NINA COICHEV

**ASPECTOS CINÉTICOS EM
QUÍMICA ANALÍTICA**

**Tese apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo
para o Concurso de Livre Docência**

**SÃO PAULO
1994**

AGRADECIMENTOS

Pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudos, auxílio à pesquisa, passagens aéreas e auxílio viagem: à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior; à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, ao CNPq-Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; ao DAAD - Deutscher Akademischer Austauschdienst; à CCInt - Comissão de Cooperação Internacional USP e à Universität Witten/Herdecke.

Ao Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves pela importante cooperação nos trabalhos científicos realizados em colaboração.

Ao Prof. Dr. Rudi van Eldik e seu grupo de pesquisa, da Universität Witten-Herdecke, pela confiança, provendo amplas condições para a execução de grande parte do trabalho experimental no qual se baseia esta tese.

À Profa. Dra. Silvia Helena Pires Serrano, pelo suporte com valiosa amizade e pela dedicação aos cuidados dos meus assuntos burocráticos, pessoais e profissionais, enquanto minha procuradora durante a minha estadia de dois anos no exterior.

Em especial à colaboração dos alunos de pós-graduação: Adalgiza Fornaro, Hilda Machado da Silva Leite, Helena Redigolo Pezza, Horácio Dorigan Moya, Márcia Guekezian e Denise A. Fungaro.

À Moema Rodrigues dos Santos pela organização quanto à forma de citação das referências bibliográficas.

À Eliana Viana Prado pela elaboração dos gráficos.

À Dora Gallo Salmerón pelo contínuo auxílio no uso de programas de redação de texto e pela elaboração de tabelas e organização da estética do texto da presente tese.

Ao Marcelo Fagundes Barros pela colaboração na instalação de vários programas computacionais.

Aos Profs. Sérgio Massaro e Maria E. V. Suárez Iha por sugestões em algumas partes do texto.

Aos professores da Universidade de São Paulo, pela cotidiana contribuição na evolução das avaliações profissionais com ricos diálogos.

Aos demais alunos de graduação e pós-graduação, funcionários e professores do Instituto de Química - USP.

Aos meus amigos, com os quais existe uma cumplicidade de valores intensa, não necessariamente de idéias, permitindo estabelecer vários níveis de comunicação e linguagem. Compartilhamos emoções ímpares, trazendo conforto, suporte e alívio à minha necessidade de expressão, pois trilhamos o caminho do mesmo "bem" e do mesmo "mal". Assim sou lhes naturalmente leal e conto com a sinceridade sem limites.

ASPECTOS CINÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

ÍNDICE

	pág.
Resumo	1
Abstract	2
Prefácio	3
 Capítulo I	
Aspectos Cinéticos em Química Analítica	5
 Capítulo II	
II. Tratamento Matemático para Relacionar a Velocidade de Reação com a Concentração	23
II.1. Introdução	23
II.2. Uso do Valor da Velocidade de uma Reação com Finalidades de Determinações Analíticas	27
II.2.1. Métodos de Determinação Envolvendo Reações Catalisadas Não Enzimaticamente	31
II.2.2. Métodos de Determinação Envolvendo Reações Não Catalisadas	36
II.2.2.1. Método da Velocidade Inicial	37
II.2.2.2. Métodos Após a Integração da Equação de Velocidade	38
II.2.2.3. Método Diferencial	38
II.2.3. Métodos de Determinação Baseados na Modificação da Velocidade de uma Reação Catalisada	41

II.2.3.1.	Efeito Sinérgico em Análise Cinética	42
II.2.3.2.	Aplicações Analíticas do Efeito de Inibição em uma Reação Catalisada	45
II.3.	Alguns Exemplos de Tratamento Matemático para a Elucidação de Mecanismos de Reações	46

Capítulo III

III.	Estudos Cinéticos e do Mecanismo da Reação de Autoxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por S(IV)	51
III.1.	Introdução	51
III.2.	Autoxidação de S(IV) Catalisada por Íons Metálicos de Transição	52
III.3.	Autoxidação de SO ₂ na Atmosfera com Ênfase no Efeito da Presença de Íons Metálicos de Transição	55
III.3.1.	Autoxidação Catalisada de SO ₂ em Fase Líquida. Catálise Homogênea	57
III.3.2.	Autoxidação Catalisada de SO ₂ em Meio Heterogêneo	64
III.4.	Mecanismo de Reação de Autoxidação de S(IV)	73
III.5.	Mecanismo da Reação de Autoxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por Óxidos de S(IV)	78
III.5.1.	Processo Cíclico de Reações de Óxido-Redução do Íon Metálico de Transição	87

III.6. Efeito Sinérgico na Reação de Autoxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por S(IV)	89
III.7. Efeito de Inibição na Reação de Autoxidação de S(IV)	94
III.8. Estudos das Reações de Óxido-Redução em Diferentes Sistemas Íon Metálico/Ligante com S(IV) em Presença de Oxigênio	100
III.9. Desenvolvimento de Método Analítico para a Determinação de S(IV) Baseado na Autoxidação Induzida de Co(II)/N ₃ ⁻	103
CAPÍTULO IV	
IV. Atividades Realizadas e em Andamento	108
IV.1. Autoxidação de Íons Metálicos de Transição Induzida por S(IV)	108
IV.2. Estudos Cinéticos da Redução de trisoxalato cobaltato(III) por Ácido Ascórbico Catalisada por Íons de Ferro	117
IV.3. Outras perspectivas	122
Referências Bibliográficas	124

RESUMO

ASPECTOS CINÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

Um amplo levantamento bibliográfico revela a potencialidade do uso de algumas técnicas para a obtenção de dados que conduzem ao cálculo de parâmetros cinéticos, bem como o desenvolvimento de método de análise basendo-se no efeito de um catalisador, ativador ou inibidor em uma reação. São apresentados os tratamentos matemáticos usuais para relacionar a velocidade ou a constante de velocidade observada de uma reação com a concentração, de uma ou mais espécies, com a finalidade de determinação analítica.

A importância da autooxidação de óxidos de enxofre(IV), em solução aquosa, tem sido confirmada em várias investigações. Em geral, íons metálicos de transição como: cobalto, ferro, manganês, cobre e níquel no estado de oxidação (III), podem oxidar rapidamente $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ para produzir o íon metálico ao estado de oxidação (II) e radical SO_3^- , o qual pode iniciar uma série subsequente de reações de propagação de radicais livres. A literatura apresentada mostra que o sulfito, mesmo em baixas concentrações, pode induzir a autooxidação dos íons metálicos completando um ciclo catalítico. Desse modo os íons metálicos mencionados exibem um ciclo de reações de óxido redução determinado pelas concentrações relativas de sulfito e de oxigênio. É apresentado o mecanismo geral e o efeito sinérgico observado em tais reações.

Também é feita uma breve abordagem de outros estudos em andamento no nosso grupo, dentro do desenvolvimento de métodos cinéticos de análise.

ABSTRACT

KINETICS ASPECTS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

One overview of the literature shows several kinetics aspects of chemical reactions in order to develop reaction rate based methods important in analytical chemistry. Different methodologies, on the basis of appropriate mathematical treatment, are presented to relate kinetics parameters with the concentration of chemical species such as a catalyst, activator or inhibitor of a reaction.

The important role of metal ion catalyzed autoxidation of sulfur(IV) in aqueous solution has been confirmed by numerous investigations. In general, transition metals such as cobalt, iron, manganese, copper and nickel in the (III) oxidation state can rapidly oxidize $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ to produce the reduced metal ions in the (II) oxidation state and the SO_3^- radical, which can subsequently initiate a series of free radicals propagation reactions. A wide literature is reported showing how low concentration levels of sulfite can effectively induce the autoxidation of the reduced metal ions in order to complete the catalytic cycle. In this way the mentioned metal ions exhibit redox cycling in which the nature of the redox process is determined by the sulfite and oxygen concentration levels in solution. A general mechanism to account for these observations, as well as for the synergistic effect, usually observed for such reactions, is presented.

Some aspects of the works being developed by our present group are described.

ASPECTOS CINÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

PREFÁCIO

Optou-se por apresentar o presente trabalho com o título: Aspectos Cinéticos em Química Analítica, que consta de um desafio de avaliação crítica, após a elaboração de estudos de bibliografia suficientemente ampla. O objetivo não é apenas o de introduzir ao leitor os principais estudos que tem sido realizados nessa linha de pesquisa, mas também situar os trabalhos por nós desenvolvidos.

A apresentação desse trabalho tem uma pequena parte introdutória, Capítulo I, que permitirá dar ao leitor uma idéia da vasta aplicação da cinética química em determinações analíticas, empregando-se uma grande miscelânea de métodos e efeitos cinéticos. Ressalta-se portanto, a crescente necessidade do químico analítico em ampliar os seus conhecimentos teóricos e práticos nos vários ramos da química, física, matemática e informática.

No Capítulo II estão relacionados os princípios dos métodos de cálculo mais usuais para relacionar a constante de velocidade com a concentração de uma espécie química. Sem intenção ou pretensão de esgotar o assunto, é dada uma introdução ao tratamento matemático usualmente realizado para essa finalidade.

Em seguida, no capítulo III, é apresentado o trabalho que temos realizado dentro do tema principal: Autoxidação de Íons Metálicos Induzida por Óxidos de Enxofre(IV). A partir de uma avaliação crítica tentou-se situar a metodologia empregada e os

resultados obtidos dentro dos estudos reportados na literatura ao longo das últimas sete décadas. Buscou-se dessa maneira enriquecer e complementar os nossos trabalhos publicados ou não. Espera-se que o leitor ainda assim possa ter possibilidade de identificar a "individualidade" dos nossos trabalhos.

No capítulo IV estão resumidos os trabalhos que estamos desenvolvendo dentro do objetivo do estudo de equilíbrio de formação de complexos e de cinética de algumas reações.

A bibliografia citada é bastante abrangente e inclui livros e artigos de revisões mais recentes. Os dois últimos simpósios internacionais: "International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry", realizados, respectivamente em 1989 e 1992 na Iugoslavia e Alemanha, permitiram-nos também avaliar o que vem sendo estudado recentemente. Os anais do simpósio realizado em 1989 encontram-se publicados na revista Analyst (1990).

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I

I. ASPECTOS CINÉTICOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

De uma maneira geral nos livros didáticos de Química Geral e Química Analítica, o conceito de equilíbrio químico é introduzido através da lei da ação das massas.

A dedução da expressão para a constante de equilíbrio, proposta por Guldberg e Waage, revela o equilíbrio como sendo de natureza dinâmica. No entanto, a lei de velocidade pode ser deduzida a partir de uma equação química, com a certeza de que a velocidade é proporcional à concentração dos reagentes, somente para reações elementares.

A lei de velocidade de uma reação complexa deve ser determinada experimentalmente. Nem sempre é verdade que as velocidades de duas reações opostas, representadas por uma equação global, são iguais.

Na reversibilidade microscópica, se uma reação global atingiu o equilíbrio, cada uma das reações elementares das diferentes etapas, que contribuem para o processo de transformação química representado pela equação da reação global, também terá atingido o equilíbrio.

A constante de equilíbrio global (de uma reação complexa) é expressa em termos de constantes de velocidade das reações elementares (conhecido o mecanismo) mas não da reação global. Para a derivação da constante de equilíbrio, a partir da

constante cinética, é necessário um conhecimento detalhado do mecanismo(Katakis e Gordon, 1987).

Em muitos casos, determina-se o valor de uma constante cinética observada, válida para uma certa condição experimental. Do tratamento matemático de um conjunto de resultados obtidos a partir de experimentos realizados, em diversas condições experimentais, é possível deduzir a constante de equilíbrio de velocidade de uma etapa individual.

O livro de Meites (Meites, 1981), *An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics*, que pode ser recomendado como livro texto para alunos de graduação, apresenta dois capítulos introdutórios relacionando aspectos termodinâmicos e cinéticos. Nos demais capítulos são abordados aspectos de química analítica clássica. A primeira apresentação ao assunto abordando mecanismo, cinética e equilíbrio permite ao aluno avaliar melhor os problemas e as vantagens que podem ser empregadas para a melhora e ou desenvolvimento de métodos analíticos, bem como a avaliação do conceito de reações espontâneas, espécies inertes, lábeis e reatividade.

Os métodos cinéticos de análise (envolvendo reações catalisadas ou não) são classificados como sendo aqueles nos quais a velocidade ou a constante de velocidade de uma reação, chamada reação indicadora, é relacionada com a concentração de uma (ou mais) espécie de interesse (Mottola, 1988 e Perez-Bendito e Silva, 1988).

Muitas vezes, pode-se tirar algum proveito analítico do efeito de uma ou mais espécies na variação da velocidade (aumento ou inibição) de uma reação. No entanto o método assim proposto pode

não envolver a determinação de uma ou mais espécies baseando-se no valor da velocidade ou da constante de velocidade observada da reação. Tais métodos não tem sido classificados como cinéticos. Esses efeitos podem ser a base para uma ampla variedade de métodos analíticos mas não envolvem a velocidade de reação como o processo de medição para a determinação de uma ou mais espécies.

As determinações cinéticas, nas quais são considerados métodos estabelecidos na determinação da velocidade de reação, não são o único objetivo do uso de cinética química em química analítica. Assim alguns autores, para abrangerem um amplo espectro dentro dos artigos de revisão e levantamento bibliográfico, tem publicado trabalhos com o título: "Determinações Cinéticas e/ou Aspectos Cinéticos em Química Analítica" (Mottola, 1988; Perez-Bendito e Silva, 1988; Mottola et al, 1990 ; Mottola e Perez-Bendito, 1992). O Simpósio, que tem sido realizado a cada dois anos, especialmente dedicado a esse assunto, leva o nome de "Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry" (1989, 1992).

As aplicações de métodos cinéticos em química analítica tem recebido, recentemente, bastante atenção de vários grupos de pesquisa, apresentando vantagens significativas sobre os métodos nos quais as medidas são realizadas após o equilíbrio ter sido atingido.

Nos métodos cinéticos, é possível o uso de uma variedade de reações químicas nas quais medidas no equilíbrio não podem ser efetuadas. Reações paralelas lentas podem ser incorporadas e não há a necessidade de serem quantitativas. Em alguns casos, a alta sensibilidade permite um grande potencial na análise de traços.

Há a possibilidade da determinação de mais de uma espécie em uma mistura baseando-se na diferença de velocidade com a qual essas espécies reagem com um reagente comum.

A mais séria desvantagem de métodos cinéticos em química analítica é a necessidade de uma reprodutibilidade das condições de cada determinação, uma vez que o tempo é uma variável decisiva a ser medida. Além do mais, a aplicação bem sucedida depende de uma análise detalhada da cinética, bem como um bom entendimento da reação química e do seu mecanismo.

O rápido incremento na aplicação e desenvolvimento de métodos cinéticos de análise, ao longo dos últimos vinte anos, é resultado da necessidade de análise e determinação de quantidades muito pequenas de substâncias, do desenvolvimento na pesquisa para melhor compreender os mecanismos das reações e, especialmente, do grande avanço na automação e computadorização de instrumentação apropriada.

Na área de química ambiental, os métodos cinéticos tem sido aplicados extensivamente uma vez que a matriz é usualmente simples, o que permite uma determinação direta; os elementos traços estão presentes usualmente em níveis de concentração similar e as amostras são baratas e abundantes. Essas características de amostra são ideais para análises automatizadas.

Como a velocidade de uma reação depende muito das características de composição do meio, quanto mais reprodutível for a matriz melhor a conveniência do método. Além da química do meio ambiente outras áreas de aplicações tem sido encontradas, tais como: controle de qualidade no grau de pureza de reagentes para análise,

química farmacêutica e clínica (processos enzimáticos), análise de produtos industriais e alimentos, geologia e agricultura.

A seguir serão feitas algumas abordagens sobre a conveniência de estudos cinéticos em meio homogêneo líquido e em meio heterogêneo com interações entre as fases sólida e líquida. O uso do efeito cinético, de uma espécie química em solução ou de uma superfície sólida, tem sido valioso no desenvolvimento de métodos analíticos, embora a determinação da velocidade da reação não seja algo fácil quando a reação se processa com interações sólido/líquido.

Nas determinações baseadas na medida de velocidade de reação, o uso das técnicas de parada de fluxo (stopped-flow) e particularmente injeção em fluxo (flow injection), especialmente aquelas com método de detecção espectrofotométrica, são encontradas em grande abundância na literatura.

Estudos em meio homogêneo líquido podem ser convenientemente efetuados, seguindo, quando possível, a variação do espectro na região do ultra-violeta ao visível em função do tempo, permitindo o acompanhamento de reações rápidas e lentas.

Este é, em geral, o caso de muitas reações químicas envolvendo compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. Na maioria dos casos, as reações são estudadas em um único comprimento de onda e a partir das curvas absorbância versus tempo as constantes de velocidades são calculadas, com a ajuda de programas computacionais. Este procedimento somente é válido quando as reações ocorrem em uma única etapa, $A \longrightarrow B$. Nesse caso os espectros inicial e final devem coincidir com aqueles espectros

correspondentes às espécies puras A e B repectivamente. Quando o espectro final não coincide com o espectro da espécie pura B, pode ser uma indicação de um processo de equilíbrio $A \rightleftharpoons B$, ou uma reação subsequente de B com a formação de um outro produto.

A participação de espécies intermediárias de vida longa pode ser usualmente observada diretamente a partir de registros de espectros repetitivos.

Para reações que ocorrem em uma etapa, os espectros repetitivos podem exibir um (ou mais) ponto(s) isosbéstico(s) quando os espectros de absorção dos reagentes e dos produtos se interceptam em um ou mais pontos. A ocorrência de um ponto isosbéstico claro é uma evidência forte de que a reação se processa em uma única etapa. No entanto, tal interpretação deve ser realizada com cuidado uma vez que, nos casos onde existem reações em etapas múltiplas, também pode haver a ocorrência de um ponto isosbéstico bem definido se houver uma única etapa determinante bem discreta.

No caso de mecanismos que envolvem múltiplas etapas é mais apropriado o estudo da variação de todo o espectro com o tempo, e não de medidas referentes a um único comprimento de onda. A análise da absorbância vs tempo deve ser feita em vários comprimentos de onda.

O artigo de Apel et al (Apel et al., 1992) apresenta vários exemplos da habilidade de combinar diretamente o registro de espectros repetitivos com a análise detalhada dos gráficos de absorbância com o tempo em diferentes comprimentos de onda.

