mn(III)/Mn(II)/N₃⁻, na faixa de concentração de íon azoteto de 0,5 a 1,8 mol.L⁻¹, I = 2,0 mol.L⁻¹ a 25,0 ± 0,1 °C (E⁰s = 1,063 V vs. ECS).

[N ₃ ⁻]/(mol.L ⁻¹)	Δn̄	n̄ _{II}	n̄ _{III}
0,4578	2,345	1,239	3,584
0,5022	2,015	1,313	3,328
0,5579	2,127	1,399	3,526
0,6184	2,298	1,485	3,783
0,6784	2,441	1,564	4,004
0,7308	2,520	1,628	4,148
0,7931	2,595	1,699	4,293
0,8544	2,717	1,764	4,480
0,8926	2,692	1,802	4,494
0,9422	2,735	1,850	4,585
1,005	2,817	1,906	4,724
1,070	2,827	1,962	4,789
1,134	2,765	2,013	4,778
1,205	2,781	2,067	4,848
1,277	2,660	2,118	4,778
1,306	2,612	2,138	4,758
1,418	2,555	2,210	4,766

Figura 31 - Variação do número médio em função da concentração do íon azoteto de 0,5 a 1,3 mol.L⁻¹, calculado para o sistema Mn(III)/N₃⁻ utilizando a equação (81) (I = 2,0 mol.L⁻¹ com NaClO₄ e T = 25,0 ± 0,1°C).

IV.6.3. Obtenção dos valores das constantes de equilíbrio por resolução de equações simultâneas niveladas.

Os tratamentos gráficos convencionais dos dados de $F_0(L)$ ^(155, 158) não puderam ser aplicados no presente caso devido principalmente à não obtenção de valores de $-\Delta E^0$ em soluções contendo concentrações menores que $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ em ligante livre.

O método convencional de Leden baseia-se no tratamento da função $F_0(L)$, cujos valores podem ser obtidos diretamente através da determinação da concentração de metal livre, $[M]$, ou indiretamente, utilizando a equação (71), quando se dispõe dos valores de número médio de ligante. Esse método consiste na obtenção das constantes de estabilidade por extrapolação dos gráficos das funções subsidiárias, $F_i(L)$, em curvas $F_i(L)$ vs. $[L]$, onde i varia de 1 a n . A partir de uma série de dados de $F_0(L)$, e das respectivas concentrações de ligante livre, pode-se obter os valores correspondentes da primeira função sucessiva, $F_1(L)$. A primeira constante de estabilidade, então, é obtida graficamente através da extrapolação da curva $F_1(L)$ vs. $[L]$, a um limite de $[L]$ igual a zero.

Utilizando a equação (39) os valores de $F_1(L)$ são extraídos da seguinte maneira:

$$F_1(L) = \frac{F_0(L) - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 \cdot [L]^1 + \beta_3 \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n \cdot [L]^{n-1} \quad (82)$$

Para um limite de $F_1(L)$, com $[L]$ tendendo a zero, temos:

$$F_1(L)_{[L] \rightarrow 0} = \beta_1 \quad (83)$$

Conhecido o valor de β_1 , calculam-se os valores da função seguinte, $F_2(L)$, da forma como segue:

$$F_2(L) = \frac{F_1(L) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 + \beta_3[L] + \dots + \beta_n[L]^{n-1} \quad (84)$$

e o limite de $F_2(L)$ para $[L]$ tendendo a zero origina a segunda constante, determinada pela intercessão da curva $F_2(L)$ vs. $[L]$:

$$F_2(L)_{[L] \rightarrow 0} = \beta_2 \quad (85)$$

O tratamento é continuado e quando se chega ao penúltimo complexo existente em equilíbrio, ML_{n-1} , a respectiva função $F_{n-1}(L)$ é linear em relação a $[L]$:

$$F_{n-1}(L) = \frac{F_{n-2}(L) - \beta_{n-2}}{[L]} = \beta_{n-1} + \beta_n[L] \quad (86)$$

Dessa forma, o gráfico de $F_{n-1}(L)$ vs. $[L]$ torna-se uma reta, cujo coeficiente linear é igual a β_{n-1} , e cuja inclinação, representada pelo coeficiente angular, é a última constante, β_n .

A última constante pode também ser calculada através da expressão:

$$F_n(L) = \frac{F_{n-1}(L) - \beta_{n-1}}{[L]} = \beta_n \quad (87)$$

Obviamente a última função é numericamente igual à constante β_n , relativa ao último complexo, e os seus valores representam uma reta paralela ao eixo das abcissas.

No presente sistema a resolução matricial de equações simultâneas niveladas^[159, 160] é mais adequada e indica somente cinco espécies, apresentando resultado negativo para um sistema de seis espécies. Como era de se esperar, esses dados experimentais foram inadequados para o cálculo direto de β_1 e β_2 , pela falta de dados

potenciométricos em valores de ligante menor que $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, devido à baixa estabilidade de Mn(III). Através da Tabela XXII, observa-se que a faixa de concentração de ligante leva a excluir os termos referentes a β_1 e β_2 , em uma matriz de equações simultâneas, pois as espécies com um e dois ligante apresentam baixa contribuição. O seguinte conjunto de equações simultâneas, para os últimos três complexos, foi preparado e resolvido em um programa de computador escrito em linguagem Quick BASIC-4.50 - Microsoft®.

$$1,635 \cdot 10^{16} = 7,276 \cdot \beta_3 + 5,199 \cdot \beta_4 + 4,481 \cdot \beta_5$$

$$1,473 \cdot 10^{16} = 5,199 \cdot \beta_3 + 4,481 \cdot \beta_4 + 4,678 \cdot \beta_5$$

$$1,614 \cdot 10^{16} = 4,480 \cdot \beta_3 + 4,677 \cdot \beta_4 + 5,724 \cdot \beta_5$$

A solução matricial para esse sistema apresentou os seguintes resultados, para as três últimas constantes: $\beta_3 = 2,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$, $\beta_4 = 1,5 \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$ e $\beta_5 = 9,6 \times 10^{11} \text{ M}^{-5}$

Uma estimativa razoável de β_1 e β_2 pode ser feita por extrapolação em um gráfico linear de $(\log \beta_n)/n$ vs. n , onde n varia de 3 a 5, conforme pode ser observado na Figura 32. Esse procedimento é baseado na proporcionalidade da energia livre média com o número de ligantes para os maiores complexos. Os valores de β_1 e β_2 encontrados foram $1,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ e $6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$, respectivamente. A Figura 33 mostra o diagrama de distribuição dos complexos de Mn(III)/ N_3^- , onde verifica-se que não há contribuição das espécies $[\text{Mn}(\text{N}_3)]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2]^+$ em concentração de ligante livre maior que $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

A boa concordância desse conjunto de constantes com os dados experimentais obtidos para o sistema Mn(III)/ N_3^- pode ser verificada através da Figura 34. O procedimento utilizado para essa avaliação baseou-se no cálculo dos valores da função de Fronaeus, $F_0(L)$, através da equação (39), utilizando as constantes de estabilidade encontradas.

O cálculo das incertezas das três últimas constantes foi realizado a partir do cálculo direto de cada constante de equilíbrio utilizando os dados de $F_0(L)$ experimental.

referentes à região onde o complexo analisado predomina. Utilizaram-se somente os valores das três últimas constantes e a equação (39).

Obtidos os valores calculados de cada constante, encontrou-se a média e o desvio padrão, através da aplicação de testes estatísticos como Teste-Q e *t* de Student. Assumiu-se, então, a estimativa do desvio padrão desses valores como sendo a incerteza da constante em estudo.

Esses cálculos levaram ao seguinte conjunto de valores considerando um nível de confiança de 95%: $\beta_3 = (2,4 \pm 0,7) \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$, $\beta_4 = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$ e $\beta_5 = (9,6 \pm 0,8) \times 10^{11} \text{ M}^{-5}$

Figura 32 - Variação da $(\log \beta_n)/n$ em função do número de ligantes para o sistema Mn(III)/N_3^- .

Figura 33 - Diagrama de distribuição das espécies presentes no sistema Mn(III)/N_3^- ($\beta_1 = 1,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = (2,4 \pm 0,7) \times 10^{11} \text{ M}^{-3}$, $\beta_4 = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{11} \text{ M}^{-4}$ e $\beta_5 = (9,6 \pm 0,8) \times 10^{11} \text{ M}^{-5}$).

Figura 34 - Variação de $\log F_0(L)$ com a concentração de ligante para o sistema $Mn(III)/N_3^-$. ● = $F_0(L)$ experimental, ■ = $F_0(L)$ calculado ($\beta_1 = 1,2 \times 10^5 M^{-1}$, $\beta_2 = 6,0 \times 10^8 M^{-2}$, $\beta_3 = (2,4 \pm 0,7) \times 10^{11} M^{-3}$, $\beta_4 = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{11} M^{-4}$ e $\beta_5 = (9,6 \pm 0,8) \times 10^{11} M^{-5}$).

IV.7. Determinação das absorptividades molares para as espécies presentes no sistema Mn(III)/N₃⁻.

No item anterior determinaram-se os valores das constantes globais de formação para as cinco espécies mononucleares formadas no sistema Mn(III)/N₃⁻ e, como os dados espectrofotométricos obtidos nesse sistema mostraram que a absorptividade molar média obtida, em 430 nm, variava de 3100 a 6349 mol⁻¹.L.cm⁻¹, tornou possível determinar os valores das absorptividades molares para cada espécie presente nesse sistema.

Sabe-se que a absorbância total de uma solução é dada pela equação (88), abaixo descrita:

$$A = b \cdot (\epsilon_0 \cdot [M] + \epsilon_1 \cdot [ML] + \epsilon_2 \cdot [ML_2] + \dots + \epsilon_n \cdot [ML_n]) \quad (88)$$

Quando o caminho óptico b é igual a um centímetro, a absorptividade molar média se relaciona com os valores de absorbância de acordo com a equação (89), onde C_M é a concentração total do metal:

$$\bar{\epsilon} = \frac{A}{C_M} \quad (89)$$

Combinando as equações (60), (61), (88) e (89), encontra-se a equação:

$$\bar{\epsilon} = \frac{(\epsilon_0 + \beta_1 \cdot [N_3^-] \cdot \epsilon_1 + \beta_2 \cdot [N_3^-]^2 \cdot \epsilon_2 + \dots + \beta_n \cdot [N_3^-]^n \cdot \epsilon_n)}{(1 + \beta_1 \cdot [N_3^-] + \beta_2 \cdot [N_3^-]^2 + \dots + \beta_n \cdot [N_3^-]^n)} \quad (90)$$

da qual conclui-se que a absorvidade molar média em um dado λ , é função da concentração do ligante livre e das constantes de equilíbrio, mas é independente da concentração analítica de metal ou de ligante^[94].

IV.7.1. Metodologia utilizada para o cálculo de $\bar{\epsilon}$.

Primeiramente utilizando a equação (91), através de cálculos iterativos realizados em um programa para computador, corrigiu-se a concentração de ligante livre inicialmente presente no sistema Mn(III)/N₃⁻, ou seja, o quanto de ligante livre estava disponível após a introdução de Mn(II). Para isso utilizou-se a concentração inicial de Mn(II) (0,05 mol.L⁻¹), os valores das constantes globais de formação do sistema Mn(II)/N₃⁻, conhecidos de trabalhos anteriores^[41], e os valores iniciais de concentração de íon azoteto (0,50, 1,0, 1,5, 2,0 e 4,0 mol.L⁻¹). A utilização da solução contendo ligante na concentração de 4,0 mol.L⁻¹ foi realizada porque as primeiras observações da estabilização de um estado intermediário de manganês, descrito detalhadamente no item V.I., foram realizadas nessa alta concentração de azoteto^[6]. Após esse cálculo obtiveram-se como concentrações iniciais de ligante, valores iguais a 0,4395, 0,9087, 1,390, 1,877 e 3,998 mol.L⁻¹, que são muito próximos dos valores previamente assumidos. Obviamente isso já era esperado devido aos fracos complexos formados no sistema Mn(II)/N₃⁻.

$$C_{N_3^-} = [HN_3] + [N_3^-] + n_{II} \cdot [Mn(II)] + n_{III} \cdot [Mn(III)] \quad (91)$$

Em seguida, utilizando os valores das constantes globais de formação para o sistema Mn(III)/N₃⁻, calculou-se o valor de número médio correspondente a cada valor de concentração de ligante livre acima encontrado através da equação (64). Obtiveram-se como números médios de ligante, $\bar{n}_{III}$, os valores 3,888, 4,473, 4,700, 4,804 e 4,929 para as concentrações de azoteto 0,4395, 0,9087, 1,390, 1,877 e 3,998 mol.L⁻¹, respectivamente. Após esses cálculos, foi possível estabelecer uma relação entre os valores

de ligante livre, os números médios de ligante e as absorptividades molares médias para o sistema Mn(III)/N₃⁻, como é mostrado na Tabela XXIII.

Com os valores da Tabela XXIII construiu-se um gráfico de $\bar{\epsilon}$ vs. $\bar{n}$ (Figura 35), o que permitiu obter valores de absorptividade molar média para número médio de ligantes de 3 a 5, em incrementos de 0,25, conforme Tabela XXIV. De posse desses valores de $\bar{n}_{III}$ calcularam-se, também através de processos iterativos, os valores de ligante livre e $F_0(L)$ que satisfazem um certo valor de número médio de 3 a 5. Para esse cálculo utilizaram-se novamente os valores das constantes de equilíbrio do sistema Mn(III)/N₃⁻ e as equações (64) e (66).