Nos estudos cinéticos em interfaces sólido/líquido, o emprego de reagentes imobilizados sobre uma superfície tem

propiciado um aumento muito acelerado do seu uso. Nesse campo destacam-se os estudos cromatográficos, aplicáveis nos casos onde a reação é muito lenta.

Winzor et al (Winzor et al, 1991), estudando sistemas já bem conhecidos, apresentaram as potencialidades do uso de cromatografia (HPLC) para estimar a constante de velocidade de uma reação. Combinando simulações experimentais e numéricas, esses autores mostraram que é possível prever com grande precisão a cinética da interação de alaranjado de metila em coluna Sephadex-G-25. No caso de reações lentas, esses autores defendem o uso dessa técnica que, através da afinidade cromatográfica, leva à caracterização da cinética entre o soluto e a matriz sob condições de fluxo. No entanto, conforme descrevem esses autores, muitos trabalhos da literatura não tem estimulado o uso dessa técnica para determinação de constantes de velocidade, pois a distribuição dos sítios de ligantes imobilizados é bastante heterogênea, de maneira que uma série de parâmetros termodinâmicos ou cinéticos, da ligação entre o soluto com os sítios ativos, não pode ser avaliada.

Ainda dentro do uso de interações sólido/liquído, Unarska et al (Unarska et al, 1990), efetuando um estudo cinético comparativo da velocidade de associação da gama globulina com a proteína A, verificaram que a velocidade dessa reação é cerca de 200 a 300 vezes maior quando a proteína está ligada a uma membrana microporosa de nylon, do que quando em presença de bolinhas de agarose. Os estudos foram realizados em fluxo, concluindo que as colisões efetivas são aquelas que obedecem uma determinada orientação, sendo necessária uma determinada energia cinética para

vencer as barreiras de repulsão eletrostática.

As fontes de erro na determinação de constante cinética através de interação entre fases sólida/líquida, como nas técnicas cromatográficas, estão na avaliação da extensão de fatores cinéticos que não são devido apenas a interações químicas. Fatores como, por exemplo, movimentos de convecção proporcionam uma transferência de massa sem um perfil homogêneo. Ou ainda, uma difusão lenta na fase líquida estacionária varia inversamente com o fluxo. Já a contribuição do processo de adsorção e absorção (parcialmente devido a interações químicas) é diretamente proporcional ao fluxo.

A combinação de uma catálise micelar (de natureza física, pelo aumento da concentração dos reagentes na superfície da micela) e a catálise química tem mostrado alguns avanços com finalidades do aumento de seletividade e sensibilidade nas determinações analíticas, resultando em um efeito sinérgico positivo. A influência da natureza do surfactante, iônica ou não-iônica, dependerá do tipo de reagentes envolvidos (eletricamente carregados ou não), uma vez que o efeito das micelas é essencialmente devido a interações eletrostáticas e hidrofóbicas com a sua superfície.

No caso de reações catalisadas, as micelas podem ter um efeito sinérgico igualmente positivo tanto na reação catalisada como na não catalisada. Desse modo, a diferença relativa no valor da velocidade da reação se mantém, e nenhum aumento de sensibilidade pode ser observado para a determinação analítica do catalisador. Nesse aspecto é importante investigar o mecanismo da reação não

catalisada e o mecanismo de ação do catalisador. O aumento da sensibilidade poderá estar presente se a ação do surfactante estiver envolvida na etapa de reação na qual o catalisador acelera a reação, ou ainda pelo fato de interagir diretamente com o catalisador (Lunar et al 1990 e Sicília et al, 1990). No entanto, alguns trabalhos não apresentam o mecanismo no qual o surfactante atua.

Mediação de reações de óxido redução que ocorrem na superfície de um eletrodo, onde espécies podem ser regeneradas ciclicamente, também tem sido usadas com potencialidade analítica.

Os processos eletroquímicos catalíticos são em geral atribuídos: ao aumento da facilidade de transferência de carga devido a uma prévia protonação ou deprotonação (por exemplo, corrente catalítica de hidrogênio); a uma transferência de elétrons de um aceptor primário de carga (por exemplo um íon metálico); a um substrato ou à catálise de reações acopladas dando continuidade à transferência de elétrons.

Dentro desses três tipos de processos citados no parágrafo anterior, Kheifets e Zaitzev (Kheifets e Zaitzev, 1989) efetuaram vários estudos com finalidades analíticas comparando as técnicas de polarografia e cronoamperometria diferencial. Esses autores fizeram o uso da medida da corrente catalítica polarográfica nos vários sistemas já conhecidos; Cr(III)/Cr(VI) em presença de NO_2^- ou NO_3^- ; Ti(IV)/ ClO_3^- em presença de ácido oxálico e mandélico e correntes catalíticas de hidrogênio medidas no sistemas Cu(II), Ni(II) e Co(II) em presença de dimetilglioxima. Os autores propõem métodos para a determinação desses metais, bem como de ClO_3^- , na análise de águas, sendo possível inclusive a especiação da forma

Cr(III) e Cr(VI).

Budnikov et al (Budnikov et al, 1989) apresentam um artigo de revisão considerando as aplicações analíticas, valendo-se do efeito catalítico, empregando as técnicas de voltametria e coulometria. O processo catalítico com geração de uma espécie na superfície do eletrodo (A^*) e subsequente reação de óxido-redução homogênea é representada pelo esquema:

ou com formação de um aducto como um produto intermediário:

onde A/A^* são componentes de uma reação de óxido-redução reversível e S é o substrato com reação eletroquímica irreversível no eletrodo. A regeneração de A dependerá da velocidade da reação irreversível (I.3), a qual desloca o equilíbrio da reação (I.2 ou I.5) para a direita. Em medidas voltamétricas, a corrente catódica (ou anódica) aumentará (ou diminuirá) com o aumento da concentração de substrato S, que deverá estar em excesso de pelo menos dez vezes com relação a A (pseudo-primeira ordem), para uma maior simplicidade no tratamento matemático dos dados.

O método de transferência homogênea de elétrons (eq. I.2 ou I.4)) tem permitido estudos interessantes quando radicais intermediários são formados durante a redução irreversível de substâncias orgânicas. Nesse campo destaca-se desenvolvimento de métodos para estudos de pesticidas halogenados, nos quais o processo de redução ocorre com a quebra de ligações.

A possibilidade de estudos cinéticos quantitativos de reações eletroquímicas tem sido estudada quando o radical A^* (no caso o catalisador) é gerado como radical aniônico de: compostos aromáticos, compostos heterocíclicos, nitrocompostos e cetonas aromáticas.

A geração do íon superóxido $O_2^{\cdot-}$, formado durante a redução eletroquímica do oxigênio molecular em meio aprótico, tem proporcionado estudos de processos que ocorrem em organismos vivos, e servem para efetuar modelos biológicos.

Em sistemas catalíticos nos quais o catalisador (AS^*) é um íon complexo de metal de transição, os ligantes orgânicos com sistema de elétrons π são capazes de estabilizar, durante o curso da reação, o íon metálico em estados de oxidação não usuais. Os ligantes orgânicos como poliaminas macrocíclicas, ftalocianinas, porfirinas, dipiridina, fenantrolina e acetil acetona são os mais usados.

Mecanismos tem sido apresentados para explicar o aparecimento de ondas catalíticas polarográficas. Estas tem sido atribuídas à descarga catalítica de H_2 , reações de óxido-redução e desproporcionamento e formação de complexos onde o ligante é adsorvido na gota de mercúrio.

O uso do efeito da transferência homogênea de elétrons (eq.I.2), em química analítica, vem estimulando os estudos de imobilização do mediador como um centro de oxido-redução em eletrodos quimicamente modificados, criando um sensor para um determinado substrato. Esses eletrodos tem sido usados com finalidades analíticas empregando as técnicas de voltametria e amperometria. O uso mais amplo tem sido na determinação de proteínas, compostos de interesses medicinais, vitaminas e compostos halogenados biologicamente ativos. Nesses processos o NADH é a base de determinação de um número grande de substratos com o qual a atividade enzimática está relacionada.

Um exemplo interessante do uso de um eletrodo modificado consiste na imobilização de uma camada de enzima contendo lactato oxidase (para oxidar L-lactato) e lactato desidrogenase (para regenerar o L-lactato). A camada de enzima é imobilizada na membrana permeável a gás. O sistema de detecção, constituído de um eletrodo de platina e uma membrana permeável a gás, tem sua resposta quimicamente ampliada devido ao processo de regeneração do lactato que permite um consumo de oxigênio além daquele previsto estequiometricamente. O limite de detecção para o L-lactato é de 5×10^{-9} Mol/l (Mizutani et al, 1985).

A titulação coulométrica, na qual o titulante gerado coulometricamente entra no processo de óxido-redução com o substrato orgânico, também tem sido empregada. O reagente "auxiliar" é regenerado na superfície de um eletrodo inerte e o ciclo é então completado. Os íons comumente gerados coulometricamente, que servirão como titulantes em processos de oxidação são: Mn(III),

Co(III), Ce(IV), V(V), Cr(VI), Cu(II), Pb(IV), Ag(II) ou em processos de redução: Fe(II), V(III), Cu(I), Sn(II), Cr(II) e Ti(III). Com grande aplicação está o uso dos haletos, com a geração coulométrica dos halogênios livres como titulantes.

A análise térmica como um método de caracterização de material é discutida no artigo de revisão de Teramoto (Teramoto, 1990). A obtenção de parâmetros cinéticos é comumente realizada efetuando-se um tratamento matemático empírico baseado na verificação da perda de massa do material submetendo-o a condições experimentais isotérmicas e não isotérmicas (Keattch e Dollimore, 1975).

Na determinação de parâmetros cinéticos que envolve uma série de experimentos nos quais o material é decomposto sob condições isotérmicas, a cada experimento em uma determinada temperatura, é necessária uma nova porção do material. Já no método não isotérmico, uma única porção da amostra é necessária para o experimento no intervalo de temperatura desejado.

Várias expressões matemáticas podem descrever o curso de uma mesma reação em uma determinada temperatura. Sendo o meio heterogêneo, vários parâmetros de superfície são importantes e de difícil reprodutibilidade quando a amostra não é suficientemente pura. Podem ser citados como exemplos os processos que envolvem liquefação e aqueles controlados por difusão como: nucleação, aparecimento e crescimento de sítios ativos seguido de uma diminuição da interface reacional.

Apesar da dificuldade de obtenção de parâmetros cinéticos pela técnica de análise térmica, os efeitos cinéticos de

catalisadores tem sido explorados com sucesso (Wendlandt, 1986).

Outro aspecto importante dentro da química analítica é o grande interesse na especiação da espécie química a ser determinada (Florence, 1982). Nesse aspecto a cinética de coordenação de íons metálicos em águas naturais tem sido objeto de estudos para a aplicação de vários modelos que podem prever o que é observado sob condições da natureza.

O tratamento termodinâmico clássico, negligenciando as considerações cinéticas da reatividade das espécies, somente é válido sob condições de equilíbrio químico já atingido. Os cálculos devem ser realizados considerando o conjunto das espécies na fase sólida e as dissolvidas na fase líquida. O tratamento matemático pode se tornar suficientemente complexo se reações acopladas envolvendo etapas opostas estiverem sendo consideradas. O uso de simulações permite avaliar a necessidade da combinação de modelos cinéticos em conjunto com um modelo de equilíbrio já atingido.

As reações catalisadas em águas naturais são predominantemente especificadas como catálise ácido-base, onde o proton H^+ atua como acceptor de elétrons de grupos carbonilas enfraquecendo a ligação C-O; o OH^- atua como um ativo nucleófilo (Hoffmann, 1990).

Reações em meio heterogêneo, isto é, que ocorrem em superfícies sólidas cataliticamente ativas, podem estar limitadas a fenômenos de porosidade da matriz (Hoffmann, 1990).

Fotocatálise homogênea ou heterogênea em meios aquáticos expostos a luz pode ter grande influência na transformação química dos compostos ali presentes. Semicondutores como TiO_2 ,

Fe_2O_3 , CdS e ZnS são catalisadores fotoquímicos para uma grande variedade de reações. Óxidos de ferro, encontrados abundantemente na natureza tem um papel particularmente importante na química atmosférica, como um resultado da ação da radiação. Ressalta-se a grande importância na produção de H_2O_2 e peróxidos orgânicos em suspensões aquosas de uma variedade de óxidos metálicos (por exemplo ZnO e TiO_2) (Hoffmann, 1990).

Pankow e Morgan (Pankow e Morgan 1981 a, b) estudaram a hidrólise de tripolifosfato de grande interesse na química das águas naturais.

A conclusão de que a lei de velocidade é linear e de que não estão envolvidas reações de retorno faz desse sistema um dos mais simples de serem estudados. Efetuando simulações e tomando dados da literatura, esses autores concluíram que nas condições de concentração de tripolifosfato da ordem de 10^{-5} Mol/l, são necessários cerca de dez dias para converter metade do tripolifosfato a ortophostato. Um aumento de temperatura pode reduzir esse tempo para dois dias.

A oxidação de Fe(II) , geralmente presente em condições anóxicas, foi simulada considerando a presença de ligantes que poderiam estabilizar o íon ferro no estado de oxidação (II).

Estes mesmos autores, considerando valores de constantes de velocidade da literatura, concluíram que a oxidação de Fe(II) é extremamente dependente do pH. Em pH 8,5 a conversão a Fe(III) é completa em 10 segundos. No entanto, quando o pH cai a 7 é necessário uma hora para que a conversão seja de 90%. A presença de um ligante (L) no sistema leva à redução da velocidade de oxidação de Fe(II) através da simples diminuição da concentração de íons de Fe(II) livre.

A oxidação autocatalítica de Mn(II) também foi estudada na presença e na ausência de um ligante hipotético. Considerações foram feitas tanto para condições de meio homogêneo como heterogêneo, considerando as partículas suspensas em meio aquoso.

Na presença de ligante, para uma oxidação substancial,

seriam necessárias várias horas ou até mesmo dias, sendo um processo muito mais lento do que no caso do Fe(II). O valor da concentração total de Mn^{2+} e a magnitude relativa dos valores de K_2' e K_3 irão determinar o efeito autocatalítico (eq.I.12).

Se o modelo cinético/equilíbrio será apropriado para uma determinada situação dependerá das condições iniciais e da escala de tempo de interesse. As condições de mistura de reagentes também irão influenciar na aplicação de um modelo, como por exemplo: surgimento de algas, sedimentação ou mesmo a mistura rápida de águas anóxicas com óxicas e introdução antropogênica de substâncias.

Hering e Morel (Hering e Morel, 1990) apresentam uma avaliação crítica da especiação de íons metálicos de: Cu, Zn, Cd, Mn, Al, Fe, Ni em águas naturais. No caso do alumínio, foi encontrada uma toxicidade indireta ao fitoplâncton, a qual foi atribuída à competição e a troca do cobre pelo alumínio nos complexos com ligantes naturais. Assim há um aumento da concentração livre de íons cobre na água aumentando significativamente o seu efeito tóxico.

Ainda que, em águas naturais, o comportamento cinético observado com agentes complexantes fortes sugira uma cinética de coordenação lenta, para avaliar a extensão dos processos competitivos será necessário considerar: a especiação inicial do metal e do ligante, o tipo de perturbação, as concentrações relativas das espécies reagentes, a força das interações metal-ligante e a estrutura do ligante. Estes fatores se tornam consideravelmente importantes em sistemas contendo mistura de ligantes fortes e fracos em presença de elevadas concentrações de

metais alcalinos terrosos ou em uma mistura de íons metálicos de transição competitivos (Hering and Morel, 1990).

Espera-se que com essa pequena introdução tenha sido possível cobrir vários aspectos não só com relação à algumas potencialidades de diversas técnicas analíticas, mas também a diferentes situações nas quais se aplicam essencialmente os aspectos cinéticos das reações químicas.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II

II. TRATAMENTO MATEMÁTICO PARA RELACIONAR A VELOCIDADE DE REAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO

II.1. INTRODUÇÃO

Em geral a lei da velocidade de uma reação química não dá informações sobre alguma etapa rápida de pré-equilíbrio e a etapa determinante será a mais importante.

Nas dificuldades matemáticas existentes para elucidar o mecanismo são necessárias aproximações para simplificar os tratamentos numéricos que podem representar ambiguidades com relação ao mecanismo envolvido.

Uma aproximação matemática muito usada envolve a situação de estado estacionário ("steady state"), sendo geralmente justificada quando a variação da concentração de um componente com o tempo é pequena se comparada com a velocidade da reação global. Quando esse componente é um intermediário (I) cuja concentração inicial é zero e, após um pequeno intervalo de tempo depois de iniciada a reação, a sua concentração aumenta até atingir um valor pequeno mas finito, então $d[I] / dt = 0$. Ou ainda, se a cinética de um sistema químico é tal que a contribuição de um dos componentes à massa total é negligenciável, então para esse componente pode ser usada a aproximação de "steady state" (Katakis e Gordon, 1987).

Para uma melhor condução da apresentação dos métodos

de cálculos, cabe uma pequena abordagem das equações básicas das leis de velocidade.

O tratamento matemático é relativamente simples para reações (reversíveis ou não) de primeira ordem.

Assim para a reação:

$$v = -d[A]/dt = d[B]/dt = k[A] \quad (\text{II.2})$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (\text{II.3})$$

$$v = -d[A]/dt = k[A]_0 e^{-kt} \quad (\text{II.4})$$

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t \quad (\text{II.5})$$

$[A]_0$ = concentração inicial da espécie A

A constante k pode ser determinada graficamente, como representado na Figura (2.1).

FIGURA 2.1. Determinação gráfica da constante de velocidade para uma reação irreversível de primeira ordem.

No caso de uma reação de primeira ordem reversível:

a constante de velocidade é a soma de k_1 e k_2 , e o sistema atinge o equilíbrio mais rapidamente devido a contribuição da reação reversa.

$$v = -d[A]/dt = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (\text{II.7})$$

$$\ln ([A]_t - [A]_\infty) = \ln ([A]_0 - [A]_\infty) - (k_1 + k_2) t \quad (\text{II.8})$$

$[A]_\infty$ = concentração de equilíbrio da espécie A

A Figura 2.2 mostra como $k_1 + k_2$ pode ser determinado graficamente.

FIGURA 2.2. Determinação gráfica de $(k_1 + k_2)$ para uma reação reversível de primeira ordem.

As reações de segunda ordem:

são usualmente estudadas sob condições de primeira ordem, isto é, $[B]_0 \gg [A]_0$, onde $[B]_0$ é pelo menos dez vezes maior do que $[A]_0$. Nessa condição experimental a equação é de pseudo-primeira ordem com respeito a A.

$$v = -d[A]/dt = k[A][B] = K'[A] \quad (\text{II.10})$$

K' = constante de pseudo-primeira ordem

$K' = k[B] = k[B]_0$, $[B] \gg [A]$. Como B está em grande excesso $[B]_t \approx [B]_0$.

O valor de k é então calculado a partir de K' obtido como função de $[B]_0$ (Figura 2.3).

FIGURA 2.3. Determinação gráfica da constante de velocidade de uma reação de segunda ordem em estudos sob condições experimentais de pseudo-primeira ordem.

I.2. USO DO VALOR DA VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO COM FINALIDADES DE DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A abordagem do estudo para finalidades de elucidar o mecanismo de uma reação é muitas vezes completamente diferente daquela realizada para estudos analíticos.

A elucidação do mecanismo não é sequer mencionada na maioria dos trabalhos encontrados na literatura relacionados com o uso da velocidade de uma reação, ou de um efeito catalítico, em química analítica. Há a simples apresentação de uma lei de velocidade, obtida em determinadas condições experimentais, que apenas representa a dependência matemática entre a velocidade da reação e a concentração da(s) espécie(s) de interesse. Em muitos casos observa-se uma continuidade de estudos subsequentes para elucidar o mecanismo da reação.

O esquema II.1 representa os estágios básicos a serem considerados nos estudos cinéticos para elucidação de mecanismos e desenvolvimento de métodos analíticos cinéticos.

Em geral o objetivo de estudos cinéticos é elucidar o mecanismo de uma reação química e contribuir para uma melhor compreensão dos processos químicos a nível molecular. As medidas envolvem usualmente a determinação da velocidade e o cálculo da constante de velocidade como uma função de vários parâmetros químicos e físicos. Em seguida é formulada uma lei empírica de velocidade de reação que descreve o comportamento da reação química em todas as condições experimentais investigadas. As variáveis usualmente estudadas incluem: concentração das espécies reagentes e

ESQUEMA II.1 - Estágios básicos a serem considerados nos estudos para a elucidação de mecanismos de reação e desenvolvimento de método cinético analítico.

produtos, pH, solvente, força iônica, temperatura, pressão, a identificação de um ou mais produtos e, quando possível, a de uma espécie intermediária.

Com o conhecimento prévio do mecanismo da reação, pode ser possível prever com maior sucesso os efeitos das variações das condições experimentais no sinal analítico. Caso contrário, opta-se pela tentativa de variar as condições experimentais de uma maneira aleatória. Em certos trabalhos a quimiometria tem apresentado excelentes resultados (Eiras, 1991).

A incorporação de computadores em laboratórios de Química Analítica não só tem mudado o tratamento de dados como também tem possibilitado a escolha diferenciada das condições experimentais e da aplicabilidade de métodos cinéticos de análise.

No presente capítulo serão abordados aspectos que permitirão a escolha de um ponto de partida para a elaboração de um plano de estudo, a ser empregado com finalidades analíticas, levando à escolha das condições experimentais e da técnica a ser utilizada. O tratamento matemático não só dependerá do sistema químico em estudo, mas também da técnica e instrumentação empregada.

A seguir serão apresentados alguns exemplos dos métodos de tratamento de dados mais usuais, resultado de uma coletânea em livros textos relativamente recentes (Mottola, 1988 e Perez-Bendito e Silva, 1988), artigos de revisão (Mottola e Perez-Bendito, 1992) e as últimas tendências também apresentadas no "International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry (Fourth)" (1992).

Não há aqui qualquer pretensão de esgotar esse

assunto, até porque existem inúmeros livros didáticos para essa finalidade. No entanto, acredita-se que a bibliografia citada poderá ser um bom ponto de referência para aqueles que pretendem efetuar estudos cinéticos com finalidades analíticas.

O método cinético baseado na determinação de uma ou mais espécies através da medida, direta ou indireta, de velocidade de uma reação indicadora, envolve o acompanhamento da variação da concentração de um reagente (A) ou produto (P) em função do tempo.

A concentração pode ser substituída por qualquer propriedade mensurável que seja diretamente proporcional a concentração. As técnicas mais comumente empregadas são as que permitem medir as propriedades da solução como por exemplo: absorvância, potencial, temperatura, luminescência e condutividade. As técnicas que monitoram propriedades químicas, geralmente são aplicadas somente para estudos de reações lentas.

Normalmente para se dar andamento a um trabalho, na intenção de desenvolver um método cinético de análise, procura-se inicialmente investigar a reação química indicadora efetuando experimentos nos quais é mantido um grande excesso de todos os reagentes, exceto daquele de interesse analítico. Assim, a variação da concentração com o tempo, das espécies presentes em grande excesso, será desprezível e a reação será considerada de zero ordem com relação aos reagentes em excesso e pseudo-primeira ordem em relação à espécie que se encontra em baixa concentração (eq.II.10).

Ao se efetuar experimentos em condições de pseudo-primeira ordem, as variações no parâmetro medido (por exemplo a absorvância) serão atribuídas exclusivamente ao reagente cuja

concentração sofre variação significativa.

Alguns tipos de reações envolvidas, em métodos cinéticos de análise, estão resumidos no esquema II.2; em alguns casos estão indicados os reagentes comumente empregados em certos tipos de reação.

II.2.1. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ENVOLVENDO REAÇÕES CATALISADAS NÃO ENZIMATICAMENTE

Para mecanismos que não envolvem reações em cadeia, as equações da cinética de reação tem sido formuladas considerando a formação de compostos intermediários entre um dos reagentes e o catalisador.

Assim para a reação indicadora, catalisada pela espécie C e sendo monitorada a espécie A temos:

considerando o mecanismo em duas etapas:

Duas considerações podem ser feitas:

ESQUEMA II.2 - Tipos de reações envolvidas em métodos cinéticos de análise

Reações catalisadas:

Enzimáticas

homogênea
heterogênea - enzimas imobilizadas em uma superfície sólida
efeitos adicionais de ativação ou inibição

Não enzimáticas

quimioluminescência - geralmente catalisada por metais de transição

complexação

troca de ligante entre dois metais
troca de metal entre dois ligantes
dupla troca metal/ligante

óxido redução

principais agentes oxidantes - H_2O_2 , O_2 , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , $S_2O_8^{2-}$, $Fe(III)$, $Ce(IV)$ e $Ag(I)$

principais agentes redutores - $Sn(II)$, $Fe(II)$, $As(III)$, I^- , $S_2O_3^{2-}$, aminas e fenóis
íons de metais de transição mais estudados como catalisadores - $Co(II)/Co(III)$, $Fe(II)/Fe(III)$, $V(IV)/V(V)$, $Mn(II)$, $Cu(II)$, $Mo(VI)$, $W(V)$, $Ag(I)$, $Au(II)$ e $Pt(II)$

efeitos adicionais de ativação ou inibição

Reações não catalisadas:

complexação

troca de ligante entre dois metais
troca de metal entre dois ligantes
formação e dissociação de complexos

óxido redução

mais comumente utilizada para determinação de ânions (haletos, S^{2-} , SCN^- , NO_3^- , NO_2^-) e compostos orgânicos

Reações oscilantes:

geralmente sem interesse analítico

a) Se $k_2 \gg k_1$ e $k_1 \gg k_{-1}$, o princípio de "steady-state" pode ser usado, ou seja $(d[BC]/dt) = 0$. A equação final será:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [B]_0 [A]}{k_1 ([C]_0 + [B]_0) + k_{-1}[Y] + k_2[A]} \quad (\text{II.14})$$

substituindo $[A]$ por $([A]_0 - [P])$, pode ser demonstrado que a velocidade inicial, v_0 , será:

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0} = K' [C] + K'' \quad (\text{II.15})$$

K' e K'' são constantes considerando que $[B]_0 \gg [A]_0$ e $[A]_0$ e $[B]_0$ são suficientemente maiores que $[C]$. A equação II.15 é válida para tempos próximos de zero. A velocidade inicial será diretamente proporcional à concentração do catalisador.

b) se $k_2 \ll k_1$ e $k_{-1} \ll k_1$, tem-se uma situação de pré-equilíbrio. Mantendo também $[B]_0 \gg [C]_0$:

$$K_e = \frac{[CB][Y]}{[C][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{II.16})$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 K_e [C]_0 [B]_0 [A]}{K_e [B]_0 + [Y]} \quad (\text{II.17})$$

Ou ainda de um tratamento mais simplificado:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_c ([A]_0 - [P]) [C]_0 + k ([A]_0 - [P]) \quad (\text{II.19})$$

onde k_c e k representam as constantes de velocidade da reação indicadora catalisada e não catalisada, respectivamente.

Integrando-se a equação II.19 tem-se:

$$\log ([A]_0 - [P]_t) = \log [A]_0 - (1/2,303) (k [C]_0 + k) t \quad (\text{II.20})$$

Do uso das equações (II.15) e (II.19), estabelecendo que, sob condições experimentais de pseudo-primeira ordem, a velocidade é diretamente proporcional à concentração do catalisador, vários métodos foram propostos. A figura 2.4 ilustra os tratamentos gráficos para medidas realizadas considerando as equações apresentadas até o momento. Uma série de experimentos é realizada empregando-se diferentes concentrações do catalisador (C).

A porção inicial da curva $[P]$ vs t , quando 1 a 3% da reação já se processou, é geralmente linear e a sua inclinação é proporcional à concentração da espécie monitorada, seja a reação catalisada ou não, como também será visto no próximo item.

Baseando-se ainda na equação (II.19), é possível a aplicação do método de tempo fixo e tempo variável. As medidas de concentração do produto ou de um reagente são realizadas a um tempo pré-determinado após iniciada a reação (método do tempo fixado, fig.2.4.b). Efetuando-se medidas de tempo após uma determinada concentração do produto ter se formado, ou do reagente ter sido

figura 2.4- Tratamento gráfico e matemático para métodos de determinação envolvendo reações catalisadas (Perez-Bendito e Silva, 1988)

C_n = diferentes concentrações do catalisador

em (a) as retas A e B referem-se a situações nas quais a reação não catalisada (indicadora) se desenvolve em extensão negligenciável (A) ou apreciável (B)

consumido, pode-se relacionar o intervalo de tempo com a concentração do catalisador (método do tempo variado, figura 2.4.c.) No entanto, ao contrário da proposta de igualar o tempo inicial, $t_1 = 0$, as medidas poderão não estar limitadas exclusivamente ao começo da reação. Haverá, portanto, a possibilidade de escolha de um amplo intervalo dinâmico de Δt , que poderá ser aplicado para situações de primeira e pseudo-primeira ordem. Isso obviamente permitirá a proposta de uma série de arranjos experimentais quanto ao uso de instrumentação, como por exemplo medidas em fluxo (Krüger, 1982).

A representação gráfica da forma integrada da equação (II.19), como representado pela equação (II.20), pode ser empregada quando as medidas são realizadas após decorrido um intervalo Δt fixo ou após uma situação de ΔA constante. Essa alternativa de tratamento gráfico (método da tangente, figura 2.4.d) se aplica às condições nas quais a reação já se processou em grande extensão podendo, em alguns casos, perder a linearidade da variação de $[P]$ com o tempo.

II.2.2. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ENVOLVENDO REAÇÕES NÃO CATALISADAS

As reações não catalisadas não são amplamente empregadas em métodos cinéticos de análise, uma vez que alguns métodos que envolvem medidas em situação de equilíbrio, ou ainda antes desta (por exemplo em análise por injeção em fluxo), são de execução mais rápida, podendo ser igualmente ou até mais sensíveis.

II.2.2.1. MÉTODO DA VELOCIDADE INICIAL

Apreciando a figura 2.4.a, o método cinético mais comum para o cálculo da concentração é através da determinação da inclinação da reta referente à porção inicial da curva, quando 1 a 3% da reação já se processou. A inclinação na reta será proporcional à concentração da espécie monitorada. O método assim estabelecido é chamado método da velocidade inicial (V_0) (situação de pseudo-primeira ordem).

Esse método pode ser aplicado para reações catalisadas ou não. A velocidade inicial é linearmente relacionada com a concentração do catalisador (C) ou da espécie monitorada (A).

Constroem-se assim uma reta de referência V_0 vs $[A]_0$

$$V_0 = \Delta [P]/\Delta t = K \cdot [A]_0 \quad (\text{II.21})$$

Como no caso de reação catalisada, pode-se efetuar o tratamento gráfico em um intervalo de tempo, Δt conhecido e pequeno, ou de concentração, ΔA (figuras 2.4.b e c).

No entanto, esses métodos não podem ser aplicados nos casos onde o mecanismo envolve reações em cadeia.

Deve ser ressaltado que a aplicação dos métodos de tempo fixado e tempo variável (figuras 2.4.b e c) só é válida para pequenos valores de Δt , tal que a dependência linear de $\Delta[A]$ ocorre mesmo que a curva não seja linear no intervalo de medições.

II.2.2.2. MÉTODOS APÓS A INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DA VELOCIDADE

Após a representação gráfica de $\ln [A]_t$ vs t , considerando a expressão:

$$\ln [A]_t = \ln ([P]_{\infty} - [P]_t) = \ln [A]_0 - k t \quad (\text{II.22})$$

$[A]_0$ pode ser calculada pela intersecção da reta obtida com o eixo da ordenada.

II.2.2.3. MÉTODO DIFERENCIAL

O método diferencial, cujo nome não tem nenhuma conotação matemática, é um dos mais usados para a determinação de várias espécies em uma mistura sem uma separação prévia. O método baseia-se na medida da velocidade de uma reação não catalisada, na qual diferentes espécies (A e B) reagem com diferentes velocidades com um mesmo reagente (R) (k_A e k_B suficientemente distintas).

Esse método pode ainda ser aplicado para a determinação de diferentes catalisadores em reações catalisadas.

O fundamento e a metodologia podem ser esquematizados como:

se $[R]_0 \gg [A]_0$ e $[R]_0 \gg [B]_0$, a soma de $[A]_t + [B]_t$ é dada por:

$$C_t = [A]_t + [B]_t = [P]_\infty - [P]_t = [A]_0 e^{-k_A t} + [B]_0 e^{-k_B t} \quad (\text{II.25})$$

e

$$[P]_t = [A]_0 - [A]_t + [B]_0 - [B]_t \quad (\text{II.26})$$

$$= [A]_0 (1 - e^{-k_A t}) + [B]_0 (1 - e^{-k_B t}) \quad (\text{II.27})$$

$[P]_\infty$ é medido em um tempo relativamente longo e o seu valor será função da concentração inicial de A e B:

$$[P]_\infty = [A]_0 + [B]_0 \quad (\text{II.28})$$

A literatura apresenta vários tratamentos matemáticos e gráficos (Perez-Bendito e Silva, 1988). Esses tratamentos baseiam-se nas diferentes condições experimentais de concentração dos reagentes empregadas e na ordem da reação química, o que implica em diferentes suposições de simplificação matemática, isto é, estudos em condições de pseudo-primeira, pseudo-zero e segunda ordem.

O método da extrapolação logarítmica é frequentemente utilizado e envolve a representação gráfica do

$\log ([P]_{\infty} - [P]_t)$ vs tempo (conforme a eq. II.27 combinada com a eq. II.28, figura 2.5). Se $k_A > k_B$, quando $[A]_t \rightarrow 0$ a curva apresenta uma porção linear e o valor de $\log[B]_0$ pode ser determinado pela intersecção no eixo da ordenada ao se extrapolar essa reta. A concentração $[A]_0$ pode ser calculada por diferença (eq.II.28).

FIGURA 2.5. Método da extrapolação logarítmica para reações de pseudo primeira ordem.

Se, por exemplo, as duas espécies reagem muito rapidamente, pode-se empregar alguma espécie que iniba a ação de um dos reagentes (A ou B) diminuindo a velocidade com que este reage. Ou, ainda, pode-se controlar as condições do meio pela variação da temperatura, solvente ou concentração dos reagentes.

II.2.3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO BASEADOS NA MODIFICAÇÃO DA VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO CATALISADA

Como será descrito mais adiante, o estudo que temos realizado da reação de autooxidação de Co(II)/N_3^- , em meio aquoso, induzida por S(IV) e o seu uso para determinação analítica pode ser classificado como um método baseado no efeito do S(IV) na modificação da velocidade da reação de oxidação de Co(II) pelo oxigênio dissolvido, a qual pode ser denominada como reação indicadora. Nesse caso em particular o íon metálico cobalto, no estado de oxidação III, atua como catalisador. Cabe inicialmente uma abordagem geral desse tipo de reação e o seu aproveitamento em química analítica.

A velocidade de uma reação catalisada, v_c , pode ser alterada, havendo um aumento ou diminuição (ativação ou inibição) pela adição de certas substâncias. Este efeito é especialmente interessante para reações catalisadas que se processam em meio homogêneo líquido.

A concentração do modificador (ativador ou inibidor) pode ser determinada com base no seu efeito na variação da velocidade de uma reação catalisada.

Em princípio, os mesmos tratamentos matemáticos apresentados no item II.2.1 poderiam ser empregados para relacionar a velocidade da reação catalisada com a concentração do ativador ou inibidor. Nesse caso os experimentos seriam realizados em presença de uma concentração fixa do catalisador.

II.2.3.1. EFEITO SINÉRGICO EM ANÁLISE CINÉTICA

Os métodos cinéticos de análise foram desenvolvidos assumindo que a presença de um componente não tem qualquer efeito no comportamento cinético de um outro. Dessa maneira, a velocidade da reação pode ser relacionada com a concentração de uma espécie de interesse. Quando isso não ocorre, a mistura está sujeita a efeito sinérgico (Pérez-Bendito e Silva, 1988).

As causas de sinergismo podem ser: 1)- interação entre o solvente e os reagentes; 2)- possível mudança nos coeficientes de atividade ; 3)- mudanças na velocidade de reação resultantes de um efeito catalítico, como por exemplo a participação de um ativador na etapa de regeneração do catalisador (Perez Bendito e Silva, 1988); 4)- quando há formação de radicais em reações consecutivas e espécies diferentes reagem com velocidades diferentes nas etapas sucessivas (Coichev et al, 1992); 5)- pela formação de um composto intermediário com o catalisador ou ativador, que pode reagir mais lentamente, tendo um efeito sinérgico negativo (Amaral et al, 1988) ou 6)- por efeitos de natureza física, como no exemplo, a presença de agentes surfactantes.