Ocorre que na faixa de ligante estudada (0,5 a 4,0 mol.L⁻¹) somente as espécies [Mn(N₃)₃], [Mn(N₃)₄]⁻ e [Mn(N₃)₅]²⁻ estão presentes, de modo que podemos assumir que o valor da absorptividade molar média máximo coincide com o valor da absorptividade molar da última espécie e pode ser obtido pela extrapolação dessa reta até o número médio cinco (Figura 35). Dessa forma, foi atribuído o valor da absorptividade molar para o complexo [Mn(N₃)₅]²⁻ como sendo igual a 6559 mol⁻¹.L.cm⁻¹.

Para o presente sistema a equação (90) pode ser descrita por uma equação mais simplificada como (92), pois nessas condições somente as espécies com três, quatro e cinco ligantes estão presentes.

$$\bar{\epsilon} = \frac{[M].(\beta_3.[N_3^-]^3.\epsilon_3 + \beta_4.[N_3^-]^4.\epsilon_4 + \beta_5.[N_3^-]^5.\epsilon_5)}{C_M} \quad (92)$$

Como $F_0(L) = C_M/[M]$, a equação (92) pode ser rearranjada na equação (93).

$$\bar{\epsilon}.F_0(L) - \beta_5.[N_3^-]^5.\epsilon_5 = \beta_3.[N_3^-]^3.\epsilon_3 + \beta_4.[N_3^-]^4.\epsilon_4 \quad (93)$$

$$\bar{\epsilon} \cdot (1 + \sum_{n=1}^n \beta_n \cdot [N_3^-]^n) - \beta_5 \cdot [N_3^-]^5 \cdot \epsilon_5 = \beta_3 \cdot [N_3^-]^3 \cdot \epsilon_3 + \beta_4 \cdot [N_3^-]^4 \cdot \epsilon_4 \quad (94)$$

Dividindo a equação (93) por $\beta_3 \cdot [N_3^-]^3$ obtemos uma função Φ , descrita pela equação (95). Essa função relaciona a absorvidade molar média do sistema com as absorvidades molares das espécies presentes. O valor de absorvidade molar para as espécies presentes pode ser obtido através de uma curva de Φ vs. $\beta_4 \cdot [L] / \beta_3$ como o mostrado na Figura 36, onde o coeficiente linear da reta obtida corresponde ao valor da absorvidade molar da terceira espécie e o coeficiente angular, ao valor da absorvidade molar da quarta espécie presente, conforme mostra a Tabela XXV. Os programas de computador utilizados foram elaborados em linguagem Quick BASIC-4.50 - Microsoft®.

$$\Phi = \frac{(\bar{\epsilon} \cdot F_0(L) - \beta_5 \cdot [N_3^-]^5 \cdot \epsilon_5)}{\beta_3 \cdot [N_3^-]^3} = \epsilon_3 + \frac{\beta_4 \cdot [N_3^-]}{\beta_3} \cdot \epsilon_4 \quad (95)$$

Tabela XXIII - Valores de concentração de ligante livre, absorvidade molar média e números médios encontrados, após cálculos iterativos, para o sistema Mn(III)/N₃⁻.

[N ₃ ⁻] (mol.L ⁻¹)	número médio de ligante	ε médio (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
0,4395	3,888	3100
0,9087	4,473	4927
1,390	4,700	5731
1,877	4,804	5848
3,848	4,929	6349

Figura 35 - Variação dos valores de absortividade molar média em função do número médio de ligantes encontrados para o sistema $\text{Mn(III)}/\text{N}_3^-$ ($[\text{N}_3^-]$ de 0,4395 a 3,848 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$).

Tabela XXIV - Valores de números médios de ligantes e absorptividade molar média encontrados, após cálculos iterativos, para o sistema Mn(III)/N_3^- .

número médio de ligante	ϵ médio ($\text{mol}^{-1} \text{L.cm}^{-1}$)
3,00	356,7
3,25	1132
3,50	1907
3,75	2683
4,00	3458
4,25	4233
4,50	5009
4,75	5784
5,00	6559

Tabela XXV - Valores encontrados das absorptividades molares para as espécies presentes no sistema Mn(III)/N_3^- .

Espécie	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L.cm}^{-1}$)
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$	226
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^-$	3678
$[\text{Mn}(\text{N}_3)_5]^{2-}$	6559

Figura 36 - Variação da função Φ em função de $\beta_4 \cdot [\text{N}_3^-] / \beta_3$ para o sistema $\text{Mn(III)}/\text{N}_3^-$ ($\text{HN}_3 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

V.INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS
TETRAVALENTE COM O ÍON AZOTETO

V. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS TETRAVALENTE COM O ÍON AZOTETO.

Conhecidos os comportamentos de Mn(II) e Mn(III) em meio tampão azoteto, decidiu-se estudar também a interação de Mn(IV) nesse mesmo meio, pois como é conhecido o íon Mn(IV) não existe em solução aquosa. Para verificar a existência ou não, e por consequência a estabilidade desse cátion em meio de N_3^-/HN_3 , optou-se por um estudo espectrofotométrico, descrito a seguir.

Como se sabe, a adição de hidróxido de sódio a uma solução de Mn(II) promove a precipitação de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, de coloração branca, que é insolúvel em excesso de reagente e se oxida na presença de ar, com a formação do precipitado marrom de $\text{MnO}(\text{OH})_2$, mais reativo que o óxido já envelhecido e comercialmente disponível, segundo as reações^[161]:

A adição de um agente oxidante como peróxido de hidrogênio acelera a reação, segundo a equação:

V.1. Procedimento experimental.

Em um balão volumétrico de 25 mL transferiram-se volumes adequados de solução de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em ligeiro excesso. Adicionou-se cuidadosamente água desionizada e, em seguida, lentamente e sem agitação, solução de NaN_3 $4,775 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução de NaClO_4 $5,485 \text{ mol.L}^{-1}$. Novamente adicionou-

se água desionizada. Finalmente transferiu-se adequado volume de solução de HClO_4 $0,7498 \text{ mol.L}^{-1}$, para a formação do tampão, completando com água desionizada até o menisco. Esse procedimento evita a mistura imediata dos reagentes, pois as soluções mais concentradas como NaClO_4 , e mesmo a água, por possuírem diferentes densidades, impedem o contato imediato das soluções reagentes. Dessa forma, várias soluções foram preparadas em balões de 25 mL e homogeneizadas somente antes da leitura no espectrofotômetro. Após a homogeneização a solução resultante apresentou-se límpida com dissolução completa do precipitado.

V.2. Resultados e discussões.

V.2.1. Estudo sem e com a adição de peróxido de hidrogênio, em quantidades estequiométricas.

Para o estudo da formação de Mn(IV) , através da oxidação espontânea com o oxigênio, prepararam-se várias soluções a partir da adição dos reagentes na ordem acima descrita. Após a adição da solução de NaOH , e antes da adição da solução de NaN_3 , esperou-se de cinco a dez minutos para total precipitação e oxidação do precipitado de Mn(OH)_2 a MnO(OH)_2 , o que pode ser comprovado pela mudança de coloração.

Para o estudo da formação de Mn(IV) através da oxidação com peróxido de hidrogênio, também prepararam-se várias soluções a partir da adição dos reagentes na ordem acima descrita, porém, antes da adição da solução de NaOH adicionou-se volume adequado de solução de H_2O_2 $0,1058 \text{ mol.L}^{-1}$. A adição do peróxido de hidrogênio antes da adição da solução alcalina tem como finalidade deixar o meio oxidante antes da formação do precipitado, o qual, devido a suas características gelatinosas, poderia ser de oxidação mais lenta depois de formado. As soluções finais estão indicadas nas legendas das Figuras 37 e 38.

A Figura 37 mostra os espectros sucessivos de uma solução de Mn(IV) gerado por oxidação com peróxido de hidrogênio, em contato com o tampão HN_3/N_3^- . O máximo de

Figura 37 - Espectros sucessivos, registrados a cada 30 segundos, após a mistura dos reagentes nas seguintes condições: $\text{Mn(II)} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{NaOH} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ($I = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaClO_4 , $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, caminho óptico = $1,00 \text{ cm}$, $\epsilon_{430 \text{ nm}} = 6400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, solução de referência = $\text{Mn(II)} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 38 - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo, conforme condições experimentais da Figura 37.

absorção encontra-se em 430 nm, característico dos complexos de Mn(III) com o íon azoteto. A absorvidade molar média encontrada foi aproximadamente $6400 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, característica dos complexos de Mn(III).

A adição de um agente oxidante, como H_2O_2 , não altera significativamente as características espectrais da solução resultante. A diminuição da concentração do íon Mn(II) de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ para $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ parece também não alterar o resultado final. Nesse caso o gráfico de absorbância vs. tempo apresenta melhor resolução, indicando que a espécie atinge um valor de absorbância máximo rapidamente, seguido de uma ligeira diminuição (Figura 38).

Os espectros de absorção sucessivos de uma solução de Mn(II), contendo $\text{Mn}(\text{OH})_2$ recém precipitado e oxidado espontaneamente a Mn(IV) pelo oxigênio dissolvido, à qual foi adicionado solução tampão azoteto, é semelhante ao gráfico da Figura 37. O máximo de absorção encontra-se em 430 nm, característico dos complexos de Mn(III)/ N_3^- e a absorvidade molar média encontrada, em torno de $5000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, também é característica dessas espécies.

Para se assegurar de que a oxidação de Mn(II) a Mn(IV) foi efetiva, outra série de experiências foi realizada, adicionando-se o dobro da concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no estudo anterior, ou seja, duas vezes mais do que a quantidade estequiométrica necessária.

Os gráficos obtidos nesse estudo mostraram que o máximo de absorção não se encontra alterado, assim como a absorvidade molar média. A adição de um excesso de H_2O_2 , não altera o comportamento espectrofotométrico da solução resultante.

Um fato a ser notado, porém, é que aqui observou-se a formação de bolhas de gás oxigênio nas paredes da cubeta espectrofotométrica, proveniente do excesso do agente oxidante.

V.2.2. Variação na concentração do tampão N_3^-/HN_3 .

Como a concentração de ligante livre e acidez são fatores que atuam na estabilidade de uma dada espécie complexa, decidiu-se estudar a variação desses parâmetros com a finalidade de verificar uma possível estabilidade da espécie tetravalente em solução.

Dessa forma, mantida a concentração de metal e do agente oxidante, utilizou-se o mesmo procedimento das soluções anteriormente citadas, variando-se apenas a concentração do ligante e do ácido azotídrico.

Os resultados mostraram que as características espectrofotométricas obtidas com essas soluções são semelhantes às das Figuras 37 e 38. De fato, os espectros de absorção das duas soluções mostram que o máximo está em 430 nm e a absorvidade molar média em $5300 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, ambas características dos complexos existentes no sistema de $\text{Mn(III)}/\text{N}_3^-$. A única diferença reside nos gráficos de absorbância vs. tempo. Apesar de ainda apresentarem boa definição, mostram que a absorbância, devido a Mn(III) , atinge um valor máximo em um tempo menor.

V.2.3. Adição de MnO_2 ao tampão N_3^-/HN_3 .

A adição de pequena quantidade (ponta de espátula) de MnO_2 comercialmente disponível a 5 mL de uma solução tampão $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em N_3^- e $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em HN_3 , em um tubo de ensaio, parece comprovar os resultados anteriores.

Inicialmente nada ocorre, devido a pouca reatividade desse óxido metálico, mas após dois dias percebe-se uma coloração amarelo-acastanhada, típica dos complexos de Mn(III) com o íon azoteto. Nesse caso deve ocorrer lentamente o ataque do óxido com formação de Mn(III) .

Como já era esperado, esses resultados parecem indicar que a espécie tetravalente não é realmente estável em solução aquosa e tampouco em meio tampão azoteto.

VI. INTERAÇÃO DO ÍON MANGANÊS EM
ESTADOS DE OXIDAÇÃO MAIS ELEVADOS,
COM O ÍON AZOTETO

VI.1. O ESTADO HEPTAVALENTE.

VI.1.1. Estudos espectrofotométricos sobre a reação do íon permanganato com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3 .

O ácido azotídrico, HN_3 , tem características redutoras com relação a oxidantes fortes como KMnO_4 onde a reação leva normalmente a Mn^{2+} e N_2 , segundo a equação abaixo:

Entretanto, em altas concentrações de azoteto e diferentes concentrações de ácido azotídrico, os produtos formados são diferentes e há formação de um composto intermediário com máximo de absorção em 438 nm.

Sabe-se que os íons permanganato reagem com ácido azotídrico, HN_3 , em tampões de N_3^-/HN_3 , para formar soluções intensamente coloridas. Estudos anteriores demonstraram que a adição de uma solução de permanganato a uma solução tampão $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em N_3^- e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em HN_3 provoca desprendimento de nitrogênio e redução de Mn(VII) a uma espécie intermediária de manganês, pois ocorre aumento na intensidade da cor^[6]. Observações preliminares mostraram que a absortividade molar atinge valor superior daquele dos complexos de Mn(III) com o íon azoteto ou do íon permanganato em meio aquoso não complexante. Essa coloração era tanto mais acentuada, perdurando por vários dias e com descoloramento muito lento, quanto mais diluída a solução de permanganato e mais concentrada a solução de azoteto no tampão.