A presença de efeito sinérgico, o que não é muito comum, nem sempre é um fenômeno facilmente identificado e caracterizado. A verificação da presença de sinergismo é revelada pela determinação da constante de velocidade individual devido à presença de um componente, na ausência e na presença de um segundo componente em concentrações variáveis. O efeito sinérgico pode ser positivo ou negativo havendo um aumento ou uma diminuição da

velocidade de reação.

Assim, o sinergismo é a soma de dois efeitos, ou seja, a combinação de um efeito ativador (por exemplo um catalisador) com um efeito indutor positivo (ou um segundo catalisador); ou a combinação de um efeito ativador (catalisador ou indutor) com um efeito inibidor.

A classificação de efeito sinérgico parece não ser simples, por exemplo, se uma reação catalisada é bastante influenciada pelo pH do meio, poder-se-ia dizer que os íons H^+ (ou OH^-) tem um efeito sinérgico.

Certas situações são consideradas de modo que a adição de ligantes, ainda que em baixas concentrações, podem interagir com o íon metálico catalisador atuando como um fator de ativação (ou inibição) adicional.

Dentro da situação anterior, podemos citar como exemplo o uso de agentes quelantes que ocupam os sítios de coordenação do íon metálico de transição catalisador, estando este menos disponível ao substrato (Lim et al, 1982); nesse caso, tem-se um efeito sinérgico negativo. Além do mais pode ocorrer uma variação significativa no potencial de óxido redução do catalisador resultante da complexação. Os agentes quelantes também tem sido usados como ativadores de reações catalisadas por íons metálicos (Alexiev, 1976). De uma maneira geral poucos esclarecimentos tem sido dados sobre o mecanismo.

Sinergismo pode ser uma grande causa de erro em métodos cinéticos de análise, os quais envolvem a determinação individual de uma espécie (por exemplo o catalisador). O segundo

componente (ativador ou inibidor) deve ser considerado como um interferente. Siggia e Hanna (Siggia e Hanna, 1964) propõem um tratamento matemático a ser considerado nesses casos, mas a solução mais simples dessa interferência seria a eliminação desse efeito.

Se a presença de um segundo componente acelera ainda mais uma reação catalisada, sem que seja alterada a concentração do produto após atingido o equilíbrio, é possível relacionar a concentração final de um dos produtos com o catalisador (ou ativador) (Gebert et al, 1988 e Neves et al ,1989). Nesses casos pode-se tirar um valioso proveito analítico.

O aumento da velocidade, pela presença de um segundo-ativador, possibilita a realização do experimento em intervalos de tempo mais curtos, o que sem dúvida favorece ainda mais a aplicação de métodos automatizados em fluxo. Quando há o interesse de efetuar medições antes que o equilíbrio seja atingido, a concentração inicial do segundo ativador adicionado ao meio deverá ser bem controlada e constante.

O efeito catalítico somado a um efeito de uma segunda substância, que atua como agente ativador, tem sido usado para determinar simultaneamente a concentração do catalisador e do ativador, aumentando assim a sensibilidade e quando possível a seletividade. Nesse caso tem sido sugerida a obtenção experimental de diferentes curvas de referência da velocidade inicial da reação versus concentração do catalisador, obtidas em diferentes concentrações do agente ativador. Em seguida é construído um segundo gráfico, velocidade inicial da reação vs concentração do ativador (para uma concentração fixa de catalisador). Desse modo espera-se

determinar cada uma das espécies individualmente. Para uma determinação simultânea (catalisador e ativador, que podem ser dois metais) sugere-se o método da adição de padrão. Nesse procedimento, se uma relação linear é obtida o tratamento matemático é relativamente fácil (Cladera et al, 1992).

O tratamento matemático diferencial de velocidade não seria aplicável em casos onde há sinergismo (item II.2.2.3).

O efeito sinérgico será novamente abordado dentro da discussão dos trabalhos que temos desenvolvido (capítulo III).

II.2.3.2. APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO EFEITO DE INIBIÇÃO EM UMA REAÇÃO CATALISADA

Determinações cinéticas simultâneas também tem sido utilizadas a partir de um efeito sinérgico negativo, isto é, a adição de uma espécie que tenha um efeito inibidor sobre uma reação catalisada. Combinando medidas de velocidade inicial (que depende do catalisador) e do comprimento do período de indução (que aumenta com o aumento da concentração do inibidor), Rubio et al (Rubio et al, 1984) propuseram um método para determinação simultânea de Fe(II) e Cr(VI) empregando como reação indicadora a oxidação de pirodoxal 2-piriditiazona por H_2O_2 induzida por Fe(II) e inibida por Cr(VI).

Uma das aplicações do efeito de inibição em reação catalisada é denominada titulação catalítica, que tem sido empregada para a determinação de inibidores sob condições onde há uma total inibição de reação de uma espécie química. O seu uso tem se destacado na determinação do catalisador ou de outras espécies sem

propriedades catalíticas ou inibidoras, considerando nesses casos equilíbrios competitivos.

A titulação catalítica envolve duas reações consecutivas: a)- a reação que ocorre ao serem adicionadas alíquotas de uma solução titulante, contendo o catalisador, sobre a solução contendo a amostra e b)- a reação indicadora que ocorre após a adição de um excesso de titulante.

O processo ocorre da seguinte maneira: a solução contendo o catalisador, adicionada com uma bureta à uma solução contendo a amostra, inicia uma reação. Nesse caso o catalisador atua apenas como um reagente, com formação de um produto insolúvel ou um complexo bastante estável. Ao primeiro excesso de titulante inicia-se uma reação indicadora catalisada pelo titulante.

As titulações catalíticas podem ser realizadas como titulação direta ou por retrocesso, permitindo a determinação do catalisador ou inibidor. Vários arranjos experimentais, considerando várias técnicas para detecção do ponto final são descritos na literatura (Pérez-Bendito e Silva, 1988).

II.3. ALGUNS EXEMPLOS DE TRATAMENTO MATEMÁTICO PARA A ELUCIDAÇÃO DE MECANISMOS DE REAÇÕES

No esquema II.3 é apresentado um resumo de alguns exemplos envolvendo diferentes tipos de mecanismos. Para reações de segunda ordem efetuaram-se considerações de estudos em condições de pseudo-primeira ordem, isto é, na qual um dos reagentes é mantido em grande excesso. Os gráficos apresentados à direita exemplificam uma

ESQUEMA II.3 -

Alguns exemplos de tratamentos matemáticos para estabelecer a equação de velocidade. A determinação da constante de velocidade observada (k_{obs}) é realizada sob condições de pseudo-primeira ordem ($[B] \gg [A]$).

Equação	Equação da velocidade da reação	Observações	Representação gráfica para determinação de constante de velocidade
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$	$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]_i - k_2[P]_i$ $\ln \frac{[A]_i - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} = -(k_1' + k_2)_t = -k_{obs} \cdot t$	<p>Reação Reversível</p> $k_1' = k_1[B]$	
$A \xrightarrow{k_1} P$ $A \xrightarrow{k_2} D + B$ <p>rápido</p>	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]_i + k_2[A]_i$ $= (k_1' + k_2)[A]_i$	<p>Reações paralelas. D pode ser uma espécie solvatada ou um outro isômero</p> $k_1' = k_1[B]$	
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB \xrightarrow{k_3} P$ <p>rápido</p>	$-\frac{d\{[A] + [B]\}}{dt} = \frac{k_3 \cdot k[B]}{1 + k[B]} \{[A] + [AB]\}$	<p>Etapas de pré-equilíbrio</p> $k = \frac{k_1}{k_2}$ $k_{obs} = \frac{k_3 \cdot k[B]}{1 + k[B]}$	
$A + B \xrightleftharpoons[k_1]{k} AB \xrightarrow{k_2} P$	$\frac{d[P]}{dt} = \left\{ \frac{k_1 + k_2 \cdot k[B]}{1 + k[B]} \right\} \{[A] + [AB]\}$	<p>Etapas de pré-equilíbrio com reações paralelas</p> $k_{obs} = \frac{k_1 + k_2 \cdot k[B]}{1 + k[B]}$	

ESQUEMA II.3 - Continuação

Equação	Equação da velocidade da reação	Observações	Representação gráfica para determinação de constante de velocidade
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} P$ <p style="text-align: center;">rápido</p>	$\frac{d[P]}{dt} = - \frac{d}{dt} ([A] + [AB]) = \left(\frac{k_1 \cdot k[B]}{1 + k[B]} + k_2 \right) ([A]_t + [AB]_t - [A]_{\infty} - [AB]_{\infty})$	<p>Etapa de pré-equilíbrio com reações reversíveis</p> $k_{obs} = \frac{k_1 \cdot k[B]}{1 + k[B]} + k_2$	
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB \xrightarrow[k_3]{k_3} C$ <p style="text-align: center;">rápida</p>	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} [B] \cdot [A]$	<p>Etapa de não pré-equilíbrio aproximação de estado estacionário d[AB]/dt=0</p> $k_{obs} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 + k_3} [B]$	
$AB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A + B \xrightarrow[k_3]{+L} AL$ <p style="text-align: center;">rápida</p>	$-\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 [L]}{k_2 [B] + k_3 [L]} \cdot [AB]$	<p>Etapa de não pré-equilíbrio aproximação de estado estacionário d[A]/dt=0</p> $k_{obs} = \frac{k_1 \cdot k_3 [L]}{k_2 [B] + k_3 [L]}$	

das maneiras de se obter os valores das constantes de velocidade observadas, K_{obs} .

Os diferentes mecanismos abordados no esquema II.3 poderiam ser aplicados a situações nas quais as reações envolvidas seriam, por exemplo, de complexação envolvendo a troca de ligantes entre dois íons metálicos, a troca de um íon metálico entre dois ligantes ou uma reação de dupla troca.

As reações de troca de ligantes ou formação de complexos tem uma aplicação promissora para a determinação de alcalinos terrosos, lantanídeos, amônia, etc.

Assim por exemplo a reação abaixo é a base do método para a determinação de alguns íons alcalinos terrosos (Pausch e Margerum, 1969). Há inicialmente uma etapa de não pré-equilíbrio (de primeira-ordem com relação a H^+), seguida de uma etapa rápida:

DCTA = ácido diamino-ciclo-hexano-tetraacético.

M = Mg, Ca, Sr ou Ba

O aumento da concentração de $PbDCTA^{2-}$, acompanhado espectrofotometricamente, é relacionado com a concentração de M^{2+} , sendo a constante de formação de $PbDCTA^{2-}$ muito maior do que a de $MDCTA^{2-}$. As constantes de velocidade da reação global estão na proporção de 1 : 6,5 : 96 : 1660 para Mg^{2+} : Ca^{2+} :

Sr^{2+} : Ba^{2+} . O método permite a determinação de M^{2+} no intervalo de $(0,01 \text{ a } 5) \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

Como outro exemplo temos a reação indicadora abaixo, que é catalisada por um ligante, NH_3 (Tabata et al, 1972).

CPC = 3,3-bis-N,N-di(metilcarboxi)aminoetil-o-cresolftaleína

A amônia atua como catalisador acelerando a reação de substituição de acordo com:

A diminuição da concentração de HgCPC com o tempo, seguida espectrofotometricamente, permite a determinação da concentração de NH_3 em concentrações acima de $1 \mu\text{g/ml}$.

O tratamento matemático apresentado nesse capítulo não esgota o assunto. Com os exemplos e situações abordadas, acredita-se terem sido ressaltados importantes aspectos que devem ser considerados para conduzir alguns estudos no desenvolvimento de métodos analíticos alternativos, quando fatores cinéticos são importantes.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III

III. ESTUDOS CINÉTICOS E DO MECANISMO DA REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO INDUZIDA POR S(IV).

III.1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo tem como objetivo avaliar e situar, dentro da literatura, os estudos que temos realizado nos últimos sete anos.

Nessa apresentação foi efetuada uma contínua miscelânea dos trabalhos realizados por nós com aqueles mais expressivos da literatura. Não foi objetivo principal o detalhamento da parte experimental e do tratamento matemático dos dados dos nossos trabalhos, os quais encontram-se descritos na literatura citada. Com isso buscou-se uma maior clareza do texto com o intuito de efetuar uma avaliação mais crítica.

Inicialmente será apresentado o sistema em estudo abordando a reação de autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.

No decorrer da apresentação verificar-se-á que esse mesmo trabalho pode ser descrito como a reação de autoxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV).

Os sistemas químicos abordados, envolvendo vários íons metálicos de transição, são riquíssimos em situações para abordar a importância da cinética química em química analítica. Com

os experimentos por nós conduzidos, juntamente com os trabalhos da literatura, foi possível uma ampla avaliação dos efeitos catalíticos, sinergismos positivos e negativos, processos envolvendo ciclos de reações e fenômenos de inibição.

O presente objetivo não é abordar o problema da chuva ácida ou poluição ambiental devido à presença de óxidos de enxofre(IV) no meio ambiente. Não serão feitas considerações quanto aos métodos existentes de determinação ou amostragens. Serão abordados aspectos quanto ao mecanismo das reações de oxidação dos óxidos de S(IV) (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) pelo oxigênio e dentro de uma apreciação crítica será analisada a importância desses efeitos cinéticos na interpretação dos dados analíticos, bem como eventuais problemas que posteriormente podem surgir durante a amostragem e a conservação das amostras para a análise de S(IV) presente em água e ar. Como as espécies de S(IV) tem grande importância na química do meio ambiente a elaboração de modelos quanto ao tempo de permanência na atmosfera e reatividade das espécies envolvidas na química do S(IV) é bastante influenciada pela cinética dessas reações.

III.2. AUTOXIDAÇÃO DE S(IV) CATALISADA POR ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO

Vários autores tem considerado a necessidade de avaliar, em uma escala global, a remoção de SO_2 da atmosfera levando em consideração a presença de traços de íons metálicos que catalisam a oxidação de S(IV) pelo oxigênio. Já em 1958, Junge e Ryan ressaltaram essa importância (Junge e Ryan, 1958).

Estudos da oxidação de SO_2 em meio aquoso tem sido realizados e publicados ao longo do último século. Alguns artigos na literatura trazem uma interessante resenha com avaliação crítica desses trabalhos (Brimblecombe e Spedding, 1974 ; Hegg e Hobbs, 1978).

Em 1903 foi publicado um dos primeiros estudos de oxidação do ânion sulfito, concluindo que a reação era extremamente lenta na ausência de um íon metálico como catalisador, e que Cu(II) ao nível de concentração de 10^{-13} mol/l já poderia exercer um notável efeito catalítico (Titoff, 1903). Seguiram-se vários trabalhos confirmando esse efeito (Reinders e Vles, 1925; Backstrom, 1927 e 1934)).

A tabela 3.1, apresenta um levantamento, de 1925 a 1992, de alguns resultados obtidos em meio aquoso na ausência de complexantes. Observa-se que os íons metálicos como Cu(II) , Fe(III) , Fe(II) , Mn(II) , Co(II) e Ni(II) exercem efeito catalítico mesmo em baixas concentrações.

Para o acompanhamento da oxidação do íon sulfito em meio aquoso e homogêneo, na ausência e na presença do catalisador, consideremos inicialmente a equação global:

Alguns autores (Reinders e Vles, 1925) tiveram pouca reprodutibilidade na determinação da constante de velocidade, porque

TABELA 3.1 - Alguns exemplos de estudos da autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição, em meio aquoso e na ausência de agentes complexantes.

Íon metálico M	[M] mol/l	[S(IV)] mol/l	Intervalo de pH	Referência Bibliográfica
Co ²⁺	1x10 ⁻⁷ - 3x10 ⁻⁶	9,4x10 ⁻³ -2,8x10 ⁻²	9 - 9,7	Chen e Barron, 1972
Co ²⁺	1,7x10 ⁻⁷	1,25x10 ⁻³	8,25	Duca et al., 1980
Co ²⁺	2x10 ⁻⁷ - 2,5x10 ⁻⁵	(0,35-1,13)x10 ⁻³	7,7	Hobson et al., 1986
Co ²⁺	1x10 ⁻⁸ - 1x10 ⁻⁶	(1 - 2)x10 ⁻³	7 - 11	Pasiuk-Bronikowska e Rudzinski, 1992
Cu ²⁺	10 ⁻⁸ - 1,4x10 ⁻³	~ 1x10 ⁻²	7 - 12	Reinders e Vlès, 1925
Cu ²⁺	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴	~ 10 ⁻²	5 - 7,8	Fuller e Crist, 1941
Fe ³⁺	5x10 ⁻⁸ - 5x10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ - 10 ⁻²	4 - 5,0	Brimblecombe e Spedding, 1974
Fe ³⁺	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵ - 2x10 ⁻³	3 - 8	Fuzzi, 1978
Fe ²⁺	1x10 ⁻⁴	9,8x10 ⁻³ - 0,478	1,6 - 2,1	Huss et al., 1982 (a)
Fe ²⁺	8x10 ⁻² - 4,4x10 ⁻¹	diferentes fluxos de SO ₂ /O ₂	0,5 - 2,0	Sato et al., 1984
Fe ³⁺	5x10 ⁻⁴ - 6x10 ⁻³	5x10 ⁻⁴ - 5x10 ⁻²	1,2 - 3,0	Kraft e van Eldik, 1989 (a,b)
Fe ²⁺	(1 - 2)x10 ⁻³	5x10 ⁻⁵ - 3x10 ⁻⁴	2 - 4	Reddy e van Eldik, 1992
Mn ²⁺	2,2x10 ⁻⁴ - 5,5x10 ⁻³	2x10 ⁻³	3 - 4	Coughanowr e Krause, 1965
Mn ²⁺	1x10 ⁻⁴ - 1x10 ⁻³	9,8x10 ⁻³ - 1,4x10 ⁻¹	1,6 - 2,1	Huss et al., 1982 (a,b)
Mn ²⁺	(1 - 5)x10 ⁻⁶	1	2,7 - 7,5	Ibusuki e Barnes, 1984
Mn ²⁺	2,2x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁶ - 1,5x10 ⁻⁵	4,5	Berglund e Elding, 1991
		2,2x10 ⁻⁴		
Ni ²⁺	8,5x10 ⁻⁵	8,9x10 ⁻⁵	4,5	Berglund e Elding, 1991

o pH diminui à medida que a reação se processa, variando assim a distribuição das espécies (H_2SO_3 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) presentes em solução. Optaram então pelo uso de soluções tampão, havendo naturalmente a introdução de impurezas que acompanham o sal, a base e o ácido utilizados.

Há autores (Fuller e Crist, 1941) que atribuem a discrepância e a não reprodutibilidade dos resultados obtidos à pouca pureza dos reagentes, à qualidade da água empregada para o preparo das soluções e aos recipientes onde estas são estocadas, se de vidro ou de plástico (impurezas orgânicas).

Em geral os resultados revelam que o aumento da concentração de sulfato com o tempo é linear e depende da concentração do catalisador (Hegg e Hobbs, 1978). No entanto, há uma considerável discordância sobre a eficiência e a quantidade mínima do catalisador necessária para catalisar a reação. Algumas das razões de tal efeito podem ser explicadas e serão consideradas com mais detalhes mais adiante.

III.3. AUTOXIDAÇÃO DE SO_2 NA ATMOSFERA COM ÊNFASE NO EFEITO DA PRESENÇA DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO

Abordando primeiramente a cinética em meio homogêneo aquoso, vários artigos de revisão da literatura tentaram estimar a produção de sulfato de acordo com os vários mecanismos propostos, levando em consideração os dados obtidos a partir de análises de amostras ambientais. Algumas avaliações também foram realizadas a partir de experimentos efetuados em laboratório, seguidos de

extrapolações desses resultados para situações encontradas na atmosfera como: água de chuva, na fase líquida que envolve a fase sólida das partículas de aerosol ou em gotículas.

Uma dessas estimativas foi realizada por Calvert et al (Calvert et al, 1978) que propuseram um mecanismo de oxidação homogênea do SO_2 na troposfera.

Reações na fase gasosa surgem devido a processos fotoquímicos e a geração de radicais, entre os quais o radical $\text{OH}^\cdot$ é o de maior importância.

Na fase gasosa e na fase líquida, a oxidação não catalisada de S(IV) se processa principalmente via O_3 , H_2O_2 , NO_2 e NO_x , devendo ser considerada a etapa de incorporação dessas espécies de acordo com a solubilidade e a composição da fase líquida (acidez, ânions, ligantes, íons metálicos e compostos orgânicos) (Graedel and Weschler, 1981).

A classificação dos diversos mecanismos da oxidação de SO_2 na atmosfera tem sido feita da seguinte maneira (Moller, 1980):

- reações homogêneas e heterogêneas na fase gasosa;
- oxidação fotoquímica com O_2 ;
- oxidação com radicais livres ($\text{O}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, $\text{RO}_2^\cdot$);
- oxidação com moléculas (O_3 , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , NO , CO , alcanos e olefinas);
- oxidações catalisadas e não catalisadas na fase líquida, ou em fase heterogênea (gás/líquido ou sólido/líquido) com O_2 , O_3 , H_2O_2 , $\text{NO}_2^\cdot$ e na presença de íons metálicos de transição como

catalisadores.

- reações na superfície de partículas sólidas (MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , PbO , NaCl , aerosol, cinzas e poeira volante em suspensão, etc).

Estudos em laboratório da reação não catalisada da oxidação de S(IV) pelo O_2 em meio aquoso, revela que a velocidade de produção de SO_4^{2-} varia linearmente com a concentração de S(IV) . A dependência do pH, reportada em artigo de revisão (Heggs e Hobbs, 1978), mostra a existência de discrepâncias entre alguns estudos. Uma possível explicação seria devido a traços de impurezas de substâncias orgânicas inibidoras e a natureza do reagente usado como fonte de S(IV) .

É de consenso de vários autores que, em condições atmosféricas, a conversão de SO_2 a SO_4^{2-} ocorre predominantemente em solução aquosa, em reações homogêneas e heterogêneas.

A maneira como os trabalhos da literatura podem ser agrupados é apresentada nos itens a seguir.

III.3.1. AUTOXIDAÇÃO CATALISADA DE SO_2 EM FASE LÍQUIDA. CATÁLISE HOMOGÊNEA

A concentração de íons metálicos de transição em água de chuva, determinada em vários locais está dentro da faixa (em $\mu\text{g/L}$): ferro: 0,32 a 7200; cobre: 0,02 a 1100; manganês: 0,002 a 460 e Níquel: 0,04 a 240 (Graedel et al, 1986). Complementando com os dados reportados por Clarke e Radojevis (Clarke e Radojevic, 1987), Zinco: 0,02 a 0,59, NH_4^+ : 0,1 a 2,5 e pH 3,27 a 5,68.

Os estudos em laboratório da oxidação de S(IV), catalisada por íons metálicos de transição em meio aquoso, foram realizados em condições experimentais de elevada concentração de S(IV) ou elevada concentração de S(IV) e íon metálico (veja tabela 3.1). A eficiência encontrada para o catalisador está resumida na tabela 3.2. A produção de sulfato é linearmente dependente da concentração do catalisador, entretanto existe uma considerável discrepância na eficiência relativa dos catalisadores e na quantidade mínima necessária para a ação catalítica (Hegg and Hobbs, 1978).

Tais discrepâncias, na eficiência catalítica, podem ser atribuídas à natureza do(s) ânion(s) presentes (Bassett e Parker, 1951 e Barrie e Georgii, 1976), o que sugere a habilidade do ânion em complexar o catalisador. O pH irá influenciar a distribuição das hidroxos espécies do íon metálico $[M(OH^-)_n(H_2O)]^{m-n}$ e de S(IV) (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-}).

A presença de amônia tem influência significativa no pH da solução (Georgii e Muller, 1974 e Jost, 1974). A amônia tem sido comumente apontada como um catalisador na oxidação de sulfito, mas o faz atuando como um tampão, mantendo o pH relativamente elevado. Esse efeito tem sido estudado na presença e na ausência de íons metálicos (Hegg e Hobbs, 1978).

Barrie e Georgii (Barrie e Georgii, 1976) simularam as condições atmosféricas na investigação de absorção de SO_2 do ar por gotas suspensas de solução aquosa contendo íons metálicos. Íons de manganês e ferro atuaram como catalisadores efetivos, enquanto que cobre não apresentou qualquer atividade catalítica. Os

TABELA 3.2 - Eficiência de vários íons ou óxidos de íons metálicos de transição como catalisadores da autooxidação de S(IV)

Íons ou óxidos de metais de transição	Referência Bibliográfica
a) Catálise homogênea	
$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+}$	Meyer, 1887
$Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+}$ (pH < 5)	Junge e Ryan, 1958
$Mn^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+}$ (pH 2 - 3)	Barrie e Georgii, 1976
$Fe^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{3+}$ (pH 1 - 4)	Huss et al., 1982 (a)
$Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > V^{4+}$ (pH 9,2)*	Boyce et al., 1983
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ (pH 5) ^a	Ulrich et al, 1986
$Mn^{2+} > Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ (pH 5) ^b	Ulrich et al, 1986
$Mn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Ni^{2+}$ (pH 5) ^c	Ulrich et al, 1986
$Mn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$	Reda, 1988
$Fe^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} \sim Co^{2+} > Ni^{2+}$ (pH 5,3)	Ibusuki et al., 1990
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$ (pH 3 - 4,5)	Grgic et al., 1991
$Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cu^{2+}$	Bracewell e Gall, 1967
b) Catálise heterogênea	
$MgO > Fe_2O_3 > Al_2O_3 > MnO_2 > PbO$	Judeikis et al., 1978
$MnO_2 > PbO > CuO > Fe_2O_3$	Vadjic et al., 1986
$(Mn(NO_3)_2 > MnCl_2 > Cu(NO_3)_2 > Mn(SO_4) > Cu(SO_4) > CuCl_2$	Berrensheim e Jaeschke, 1986
$\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-Fe}_2O_3 > \gamma\text{-Fe}_2O_3 > \delta\text{-FeOOH} > \beta\text{-FeOOH}$	Leland e Bard, 1987

* íons metálicos complexados com ftalocianinas

(a), (b) e (c) = concentração do catalisador < 1×10^{-3} Mol/l, $= 1 \times 10^{-2}$ Mol/l, $= 1 \times 10^{-1}$ Mol/l, respectivamente

resultados indicaram a formação inicial do complexo $[\text{Mn}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ seguida da oxidação de S(IV), com diminuição da velocidade de absorção de SO_2 pela gota com a diminuição do pH da solução e da temperatura (num intervalo de 8 a 25° C).

O íon Fe(III) é o mais abundante na atmosfera e a distribuição das espécies complexas desse íon (aquo e hidroxoligantes) é bastante dependente do pH. Assim, vários hidroxocomplexos podem coexistir em um determinado pH, particularmente no intervalo de pH (4-7) de interesse atmosférico. O potencial de óxido-redução do íon Fe(III) muda com o aumento do número de hidroxilas coordenadas. Para qualquer extrapolação, empregando-se constantes cinéticas obtidas a partir dos dados de laboratório, cuidados especiais devem ser observados quanto ao pH no qual aquelas constantes foram obtidas. Há ainda a evidência de formação de complexos entre o íon metálico e o SO_3^{2-} . Os estudos que mostraram essas evidências foram realizados em condições de elevada concentração de sulfito (10^{-3} mol/l) (Kraft e Van Eldik, 1989, a, b e c).

Igualmente pode-se considerar que as espécies presentes em soluções, envolvendo o íon manganês, variam significativamente com o meio. O íon manganês passa a ser importante em atmosferas urbanas (estimativas de 0,2 micrograma/m³ de aerossol) (Hegg e Hobbs, 1978; Barrie e Georgii, 1976).

Foi notado ainda a importância do ânion presente. Por exemplo, soluções de MnSO_4 oxidam sulfito 10 vezes mais rápido do que solução de MnCl_2 . Isso sugere a formação de complexos, pelo menos quando em condições de elevada concentração de sulfito (Barrie

e Georguii, 1976; Basset e Parker, 1951; Hoather e Goodeve, 1934).

De modo a prever um mecanismo dominante de produção de sulfato na atmosfera, em escala regional e global, várias comparações tem sido efetuadas entre as predições dadas por modelos elaborados a partir de experimentos em laboratório e as medições de campo.

Muitos pesquisadores fizeram uma extrapolação dos resultados obtidos em laboratório efetuando suposições extremamente simplificadas.

Hegg e Hobbs (Hegg e Hobbs, 1978) efetuaram uma comparação e extrapolação considerando dados obtidos por vários autores a partir de estudos em meio aquoso homogêneo. Procuraram considerar dados que melhor refletissem as condições de uma atmosfera urbana poluída: $[SO_2] = 1 \text{ ppm}$, $[M^{n+}] = 10^{-5} \text{ Mol/l}$ e $[O_3] = 50 \text{ ppb}$; e atmosfera rural: $[SO_2] = 1 \text{ ppb}$, $[M^{n+}] = 10^{-8} \text{ Mol/l}$ e $[O_3] = 50 \text{ ppb}$, ambas em temperatura igual a 8° C , sendo M^{n+} os íons metálicos Mn(II), Fe(III) ou a mistura Mn(II) e Fe(III) (efeito sinérgico). Dessa avaliação comparativa, esses autores concluíram que, para uma atmosfera poluída e pH acima de 4, a oxidação de S(IV) em presença do catalisador composto do sal misto de Mn(II)/Fe(III) é mais efetiva quando comparada com a reação de oxidação pelo oxigênio não catalisada que é mais efetiva que a reação com o ozônio.

Clarke e Radojevic (Clarke e Radojevic, 1987) concluíram que o pH e a concentração de íon ferro são os fatores mais importantes que afetam a velocidade de oxidação de S(IV) na água de chuva.

De acordo com o modelo de cálculo de Graedel et al

(Graedel et al, 1986), a reação catalisada pelo íon manganês é de grande contribuição principalmente em condições de $\text{pH} < 4$ e baixa concentração de água oxigenada. Já a reação catalisada por ferro se processa mais lentamente e a tendência do íon de ferro a precipitar em pH mais elevado que 4,5 minimiza a importância da catálise homogênea desse íon na oxidação de S(IV) . No entanto, as espécies solúveis de íons ferro, quando presentes em baixas concentrações, são a principal fonte de radicais em água de chuva.

Vale destacar que os resultados obtidos em laboratório, em estudos cinéticos controlados, não são aplicados a uma ampla variedade de condições atmosféricas.

As condições de concentração dos vários catalisadores em fase aquosa e a força iônica podem variar drasticamente da água de chuva para os aerossóis hidratados. A título de comparação, podem ser citados os resultados de Stelson e Seinfeld (Stelson e Seinfeld, 1982), destacando que aerossóis de NH_4NO_3 podem ter uma fase líquida cuja concentração varia de 1 a 20 molal para uma umidade relativa de 98 a 70%, respectivamente. Por outro lado a força iônica em água de chuva não é maior do que 0,001 Mol/l.

Normalmente os estudos cinéticos são realizados mantendo-se a força iônica entre 0,001 e 1,0 Mol/l. No entanto a relação de Debye Hückel somente é melhor aplicada para soluções de força iônica menor do que 0,05 Mol/l.

Muito pouco é conhecido sobre a variação da constante de velocidade sob condições de força iônica não ideal e qualquer extrapolação linear seria um grave erro. Na literatura, poucos trabalhos de interesse relevante para sistemas

atmosféricos apresentam uma investigação de dependência da força iônica.

As concentrações do íon metálico catalisador podem variar drasticamente da água de chuva para o aerossol hidratado. Por exemplo, a concentração de Mn(II) em água de chuva de regiões urbanas, rurais e remotas são respectivamente: $0,3 \times 10^{-5}$, $0,2 \times 10^{-5}$ e $3,5 \times 10^{-9}$ Mol/l. Já em "fog", conforme dados obtidos no sul da Califórnia, a concentração de manganês pode chegar até 15×10^{-5} Mol/l e de ferro 430×10^{-5} Mol/l. As concentrações de íons metálicos, ferro e manganês, encontradas para água de nuvem e de chuva, nessa mesma região, foram respectivamente: íon ferro 240×10^{-5} Mol/l e 3×10^{-5} Mol/l e íon manganês 16×10^{-5} Mol/l e 50×10^{-9} Mol/l.

Crump et al (Crump et al, 1983) enfatizam que, em ar úmido, partículas deliquescentes (compostas de uma fase líquida constituída de uma solução saturada) de sais contendo íons metálicos, frequentemente contem sais em concentrações de 1 Mol/l ou mesmo até maiores (Haury et al 1978).

Assim a equação de velocidade empírica de autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos varia consideravelmente conforme o intervalo de concentração (1×10^{-5} a 1 Mol/l) do íon metálico em solução. Isso sem levar em consideração a presença de outras espécies, presentes em elevada concentração, que inibem essa reação, como por exemplo: aldeídos, cetonas e álcoois.

Embora o efeito catalítico de íons metálicos de transição, na autoxidação de óxido de enxofre (IV) já fosse algo

conhecido, Eatough et al (Eatough et al, 1978) apontaram que, em aerossol, o íon sulfito seria estabilizado na forma complexada com os íons metálicos Cu(II), Zn(II), Fe(III) e possivelmente Pb(II). De fato o sulfito é um bom agente complexante, há estudos que demonstram que em soluções de elevada concentração de S(IV) há uma formação do complexo para uma posterior oxidação do S(IV) (Kraft e Van Eldik, 1989 a, b e c).

Portanto, é discutível o método empregado por Eatough et al (Eatough et al, 1978) que, baseando-se na formação de um complexo estável, empregaram uma solução ácida de Fe(III) para extrair o S(IV) após amostragem de aerossol para posterior análise.

III.3.2. AUTOXIDAÇÃO CATALISADA DE SO₂ EM MEIO HETEROGÊNEO

Muitos estudos foram realizados considerando a reação de SO₂ com material particulado insolúvel comumente encontrado em aerossóis de regiões urbanas. Uma projeção dos resultados desses estudos sugerem que o aerossol recentemente emitido pode ter participação efetiva na conversão de SO₂ gasoso para sulfato. Esses processos serão mais importantes nas regiões mais próximas da fonte de emissão, embora em regiões mais distantes da fonte possa haver interações induzidas pela amônia presente na atmosfera (Judeikis et al 1978).

Assim, em regiões urbanas, a contribuição de reações químicas em múltiplas fases (gasosa/líquida/sólida) compete significativamente com aquelas em fase homogênea gasosa ou líquida

(Guesten, 1986).

A investigação da atividade catalítica de íons metálicos, entre os quais Fe(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II), na autoxidação de S(IV), tem sido reportada na literatura em estudos com aerossóis sintéticos e partículas sólidas de poeira de diferentes origens industriais.

Alguns destes estudos tentam reproduzir as condições atmosféricas reais, com trabalhos em um amplo intervalo de umidade relativa e temperatura. Em estudos mais cuidadosos foi elaborado um controle do número e tamanho das partículas (Haury et al, 1978).

Na maioria desses estudos ficou evidenciado que a oxidação de S(IV) em aerossol é fortemente dependente da umidade relativa, indicando que a reação se processa predominantemente na fase aquosa que circunda a partícula sólida do aerossol. Como foi apontado em parágrafos anteriores, a concentração do íon metálico nessas condições pode ser bastante elevada.

Aspectos importantes a serem considerados, em catálise homogênea ou heterogênea, foram levantados considerando (Graedel e Weschler, 1981):

- a) a abundância do íon metálico no aerossol. A maior contribuição em atmosferas urbanas ou rurais é a do ferro, seguida pelo cobre, manganês, titânio, vanádio, níquel, crômio, cádmio e cobalto.
- b) as várias formas químicas do metal de transição no aerossol: minerais, óxidos, hidróxidos, complexos, etc. Muitos trabalhos apresentam os resultados das concentrações dos íons metálicos,

presentes na atmosfera, somente na forma elementar. Sob o ponto de vista analítico a análise com especiação é muito complexa.

- c) solubilidade dos sais desses íons metálicos em solução aquosa. Para a maioria dos metais de transição os respectivos hidróxidos são bastante insolúveis. A acidez da solução determinará a concentração do íon hidroxila presente. Para um tratamento mais adequado dos dados, as constantes de equilíbrio dos hidroxocomplexos devem ser conhecidas. A acidez do meio afeta a distribuição das espécies de S(IV) e dos hidroxocomplexos.
- d) os estados de oxidação estáveis em que estes íons metálicos são encontrados em solução. Assim cátions como Zn(II) e Cd(II), que existem somente em um único estado de oxidação, não terão atividade catalítica em reações redox que envolvam uma variação do estado de oxidação do metal como proposto no mecanismo. O estado de oxidação do íon metálico irá influenciar consideravelmente a solubilidade dos sais dissolvidos, em especial os hidróxidos.
- e) a afinidade desses íons metálicos em formar complexos. A labilidade e a estabilidade dos complexos formados é muito importante. Cr(III) e Co(III) formam complexos bastante inertes com reações de cinética lenta. Efeitos sinérgicos passam a ser muito importantes nesse aspecto, baseando-se na diferente habilidade do metal para formar complexos.

f) os possíveis ligantes presentes em solução que possam complexar com esses íons. A água é o agente complexante mais abundante. Considerando ainda outros ligantes em ordem decrescente de abundância temos: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_3 , CO_3^{2-} , OH^- , SO_3^{2-} , H_2S .