Em estudos posteriores também observou-se a formação de complexos intensamente coloridos para íons de níquel e manganês em estados de oxidação superiores a dois, no mesmo meio tampão N_3^-/HN_3 , porém o número de oxidação dessas espécies não foi determinado^[10].

Com a finalidade de se caracterizar a espécie formada, medições de variações espectrais foram efetuadas em função do tempo, visando encontrar condições de estabilidade de cor, para um eventual interesse analítico, bem como a identificação desse estado de oxidação do manganês.

VI.1.2. Procedimento experimental

Vinte soluções tampão de NaN_3/HN_3 foram preparadas através da adição de soluções de NaN_3 $4,775 \text{ mol.L}^{-1}$ e de HClO_4 $0,7498 \text{ mol.L}^{-1}$ e, quando necessário, ajustando-se em força iônica $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com solução de NaClO_4 $5,485 \text{ mol.L}^{-1}$. Dessa forma, resultaram soluções com concentração final em íon azoteto de 0,50, 1,0, 1,5, 2,0 e $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, variando-se a concentração de ácido azotídrico em 0,050, 0,10 e $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, além das soluções sem adição de ácido perclórico.

A preparação dos tampões foi realizada em balões aferidos de 25,0 mL, utilizando-se bureta aferida de 50,0 mL para a adição das soluções de NaN_3 e de HClO_4 . A solução de NaClO_4 foi adicionada através de uma bureta de vidro de 25,0 mL.

Transferiram-se 10,06 mL de cada solução tampão para um tubo de ensaio, adicionando-se em seguida um certo volume da solução de KMnO_4 para obtenção de concentrações finais de $1,25 \times 10^{-5}$ ou $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, separadamente. Após rápida homogeneização, transferiu-se volume suficiente para a cubeta espectrofotométrica, registrando-se o espectro de absorção de 300 a 500 nm, e ao longo do tempo.

Para os experimentos utilizando o aparelho "stopped flow", conforme descrito no item IX.2.5, transferiu-se uma das soluções tampão NaN_3/HN_3 , acima descritas, para uma seringa e uma das soluções de KMnO_4 ($2,5 \times 10^{-5}$ ou $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) para a outra seringa. Após a mistura, a concentração de cada solução ficou reduzida à metade e a solução resultante seguiu para a cubeta colocada no espectrofotômetro, registrando-se o espectro de absorção de 300 a 500 nm ao longo do tempo.

VI.1.3. Resultados e discussões

Essas experiências mostraram que a adição de solução de KMnO_4 a um tampão N_3^-/HN_3 realmente promove a formação de uma espécie que apresenta máximo de absorção em 438 nm conforme pode ser observado através das Figuras 39 e 40.

Entre as concentrações estudadas, uma das condições que apresentou melhor estabilidade foi a de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em N_3^- e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ HN_3 , onde a espécie formada prevalece em solução por aproximadamente 10 minutos, após o que uma ligeira diminuição de absorbância ocorre, como pode ser observado pela Figura 42.

A absorvidade molar calculada é da ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$, cerca de nove vezes maior que o íon permanganato em solução aquosa não complexante e cerca de três vezes maior do que a espécie de maior absorvidade molar formada no sistema $\text{Mn(III)}/\text{N}_3^-$. Consequentemente, a espécie formada pela adição de KMnO_4 ao tampão de N_3^-/HN_3 não deve ser Mn(VII) , devido à reação com a liberação de nitrogênio, e nem Mn(III) , pois a absorvidade molar em 430 nm é muito maior do que aquela referente aos complexos do sistema $\text{Mn(III)}/\text{N}_3^-$.

A utilização de solução de permanganato em diferentes concentrações ($1,25 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) levou a resultados semelhantes em valores de absorvidades molares e em termos de estabilidade da espécie formada para uma mesma solução tampão.

Em soluções sem a presença de ácido azotídrico não há a formação dessa espécie de alta absorvidade molar. A formação e a estabilidade dessa espécie depende da concentração e do pH do tampão N_3^-/HN_3 , como pode ser observado nas Figuras 41 a 45. Observa-se que para um valor de acidez mais baixo ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em HN_3) a reação é mais lenta, pois a absorbância atinge valor máximo após 300 segundos, e em meio de alta acidez ($0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ em HN_3) a espécie se decompõe mais rapidamente.

A formação dessa espécie é relativamente rápida para ser acompanhada a partir de reações conduzidas efetuando a mistura dos reagentes manualmente, não sendo possível a aquisição de dados desde o início da reação. Utilizando um aparelho tipo "stopped flow"

Figura 39 - Espectros sucessivos, registrados a cada 30 segundos, após adição de solução de KMnO_4 a um tampão N_3^-/HN_3 ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 1,00 cm, $\epsilon_{438\text{nm}} = 21.200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, solução de referência = $\text{KMnO}_4 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 40 - Variação da absorbância em 438 nm com o tempo, conforme condições experimentais da Figura 39.

essa reação pôde ser acompanhada desde o tempo zero, conforme Figura 46. Isso pode permitir, posteriormente, que constantes de velocidade dessa reação venham a ser estabelecidas. Além disso, a elevada absortividade molar e a estabilidade da espécie, formada em solução por um período relativamente longo, pode ser um fato promissor sob o ponto de vista analítico.

Figura 41 - Variação da absorvância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de KMnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 . ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, HN_3 : ● = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e ◻ = $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = $1,00 \text{ cm}$, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 42 - Variação da absorvância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de KMnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 . ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, HN_3 : ● = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e ◻ = $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = $1,00 \text{ cm}$, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 43 - Variação da absorvância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de KMnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 . ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, HN_3 : $\bullet = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $\nabla = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\boxtimes = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = 1,00 cm, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 44 - Variação da absorbância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de KMnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, HN_3 : ● = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e ◻ = $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = 1,00 cm, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 45 - Variação da absorbância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de KMnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 . ($\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, HN_3 : ● = $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ▼ = $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e ■ = $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = $1,00 \text{ cm}$, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

Figura 46 - Variação da absorbância em 438 nm com o tempo após adição de uma solução de KMnO_4 a um tampão N_3^-/HN_3 , utilizando o aparelho "stopped flow" ($\text{KMnO}_4 = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 1,00 cm, $\epsilon_{438\text{nm}} = 20.200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, solução de referência = $\text{KMnO}_4 = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência do tampão).

VI.2. O ESTADO HEXA VALENTE.

VI.2.1. Estudos espectrofotométricos da reação do íon manganato(VI), com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3 .

Como mencionado no item VI.1.1., a adição de uma solução de KMnO_4 a uma solução tampão N_3^-/HN_3 provoca desprendimento de N_2 e redução de Mn(VII) a uma espécie intermediária de manganês que poderia ser a espécie hexavalente, Mn(VI) , ou a espécie pentavalente, Mn(V) . Mn(VI) é relativamente estável somente em meio alcalino e a adição de um redutor adequado, como ácido ascórbico ou sulfito de sódio, pode promover a redução de Mn(VII) a esse estado intermediário de oxidação em meio tampão de azoteto. De fato, isso permitiu a preparação de soluções de manganato(VI) de potássio, as quais foram utilizadas em experimentos que forneceram subsídios para a elucidação do estado de oxidação de manganês, quando permanganato é adicionado no tampão N_3^-/HN_3 , como mencionado no item VI.1.

Uma solução de K_2MnO_4 , preparada da maneira acima citada, persiste por aproximadamente uma hora em solução aquosa e na ausência de ligante, à temperatura ambiente. Quando em repouso de um dia para o outro, apresenta turvação marrom característica de MnO_2 , devido possivelmente ao desproporcionamento de Mn(VI) , segundo o esquema:

VI.2.2 Procedimento experimental.

Prepararam-se vinte soluções tampão de NaN_3/HN_3 , através da adição de soluções de NaN_3 $4,775 \text{ mol.L}^{-1}$ e de HClO_4 $0,7498 \text{ mol.L}^{-1}$ e, quando necessário, ajustou-se em força iônica $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com solução de NaClO_4 $5,485 \text{ mol.L}^{-1}$. Resultaram soluções com volume total de 100 mL, com concentração final em íon azoteto de 0,50,

1,00, 1,50, 2,00 e 4,00 mol.L⁻¹, variando-se a concentração de ácido azotídrico em 0,050, 0,10 e 0,20 mol.L⁻¹.

Os experimentos foram realizados utilizando o sistema "stopped flow", descrito no item IX.2.5. Transferiu-se uma das soluções tampão NaN₃/HN₃, acima descritas, para uma seringa e uma das soluções de K₂MnO₄ recém preparadas (2,5×10⁻⁵ e 5,0×10⁻⁵ mol.L⁻¹) para a outra seringa. Após a mistura na proporção de 1:1, a concentração de cada solução ficou reduzida à metade. A solução resultante seguiu para a cubeta colocada no espectrofotômetro, registrando-se o espectro de absorção, de 300 a 500 nm, ao longo do tempo.

VI.2.3. Resultados e discussões.

Experiências realizadas no sentido de elucidar aquele estado intermediário de oxidação de manganês mostraram que a adição de K₂MnO₄ em um tampão N₃⁻/HN₃ também promove a formação de uma espécie que apresenta máximo de absorção em 438 nm (Figura 47), porém a reação se processa muito mais rapidamente que a reação do íon permanganato, não sendo possível acompanhá-la desde o início utilizando o mesmo aparelho "stopped flow" (Figura 48).

Entre as concentrações estudadas, uma das condições em que a solução resultante apresentou maior estabilidade foi a de 1,0 mol.L⁻¹ em N₃⁻ e 0,1 mol.L⁻¹ HN₃, onde a espécie formada prevalece em solução por tempo relativamente longo, como pode ser observado pela Figura 49. A elevada absortividade molar e a estabilidade da espécie, formada em solução por um período relativamente longo de aproximadamente 15 minutos, também pode ser um fato promissor sob o ponto de vista analítico.

A absortividade molar, em 438 nm, calculada para essa espécie é da ordem de 10⁴ mol⁻¹.L.cm⁻¹, e também é cerca de três vezes maior do que absortividade molar da espécie [Mn(N₃)₅]²⁻ ($\epsilon \cong 6.10^3$ mol⁻¹.L.cm⁻¹), formada no sistema Mn(III)/N₃⁻, de modo semelhante como ocorre com a reação do íon permanganato com o tampão N₃⁻/HN₃.

Figura 47 - Espectros sucessivos, registrados a cada 30 segundos, após adição de solução de K_2MnO_4 a um tampão N_3^-/HN_3 ($\text{K}_2\text{MnO}_4 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 1,00 cm, $\epsilon_{438\text{nm}} = 21.200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, solução de referência = $\text{K}_2\text{MnO}_4 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Figura 48 - Variação da absorbância em 438 nm com o tempo, conforme condições experimentais da Figura 47.

Figura 49 - Variação da absorvância em 438 nm com o tempo, após adição de solução de K_2MnO_4 a diferentes tampões N_3^-/HN_3 . (●: $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{MnO}_4 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e ▼: $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{MnO}_4 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 1,00 cm, solução de referência = soluções de K_2MnO_4 na ausência do tampão)

A utilização de duas diferentes concentrações em K_2MnO_4 ($1,25 \times 10^{-5}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) levou a semelhantes resultados em valores de absortividades molares e em termos de estabilidade da espécie formada para um mesmo tampão.

Em soluções sem a presença de ácido azotídrico, contendo apenas o ligante, não há a formação dessa espécie de alta absortividade molar. A formação e a estabilidade dessa espécie também dependem da concentração e do pH do tampão N_3^-/HN_3 , como pode ser observado na Figura 49. Observa-se que para um valor de acidez mais baixo ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em HN_3) a reação é mais lenta e a absorbância atinge um valor limite após aproximadamente 300 s. A estabilidade parece também estar relacionada com a acidez, pois a espécie se decompõe mais rapidamente em meio de alta acidez ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ em HN_3).

Os resultados acima apresentados levam a crer que a espécie formada pela adição de K_2MnO_4 ao tampão de N_3^-/HN_3 é a mesma espécie formada pela adição de permanganato no mesmo tampão, pois os valores das absortividades molares são muito próximos, apresentando a mesma ordem de grandeza. O fato de a reação entre manganato e o tampão não permitir um acompanhamento através da utilização de um aparelho "stopped flow", perfeitamente possível para a reação com permanganato, também contribui para essa conclusão. Nesse raciocínio a reação entre permanganato e o ácido azotídrico é mais lenta porque a espécie de Mn(VI) ainda não se formou, o que não acontece quando se introduz diretamente no tampão Mn(VI) na forma de manganato de potássio, o que pode ser observado comparando as Figuras 46 e 48.

VI.3. O ESTADO PENTAVALENTE.

VI.3.1. Estudos espectrofotométricos da reação do íon manganato(V), com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3 .

Mencionamos no item II.3 que Mn(V) é incomum e conhecido na forma de manganato(V), como Na_3MnO_4 , anteriormente denominado de hipomanganato de sódio. Apesar de não apresentar dificuldades na síntese^[162], esse composto, de coloração azul-celeste, não é estável a temperatura ambiente, o que dificulta o trabalho. Essa instabilidade pode ser facilmente comprovada retirando pequena quantidade desse sal do congelador da geladeira e deixando por alguns minutos à temperatura ambiente. Lentamente observa-se a formação de uma coloração esverdeada característica de Mn(VI) . Além disso, quando pequena quantidade de Na_3MnO_4 é colocada em contato com água, aparece rapidamente uma solução de cor verde juntamente com uma turvação marrom, seguida da formação de um precipitado. Esse comportamento é característico de MnO_2 e provavelmente ocorre devido ao desproporcionamento de Mn(V) em Mn(VI) e Mn(IV) , conforme:

VI.3.2. Procedimento experimental.