Estudos em meio heterogêneo foram elaborados de maneiras diferentes: mantendo-se uma fase sólida exposta estaticamente a um fluxo de ar contendo SO_2 ou tendo-se a suspensão do sólido em uma solução contendo S(IV).

Um dos primeiros estudos da oxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos em meio heterogêneo foi realizado por Reinders e Vles (Reinders e Vles, 1925) em soluções aquosas contendo Ni(OH)_2 e Co(OH)_2 . Hoather e Goodeve (Hoather e Goodeve, 1934) mostraram a importância do Fe_2O_3 e MnO .

Outros estudos foram realizados ao se passar uma corrente de ar contendo SO_2 , a um fluxo controlado, através de uma fase sólida empacotada constituída de Fe_2O_3 (Chun e Quon, 1973), CaCO_3 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 e material particulado coletado de uma atmosfera urbana (Corn e Cheng, 1972); MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , PbO e cinzas volantes (Judeikis et al 1978); cinzas volantes (Cohen, 1981); partículas metálicas de Zn e Cd e ZnO e CdO (Conte et al, 1989); $\text{Cu(SO}_3)_2$ (Cox III et al, 1986); e suspensão aquosa de Ni(OH)_2 (Devuyst et al, 1979) e Co(OH)_2 (Prasad et al, 1991).

Ao final da abordagem da literatura acima, cabe uma abordagem sob o ponto de vista de química analítica quantitativa.

De um modo geral, os resultados obtidos consideram a adsorção do S(IV) e O_2 na superfície da partícula, com formação de

sulfito complexo com o íon metálico e subsequente oxidação de S(IV), o que aumenta com a umidade relativa.

Como a adsorção física é um fator extremamente importante, as características da partícula como a: distribuição do tamanho, área superficial, densidade de empacotamento, atividade dos sítios ativos na superfície, bem como a pressão diferencial de SO₂ através da fase sólida empacotada, são fatores que devem ser considerados quando se deseja obter resultados quantitativos. Nesse aspecto fica muito difícil comparar os diferentes resultados apresentados na literatura.

Embora Chun e Quon (Chun e Quon, 1973) tenham concluído que a constante de velocidade não depende da umidade relativa, a maioria dos autores concorda que a reação entre SO₂ e aerossol de sais solúveis não ocorre na ausência de água ou se ocorre é com uma velocidade muito baixa.

Um significativo aumento da velocidade de reação com o aumento da umidade relativa sugere que a reação de oxidação catalisada ocorre no filme de solução aquosa ao redor da fase sólida.

Uma razão para a capacidade limite de ocorrência da reação em catálise heterogênea pode ser atribuída a um aumento do pH da superfície hidratada à medida que o produto da oxidação de S(IV), HSO₄⁻, é formado. Assim, uma vez que o SO₂ é consideravelmente menos solúvel em soluções ácidas do que em soluções neutras ou alcalinas, a velocidade da reação decresce, isto é a remoção de SO₂ da fase gasosa diminui. Além do mais, com o transcorrer da reação a superfície da fase sólida é recoberta com sucessivas camadas de

SO_4^{2-} ou HSO_4^- que previne a difusão do SO_2 da fase líquida para a fase sólida, havendo, dessa maneira, uma diminuição dos sítios ativos da superfície (Guesten, 1986).

Além dos estudos nos quais um número definido de partículas sólidas ou gotas é exposto estaticamente em contato com uma mistura de SO_2 e ar (em fluxo ou não) a uma umidade relativa controlada, outros estudos foram realizados pela mistura dinâmica de SO_2 e ar com um número definido de partículas sólidas ou gotas.

Com o propósito de reproduzir as condições atmosféricas, muitos experimentos tem sido realizados com aerossóis constituídos de partículas contendo íons metálicos pesados (Fe, Mn, Cu, Zn e Pb).

Cains e Carabine (Cains e Carabine, 1978) estudaram a oxidação de SO_2 em aerossóis contendo MnSO_4 . A mudança na distribuição do tamanho das partículas, devido ao aumento do volume da fase líquida, foi usada para calcular o coeficiente de atividade iônica das espécies em solução.

Os experimentos realizados por Eatough et al (Eatough et al, 1978) e Matteson (Matteson, 1969) indicam a presença de sulfito complexos com Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) e possivelmente Pb(II).

Em uma partícula de aerossol, a substância solúvel se dissolve parcialmente no filme de água que se forma ao redor da fase sólida. A concentração da fase líquida aumenta com o aumento da umidade relativa. A dissolução total da fase sólida é alcançada em uma umidade crítica relativa, a qual é chamada de ponto de deliquescência (p.d.). Como consequência do processo de dissolução,

o filme líquido que cobre cada partícula consiste de uma solução saturada até que o p.d. seja alcançado. Acima desse ponto um aumento da quantidade de vapor de água absorvido da fase gasosa dilui a solução.

Assim, a umidade relativa determina a quantidade de água e a força iônica da fase líquida. Por exemplo, em aerossóis constituídos de NH_4NO_3 , a concentração da fase líquida é de 25 Molal, a 25°C e umidade relativa de 70% (Stelson e Seinfeld, 1982).

O rápido aumento da velocidade de remoção de SO_2 da fase gasosa, em presença do aerossol, tem sido relacionado com o p.d do aerossol (a seguir entre parenteses) constituídos de vários sais: MnCl_2 (57%), MnSO_4 (86%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (3%), CuCl_2 (72% ou 67%), CuSO_4 (98%) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (50%) (Berresheim e Jaeschke, 1986 e Jaeschke, 1986). Assim para um mesmo íon metálico, a concentração do filme de líquido dependerá não somente da umidade relativa mas também da natureza do sal.

Cheng et al (Cheng et al, 1971) observaram que em condições de umidade relativa maior do que 80%, aerossóis contendo MnSO_4 , MnCl_2 e CuSO_4 são respectivamente 12,2, 3,5 e 2,4 vezes mais efetivos na oxidação de SO_2 que o aerossol constituído de NaCl .

Crump et al (Crump et al, 1983) estudaram o crescimento de partículas de aerossol, a 95% de umidade relativa, em um tanque de reação com constante agitação da mistura aerossol/ar. Esses autores expressaram a velocidade de oxidação em termos da constante observada de uma reação de pseudo primeira ordem ($K = 0,022 \text{ h}^{-1}$), assumindo que $\text{Mn}^{2+} > 0,01 \text{ M}$ e $\text{SO}_2 > 10 \text{ ppm}$ a uma umidade relativa 95% e $26,7^\circ \text{C}$.

Dlugi (Dlugi, 1983) discute a maneira como a quantidade de água no aerossol controla marcadamente a velocidade e a quantidade de produto formado. Em estudos comparativos, empregando cinzas volantes de carvão, cimento e poeira, com partículas de diferentes tamanhos, contendo uma mesma quantidade de solução de manganês, foi verificado que essa mistura é muito mais efetiva na oxidação de SO_2 do que os aerossóis produzidos em laboratório.

Alguns estudos, em meio heterogêneo, foram realizados no interior de reatores de dimensões relativamente grandes comparadas à fase sólida empacotada, onde ar contendo SO_2 foi mantido em contato com a fase sólida. Outros estudos em reatores foram realizados com aerossóis gerados a partir de uma solução contendo o íon metálico em estudo. Nessas condições, quantidades de SO_2 também foram adsorvidas e absorvidas pelo filme de líquido que cobre a superfície do reator (geralmente de vidro), especialmente em condições de umidade relativa elevada (Corn and Cheng, 1972; Haury et al, 1978 e Arends et al, 1988). Esse fato causa erros e um método analítico muito cuidadoso deve ser considerado para acompanhar o decréscimo da concentração do S(IV) da fase gasosa. Fica assim difícil avaliar o decréscimo da concentração de S(IV) devido à reação com a fase sólida ou com o aerossol constituído de material contendo o íon metálico em estudo. Alguns autores tentaram fazer uma correção desse efeito.

Além do mais na própria amostragem da fase gasosa, succionando o ar contendo SO_2 , a reação de oxidação também se processa no filme líquido nas paredes dos tubos empregados para conduzir o ar. Soma-se ainda o emprego de filtros, para reter

partículas sólidas, durante a coleta.

A dificuldade analítica é ainda mais crítica se for considerada a existência de movimentos de convecção da fase gasosa no interior do reator. Tais movimentos podem ser devido a diferenças de temperatura em diversos pontos das paredes e regiões do reator. Iluminando com uma lanterna um aerossol disperso em fase gasosa, esses movimentos de convecção podem ser facilmente observados.

Considerando ainda experimentos empregando aerossol disperso em ar contendo SO_2 , principalmente sob condições de umidade relativa elevada, a quantidade de aerossol adsorvido nas paredes do reator aumenta durante o curso da realização do experimento. As paredes podem estar cobertas de uma solução saturada do íon metálico, conforme abordado quando da consideração do ponto de deliquescência do aerossol.

Como consequência do exposto acima, a velocidade da reação na fase líquida sobre as paredes do reator é muito maior do que aquela na fase gasosa na qual o aerossol se encontra disperso. Qualquer tratamento matemático do decréscimo da concentração de S(IV) na fase gasosa levará a interpretações quantitativas errôneas e a expressão de uma equação cinética será fictícia.

Vários trabalhos da literatura, dentro desse arranjo experimental, apontaram a dificuldade de acompanhar a concentração de SO_2 na fase gasosa (Corn e Cheng, 1972; Haury et al, 1978; Crump et al, 1983; Arends et al, 1988).

Berresheim e Jaescke (Berresheim, 1984; Berresheim e Jaescke, 1986) investigaram a remoção química da fase gasosa de SO_2 em presença de aerossol, usando um reator no qual a mistura gasosa

foi mantida em um fluxo dinâmico. Esses autores negligenciaram a remoção de SO_2 devido ao filme líquido adsorvido nas paredes do reator, embora esse efeito já estivesse reportado na literatura anteriormente. Dessa maneira, os parâmetros cinéticos calculados com base em valores da concentração de S(IV) na fase gasosa, com comparação para aerossóis contendo Cu(II), Mn(II) e Fe(III), são discutíveis (Coichev, 1989^{*}).

III.4. MECANISMO DA REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE S(IV)

O mecanismo da reação em meio homogêneo tem sido classificado em três categorias gerais:

- formação de radicais livres com reações em cadeia envolvendo uma sequência de reações com transferência de um elétron.
- reações iniciadas por fotoionização com radiação ultra violeta, seguidas por uma cadeia de reações envolvendo radicais livres.
- reações catalisadas por metais de transição envolvendo, inicialmente, a formação de complexos de esfera interna seguida de etapas de transferência de elétrons dentro de um ciclo catalítico. No entanto, nem sempre é possível obter evidências experimentais da formação prévia de um complexo entre o íon metálico e a espécie de S(IV) (SO_3^{2-} ou HSO_3^-).

* (Coichev, N., 1989, resultados não publicados)

- ou ainda o mecanismo envolvendo a formação de complexos de esfera interna entre o íon metálico de transição e oxigênio, com a transferência de elétrons, sem a formação de radicais (Basset and Parker, 1951, Matteson et al, 1969 e Freiberg, 1974).

A reação de autooxidação de sulfito catalisada por íons metálicos de transição é muito similar à autooxidação de S(IV) iniciada por radiação ultravioleta, tendo diferentes radicais livres como produtos intermediários.

A primeira etapa, iniciada na presença de íons metálicos ou não, pode ser esquematizada genericamente como:

Ou ainda em sistemas heterogêneos, como no caso de Fe_2O_3 (Frank e Bard, 1977):

Vários estudos cinéticos foram realizados em fase aquosa a fim de quantificar a importância dos diferentes radicais livres. Os principais estudos estão esquematizados na tabela 3.3. Foram propostas etapas de formação com os respectivos precursores, propagação e término da cadeia, mostrando um ciclo de reações competitivas que terminam a cadeia ou reduzem a eficiência de um certo radical.

O SO_3^- tem sido apontado como um radical inicial da cadeia de reações proposta na oxidação aeróbica de óxidos de enxofre(IV) em meio aquoso.

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado por Waygood e McElroy (Waygood e McElroy, 1992) concluiu-se que embora a fotólise de soluções aquosas de sulfito tenha sido estudada ao longo de muitos anos, Dogliotti e Hayon (Dogliotti e Hayon, 1968) foram os primeiros a reportar o decaimento cinético das espécies intermediárias.

Hayon et al (Hayon et al, 1972) foram um dos primeiros a identificar que o radical SO_3^- em presença de oxigênio é

TABELA 3.3 - Exemplos de estudos cinéticos em meio aquoso de reações envolvendo alguns radicais formados na autoxidação de S(IV).

Reação	velocidade k (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Referência Bibliográfica
$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	1,2 x 10 ⁹ 1,5 x 10 ⁹ 2,5 x 10 ⁹	Deister e Warneck, 1990 Huie e Neta, 1984 Buxton et al., 1992
Propagação da cadeia		
$\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$	2,7x10 ⁹ (pH = 4,5) 4,1x10 ⁹ (pH = 9,0) 4,5x10 ⁹ (pH = 4,4) 5,2x10 ⁹ (pH = 11,2)	Buxton et al., 1992 Buxton et al., 1992 Huie e Neta, 1987 Huie e Neta, 1987
$\text{HSO}_5^- + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_5^- + \text{H}_2\text{O}$	1,7x10 ⁷ (pH = 7,0)	Maruthamuthu e Neta, 1977
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{SO}_5^{2-}$	1,3x10 ⁷ (pH = 8,7)	Huie e Neta, 1987
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$	2,5x10 ⁴ (pH = 8,7) 6,0x10 ⁵	Huie e Neta, 1987 Huie e Neta, 1991 (Chemrawn,VII)
$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{HSO}_5^-$	7,5x10 ⁴ (pH = 4,9) 3,0x10 ⁷ (pH = 6,8)	Huie e Neta, 1987 Huie e Neta, 1984
$\text{SO}_5^- + \text{O}_2^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HSO}_5^- + \text{OH}^- + \text{O}_2$	1,0x10 ⁸ 3,3x10 ⁸ (pH = 9,0)	Jacob, 1986 Buxton et al., 1992
$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	3,0x10 ⁵ (pH = 4,9) 3,0x10 ⁷ (pH = 6,8)	Huie e Neta, 1987 Huie e Neta, 1984

TABELA 3.3 - Continuação

Propagação da cadeia	velocidade k (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Referência Bibliográfica
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	2 k = 1,1x10 ⁷ (pH = 9,0) 2 k = 2,0x10 ⁸ 2 k = 6,0x10 ⁸	Huie e Neta, 1991 (Chemrawn, VII) Jacob, 1986 Huie e Neta, 1991
$\text{SO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,8x10 ⁸ (pH = 9,0) 4,6x10 ⁸ 5,5x10 ⁸ (pH = 8,0)	Huie e Neta, 1991 (Chemrawn, VII) Huie e Neta, 1987 Deister e Warneck, 1990
$\text{SO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	7,5x10 ⁸ (pH = 4,8) 2,0x10 ⁹	Wine et al., 1989 Huie e Neta, 1987
Término de cadeia Produtos formados		
$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	7,5x10 ⁷	Jacob, 1986
$\text{SO}_3^- + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2$	2 k = 2,3x10 ⁸	Waygood e McElroy, 1992
$\text{SO}_3^- + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	2 k = 1,8x10 ⁸ 2 k = 1,1x10 ⁹	Waygood e McElroy, 1992 Hayon et al., 1972
$\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2 k = 8,9x10 ⁸	McElroy e Waygood, 1990
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	2 k = 1,4x10 ⁸	Huie e Neta, 1987
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_{10}^{2-}$	2 k = 9,3x10 ⁷ (pH = 4,3) 2 k = 1,4x10 ⁸ (pH = 9,0)	McElroy e Waygood, 1991 Buxton et al., 1992
$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2 \text{O}_2$	2 k = 2,0x10 ⁸ 2 k = 4,0x10 ⁸	Jacob, 1986 Ross e Neta, 1979

rapidamente convertido em SO_5^- .

Wine et al (Wine et al, 1989) reportaram um dos poucos trabalhos realizados envolvendo reações do radical SO_4^- com outros íons e moléculas de interesse ambiental.

III.5. MECANISMO DA REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO INDUZIDA POR ÓXIDOS DE S (IV)

Grande parte dos trabalhos citados até o momento nesse capítulo foram resultado de estudos realizados acompanhando a diminuição ou o aumento da concentração de S(IV) ou S(VI), respectivamente. Em sua maioria, os experimentos foram feitos em condições de concentração de S(IV) relativamente elevada quando comparada com o íon metálico catalisador (tabela 3.1).

Nos trabalhos por nós realizados, dos quais será feita uma abordagem geral, foi possível efetuar medições em condições experimentais tais que a concentração de S(IV) foi mantida baixa (10^{-5} a 10^{-4} Mol /l) relativamente ao íon metálico (10^{-3} a 10^{-1} Mol/l) de ferro(II), cobalto(II) e manganês(II).

Nestas condições foi possível monitorar espectrofotometricamente o aumento da concentração do íon metálico no estado de oxidação (III). Acompanhou-se a variação da absorbância no comprimento de onda no qual a absorbância devido ao íon metálico no estado de oxidação (III) é máxima.

No caso dos íons ferro(II)/(III) as medições foram realizadas em meio aquoso (Reddy et al, 1991; Reddy e Van Eldik, 1992). Nos estudos realizados com Co(II) e Mn(II) empregou-se o meio

azoteto. Os complexos de Co(III)/N_3^- e Mn(III)/N_3^- apresentam elevada absorvância molar em 365 e 427nm, respectivamente (Gebert et al, 1988; Coichev et al, 1990; Coichev e Van Eldik, 1991 (a e b)).

Dessa maneira, partindo-se inicialmente de uma solução contendo íons metálicos de Fe(II), Mn(II) ou Co(II) foi possível observar o aumento da velocidade da autooxidação desses íons pela adição de S(IV). Simultaneamente à oxidação do íon metálico ocorre o consumo de oxigênio e a oxidação de S(IV) a S(VI). Nesse caso, o S(IV) induz a autooxidação do íon metálico.

Como já foi citado anteriormente (item III.2), nos trabalhos encontrados na literatura, há uma considerável discordância sobre a eficiência e a quantidade mínima do íon metálico para catalisar a reação de autooxidação de S(IV).

Conforme esquematizado na tabela 3.2, já apresentada, observa-se por exemplo que Junge e Ryan encontraram a seguinte ordem crescente de eficiência: $\text{Mn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)}$. Já Bracewell e Gall classificam-nos na ordem $\text{Fe(III)} > \text{Mn(II)} > \text{Cu(II)}$. Bassett e Parker (Basset e Parker, 1951) encontraram o efeito dos ânions, presentes na solução, na eficiência catalítica.

Com o objetivo de esclarecer o mecanismo de autooxidação dos íons metálicos de transição induzida por S(IV), os estudos por nós realizados nos sistemas: $\text{Co(II)/Co(III)/N}_3^-$ (Coichev et al 1990; Coichev e Van Eldik, 1991 (a)); $\text{Mn(II)/Mn(III)/N}_3^-$ (Coichev e Van Eldik, 1991 (b)) e $\text{Fe(II)/Fe(III)/H}_2\text{O}$ (Reddy et al, 1991 e 1992) possibilitaram estabelecer o mecanismo esquematizado a seguir. Nesse mecanismo proposto, encontram-se também as possíveis reações subsequentes conforme dados da literatura.

**ESQUEMA DO MECANISMO SUGERIDO PARA A AUTOXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE
TRANSIÇÃO INDUZIDA POR S(IV) (Coichev e van Eldik, 1991 (a))**

Início (na ausência de M(III) adicionado)

Autocatálise

Propagação da cadeia

Formação dos produtos/término da cadeia

M = complexos de Co(II)/Co(III)/N₃⁻

Cabe apresentar no momento um breve resumo das evidências que levaram à sugestão desse mecanismo. As condições experimentais, o tratamento matemático e os parâmetros cinéticos calculados encontram-se detalhados na literatura citada (Coichev e Van Eldik, 1991 (a)).

É interessante ressaltar que no caso do sistema Co(II)/Co(III)/N₃⁻ foi possível não só estudar a autooxidação de Co(II) induzida por S(IV), como também a redução de Co(III), na ausência de oxigênio, por S(IV). Essas reações podem ser representadas de uma maneira global como:

autoxidação:

redução (na ausência de oxigênio):

A fim de investigar a natureza do processo autocatalítico na autoxidação do íon metálico M(II), isto é, o aumento da velocidade da reação com o aumento do produto formado Co(III), os experimentos foram realizados adicionando-se inicialmente certa concentração de Co(III) (10^{-5} mol/l) à mistura contendo Co(II), N_3^-/HN_3 , à qual foi então adicionado sulfito.

Com os dados obtidos a partir dos experimentos empregando-se a técnica de parada de fluxo (stopped-flow), os gráficos de absorvância versus tempo exibiram um período de indução extremamente dependente da concentração de Co(III) inicial. Para o cálculo das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, foi necessário rejeitar os dados de absorvância obtidos nos primeiros poucos segundo iniciais.

Os resultados da investigação da influência da quantidade de Co(III) adicionado, resultaram na lei de velocidade empírica:

$$K_{\text{obs}} = k_a [\text{Co(III)}]_{\text{inicial}} + k_b [\text{S(IV)}] \quad (\text{III.43})$$

onde, a 25°C, $k_a = 1013 \pm 119$ e $k_b = 1444 \pm 100 \text{ Mol}^{-1}.\text{l.s}^{-1}$ para $[\text{N}_3^-] = 0,1 \text{ Mol/l}$ comparado com $k_a = 264 \pm 31$ e $k_b = 400 \pm 35 \text{ Mol}^{-1}.\text{l.s}^{-1}$ para $[\text{N}_3^-] = 0,3 \text{ Mol/l}$.

O valor de K_{obs} depende da concentração de azoteto e da acidez do meio. Os valores não são afetados pela concentração de Co(II) e de O_2 se estes estiverem em grande excesso comparado à concentração de S(IV). Isso revela que a participação de Co(II) e O_2 ocorrem em etapas não determinantes.

A redução dos complexos de Co(III)/ N_3^- pelo sulfito, foi estudada em condições anaeróbicas e pseudo-primeira ordem (eq. III.42), acompanhando-se a diminuição da absorbância com o tempo em 400 nm devido à redução de Co(III). O valor da K_{obs} depende linearmente da concentração de S(IV):

$$K_{\text{obs}} = k_c [\text{S(IV)}] \quad (\text{III.44})$$

onde $k_c = 811 \pm 20$ e $309 \pm 9 \text{ Mol}^{-1}.\text{l.s}^{-1}$ para 0, 1 e 0,3 Mol/l de N_3^- , respectivamente.

O comportamento autocatalítico observado para o processo de oxidação induzida pode ser descrito em termos gerais pela sequência de reações (Atkins, 1986):

onde A representa S(IV) e P o complexo de Co(III) com azoteto, isto é, o produto. Nessa sequência de reações, a formação do produto intermediário B, SO_3^- , é a etapa determinante do processo, sendo seguida por uma série de etapas subsequentes rápidas, durante as quais $(a + 1)P$ é produzido. A estequiometria da reação é então dada pela relação $A : P = 1 : a$.

Se $[A] = A_0 - x$ e $[P] = P_0 + a x$, onde A_0 e P_0 são as concentrações iniciais, a lei de velocidade para tal processo pode ser escrita como:

$$dx/dt = k (A_0 - x) (P_0 + a x) \quad (\text{III.48})$$

A integração dessa equação pode ser escrita como:

$$\frac{1}{P_0 + a A_0} \ln \frac{A_0 (P_0 + a x)}{P_0 (A_0 - x)} = kt \quad (\text{III.49})$$

$$\ln (P_0/A_0) - \ln (P_0 + ax) + \ln (A_0 - x) = -k (P_0 + a A_0)t \quad (\text{III.50})$$

Da equação (III.48) pode ser demonstrado que a máxima velocidade pode ser assumida quando $(P_0 + ax)/(A_0 - x) = a$. A partir desse ponto $(P_0 + ax)$ crescerá até $(P_0 + aA_0)$, enquanto que $(A_0 - x)$ decrescerá até zero. Uma vez que $\ln(P_0/A_0)$ é constante, a parte final do perfil cinético da reação será ditada por $\ln (A_0 - x)$, o qual exibe um comportamento de primeira ordem com a constante observada:

$$K_{\text{obs}} = k (P_0 + a A_0) \quad (\text{III.51})$$

A equação III.51 tem a mesma forma da equação III.43, com $k = k_a$ e $ak = k_b$.

Foi encontrado experimentalmente que a relação entre o S(IV) oxidado e o Co(III) formado é de 1,3 e 1,5 para $[N_3^-] = 0,1$ e $0,3$ Mol/l, respectivamente.

Pelo tratamento matemático dos dados experimentais, os valores de k obtidos (para eq. III.51) foram de 1033 ± 57 e 281 ± 23 Mol⁻¹.l. s⁻¹ para $[N_3^-] = 0,1$ e $0,3$ Mol/l, respectivamente, e $a = 1.5$. Em comparação com a equação III.43, tem-se

$$K_{obs} = k \{ (Co(III)_{inicial} + 1,5 [S(IV)]) \} \quad (III.52)$$

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos graficamente, a partir dos resultados experimentais, segundo a equação III.43.

Os valores das constantes de velocidade observadas, obtidas para a reação de autooxidação de Co(II) e para a redução de Co(III), apresentaram valores concordantes, dentro do erro experimental.

Tal fato, somado à existência de um período de indução na autooxidação de Co(II), levou-nos a concluir que a etapa determinante da autooxidação induzida do íon metálico é a redução do íon metálico no estado de oxidação (III), estando esse em níveis de concentrações baixíssimas. As reações subsequentes são muito rápidas e não afetam as cinéticas observadas mas afetam a estequiometria da reação.

A extensão do período de indução é função da

concentração inicial de Co(III) e S(IV) presentes na solução. Isso indica que, em meio contendo oxigênio, uma baixa concentração de M(III), resultante da oxidação espontânea de M(II), é necessária para iniciar um ciclo catalítico, cuja extensão depende de um balanço crítico entre as concentrações relativas de S(IV) e de oxigênio.

O período de indução observado na reação de autooxidação de M(II) pôde então ser explicado, indicando que o produto da reação, M(III), participa do processo autocatalítico (Gebert et al, 1988; Neves et al, 1989; Coichev e Van Eldik, 1991 (a)).

Dentro desse mecanismo podemos concluir que, ao contrário do que fizeram certos autores (tabela 3.2), não podem ser comparadas as eficiências catalíticas de íons metálicos com diferentes estados de oxidação, por exemplo Fe(III) com Co(II), uma vez que a reação de autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV) não ocorre em apenas uma única etapa. A reação de iniciação do processo envolve o íon metálico no estado de oxidação (III), sendo essa a etapa determinante do processo.

Havendo a formação prévia de um complexo, entre o íon metálico e o SO_3^{2-} , deve ser considerada a constante de estabilidade dos complexos $\text{M(II)/M(III)/SO}_3^{2-}$. Esse fato foi observado para o sistema Fe(II)/Fe(III)/H₂O (Kraft e Van Eldik, 1989 (a), (b) e (c)).

É de se esperar o efeito de ânions presentes em solução pois estes, sendo agentes complexantes, podem estabilizar a espécie M(III) em solução. No caso de Co(III) e Mn(III) em meio de azoteto, em condições de concentração elevada de ligante e pH ao

redor de 5, verifica-se um grande efeito da concentração do ligante na velocidade da reação.

A concentração de íons H^+ , além de influir na distribuição das espécies de S(IV) presentes em solução, também terá influência nas espécies complexas envolvendo OH^- , como por exemplo com os íons Fe(II)/(III) ou Mn(II)/(III), alterando em grande extensão o potencial redox das espécies complexas.

III.5.1. PROCESSO CÍCLICO DE REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO DO ÍON METÁLICO DE TRANSIÇÃO

Dentro do mecanismo proposto no item III.5, as reações envolvem a redução ou a oxidação do íon metálico. O balanço entre a concentração de S(IV) e oxigênio é de importância crucial na determinação do sentido (redução ou oxidação) do processo observado.

Um aspecto importante, que tem recebido pouca atenção até o momento, se refere à questão de como a espécie reduzida do metal é reoxidada a fim de completar o ciclo catalítico.

Behra e Sigg (Behra e Sigg, 1990) sugeriram um ciclo catalítico de reações de óxido-redução considerando a oxidação do íon Fe(II) pelo oxigênio. No entanto, essa reação é extremamente lenta em solução de pH menor do que 6.

Um ciclo de reações de óxido-redução envolvendo M(II)/M(III) pode ser representado pelas reações III.15 a III.21. O oxigênio é consumido durante a oxidação induzida, como também na redução do íon metálico, com subsequente oxidação de sulfito a

sulfato (como principal produto) (Brandt e Van Eldik, 1992; Brandt et al, 1993).

Se o S(IV) estiver em excesso com relação ao oxigênio dissolvido, o processo de autooxidação de M(II), também em grande excesso, irá ocorrer. Assim que todo o oxigênio tiver sido consumido, ocorrerá então a redução de M(III) formado. Havendo ainda S(IV) em solução, a introdução de oxigênio reinicia a oxidação de M(II).

O ciclo de reações de óxido-redução do íon metálico pôde ser facilmente observado para os sistemas estudados, resultando em um experimento demonstrativo (Coichev et al, 1990; Reddy et al, 1991; Coichev e Van Eldik, 1992 ; Van Eldik et al, 1992; Coichev e Van Eldik, 1993 a,b e c).

A demonstração é especialmente interessante para os sistemas Co(II)/Co(III) e Mn(II)/Mn(III) em meio aquoso contendo azoteto, pois os complexos de Co(III) e Mn(III) são intensamente coloridos quando comparados com Co(II) e Mn(II). Assim, em condições de excesso de S(IV) com relação a oxigênio, observa-se a intensificação da cor da solução (devido à formação de M(III)), seguida da mudança de cor (redução de M(III)). Agitando-se a solução, em presença de ar, certa concentração de oxigênio é restabelecida e o ciclo de óxido-redução inicia-se novamente (Coichev e Van Eldik, 1992 (a e b); Coichev e Van Eldik, 1993 (a, b e c)).

O mesmo processo pode ser demonstrado considerando o sistema Fe(II)/Fe(III)/H₂O, sendo necessário acompanhar a reação com um espectrofotômetro, pois o pico de absorção de Fe(III) ocorre em

300 nm (Reddy et al, 1991).

Experimentos também foram realizados acompanhando-se a variação da concentração de oxigênio, efetuando-se medições com sensor amperométrico com o eletrodo de recorberto com membrana (Brandt e Van Eldik, 1992; Brandt et al, 1993). Foi possível efetuar experimentos em paralelo, através de medidas espectrofotométricas e amperométricas, comprovando o mecanismo proposto.

III.6. EFEITO SINÉRGICO NA REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO INDUZIDA POR S(IV).

Cabe aqui também lembrar que esse tópico tem sido encontrado na literatura como: efeito sinérgico na reação de autooxidação de óxidos de S(IV) catalisada por metais de transição.

Vários trabalhos na literatura apresentam dados revelando que a presença simultânea de dois metais tem um efeito catalítico mais acentuado na oxidação de S(IV).

O íon Mn(II) exibe um efeito sinérgico marcante na autooxidação de Fe(II)/H₂O e Co(II)/N₃⁻ induzida por S(IV), acelerando ainda mais a reação. Atribui-se inicialmente à presença de Mn(III), Fe(III) ou Co(III), devido à oxidação espontânea pelo oxigênio.

Na interpretação do efeito sinérgico na reação de autooxidação de óxidos de S(IV) devem ser consideradas etapas básicas do mecanismo proposto como abaixo (Coichev e Van Eldik, 1991 (b); Coichev et al, 1992).

onde M e M' são diferentes íons metálicos, por exemplo Fe e Mn ou Co e Mn.

Como S(IV) é o agente redutor, para iniciar a autooxidação de M(II) induzida por S(IV), é necessária a existência, mesmo em baixíssimas concentrações, do íon metálico no estado de oxidação mais elevado. A concentração inicial de M(III) pode ser muito baixa devido à oxidação espontânea de M(II) pelo oxigênio dissolvido.

O efeito sinérgico pode ser explicado em termos da "capacidade" de o íon metálico, no estado de oxidação mais elevado, oxidar a espécie S(IV) (eq. III.54) iniciando a formação do radical SO_3^- .

Se M' é o segundo íon metálico e M é o íon metálico catalisador em estudo, o efeito sinérgico dependerá da velocidade relativa (de M ou M') das reações descritas pelas etapas (III.54 e III.56 a III.58), uma vez que a etapa (III.55) é muito mais rápida. Dessa maneira, M' participa da etapa (III.54) gerando o radical SO_3^- , e M participa das etapas (III.53) e (III.55) a (III.57). O potencial redox do íon metálico em relação às espécies HSO_3^- , SO_5^- , HSO_5^- and SO_4^- também é importante.

Vários autores tem reportado esses efeitos na literatura (tabela 3.4). A mistura de Mn(II) e Fe(III) ou Fe(II) tem sido a mais estudada.

Quase todos os trabalhos foram realizados acompanhando a concentração de S(IV) ou S(VI) em solução. Em alguns casos foi acompanhado o consumo de oxigênio (Brandt e Van Eldik, 1992).

O efeito sinérgico de Mn(II) foi facilmente observado nos estudos da autooxidação induzida dos complexos Co(II)/N_3^- e $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}$, nos quais acompanhou-se a variação da concentração do íon metálico no estado de oxidação mais elevado (Gebert et al, 1988, Neves et al, 1989; Coichev et al, 1992; Van Eldik et al, 1992). Em condições de um grande excesso de Mn(II) (1×10^{-2} Mol/l) comparado a Co(II) (5×10^{-4} Mol/l), o Co(III) formado é reduzido (eq. III.53), o que motivou os estudos da cinética dessa reação (Coichev et al, 1991).

Como tanto a cinética das reações envolvidas quanto o potencial redox do par M(III)/M(II) são importantes, as concentrações relativas de M e M' irão definir também se o efeito sinérgico será observável ou não.

A divergência dos resultados observados, resumidos na tabela (3.4), pode ser explicada pelas condições experimentais empregadas quanto à concentração relativa dos metais e quanto ao estado inicial de oxidação dos íons metálicos que compõe a mistura. Assim, o efeito sinérgico do par M'(III)/M(II) será maior do que M'(II)/M(II) (ambos no mesmo de estado de oxidação). O melhor exemplo é Fe(III)/Mn(II) e Fe(II)/Mn(II) .

TABELA 3.4 - Efeito sinérgico devido à combinação da presença de dois íons metálicos como catalisadores da reação de autoxidação de S(IV). Estudos em meio aquoso.

Catalisadores	Observações	Referência Bibliográfica
$\text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$		Zeck e Carlyle, 1974
$\text{Fe}^{2+} / \text{Mn}^{2+}$		Barrie e Georgii, 1976
$\text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$		Dasgupta et al., 1979
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$		Nurmi et al., 1982
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$		Altwickler e Nass, 1983
$\text{Fe}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+} / \text{Co}^{2+}$	sem observação de efeito sinérgico	Martin, 1984
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	influência de pH, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Mn}^{2+}]$	Martin, 1984
$\text{Fe}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$	sem observação de efeito sinérgico	Sato et al., 1984
$\text{Mn}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ $\text{Mn}^{2+} / \text{Co}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$	influência da concentração de dois catalisadores	Ulrich et al., 1986
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	influência de pH e ânions	Ibusuki e Takeuchi, 1987
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} / \text{Cu}^{2+}$		Reda, 1988
$\text{Mn}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$		Reda, 1988
$\text{Mn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$		Berglund e Elding, 1991
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	Influência de SO_4^{2-} e da força iônica	Martin e Good, 1991
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ $\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$		Grgic et al., 1992
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	sem influência de Mn^{3+}	Berglund e Elding, 1992
$\text{Fe}^{2+} / \text{Mn}^{2+}$		Coichev et al., 1992
$\text{Co}^{2+} / \text{Mn}^{2+}$	meio contendo azoteto	Neves et al., 1989 e Coichev et al., 1992
$\text{Fe}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$		Brandt e van Eldik, 1992

Em alguns casos deve ser considerada a formação inicial do complexo metal/sulfito, por exemplo Fe(III)/SO_3^{2-} (Kraft e Van Eldik, 1989 (a, b e c); Brandt e Van Eldik, 1992). Assim as constantes de estabilidade dos complexos deveriam ser estimadas a fim de melhor quantificar o efeito sinérgico. Quando os estudos são realizados em condições de elevado pH, os hidroxocomplexos de íons de ferro e manganês devem ser considerados e uma influência da idade da solução é observada no caso de Fe(II) e Fe(III) .