Quando se adiciona manganato(V), na forma do sal $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a um tampão N_3^-/HN_3 , observam-se características espectrais, conforme Figura 50. Nesse experimento foram adicionados 0,0052 g do manganato(V) recém-preparado, $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a 500 mL de um a solução tampão $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. O máximo de absorção está em 430 nm, característica dos complexos de Mn(III)/N_3^- , podendo estar ocorrendo um desproporcionamento de Mn(V) em Mn(II) e Mn(VI) , conforme o esquema abaixo:

Figura 50 - Variação da absorbância em 430 nm com o tempo, após adição do sal de $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ a um tampão N_3^-/HN_3 ($\text{Na}_3\text{MnO}_4 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. caminho óptico = 1,00 cm, água como referência).

VI.3.3. Resultados e discussões.

Nenhuma conclusão quantitativa pôde ainda ser estabelecida. Primeiro porque uma massa tão pequena quanto essa está sujeita a um grande erro de pesagem. Depois, porque considerou-se que o produto obtido na síntese de Mn(V) corresponde exatamente à estequiometria fornecida pela equação (107), o que não pode ser afirmado com segurança devido às características do composto obtido.

Tentativas, utilizando análise térmica ainda não permitiram uma avaliação coerente da estequiometria dessa substância. Devido ao caráter pouco cristalino e da grande quantidade de água, as curvas termogravimétricas não apresentaram boa definição, sendo de difícil interpretação. A análise por difração de raio X do resíduo obtido, após a análise térmica, também não resultou em uma conclusão definitiva. Estudos estão sendo programados com vistas a uma melhor caracterização dessa substância, o que poderá conduzir a um estudo quantitativo da interação de Mn(V) com o íon azoteto no sistema tampão N_3^-/HN_3 .

VII.INTERAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO DO MANGANÊS COM O ÍON AZOTETO

VII. INTERAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS DO GRUPO DO MANGANÊS COM O ÍON AZOTETO

Sobre a possível interação dos outros metais do grupo do manganês com o íon azoteto é necessário mencionar que tecnécio não permite a sua utilização nessas condições devido a sua instabilidade e seu caráter radioativo. Recorreu-se ao rênio no estado de oxidação +7, na forma de perrenato(VII) de potássio, KReO_4 , que em solução aquosa não apresenta coloração, possuindo dois máximos de absorção na região do ultravioleta, em 206 e 226 nm, conforme pode ser observado na Figura 51.

A adição de KReO_4 no meio tampão azoteto, porém, parece não originar a formação de nenhuma espécie intermediária (Figura 52), como ocorre com Mn(VII) na forma de KMnO_4 . Esse comportamento confirma uma tendência geral na Tabela Periódica de que à medida que se desce em uma mesma família, os estados de oxidação mais altos tornam-se mais estáveis. De fato, de acordo com as semi-reações abaixo observa-se que os potenciais não são suficientes para oxidar o ácido azotídrico, mesmo em uma ampla faixa de pH^[132]:

Em estados mais baixos de oxidação, porém, foi possível isolar o ânion misto complexo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{N}_3)_2(\text{NCO})_2]^{2-}$, como um sal de trietilamônio^[144], no qual o rênio está no estado de oxidação I.

Figura 51 - Espectro de absorção de uma solução aquosa de KReO₄.
(KReO₄ = $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, caminho óptico = 1,00 cm, água como referência).

Figura 52 - Espectros sucessivos registrados a cada 30 segundos, após adição de solução de KReO_4 a um tampão N_3^-/HN_3 ($\text{KReO}_4 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, caminho óptico = 1,00 cm, água como referência).

VIII. CONCLUSÕES GERAIS

VIII. CONCLUSÕES GERAIS.

Apesar do grande número de estados de oxidação do elemento manganês, nem todos são estáveis em solução tampão N_3^-/HN_3 .

Como comprovado em estudos anteriores, Mn(II) forma quatro espécies complexas em meio tampão N_3^-/HN_3 ^[41], mas os complexos de Mn(III) , originados espontaneamente ou não, parecem ser mais estáveis nesse meio complexante, com formação de complexos de alta estabilidade.

Os estudos relativos à interação de Mn(IV) , na forma de MnO(OH)_2 recém-precipitado, com o tampão N_3^-/HN_3 demonstraram que a espécie Mn(IV) não é estável em solução aquosa nesse meio complexante, e quanto a Mn(V) , nenhuma conclusão pôde ser definitivamente estabelecida, apesar de apresentar certas características dos complexos de Mn(III) .

Os resultados obtidos através de medições espectrofotométricas, decorrentes dos estudos das interações entre algumas espécies de íons manganês com o sistema tampão N_3^-/HN_3 , podem ser resumidos na Figura 53. Essa figura mostra a variação de $\log \bar{\epsilon}$ vs. λ para as espécies de íons manganês estudadas. As espécies referentes a Mn(IV) e Mn(V) foram excluídas pelas razões já mencionadas. Observa-se a grande diferença nos valores de $\log \bar{\epsilon}$ existente entre os complexos de Mn(II) e Mn(III) . Pode-se verificar também que as espécies Mn(VII) e Mn(VI) apresentam características espectrofotométricas semelhantes, indicando que possivelmente originam uma mesma espécie nessa solução tampão. Como um contra-íon para o ânion azoteto, a espécie MnO_2^{2+} , positivamente carregada, poderia estar presente nessas condições, embora não exista na literatura nenhuma menção à sua existência. Todavia sabe-se que em determinadas condições os ânions metavanadato, VO_3^- , vanadato, VO_4^{3-} , diuranato, $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$, e molibdato, MoO_4^{2-} , podem originar espécies oxigenadas positivas como os cátions VO_2^{2+} , VO^{2+} e VO^+ , UO_2^{2+} e UO^{2+} e MoO_2^+ , por exemplo^[83, 131, 161].

Figura 53 - Variação do logaritmo da absorvidade molar média, $\bar{\epsilon}$, para espécies de manganês em função do comprimento de onda. ● = Mn(II), ▼ = Mn(III), ◊ = provável Mn(VI) e ◻ = provável Mn(VI) (obtido pela adição de Mn(VII) à solução tampão), em meio contendo $\text{N}_3^- = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{HN}_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

IX. DETALHES EXPERIMENTAIS

IX. DETALHES EXPERIMENTAIS

IX.1. Soluções e reagentes

IX.1.1. Preparação de soluções

a) NaOH 0,1 e 1,0 mol.L⁻¹ - preparadas por dissolução do reagente Q.M., Química Moderna, P.A.

b) H₂SO₄ 0,25 mol.L⁻¹ e HClO₄ 0,75 e 1,0 mol.L⁻¹ - preparadas por diluição dos reagentes concentrados Merck, P.A.

c) NaN₃ 4,7; 4,8 e 5,5 mol.L⁻¹ e NaClO₄ 4,5 e 5,0 mol.L⁻¹ - preparadas por dissolução dos reagentes Merck, P.A e Fluka Chemie, respectivamente.

d) Mn(ClO₄)₂ 1,8 e 2,0 mol.L⁻¹ e Co(ClO₄)₂ 1,5 mol.L⁻¹ - preparadas a partir dos respectivos carbonatos, Fluka Chemie A. G, através da reação com HClO₄, Merck P. A. (d = 1,57 g/mL e $\tau\%$ = 70%).

Diluiu-se 125 mL do ácido concentrado a 250 mL, com água destilada, transferindo-se a solução para um béquer de 400 mL. Adicionou-se certa massa do carbonato, calculada de forma que houvesse um ligeiro excesso de ácido, para evitar a hidrólise do íon metálico.

Essa solução permaneceu sob agitação constante durante dois dias e depois desse período foi filtrada a vácuo, em funil de vidro sinterizado. A solução filtrada foi fervida para eliminação do dióxido de carbono dissolvido, proveniente da reação. Soluções diluídas de concentrações conhecidas foram obtidas a partir destas soluções, após a devida padronização.

e) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada a partir do hidróxido ferroso recém-precipitado através da reação com HClO_4 .

Pesou-se quantidade adequada de sal de Mohr ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Merck P. A., e transferiu-se para um béquer de 250 mL. Após dissolução total do sal com água destilada, adicionou-se solução de NaOH $1,007 \text{ mol.L}^{-1}$ suficiente para total precipitação, mantendo-se ainda certo excesso de solução básica. O precipitado permaneceu em repouso por aproximadamente meia hora sem modificação da coloração esverdeada. Depois de rápidas lavagens, separou-se o precipitado por decantação, transferindo-o, em seguida para um béquer de 250 mL. Adicionou-se cuidadosamente, suficiente quantidade de solução de HClO_4 $1,004 \text{ mol.L}^{-1}$ para a dissolução do hidróxido ferroso e para manutenção do meio ácido, evitando hidrólise do Fe(II) . As soluções utilizadas neste trabalho foram desaeradas com nitrogênio e todo esse procedimento foi também conduzido na capela, sob com fluxo constante de nitrogênio. A solução estoque foi mantida sob atmosfera de nitrogênio. Soluções diluídas de concentrações conhecidas foram obtidas a partir desta solução, após a devida padronização.

f) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada a partir do hidróxido férrico recém-precipitado através da reação com HClO_4 .

Pesou-se quantidade adequada de alúmen de Fe(III) , Merck P. A., e transferiu-se para um béquer de 250 mL. Após dissolução total do sal com água destilada, adicionou-se solução de NaOH $1,007 \text{ mol.L}^{-1}$ suficiente para total precipitação, mantendo-se ainda certo excesso de solução básica. O procedimento de dissolução do precipitado de Fe(OH)_3 foi realizado da mesma maneira como no item e). Soluções diluídas de concentrações conhecidas foram obtidas a partir desta solução, após a devida padronização.

g) EDTA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada por dissolução do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético, reagente Merck, P.A.

h) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ $0,1005 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada a partir de carbonato de cálcio, Q.M., Química Moderna, através da reação com HClO_4 , Merck P. A. ($d = 1,57 \text{ g/mL}$ e $\tau = 70\%$). Antes da reação, este sal permaneceu por aproximadamente duas horas em estufa a 120°C , e em seguida pesou-se quantidade suficiente para preparação da solução de concentração acima mencionada. Essa massa foi cuidadosamente transferida para um balão volumétrico de 500 mL contendo solução de HClO_4 em ligeiro excesso.

i) NaHSO_3 $0,0488 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada por dissolução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, reagente Merck P. A., em água desionizada.

j) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada por dissolução do reagente Merck, P.A.. Solução diluída ($5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) foi obtida a partir desta solução, após a devida padronização.

l) KMnO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada por dissolução do reagente Merck P. A, em água desionizada. Soluções diluídas ($2,5 \cdot 10^{-5}$ e $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) foram obtidas a partir desta solução, após a devida padronização.

m) H_2O_2 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada a partir de Perhidrol (H_2O_2 30 %), reagente Merck, P.A.

n) K_2MnO_4 $8,52 \cdot 10^{-5}$ e $4,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ - duas soluções de manganato(VI) de potássio foram preparadas a partir de duas soluções de KMnO_4 por adição de solução de NaHSO_3 , em meio básico, suficiente para reduzir quantitativamente Mn(VII) a Mn(VI) , segundo a reação:

Dessa forma, transferiram-se 2,00 mL de solução de KMnO_4 $0,0212 \text{ mol.L}^{-1}$ para balões volumétricos de 500 e 1000 mL, adicionando-se 14,6 e 29,3 mL de solução de NaOH $1,004 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, para manutenção do meio básico. Após adição de água desionizada e homogeneização, adicionou-se lentamente e sob agitação constante, 0,436 mL de solução de NaHSO_3 $0,0488 \text{ mol.L}^{-1}$ recém-preparada. Decorrido alguns minutos, sob agitação constante, observou-se a formação de solução esverdeada, característica de Mn(VI) .

o) Síntese do sal K_3MnO_4 - Manganato de potássio(V) foi sintetizado como sal a partir da reação de KMnO_4 com Na_2SO_3 em meio básico e baixa temperatura, conforme a equação:

Transferiram-se 4 g de KMnO_4 , previamente pulverizado, para um béquer de 250 mL contendo 100 mL de solução de NaOH 28%, ao mesmo tempo em que essa solução era resfriada a 0°C , utilizando-se como banho de resfriamento uma mistura de gelo e NaCl . Atingida a temperatura de 0°C , adicionaram-se 7 g de Na_2SO_3 , finamente dividido, e homogeneizou-se sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos. Decorrido esse tempo, um precipitado azul celeste formou-se, o qual foi separado da solução por filtração a vácuo utilizando cadinho de vidro sinterizado nº 3 (400 mesh). Lavou-se com pequenas porções de solução de NaOH 28% e, depois, com pequenas quantidades de álcool etílico anidro, previamente resfriado a -10°C , transferindo-o rapidamente para o congelador. Essa espécie de Mn(V) é estável a 0°C e pode ser conservada normalmente no congelador da geladeira^[162].

p) KReO_4 $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada por dissolução do reagente Sigma P. A., em 500 mL de água desionizada.

q) AgClO_4 $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ - preparada a partir da reação de hidróxido de prata recém precipitado com solução de HClO_4 . Transferiu-se certa quantidade de solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para um béquer de 250 mL e adicionou-se solução de NaOH $1,007 \text{ mol.L}^{-1}$ suficiente para total precipitação, mantendo-se ainda certo excesso de solução básica. Depois de rápidas lavagens, separou-se o precipitado por decantação, transferindo-o, em seguida para outro béquer de 250 mL. Adicionou-se cuidadosamente solução de HClO_4 $1,004 \text{ mol.L}^{-1}$ em quantidade suficiente para a dissolução do precipitado. Soluções diluídas de concentrações conhecidas foram obtidas a partir desta solução, após a devida padronização.

r) Negro de Eriocromo T - dispersão sólida a 1:1000 preparada a partir do reagente Merck, P.A., em cloreto de sódio, NaCl , reagente Q.M. Química Moderna.

s) Solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 10$) - preparada a partir da dissolução de 35 g de cloreto de amônio em 285 mL de hidróxido de amônio, ambos reagentes Q.M., Química Moderna, elevando-se o volume a 500 mL com água destilada.

IX.1.2. Padronização de soluções

a) NaOH $0,1005$ e $1,007 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizadas por titulação direta com biftalato de potássio, $\text{HOCOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, reagente Química Moderna, Q.M., P.A., como padrão primário e utilizando fenolftaleína como indicador.

b) H_2SO_4 $0,2567 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada por titulação direta com a solução padrão

de hidróxido de sódio, NaOH, 0,1005 mol.L⁻¹, acima citada, utilizando fenolftaleína como indicador.

c) HClO₄ 1,004 e 0,7498 mol.L⁻¹ - padronizadas por titulação direta com a solução padrão hidróxido de sódio, NaOH, 1,007 mol.L⁻¹, acima citada, e também por titulação com tetraborato de sódio decahidratado, Na₂B₄O₇.10 H₂O, reagente Merck, P.A., utilizado como padrão primário, e alaranjado de metila como indicador.

d) NaClO₄ 4,571 e 5,485 mol.L⁻¹ - essas soluções, utilizada para manter a força iônica do meio, foi padronizada por gravimetria. Volumes de 2,00, 3,00 e 3,50 mL foram transferidos para vários pesa-filtros, previamente tarados, os quais foram colocados em estufa a 120 °C. Após aproximadamente 24 horas, foram retirados para um dessecador e forneceram, por diferenças de pesagens, a massa de sal contida em um determinado volume de solução.

e) NaN₃ 4,822, 4,892 e 4,928 mol.L⁻¹ - Recolheram-se 2,00 mL dessa solução, utilizando-se bureta de pistão Metrohm AG Herisau de 5,00 mL, em um frasco de erlenmeyer de 25 mL, no qual adicionou-se uma alíquota de 25,00 mL de ácido sulfúrico, H₂SO₄, 0,2567 mol.L⁻¹. Aqueceu-se, à fervura, até o completo deslocamento e expulsão do ácido azotídrico, HN₃, resultante da reação, comprovando-se com papel de tornassol azul umedecido colocado na boca do frasco. Quando necessário adicionou-se água destilada para manter suficiente volume de solução e evitar secagem completa. Todo esse procedimento foi efetuado na capela com exaustão suficiente. Após resfriamento, a solução acima foi titulada com solução de hidróxido de sódio, NaOH, 1,007 mol.L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador, e, através da determinação do excesso de ácido sulfúrico, H₂SO₄, 0,2567 mol.L⁻¹, encontrou-se a concentração da solução de azoteto de sódio inicial.

f) EDTA $0,1013 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada com solução de perclorato de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, utilizando como indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, $\text{pH} = 10$ ^[163].

g) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ $1,836$ e $2,051 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizadas por complexometria com solução de EDTA. Dois métodos são indicados em função da concentração de íons Mn^{2+} em solução. A titulação direta pode ser realizada quando há menos de 30 mg de Mn^{2+} por 100 mL de solução. Porém, quando a concentração ultrapassa esse limite recomenda-se adicionar um excesso de solução de EDTA e, então, determinar esse excesso com soluções padronizadas de sulfato de zinco, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ou sulfato de magnésio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, estabelecendo uma titulação por retorno. Em ambos os casos o meio deve ser tamponado em $\text{pH} = 10$ com solução tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$, e se utiliza Negro de Eriocromo T como indicador. Assim, diluiu-se a solução original adequadamente de modo que fosse possível recolher alíquotas de 10 e 25 mL e utilizou-se o método da titulação direta^[163].

h) KMnO_4 $0,02146 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada por titulação direta com oxalato de sódio, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, reagente Química Moderna, Q.M., P.A., como padrão primário previamente seco em estufa a 120°C .

i) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1019 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada por titulação direta com iodato de potássio, KIO_3 , reagente Química Moderna, Q.M., P.A., como padrão primário. A titulação foi conduzida em meio ácido e em ligeiro excesso de iodeto de potássio, KI , utilizando amido como indicador^[164].

j) H_2O_2 $0,1058 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada por titulação direta com solução de KMnO_4 $0,02146 \text{ mol.L}^{-1}$.

l) AgClO_4 $1,795 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada com solução padrão de cloreto de sódio, NaCl , $0,1037 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando solução hidroetanólica de fluoresceína como indicador de adsorção (Método de Fajans)^[164].

m) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ $1,490 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizada por eletrogravimetria utilizando o aparelho Sargent-Slomis Electrolytic Analyses, uma rede como cátodo e uma espiral como ânodo, ambos de platina. Transferiu-se uma alíquota dessa solução para um béquer de 100 mL adicionando-se em seguida $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e solução de NH_4OH . Aplicaram-se 4 V para realização da eletrólise até completa deposição do metal.

n) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ - padronizadas por complexometria com solução de EDTA, através de titulação direta, utilizando ácido sulfossalicílico como indicador. A solução de perclorato de ferro(II) foi previamente oxidada com ácido nítrico antes da titulação. Em ambos os casos o meio foi mantido ácido ($\text{pH} = 2,5$).

IX.1.3. Recuperação do resíduo de solução tampão de azoteto de sódio.

Devido à elevada toxicidade e a tendência a formação de compostos explosivos com metais pesados, recomenda-se a destruição das soluções de azoteto de sódio através da adição de nitrito de sódio em meio ácido^[67], de acordo com as reações:

Todavia uma maneira alternativa foi aqui utilizada, através da adição de excesso de solução de NaOH $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ nas soluções tampão utilizadas, contendo cobalto ou manganês em quaisquer estados de oxidação. As soluções foram deixadas em repouso por tempo suficiente para que qualquer óxido ou hidróxido insolúvel fosse totalmente precipitado. Após decantação e filtração em papel de filtro a solução resultante foi aquecida brandamente, sob agitação constante, para diminuição do volume, e o sal de azoteto de sódio foi separado por adição de álcool etílico. Outras recristalizações foram realizadas utilizando álcool etílico para eliminação de traços da solução alcalina.

Uma solução preparada com o sal obtido nesse procedimento mostrou espectro de absorção semelhante a uma solução preparada a partir do sal comercialmente disponível, não apresentando nenhuma banda no visível.

IX.2. Aparelhagens

IX.2.1. Potenciômetro

Utilizou-se um potenciômetro 654 pH Meter Metrohm que apresenta precisão de 0,1 mV e 0,001 unidade de pH.

IX.2.2. Eletrodos

As medições de pH foram feitas com eletrodo de vidro combinado Metrohm AG Herisau 9100. As medições de potencial foram feitas utilizando um eletrodo de calomelano saturado, com NaCl, marca Analion R - 683, como eletrodo de referência, e um eletrodo de platina ou de ouro como eletrodo indicador.

IX.2.3. Coulômetro a corrente constante.

Utilizou-se o coulômetro E 211, marca Metrohm Herisau tendo como ânodo uma rede de platina ou eletrodo de grafite (0,5 x 7 x 1,5cm), e como cátodo uma espiral de platina.

IX.2.4. Espectrofotômetro

Um espectrofotômetro HPUV - 8452 foi utilizado para as medições espectrofotométricas na região do visível. Cubetas de quartzo de 1 cm de comprimento, cubetas tipo Tanden e cubeta de fluxo foram utilizadas nas medições.

IX.2.5. Construção e avaliação de um aparelho tipo "stopped-flow"

Construiu-se um aparelho tipo "stopped flow" fixando duas seringas de injeção de plástico de 10 mL, dispostas com os êmbolos para cima, em um bloco de acrílico (6,5 x 6 x 7,5 cm) conforme Figura 54. No meio desse bloco, entre as seringas, passa um guia de ferro o qual possui na extremidade uma placa de acrílico (6,5 x 2 x 7,5 cm) que funciona como um acionador, empurrando as soluções para baixo. Isso minimiza os erros decorrentes de diferentes velocidades de injeção das soluções. Na ponta de cada seringa existe um tubo de polietileno que leva cada solução para um misturador de Teflon®, recoberto por um corpo de latão. Entre as seringas e o misturador foram colocadas válvulas de quatro saídas que permitem a inserção das soluções nas seringas sem a necessidade de abrí-las ou retirá-las do corpo de acrílico. Após o encontro das duas soluções, e subsequente mistura nesse misturador, a solução resultante é enviada a uma cubeta de fluxo colocada no espectrofotômetro. Cabe ressaltar que cada injeção das soluções consome aproximadamente 2 mL de cada seringa, contando o volume necessário para a limpeza do percurso da ponta da seringa até o misturador. Como cada seringa possui a capacidade de 10 mL de solução esse aparelho permite que se realize vários

Figura 54 - Esquema do aparelho tipo "stopped flow".

experimentos com as mesmas soluções. Deve ser levado em conta que após a mistura a concentração final de cada reagente é reduzida à metade.

A avaliação desse aparelho foi realizada utilizando solução de KMnO_4 $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, registrando-se os espectros de absorção entre 190 a 800 e medindo-se os valores de absorbância em três comprimentos de ondas, onde a solução de permanganato apresenta máximos de absorção, ou seja, 508, 526 e 544 nm.

Em um desses testes, as duas seringas do misturador foram preenchidas com a mesma solução de KMnO_4 $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e após cada injeção, e subsequente mistura das *soluções 1 e 2*, mediram-se os valores de absorbância nos três comprimentos de onda acima mencionados.

No outro teste, uma seringa do misturador foi preenchida com a solução de permanganato $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, *solução 1*, e a outra com água destilada, *solução 2*. Após cada injeção, e mistura das soluções, mediram-se os valores de absorbância nos mesmos três comprimentos de onda. Em todos os testes água foi utilizada como referência na mesma cubeta de fluxo.

Como as soluções utilizadas no *Teste 1* apresentam o dobro da concentração das soluções do *Teste 2*, após a mistura, os valores de absorbância das soluções provenientes do *Teste 2* devem apresentar a metade dos valores de absorbância do *Teste 1*. A eficiência do aparelho pode ser avaliada comparando os valores obtidos após várias injeções.

A aplicação de testes estatísticos, *Teste-Q* e *Teste t de Student*, aos valores de absorbância obtidos, para um nível de confiança de 90%, levou à aceitação de todos os valores. Comparando-se as médias dos valores obtidos do *Teste 1* com as do *Teste 2*, assim como os respectivos desvios padrões, encontra-se um erro de aproximadamente 3,5; 2,6 e 2,2% para os comprimentos de onda 508, 526 e 544 nm, respectivamente. Conforme pode ser observado através desses valores, o aparelho apresenta boa reprodutibilidade.

X. PERSPECTIVAS FUTURAS

X. PERSPECTIVAS FUTURAS

a) A interação dos íons manganês(II) com sulfito e bissulfito poderá ser estudada, para a determinação das constantes de equilíbrio dos complexos formados. Pode ser utilizado um método competitivo indireto, ou seja, um método potenciométrico indireto com eletrodo de vidro^[33, 155]. O método competitivo indireto envolve o procedimento experimental baseado na titulação de uma mistura de $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ com solução de Mn(II) . Medições de concentração de H^+ , antes e depois das adições do íon metálico, permitirão a determinação das concentrações em equilíbrio. O cálculo das constantes de equilíbrio será realizado por métodos matemáticos computacionais já desenvolvidos.

Os estudos de equilíbrio envolvendo o sistema $\text{Mn(II)}/\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ são de grande interesse, tendo em vista a importância da formação de complexos como intermediários na cinética da reação do método analítico descrito no item I, e a comparação com as constantes de equilíbrio do sistema $\text{Co(II)}/\text{SO}_3^{2-}$ poderá ser feita^[165]. Esses estudos devem ser conduzidos na ausência de oxigênio, pois íons Mn(II) e Mn(III) e ainda Fe(III) , presentes como impureza, catalisam a autooxidação de S(IV) .

b) Um possível método analítico poderá ser desenvolvido para a determinação de manganês baseado na oxidação de Mn(II) a Mn(VI) ou Mn(VII) em meio tampão azoteto. Além disso, como não há evidência da existência da espécie tetravalente em meio tampão azoteto, esse método analítico pode ser utilizado, por exemplo, para a determinação de manganês em um mineral como a pirolusita (MnO_2).

c) Uma vez que o valor obtido para o potencial condicional de redução para o par Mn(III)/Mn(II) em meio não complexante, E^0_s , não é coincidente com os valores encontrados na literatura, experiências podem ser programadas para essa finalidade. Titulações redox com um par “redox” de potencial conhecido, como Fe(III)/Fe(II) , no mesmo meio iônico e na mesma acidez, poderão ser utilizadas para determinação desse valor de potencial com maior precisão.

d) Devido ao alto valor de absortividade molar média dos complexos de $\text{Co(III)/N}_3^-/\text{HN}_3$ ($\bar{\epsilon}_{365\text{nm}} \cong 20.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), não foi possível a determinação das absortividades molares para cada espécie presente nesse sistema. Todavia esses estudos poderão ser realizados utilizando uma cubeta espectrofotométrica com um caminho óptico menor que 1 cm, juntamente com a aplicação de corrente constante de 1 mA, por exemplo.

XI. APÊNDICE

XI. A P Ê N D I C E

1) Programa em Quick BASIC-4.50 - Microsoft® para integração da curva $\bar{n}$ vs. $\log [L]$ e preparo das equações simultâneas.

```
CLS
```

```
PRINT "Programa INTEGREN. (Usar a impressora)."
```

```
PRINT
```

```
PRINT "INTEGRAÇÃO DA CURVA DE NÚMERO MÉDIO VS. LOG [L]": PRINT
```

```
PRINT "Segue com preparo de equações simultâneas niveladas"
```

```
CLEAR
```

```
PRINT
```

```
PRINT "Quantos pares de [L] e NM";:INPUT j
```

```
PRINT
```

```
DIM l(j), nm(j), f(j), fl(j), cf(11)
```

```
FOR i = 1 TO j
```

```
PRINT "entrar [L], NM"; i ;:INPUT l(i), nm(i)
```

```
NEXT i
```

```
f(1) = 1 / ( 1 - nm(1) )
```

```
f(1) = ( f(1) - 1 ) / l(1)
```

```
FOR i = 2 TO j
```

```
a = nm (i-1) * ( LOG ( l(i) ) - LOG ( l(i-1) ) )
```

```
b = ( (nm (i) - nm (i-1) ) * ( LOG ( l(i) ) - LOG ( l(i-1) ) ) ) / 2
```

```
f(i) = EXP ( a + b + LOG ( f(i-1) ) )
```

```
fl(i) = ( f(i) - 1 ) / l(i)
```

```
NEXT i
```

```
CLS
```

```

FOR d = 1 TO 79:PRINT "=";:NEXT d: PRINT
PRINT TAB (3);"[L]"; TAB (20);"N.MEDIO"; TAB (40);"F0(X)"; TAB (60); "F1(X)"
FOR d = 1 TO 79:PRINT "=";:NEXT d: PRINT
LPRINT "Programa INTEGREN, para integração de NM vs. log [L]"
LPRINT:LPRINT "Tabela de dados calculados": LPRINT
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "=";:NEXT d: LPRINT
LPRINT TAB (3);"[L]"; TAB (20);"N.MEDIO"; TAB (40);"F0(X)"; TAB (60); "F1(X)"
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "=";:NEXT d: LPRINT
FOR i = 1 TO j
PRINT TAB (2);:PRINT USING "##.###^";l(i);
PRINT TAB (20);:PRINT USING "##.###^";nm(i);
PRINT TAB (40);:PRINT USING "##.###^";f(i);
PRINT TAB (60);:PRINT USING"##.###^";f1(i);
LPRINT TAB (2);:LPRINT USING "##.###^";l(i);
LPRINT TAB (20);:LPRINT USING "##.###^";nm(i);
LPRINT TAB (40);:LPRINT USING "##.###^";f(i);
LPRINT TAB (60);:LPRINT USING"##.###^";f1(i);
NEXT i
PRINT
FOR d = 1 TO 79:PRINT "-";:NEXT d: PRINT: PRINT
FOR d = 1 TO 79:LPRINT "-";:NEXT d: LPRINT: LPRINT
PRINT "digite:      1) para encerrar"
PRINT "           2) para preparo de equações simultâneas niveladas"
PRINT
INPUT d
IF d = 1 GOTO 10 ELSE 20
10: END

```

```

20: PRINT
FOR a = 1 TO 6
yy (a) = 0
NEXT a
FOR b = 1 TO 11
cf (b) = 0
NEXT b
FOR i = 1 TO j
ff = f(j) / f(i)
FOR a = 1 TO 6
yy (a) = yy (a) + ( f(j) - ff ) * ff * l(i) ^ a
NEXT a
FOR b = 1 TO 11
cf (b) = cf (b) + ( l (i) ^ (b+1) ) * ff * ff
NEXT b
NEXT i
30: PRINT "Quantos complexos sucessivos"; INPUT c
CLS
PRINT TAB (20); "EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS DE GRAU"; c
LPRINT; LPRINT
LPRINT TAB (20); " EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS DE GRAU"; c
LPRINT:LPRINT
f = 0
FOR d = 1 TO c
PRINT TAB (30); "Equação"; d
LPRINT TAB (30); "EQUACAO"; d
LPRINT

```



```

PRINT TAB (20); "y"; d; "="; yy (d)
LPRINT TAB (20); "y"; d; "="; :LPRINT USING "##.###^~^~"; yy (d)
FOR e = 1 TO c
PRINT TAB (20); "Coef. beta"; e; "="; :LPRINT USING "##.###^~^~"; cf (e + f)
LPRINT TAB (20); "Coef. beta"; e; "="; :LPRINT USING "##.###^~^~"; cf (e + f)
NEXT e
f = f + 1
FOR k = 1 TO 79:PRINT "-";:NEXT k: PRINT
FOR k = 1 TO 79:LPRINT "-";:NEXT d: LPRINT
NEXT d
PRINT:LPRINT
PRINT "digite:      1) para finalizar"
PRINT "           2) para preparo de novo conjunto de eq. simultâneas"
INPUT e
IF e = 1 GOTO 40 ELSE 50
40: END
50: LPRINT "CÁLCULO DE NOVO CONJUNTO DE EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS":
LPRINT
GOTO 30

```

2) Programa em Quick BASIC-4.50 - Microsoft® para resolução de equações simultâneas.

```
CLS
PRINT " EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS "
PRINT
CLEAR
PRINT "Programa EQSIM"
LPRINT "Programa EQSIM para EQUAÇÕES SIMULTÂNEAS "
PRINT:PRINT
LPRINT:LPRINT
PRINT "Número de equações";
INPUT r
LPRINT "Número de equações"; r
LPRINT
DEFDLB A,Y
DIM a ( r, r + 1 )
PRINT
PRINT "Formar matriz de coeficientes:"
PRINT
LPRINT TAB (40); "Formar matriz de coeficientes"
LPRINT
FOR j = 1 TO r
PRINT "Equação"; j
LPRINT "EQUAÇÃO"; j
LPRINT
PRINT
FOR i = 1 TO r+1
```

```

IF i = r+1 THEN 190
PRINT " coeficiente"; i;
LPRINT TAB (10); "coeficiente"; i;
GOTO 200
190: PRINT" termo constante";
LPRINT TAB (10); "termo constante";
200: INPUT a ( j, i )
LPRINT USING "##.###^~~~"; a ( j, i )
NEXT i
NEXT j
FOR j = 1 TO r
FOR i = 1 TO r
IF a ( i, j ) <> 0 THEN 320
NEXT i
290: PRINT "Sem solução única"
LPRINT: LPRINT "Sem solução única"
END
320: FOR k = 1 TO r+1
SWAP a ( j, k ), a ( i, k )
NEXT k
y = 1 / a ( j, j )
FOR k = 1 TO r+1
a ( j, k ) = y * a ( j, k )
NEXT k
FOR i = 1 TO r
IF i = j THEN 490
y = -a ( i, j )

```

```

FOR k = 1 TO r+1
a ( i, k ) = a ( i, k ) + y * a ( j, k )
NEXT k
490: NEXT i
NEXT j
PRINT: PRINT
LPRINT: LPRINT
LPRINT TAB (40); "SOLUÇÕES:"
LPRINT
PRINT "Soluções:": PRINT
FOR i = 1 TO r
PRINT TAB (10); "x"; i; "=";:PRINT USING "##.###^~^~"; a ( i, r+1 )
LPRINT TAB (10); "x"; i; "=";:LPRINT USING "##.###^~^~"; a ( i, r+1 )
LPRINT
NEXT i
FOR k = 1 TO 79: LPRINT "=";: NEXT k: LPRINT
LPRINT: LPRINT
END

```

3) Programa em Quick BASIC-4.50 - Microsoft® para normalização da curva por ajuste de polinômio.

```
CLS
PRINT "REGRESSÃO DE ORDEM N"
LPRINT "REGRESSÃO DE ORDEM N - programa POLY2": LPRINT
PRINT
40: CLEAR
DEFDBL A-Z: DEFINT D, I-L, N
PRINT
70: PRINT "Grau de equação. (Digite zero para encerrar:"
INPUT d
LPRINT "Grau de equação: "; d
IF d = 0 THEN GOTO 940
IF d < 2 THEN PRINT CHR$(7); "2 ou maior, por favor": GOTO 70
110: PRINT "Número de pontos a entrar:"
INPUT n
LPRINT "Número total de pontos: "; n
IF d < 3 THEN PRINT CHR$(7); "3 ou maior, por favor": GOTO 110
IF d <> n-1 THEN 180
PRINT CHR$(7); "O número de pontos não pode ser menor que zero"
LPRINT "O número; de; pontos; não; pode; ser; menor; que; zero;"
LPRINT "Grau da equação"
PRINT "Grau da equação": GOTO 70
180: DIM a(2 * d + 1), r(d + 1, d + 2), t(d + 2)
a(1) = n
LPRINT "Pares X, Y introduzidos:"
```

```

LPRINT
FOR i = 1 TO n
PRINT "Entrar X, Y "; i;
INPUT x,y
LPRINT " ( X, Y)"; i; " = "; x; "," ; y
FOR j = 2 TO 2 * d + 1
a (j) = a (j) + x ^ (j - 1)
NEXT j
FOR k = 1 TO d + 1
r (k, d + 2) = t (k) + y * x ^ (k - 1)
t (k) = t (k) + y * x ^ (k - 1)
NEXT k
t (d + 2) = t (d + 2) + y ^ 2
NEXT i
FOR j = 1 TO d + 1
FOR k = 1 TO d + 1
r (j, k) = a (j + k - 1 )
NEXT k
NEXT j
FOR j = 1 TO d + 1
FOR k = 1 TO d + 1
420 : IF r ( k, j) <> 0 THEN 460
NEXT k
PRINT CHR$(7); "Solução não única"
LPRINT "Solução não única"
GOTO 40
460 : FOR i = 1 TO d + 2

```

```

SWAP r (j, i), r (k, i)
NEXT i
z = 1 / r (j, j)
FOR i = 1 TO d + 2
r (j, i) = z * r (j, i)
NEXT i
FOR k = 1 TO d + 1
IF k = j THEN 590
550 z = -r ( k, j)
FOR i = 1 TO d + 2
r (k, i) = r (k, i) + z * r (j, i)
NEXT i
590 : NEXT k
NEXT j
PRINT
PRINT TAB (15); "constante = "; CSNG ( r ( 1, d + 2 ) )
LPRINT TAB (15); "constante = "; CSNG ( r ( 1, d + 2 ) )
FOR j = 1 TO d
PRINT "Coeficiente de grau "; j; " = "; CSNG ( r (j + 1, d + 2 ) )
LPRINT "Coeficiente de grau "; j; " = "; CSNG ( r (j + 1, d + 2 ) )
LPRINT
NEXT j
PRINT
LPRINT
p = 0
FOR j = 2 TO d + 1
p = p + r ( j, d + 2 ) * ( t (j) - a (j) * t (1) / n )

```

```

NEXT j
q = t (d + 2) - t(1) ^ 2 / n
z = q - p
l = n - d - 1
PRINT
r2 = p / q
PRINT " Coeficiente de determinação R2 = "; CSNG (r2)
LPRINT " Coeficiente de determinação R2 = "; CSNG (r2)
PRINT " Coeficiente de correlação = "; SQR (r2)
LPRINT " Coeficiente de correlação = "; SQR (r2)
PRINT " Erro padrão de estimativa = "; SQR ( ABS ( z / l ) )
LPRINT " Erro padrão de estimativa = "; SQR ( ABS ( z / l ) )
PRINT "Interpolação: (ou digite zero para reiniciar programa)"
LPRINT
FOR a = 1 TO 20: LPRINT "-"; NEXT a: LPRINT
LPRINT "Interpolação?: (ou digite zero para reiniciar programa)"
LPRINT
840 : p = r ( 1, d + 2)
PRINT "x=";
INPUT x
LPRINT "x="; x,
IF x = 0 THEN 40
FOR j = 1 TO d
p = p + r (j + 1, d + 2) * x ^ j
NEXT j
PRINT, " y = "; CSNG (p)
LPRINT, " y = "; CSNG (p)

```



```
FOR a = 1 TO 20: PRINT "-";: NEXT a: PRINT " ·"  
PRINT  
GOTO 840  
940 PRINT: END
```

XII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

XII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) P. SENISE, "Sobre a reação entre íons cobalto (II) e íon azoteto". São Paulo (1955) [Tese de Livre Docência na Cadeira de Química Geral, Inorgânica e Química Analítica - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo].
- 2) P. SENISE, *Mikrochim. Acta*, **5**, 640 (1957).
- 3) P. SENISE, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4196 (1959).
- 4) P. SENISE, *An. Assoc. Brasil. Quim.*, **18**, 77 (1959).
- 5) P. SENISE, *Anal. Chim. Acta*, **34**, 53 (1966).
- 6) E. F. A. NEVES, "Estudos sobre a reação entre íons azoteto e cátions metálicos, em meio aquoso". São Paulo (1965) [Tese de Doutorado - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da USP].
- 7) O. E. S. GODINHO, "Estudos de reações de íons metálicos com íons azoteto em solução aquosa e seu aproveitamento analítico". São Paulo (1969) [Tese de Doutorado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP].
- 8) P. SENISE e E. F. A. NEVES, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4146 (1961).
- 9) P. SENISE e E. F. A. NEVES, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 177 (1969).
- 10) P. SENISE e E. F. A. NEVES, *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **41**, 333 (1969).
- 11) P. SENISE e O. E. S. GODINHO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3641 (1970).
- 12) P. SENISE e E. F. A. NEVES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 351 (1971).
- 13) P. SENISE e E. F. A. NEVES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1923 (1972).
- 14) R. TOKORO, "A existência de onda catalítica na sistema cobalto(II)/azoteto/ácido azotídrico". São Paulo (1974) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da USP].
- 15) L. M. ALEIXO, "Estudo da reação entre íons de Mn(II) e íons azoteto em solução aquosa". Campinas (1975) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, UNICAMP].

- 16) M. AUGELLI, "Titulações argentimétricas do íon azoteto". São Paulo (1981) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da USP].
- 17) M. BERTOTTI, "Estudos potenciométricos sobre a formação de complexos entre índio (III) e azoteto, em meio aquoso" São Paulo (1986) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da USP].
- 18) H. D. MOYA, "Estudo potenciométrico dos equilíbrios no sistema manganês(II)/azoteto". São Paulo (1993) [Dissertação de Mestrado - Instituto de Química da USP].
- 19) E. OLIVEIRA, "Aproveitamento analítico da reação cobre(II)/azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos". São Paulo (1974) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 20) R. TOKORO, "Estudos sobre a redução polarográfica de ácido azotídrico e das condições de aparecimento de ondas catalíticas". São Paulo (1976) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 21) G. O. CHIERICE, "Potencialidades analíticas dos sistemas $\text{UO}_2^{2+}/\text{N}_3^-$ e $\text{UO}_2^{2+}/\text{SCN}^-$. Estudos de equilíbrio e novas idéias para tratamento dos dados experimentais". São Paulo (1979) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 22) Z. L. SANTOS, "Estudos eletroquímicos e espectrofotométricos de complexos de cobre(II) e cobre(I). Novos procedimentos para tratamento de dados experimentais no cálculo de constantes de equilíbrio" São Paulo (1980) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 23) J. F. ANDRADE, "Estudo espectrofotométrico e aproveitamento analítico das reações do íon azoteto com cobre(II) e ferro(III). Formação de complexos e equilíbrios". São Paulo (1981) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].

- 24) M. E. V. SUÁREZ, "Estudos de equilíbrios nos sistemas cobalto(II)/azoteto e níquel(II)/azoteto. Desenvolvimento de método para cálculo de constantes de equilíbrio para complexos polinucleares". São Paulo (1983) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 25) T. V. da SILVA, "Uso analítico do íon azoteto. Estudos de equilíbrios químicos e correlatos nos sistemas $U(VI)/N_3^-$ e $Co(II)/N_3^-$ ". São Paulo (1984) [Tese de Doutorado - Instituto de Química da USP].
- 26) E. F. A. NEVES, E. OLIVEIRA e L. SANT'AGOSTINO, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 243 (1976).
- 27) E. F. A. NEVES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 571 (1971).
- 28) E. F. A. NEVES e P. SENISE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1915 (1972).
- 29) E. A. NEVES, R. TOKORO e M. E. V. SUAREZ, *J. Chem. Res.*, (S) 376, (M) 4401 (1979).
- 30) E. A. NEVES, R. TOKORO e M. E. V. SUAREZ, Anais do I Simpósio Brasileiro Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 61, São Paulo (1978).
- 31) E. A. NEVES, E. OLIVEIRA e Z. L. SANTOS, *Talanta*, **27**, 609 (1980).
- 32) E. A. NEVES, M. E. V. SUAREZ e J.O. PECCHIONI, Anais do V Simpósio Brasileiro Eletroquímica e Eletroanalítica, p.793, São Paulo (1986).
- 33) E. A. NEVES e T. V. SILVA, Anais do IV Simpósio Brasileiro Eletroquímica e Eletroanalítica, p.63, São Paulo (1984).
- 34) E. A. NEVES e T. V. SILVA, 124th Annual Meeting American Chemical Society, CHAS section, p. 59, Kansas City, (1982).
- 35) M. E. V. S. IHA e E. F. A. NEVES, *Quím. Nova*, **12**, 342 (1989).
- 36) H. D. MOYA, E. A. NEVES, M. E. V. SUAREZ IHA e N. COICHEV, Anais do VIII Simpósio Brasileiro Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 33, Campinas (1992).
- 37) N. COICHEV e E. A. NEVES, *Polyhedron*, **8**, 641 (1989).

- 38) J. GEBERT, E. A. NEVES e D. KLOCKOW, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331**, 260 (1988).
- 39) E. A. NEVES, N. COICHEV, J. GEBERT e D. KLOCKOW, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 386 (1989).
- 40) N. COICHEV, K. BAL REDDY e R. VAN ELDIK, *Atmos. Environ.*, **26A**, 2295 (1992).
- 41) H. D. MOYA, E. A. NEVES, M. E. V. SUAREZ-IHA e N. COICHEV, *Talanta*, **43**, 67 (1996).
- 42) N. COICHEV, E. A. NEVES e R. VAN ELDIK, *Inorg. Chim. Acta*, **179**, 133 (1991).
- 43) N. COICHEV e R. VAN ELDIK, *Inorg. Chim. Acta*, **185**, 69 (1991).
- 44) P. GRIESS, *Justus Liebgs Ann. Chem.*, **137**, 39 (1866).
- 45) E. FISCHER, *Justus Liebgs Ann. Chem.*, **190**, 67 (1878).
- 46) T. CURTIUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **23**, 3023 (1890).
- 47) T. CURTIUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **24**, 3341 (1891).
- 48) T. CURTIUS e RADENHAUSEN, *J. Prakt. Chem.*, **43**, 207 (1891).
- 49) T. CURTIUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **26**, 1263 (1893).
- 50) T. CURTIUS e K. HEIDENREICH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 2684 (1894).
- 51) T. CURTIUS e K. HEIDENREICH, *J. Prakt. Chem.*, **52**, 454 (1895).
- 52) T. CURTIUS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **14**, 1004 (1895).
- 53) T. CURTIUS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **29**, 759 (1896).
- 54) A. W. BROWNE, A. B. HOEL, G. B. L. SMITH e F. W. SWEZEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2541 (1923).
- 55) A. W. BROWNE, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1116 (1934).
- 56) L. BIRCKENBACH e K. KELLERMANN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58B**, 786, 2377 (1925).
- 57) P. WALDEN e L. F. AUDRIETH, *Chem. Rev.*, **5**, 339 (1928).
- 58) L. M. DENNIS, *J. Am. Chem. Soc.*, **18**, 947 (1896).

- 59) L. M. DENNIS e M. DOAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **18**, 970 (1896).
- 60) L. M. DENNIS e C. H. BENEDICT, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 225 (1898).
- 61) L. M. DENNIS e A. DARAPSKY, *J. Prakt. Chem.*, **61**, 408 (1900).
- 62) L. M. DENNIS e A. W. BROWNE, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 577 (1904).
- 63) L. M. DENNIS e H. ISHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 18, 216 (1907).
- 64) J. W. TURRENTINE e R. L. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 375 (1912).
- 65) J. W. TURRENTINE e R. L. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 385 (1912).
- 66) R. M. SMITH, A. E. MARTELL e R. J. MOTOKAITIS "NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database", Version 3.0, Gaithersburg, USA (1997) [Software].
- 67) J. O WEAR, *J. Chem. Educ.*, **52**, A23 (1975).
- 68) A KLEINHOFES e W. M. OWAIS, 184th Annual Meeting American Chemical Society, CHAS section, p. 55, Kansas City, USA (1982).
- 69) H. ROSENWASSER, "Hydrazoic Acid e the Metal Azides (A Literature Survey)", 72 p., U. S. Army Engineer Research e Development Laboratories, Fort Belvoir, Virginia (1958), Report 1551-TR.
- 70) B. L. EVANS, A. D. YOFFE e P. GRAY, *Chem. Rev.*, **59**, 515 (1959).
- 71) P. GRAY, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **17**, 441 (1963).
- 72) A. D. YOFFE, "Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry", vol. 1, p. 72, Elsevier, New York (1966).
- 73) J. W. MELLOR, "Inorganic e Theoretical Chemistry", vol. 8, p. 328, Longman, London (1962).
- 74) G. L'ABBÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1127 (1975).
- 75) H. DÜRR e H. KOBER, *Top. Curr. Chem.*, **66**, 89 (1976).
- 76) T. A. RICHTER, *Energ. Mater.*, **1**, 15 (1977). *Apud*, *Chem. Abstr.*, **88**, 15174a (1978).
- 77) S. PATAI, "The Chemistry of the Azido Group", 626 p., Wiley, London (1971).

- 78) T. MOELLER, "Inorganic Chemistry - An Advanced Textbook", p. 463, Wiley, New York (1963).
- 79) Z. L. SANTOS e E. F. A. NEVES, *Quim. Nova*, **7**, 15 (1984).
- 80) I. LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1543 (1919).
- 81) W. L. JOLLY, "The Inorganic Chemistry of Nitrogen", p. 62, W. A. Benjamin, New York (1964).
- 82) Z. DORI e R. ZIOLO, *Chem. Rev.*, **73**, 247 (1973).
- 83) F. A. COTTON e G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 3^{ed.}, p. 352, Wiley Interscience, New York (1972).
- 84) W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÜLLMANN, E. SCHÜTERER e K. FELDL, *Chem. Ber.*, **100**, 2335 (1967).
- 85) W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÜLLMANN e R. S. TOBIAS, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 467 (1968).
- 86) W. P. FEHLHAMMER, W. BECK e P. PÜLLMANN, *Chem. Ber.*, **102**, 3903 (1969).
- 87) R. SNELLGROVE e E. L. KING, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4609 (1962).
- 88) A. HAIM, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2324 (1966).
- 89) M. E. V. SUAREZ e E. F. A. NEVES, *Polyhedron*, **11**, 759 (1992).
- 90) J. THIELE, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **44**, 2522 (1911).
- 91) S. B. HENDRICKS e L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2904 (1925).
- 92) J. J. LAGOWSKY, "Modern Inorganic Chemistry", 806 p., Marcel Decker, New York (1973).
- 93) S. S. M. HASSAN, M. A. AHMED, S. A. M. MARZOUK e E. M. ELNEMMA, *Anal. Chem.*, **63**, 1547 (1991).
- 94) K. B. YATSIMIRSKII e V. P. VASIL'EV, "Instability Constants of Complex Compounds", p. 49 e 214, Pergamon Press, New York (1960).

- 95) J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH e L. G. SILLÉN, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part II: Inorganic Ligands", 131 p., The Chemical Society, London (1958). [Special Publication, 7]
- 96) F. G. SHERIF e B. I. RAAFAT, *Anal. Chem.*, **35**, 2116 (1963).
- 97) R. G. PEARSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 98) R. G. PEARSON, *Rev. Iberoam. Educ. Quím.*, **3**, 84 (1970).
- 99) V. S. K. NAIR e G. H. NANCOLLAS, *J. Chem. Soc.*, 318 (1957).
- 100) G. R. CHOPPIN e D. W. BARBER, *J. Less-Common Met.*, **149**, 231 (1989).
- 101) O. E. S. GODINHO e E. STEIN, *Z. Phys. Chem., Leipzig*, **259**, 161 (1978).
- 102) E. AVSAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 881 (1980).
- 103) G. SAINI e G. OSTACOLI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 346 (1958).
- 104) F. MAGGIO, V. ROMANO e L. PELLERITO, *Ann. Chim. (Rome)*, **57**, 191 (1967).
- 105) H. K. EL-SHAMY e M. F. NASSAR, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 124 (1960).
- 106) O. E. S. GODINHO e L. M. ALEIXO, *J. Coord. Chem.*, **6**, 245 (1977).
- 107) O. M. GUIMARÃES, J. F. ANDRADE, E. A. NEVES e G. O. CHIERICE, *Anal. Lett.*, **26**, 2491 (1993).
- 108) J. F. de ANDRADE e O. M. GUIMARÃES, *Anal. Chim. Acta*, **271**, 149 (1993).
- 109) F. G. SHERIF e W. M. ORABY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 152 (1961).
- 110) O. E. S. GODINHO, L. M. ALEIXO, E. STEIN e N. M. S. de VASCONCELOS, *An. Assoc. Brasil. Ciênc.*, **54**, 97 (1982).
- 111) T. R. MUSGRAVE e R. N. KELLER, *Inorg. Chem.*, **4**, 1793 (1965).
- 112) E. AVSAR, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 405 (1980).
- 113) E. A. NEVES e J. F. ANDRADE, *Polyhedron*, **5**, 717 (1986).
- 114) E. AVSAR, *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 627 (1982).
- 115) E. F. A. NEVES e M. P. PETERS, *Polyhedron*, **9**, 1257 (1990).
- 116) S. AHRLAND e E. AVSAR, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 881 (1975).
- 117) E. A. BURNS e F. D. CHANG, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1314 (1959).

- 118) S. AHRLAND e E. AVSAR, *Acta Chem. Scand.*, **A30**, 15 (1976).
- 119) M. BERTOTTI e R. TOKORO, *Talanta*, **36**, 424 (1989).
- 120) O. E. S. GODINHO e L. M. ALEIXO, *J. Coord. Chem.*, **10**, 207 (1980).
- 121) G. DAVIES, L. J. KIRSCHENBAUM e K. KUSTIN, *Inorg. Chem.*, **8**, 663 (1969).
- 122) H. D. MOYA, E. A. NEVES e N. COICHEV, *Talanta*, **44**, 797 (1997).
- 123) F. MAGGIO, V. ROMANO e L. PELLERITO, *J. Electroanal. Chem.*, **15**, 227 (1967).
- 124) G. VOGT, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 648 (1965).
- 125) F. G. SHERIF e A. M. AWAD, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 94 (1961).
- 126) G. O. CHIERICE e E. F. A. NEVES, *Polyhedron*, **2**, 31 (1983).
- 127) J. H. ESPENSON e J. R. PLADZIEWICZ, *Inorg. Chem.*, **9**, 1380 (1970).
- 128) S. AHRLAND e E. AVSAR, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 890 (1975).
- 129) E. F. A. NEVES e L. SANTAGOSTINO, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 591 (1970).
- 130) R. B. HESLOP e H. JONES, "Química Inorgânica", 2^{ed}, 765 p., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1976).
- 131) J. D. LEE, "Química Inorgânica: Um Texto Conciso", p. 507, Edgard Blücher, São Paulo (1980).
- 132) A. J. BARD, R. PARSONS e J. JORDAN, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcell Dekker, New York (1985).
- 133) C. C. LIANG, 'Manganese, in Enciclopedia of Electrochemistry of the Elements', vol. 1, Marcel Dekker, New York (1973).
- 134) R. P. MOULDING, *Coord. Chem. Rev.*, **52**, 183 (1983).
- 135) B. CHISWELL, G. RAUCHLE e M. PASCOE, *Talanta*, **37**, 237 (1990).
- 136) W. M. LATIMER, "Oxidation Potentials", 2^{ed}, p. 39, 102, 234-237, Prentice Hall, New York (1952).
- 137) J. J. MORGAN, "Principles e Applications of Water Chemistry", p. 561, Wiley, New York (1967).

- 138) T. A. ZORDAN e L. G. HEPLER, *Chem. Rev.*, **68**, 737 (1968).
- 139) K. HIGASHIYAMA e H. HIRATA, *Talanta*, **19**, 391 (1972).
- 140) D. E. MULCAHY e D. MIDGLEY, *Talanta*, **32**, 7 (1985).
- 141) E. B. BUCHAMAN JR. e J. L. SEAGO, *Anal. Chem.*, **40**, 3, 517 (1968).
- 142) J. MOTONAKA, H. NISHIOKA, S. IKEDA e N. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 39 (1986).
- 143) L. WÖHLER e F. MARTIN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **50**, 586 (1917).
- 144) R. MASON, G. A. RUSHOLME, W. BECK, H. ENGLEMAN, K. JOOS, B. LINDENBERG e H. S. SMEDAL, *Chem. Commun.*, p. 496 (1971).
- 145) L. TREINAL e M. MRÁKAVOVA, *Chem. Zvesti*, **31**, 145 (1977).
- 146) G. DAVIES, L. J. KIRSCHENBAUM e K. KUSTIN, *Inorg. Chem.*, **7**, 146 (1968).
- 147) F. A. COTTON e G. WILKINSON, "Basic Inorganic Chemistry", 578 p., Wiley, New York (1976).
- 148) J. BAREK e A. BERKA, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**, 55 (1980).
- 149) F. FEIGL e G. ANGER, "Spot-tests in Inorganic Analysis", p. 447, Elsevier, Amsterdam (1972).
- 150) D. D. PERRIN, "Ionization Constants of Inorganic Acids e Bases in Aqueous Solution", Pergamon Press, Oxford, 2nd ed., p. 69 (1982). [IUPAC Chemical Data Series n ° 29].
- 151) C. F. BAES, Jr., e R. E. MESMER, "The Hydrolysis of Cations", p. 221, Wiley, New York, (1976).
- 152) L. CIAVATTA e M. GRIMALDI, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3071 (1969).
- 153) K. J. VETTER e G. MANECKE, *Z. Phys. Chem.*, **195**, 270 (1950).
- 154) S. FRONAEUS, "Komplexsystem has koppar". Lund: Gleerupska Univ. Bokhandeln. (1948), 139 p., Apud: *Chem. Abstr.*, 44, 3394d (1950).
- 155) M. T. BECK, "Chemistry of Complex Equilibria", 285 p., Van Nostrand, London (1970).

- 156) F. J. C. ROSSOTTI e H. S. ROSSOTTI, "The Determination of Stability Constants", 425 p., McGraw-Hill, New York (1961).
- 157) J. BJERRUM, "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", P. Haase, Copenhagen (1941).
- 158) I. LEDEN, *Z. Phys. Chem.*, **A188**, 160 (1941).
- 159) E. F. A. NEVES, I. G. R. GUTZ e R. G. TAVARES; *J. Electroanal. Chem.*, **179**, 91 (1984).
- 160) E. A. NEVES, N. MILCKEN, I. G. R. GUTZ e R. G. TAVARES, Anais do II Simpósio Brasileiro Eletroquímica e Eletroanalítica, p. 152, São Paulo (1980).
- 161) A. I. VOGEL, "Química Analítica Qualitativa", Editora Mestre Jou, São Paulo (1981).
- 162) BRAUER, G., "Química Inorgânica Preparativa", p. 874, Reverté, Barcelona (1958).
- 163) "Métodos Complexométricos de Valoración con Titriplex", 111 p., MERCK, 3^{ed.}, E. Merck, Darmstadt.
- 164) A. I. VOGEL, "Análise Inorgânica Quantitativa", 4^{ed.}, 690 p., Guanabara, Rio de Janeiro (1981).
- 165) E. T. G. CAVALHEIRO, A. M. de G. PLEPIS, G. O. CHIERICE e E. F. A. NEVES, *Polyhedron*, **6**, 1717 (1987).

XIII. CURRICULUM VITAE

XIII. CURRICULUM VITAE

NOME: Horacio Dorigan Moya

NASCIMENTO: 09/11/64 - São Paulo - SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

1) Segundo Grau

Curso - Técnico em Química

Estabelecimento - Escola Técnica Walter Belian

Período - 1980/1983

2) Graduação

Curso - Licenciatura e Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

Estabelecimento - Universidade Mackenzie

Período - 1985/1988

3) Pós-graduação

Área de concentração - Química Analítica

Nível - Mestrado

Estabelecimento de Ensino - Instituto de Química da USP - São Paulo

Título da dissertação - *"Estudo potenciométrico dos equilíbrios no sistema manganês(II)/azoteto"*

Período - 1990/1993

Orientador - Prof. Dr. Eduardo F. de Almeida Neves

4) Pós-graduação

Área de concentração - Química Analítica

Nível - Doutorado

Estabelecimento de Ensino - Instituto de Química da USP - São Paulo

Título da tese - "Interação de íons manganês, em diferentes estados de oxidação, com o íon azoteto"

Período - 1993/1998

Orientador - Prof.a Dr.a Nina Coichev

5) Publicações em Congressos Nacionais

1. "Estudo potenciométrico dos equilíbrios no sistema manganês(II)/azoteto em solução aquosa", *Horacio D. Moya, Eduardo A. Neves, Maria Encarnación V. Suárez e Nina Coichev*, Anais do VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campinas, p. 33 (1992).
2. "Sobre a reação do íon azoteto com o íon permanganato", *Horacio D. Moya, Eduardo A. Neves e Nina Coichev*, Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, p. Q2 - 79 (1994).
3. "Determinação do potencial condicional de redução de Mn(III)/Mn(II) em meio de azoteto", *Horacio D. Moya, Eduardo A. Neves e Nina Coichev*, 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, p. EQ-118 (1995).
4. "Ciclo de reações de óxido-redução envolvendo a oxidação de Ni(OH)₂ pelo oxigênio, induzida por S(IV)", *Marcus Marra, Horacio D. Moya e Nina Coichev*, 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, p. QI-132 (1995).

5. "Nova sistemática para a determinação da resposta potenciométrica do eletrodo de vidro", *Hilda M. S. Leite, Horacio D. Moya, Nina Coichev e Eduardo A. Neves*, VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, p. 91 (1995).
6. "Estudo da reação redox de Co(III) e Mn(II) em meio tampão de azoteto", *Horacio D. Moya, Nina Coichev e Eduardo F. A. Neves*, VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, p. 92 (1995).
7. "Alguns estudos sobre o $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como padrão primário", *Sílvio M. Prada, Carlos H. R. Moussalli, Horacio D. Moya e Maria Encarnación V. Suárez-Iba*, VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, p. 27 (1995).
8. "Aparelhagens simples e versáteis para o estudo das leis dos gases", *Horacio D. Moya, Nina Coichev e Waldemar Lasak*, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. ED-51 (1996).
9. "Titulação catalítica de alguns ácidos aminopolicarboxílicos e Cu(II), baseada na reação de oxidação de tiosulfato por periodato", *Danielle A. Iarzer, Horacio D. Moya e Nina Coichev*, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. QA-135 (1996).
10. "Estudo da autooxidação de Cu(II)/Tetraglicina induzida por sulfito. Desenvolvimento de método analítico para determinação de S(IV)", *Deborah Yoshida, Horacio D. Moya e Nina Coichev*, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. QA-73 (1996).

11. "Estudo da estabilidade do cátion $Mn(II)$ em meio de $TRIS/HTRIS^+$ ", *Hilda M. S. Leite, Horacio D. Moya, Nina Coichev e Eduardo A. Neves*, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. EQ-39 (1996).
12. "Estabilização de $Mn(III)$ em meio tampão azoteto. Determinação de constantes de estabilidade", *Horacio D. Moya, Eduardo A. Neves e Nina Coichev*, 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. EQ-40 (1996).
13. "Diferenciação entre água interlamelar e água livre em cremes hidratantes por análise térmica", *Karem S. G. Marquez, Horacio D. Moya e Jivaldo R. Matos*, Encontro de Análise Térmica (ABQ), p. 84 (1996).
14. "Estudo da estabilidade do íon $Co(II)$ em meio de $TRIS/HTRIS^+$ ", *Hilda M. S. Leite, Horacio D. Moya, Nina Coichev e Eduardo A. Neves*, XXXVI Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, p. QA-19 (1996).
15. "Caracterização espectrofotométrica das espécies presentes no sistema $Mn(III)/N_3^-$ ", *Horacio D. Moya, Eduardo A. Neves e Nina Coichev*, 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. QI-1 (1997).
16. "Avaliação da potencialidade analítica da reação de oxidação de tiosulfato por periodato, catalisada por íons de $Cu(II)$ para determinação de EDTA", *Danielle A. Ianzer, Horacio D. Moya e Nina Coichev*, 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. QA-28 (1997).

17. "Avaliação da aplicação de uma experiência alternativa para a demonstração prática do conceito do produto de solubilidade (K_s)" *Horacio D. Moya*, IX Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, p. 1 (1997).

18. "Caracterização termoanalítica de cremes hidratantes", *Sílvia L. de Menezes, Jivaldo do R. Matos, Horacio D. Moya, Karen S. G. Marquez*, XXXVII Congresso Brasileiro de Química, Natal, p. AT-14 (1997).

6) Publicações em Congressos Internacionais

1. "Kinetic of copper(III)/(II) tetraglycine reactions with sulfite", *Deborah Yoshida, Horacio D. Moya, Rodrigo L. Bonifácio, Nina Coichev*, VII International Conference on Flow Analysis, Águas de São Pedro, Brazil, p. PI-24 (1997).

7) Publicações em Revistas Internacionais

1. "Study of complex formation in the manganese(II)/azide system"; *H. D. Moya, E. A. Neves, M. E. V. Suarez e N. Coichev*, *Talanta*, **43**, 67 (1996).

2. "New procedures for the preparation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ and $[\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ and their Se analogues: redox and substitution studies on the double cube $[\text{Mo}_7\text{S}_8(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{8+}$ "; *Maxim N. Sokolov, Nina Coichev, Horacio D. Moya, Rita Hernandez-Molina, Christopher D. Borman e Alfred G. Sykes*; *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*, **11**, 1863 (1997).

3. "The stabilization of manganese(III) by azide ions in aqueous solution"; *H. D. Moya, E. A. Neves e N. Coichev*, *Talanta*, **44**, 797 (1997).

4. "Thermogravimetric study of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Is it a primary standard for complexometric titrations?"; *S. M. Prada, C. H. R. Moussalli, H. D. Moya e M. E. V. Suárez-Iba*, *Analisis*, **25**, 65 (1997).
5. "A Fascinating Demonstration of Sulfite-Induce Redox Cycling of Metal Ions Initiated by Shaking. Part II"; *Horacio D. Moya, Eduardo Almeida Neves e Nina Coichev*, *J. Chem. Educ.*, (1998), no prelo.
6. "Kinetic of Copper(III)/(II) Tetraglycine reactions with sulfite", *Deborah Yoshida, Horacio D. Moya, Rodrigo L. Bonifácio e Nina Coichev*, *Spectroscopy Letters* (1998), no prelo.