Até o momento foram abordados os efeitos sinérgicos positivos. Quando há a soma de um efeito catalítico com inibição, isto é, a presença do íon metálico catalisador juntamente com um inibidor, tem-se um efeito sinérgico negativo.

Lim et al (Lim et al, 1982) estudaram os efeitos dos agentes quelantes: 1,10 fenantrolina e EDTA nas reações de autooxidação de S(IV) catalisadas por Fe(II) e Mn(II) .

O efeito inibidor de agentes quelantes está relacionado com a ocupação dos sítios de coordenação do catalisador e não apenas com a mudança no potencial de óxido-redução do íon metálico devido à complexação. No caso do Mn(II) o ligante 1,10 fenantrolina tem um maior efeito que o EDTA, provavelmente devido à formação de complexos binucleares. Já o EDTA tem um maior efeito inibidor sobre o catalisador Fe(II) . O complexo Fe(II)/EDTA é instável, e em presença de oxigênio é rapidamente oxidado a Fe(III)/EDTA bastante estável.

O efeito inibidor de agentes fenólicos antioxidantes como: fenol, hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, fluoroglucinol e pirogalol na ação catalítica de Mn(II) , Fe(II) e Cu(II) está

relacionado com o potencial redox do inibidor. O inibidor nesse caso pode participar de reações com radicais, quebrando então a cadeia.

III.7. EFEITO DE INIBIÇÃO NA REAÇÃO DE AUTOXIDAÇÃO DE S(IV)

Um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas, inibem a oxidação do S(IV) em meio aquoso.

A avaliação da extensão dos efeitos dos inibidores na autooxidação de S(IV), realizada acompanhando a variação da concentração de S(IV) em solução, mostra resultados discordantes. Já em 1941, Fuller e Crist (Fuller e Crist, 1941) atribuíram essa discordância à falta de dados quanto: à pureza dos reagentes, ao uso de conexões de borracha nos aparatos empregados e à não consideração da influência da velocidade de redissolução do oxigênio do ar. Nesse último caso, a importância é mais acentuada quando se estuda a estabilidade de S(IV) em soluções de concentrações relativamente elevadas com relação a do oxigênio, uma vez que o oxigênio é também consumido ao longo do tempo. Esses autores estudaram o efeito estabilizante do manitol concluindo que em concentrações menores do que 10^{-7} Mol/l o manitol já não exerce qualquer efeito inibidor.

Lindgren et al (Lindgren et al, 1982) realizaram estudos com a finalidade de verificar a influência de formaldeído, acetona, álcoois (isopropanol e glicerol) e açúcares (frutose, glucose e manose) na estabilidade de soluções de S(IV). A ação desses estabilizantes depende da razão molar entre composto estabilizante e sulfito.

Estabilizantes de S(IV) em solução, que possuem grupo aldeídico ou cetônico livre, tem sua ação justificada pela formação de um aducto, que dependerá da acidez do meio, como por exemplo na reação:

Dessa maneira, Lindgren et al (Lindgren et al, 1982) justificaram que, entre alguns sacarídeos estudados, a frutose é um estabilizante significativamente melhor, pois as aldohexoses existem principalmente em sua forma cíclica enquanto que as cetoexoses (frutose) só estão parcialmente na forma cíclica. Concluíram também que os álcoois apresentaram uma eficiência relativamente menor.

Uma vez que muitos desses inibidores estão presentes na atmosfera (especialmente aldeídos e álcoois), a extensão da velocidade de oxidação do S(IV), medida em laboratório tentando avaliar as condições atmosféricas, deve ser extrapolada com cuidado.

Aductos aldeído-bisulfito, particularmente α -hidroxymetanosulfonato (HCH(OH)SO_3^-), são importantes para a química do S(IV) na forma de $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- e SO_3^{2-} , em fase líquida como neblina, nuvem, água de chuva, etc. Pelo menos nove aldeídos

foram identificados como poluentes em atmosferas urbanas: formaldeído, acetaldeído, n-butanal, n-pentanal, n-hexanal, glioxal (CHOCHO), metilglioxal (CH_3COCHO) e benzaldeído. Estudos das propriedades cinéticas e termodinâmicas ainda não são completos nesse campo. Estudos comparativos para verificar a influência do substituinte R, na série dos aldeídos RCHO , seriam úteis para estimar parâmetros que possibilitassem um desenvolvimento de metodologia analítica e a obtenção de dados para serem analisados como modelos matemáticos (Betterton et al, 1988).

No estudo da estabilidade de soluções de sulfito, Guekezian (Guekezian et al, 1991 e Guekezian, 1992), empregando soluções de aminas: monoetanolamina, etilenodiamina e tris(hidroximetil)aminometano, verificou que o efeito estabilizante sobre o S(IV) (períodos de pelo menos 85 dias) em soluções alcalinas (pH acima de 10) depende unicamente do grupo amino. Comprovou-se a não formação do aducto $\text{R-NH}_2\cdot\text{SO}_2$, considerando-se que a reação provável seria a formação de $\text{R-NH}_2\text{-SO}_3^{2-}$.

O estudo da estabilidade de soluções de S(IV) tem sido importante principalmente pelo fato de soluções contendo agentes estabilizantes serem empregadas como soluções absorvedoras de SO_2 em amostragem de ar, ou ainda para estabilizar o S(IV) em amostras de água de chuva, para posterior análise.

No caso particular de amostragem de ar, outros aspectos que não apenas a estabilização devem ser considerados, como por exemplo a capacidade absorvedora e a cinética de formação do composto formado com o S(IV) . No já consagrado uso de solução absorvedora contendo tetracloromercurato (TCM), Urone e Evans (Urone

e Evans, 1965) colocaram em dúvida a eficiência de captação de SO_2 em amostras de ar devido a um problema cinético, comprometendo assim a eficiência da coleta quando a concentração de SO_2 é menor do que $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Outras soluções absorvedoras, baseadas no efeito estabilizante, foram propostas na literatura: glicerol em meio básico, EDTA, formaldeído, monoetanolamina, trietanolamina e morfolina. Um levantamento bibliográfico mais detalhado foi realizado por Guekezian (Guekezian, 1992).

Na maioria dos casos, os mecanismos das reações de estabilização, bem como a caracterização do produto formado, não são conhecidos.

Atualmente, neste Instituto, Marcia Guekezian, orientanda do Professor Dr. Eduardo de Almeida Neves, vem desenvolvendo trabalho de tese de doutoramento, em continuidade ao trabalho de mestrado. Com a finalidade de elucidar o tipo de reação envolvida na estabilização de S(IV), a doutoranda estuda a variação da concentração de solução de S(IV) ($\sim 0,5 \text{ Mol/l}$) empregando soluções de aminas e p-formaldeído. Medições de variação de pH com o tempo permitem a avaliação do produto formado, uma vez que a oxidação de HSO_3^- a SO_4^{2-} ou a formação de um produto de adição ou aducto envolve uma variação de pH do meio (eq. III.59 a III.62).

Fica difícil em muitos casos compreender apenas o efeito do inibidor da reação não catalisada de oxidação de S(IV) pelo oxigênio. Deve-se considerar que os sais, ácidos e bases empregados para o preparo das soluções de trabalho podem conter íons metálicos como impureza. Assim, pode-se explicar como concentrações

relativamente baixas de EDTA (5×10^{-3} Mol/l) podem ser suficientes para estabilizar as soluções de 0,05 M de S(IV), com uma variação de concentração de apenas 3,7% após 18 dias (Guekezian, 1992). Como a relação $[EDTA]/[S(IV)]$ é pequena não se pode atribuir, nesse caso, a estabilização de S(IV) a um possível composto entre EDTA e S(IV) mas sim à complexação dos íons metálicos em solução. Estima-se que a presença de íons metálicos como: Cu(II), Fe(II), Fe(III) e Mn(II) a níveis de concentração de 10^{-12} a 10^{-7} Mol/l já apresentam apreciável atividade catalítica (Hegg e Hobbs, 1978). No entanto, o EDTA possuindo grupo amino pode ser possivelmente utilizado como uma solução absorvedora.

O efeito de inibição tem sido atribuído à quebra da reação em cadeia reagindo com o radical formado, como por exemplo no caso da hidroquinona (Lim et al, 1982):

Outra sequência de reações, apresentada a seguir, também pode ocorrer, de modo que a hidroquinona é oxidada

primeiramente pelo oxigênio. Nesse caso o potencial redox do inibidor será importante, e não somente a sua habilidade de formação de complexos com o íon metálico catalisador possivelmente presente (Lim et al, 1982).

Salienta-se que em alguns trabalhos o emprego de soluções de um íon metálico em altas concentrações com relação ao S(IV) tem sido utilizado para a estabilização do mesmo em solução. Cita-se como exemplo mais conhecido a solução de tetracloromercurato, que complexa com o SO_3^{2-} , formando $[\text{HgCl}_2\text{SO}_3]^{2-}$.

Um outro exemplo foi a verificação de que a presença dos cátions Zn(II) ou Cd(II), que só existem no estado de oxidação II, retarda a autooxidação de S(IV) (Guekezian, 1992).

Cox III et al (Cox III et al, 1986) estudaram a estabilidade do SO_3^{2-} monitorando a oxidação na superfície do sal sólido $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Estes autores usaram esse estudo como um modelo para concluir sobre o longo tempo de residência de S(IV) em material particulado na atmosfera. Embora esse sal seja estável, a oxidação do S (IV) pelo oxigênio do ar pode ser rápida em condições de umidade relativa elevada, isto é, na fase líquida que circunda o sólido. Estudos em fase líquida revelaram que o Cu(II) também tem atividades catalíticas na autooxidação de S(IV).

III.8. ESTUDOS DAS REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO DE DIFERENTES SISTEMAS ÍON METÁLICO/LIGANTE COM S(IV) EM PRESENÇA DE OXIGÊNIO

A situação mais conveniente para os estudos espectrofotométricos desses sistemas é quando os respectivos comprimentos de onda, onde há a máxima absorção, dos complexos do

íon metálico nos diferentes estados de oxidação, são bastante distintos, não havendo grande superposição de espectros, ou ainda quando as respectivas absortividades molares dos complexos forem de ordem de grandeza bem diferenciada. Dessa maneira a variação da concentração do íon metálico nos diferentes estados de oxidação pode ser facilmente verificada.

Van Eldik e Harris (Van Eldik e Harris, 1980) estudaram a formação de sulfito complexos (ligação pelo oxigênio) no sistema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^+/\text{SO}_2$. A formação de $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{OSO}_2]^+$ é quase instantânea, havendo perda de SO_2 com a adição de ácido. Entretanto, em meio de pH elevado, ocorre uma reação de óxido-redução intramolecular observando-se a decomposição do complexo com a produção de $\text{Co(II)}/\text{H}_2\text{O}$ e SO_4^{2-} e provável formação do radical SO_3^- .

Um outro exemplo interessante é a catálise da autooxidação de S(IV) por complexos de alguns metais de transição com ftalocianinas (Boyce et al, 1983). Os complexos de Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e V(IV) com 4,4',4'',4''' tetrasulftalocianina (TSP) catalisam a autooxidação de SO_3^{2-} . O mecanismo proposto envolve a formação de um complexo ativado no qual o O_2 e o SO_3^{2-} estão ligados reversivelmente ao íon metálico. A ordem da capacidade catalítica encontrada para os diferentes metais complexados foi: $\text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)} > \text{V(IV)} = \text{Ni(II)} = \text{Cu(II)}$, o que reflete a capacidade relativa de complexos quadrado planares de íons de transição de se coordenarem reversivelmente ao O_2 . Em particular, o complexo de Co(II)/TSP participa de sequência de ciclos catalíticos com a formação de complexos mistos de Co(III) seguida da redução a Co(II) com produção de SO_4^{2-} .

Bobba et al (Bobba et al, 1988) também sugeriram a formação prévia de complexos mistos com sulfito na redução do complexo de Mn(III) com trans-ciclohexano-1,2-diamina-NNN'N''-tetraacetato, (CDTA), pelo sulfito.

Um mecanismo em cadeia com um ciclo de reações de óxido-redução também foi proposto nos estudos dos complexos Cu(III)/(II)/tetraglicina (Anast e Margerum, 1981) e Ni(III)/(II) (cyclam) (Linn et al, 1990).

No estudo detalhado da cinética, do mecanismo e do comportamento redox do sistema Fe(III)/EDTA/SO₃²⁻ (Dellert e Van Eldik, 1992 (a,b)) conclui-se que a formação do complexo, com a dissociação da molécula de água coordenada, é a etapa determinante do processo. A formação do complexo misto não é influenciada pelo oxigênio, embora a reação de óxido-redução subsequente seja muito sensível à presença de oxigênio. A reação de decomposição do sulfito complexo leva à formação de SO₄²⁻, como principal produto, e de [Fe(EDTA)]²⁻, o qual é rapidamente reoxidado a [Fe(EDTA)]⁻ em presença de oxigênio.

A adição de EDTA resulta em um decréscimo drástico na velocidade de oxidação de S(IV), quando comparado ao sistema Fe(III)/(II)/H₂O/SO₃²⁻ (Kraft e Van Eldik, 1989 (a,b)). Isso pode explicar porque o EDTA, mesmo em baixas concentrações, é um bom estabilizante para soluções de S(IV) (Guekezian, 1992).

Os efeitos de agentes quelantes como EDTA, 1,10-fenantrolina e pirocatecol, como inibidores da reação de oxidação de S(IV) catalisada por Fe(II), tem sido explicados pela ocupação dos sítios de coordenação do catalisador. Somente 1,10

fenantrolina tem um efeito inibidor na oxidação catalisada por Mn(II), enquanto que EDTA não complexa com esse íon metálico (Lim et al, 1982).

Carlyle (Carlyle, 1972), em estudos realizados na reação de transferência de elétrons entre S(IV) e o complexo Fe(III)/tris 1,10-fenantrolina, propôs um mecanismo no qual há inicialmente a redução do Fe(III) complexado pelo S(IV), com formação de S(V) como um intermediário.

III.9. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE S(IV) BASEADO NA AUTOXIDAÇÃO INDUZIDA DE Co(II)/N_3^-

Cabe, inicialmente, uma primeira apresentação do histórico do método de determinação de S(IV) baseado na autooxidação de íons de Co(II) induzida por S(IV), em meio aquoso contendo azoteto.

Como poderá ser concluído ao final da leitura deste breve histórico, esse método tem "raízes" no Instituto de Química da USP e mais tarde gerou uma série de trabalhos em cooperação com pesquisadores da Alemanha e, atualmente, tem sido explorado com sucesso em determinações analíticas.

A oxidação de complexos de Co(II)/N_3^- pelo oxigênio do ar dissolvido na solução aquosa é relativamente lenta, sendo necessário pelo menos 24 horas para que se possa observar uma variação na cor da solução, devido à formação de complexos de Co(III)/N_3^- .

Os complexos de Co(III)/N_3^- apresentam um pico de

absorção em 365 nm, com uma elevada absortividade molar ($22.000 \text{ Mol.l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), o que permite uma boa sensibilidade para a sua detecção.

Um método qualitativo, baseado na mudança de cor de uma solução contendo íons complexos de cobalto(II)/azoteto pela adição de íons sulfito, foi apresentado pela primeira vez por Senise (Senise, 1957) e encontra-se descrito como um "spot test".

Em 1986 o Professor Dr. Eduardo de Almeida Neves, na época docente do Instituto de Química da USP, foi convidado pelo Prof. Dr. Dieter Klockow para realizar uma visita científica ao seu grupo de pesquisa na Universidade de Dortmund na Alemanha. Como o grupo do Prof. Klockow realizava, e ainda continua, intensas pesquisas em química do meio ambiente, o Prof. Neves resolveu retomar os estudos deste método para determinações quantitativas.

Dessa visita de dois meses, e ainda outras que se seguiram em anos consecutivos, muitos trabalhos foram realizados nesse objeto de pesquisa. O aluno de doutorado Joachim Gebert, orientado do Prof. Klockow, teve sua tese voltada para estudos que foram concentrados na viabilidade do uso desse método para determinação de S(IV) em água de chuva (Gebert et al, 1988 e Neves et al, 1992 e 1993).

Paralelamente foram conduzidos estudos no Instituto de Química-USP com o objetivo de determinar as constantes de estabilidade de Co(III) com azoteto (Coichev e Neves, 1989).

Estudos complementares sobre o efeito do formaldeído na reação de autooxidação de Co(II)/N_3^- induzida por S(IV) foram realizados juntamente com o aluno de iniciação científica Daniel J.

Amaral (Amaral et al, 1988).

Nesses estudos, iniciados em 1985, a solução de monoetanolamina foi utilizada como solução absorvedora de SO_2 em coletas de amostras de ar. Quando o S(IV), em concentrações ao nível de $(1 - 5) \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$, está em presença de monoetanolamina, a reação de autooxidação do íon Co(II)/N_3^- é mais lenta. Vemos aqui um efeito sinérgico negativo da monoetanolamina. O composto da amina com o sulfito reage mais lentamente. A presença de formaldeído também tem efeito negativo.

Salienta-se que em um processo onde várias etapas consecutivas estão envolvidas, a estequiometria da reação poderá depender da velocidade relativa de cada etapa. Os efeitos da estabilização do S(IV) pela monoetanolamina e pelo formaldeído devem ser cuidadosamente avaliados. A velocidade das etapas de "terminação" da cadeia de reações pode prevalecer sobre as demais, afetando assim a sensibilidade do método. O efeito de matriz deve ser cuidadosamente considerado quando da elaboração da curva analítica.

O trabalho desenvolvido durante os últimos sete anos contou com a colaboração ativa do Prof. Dr. Eduardo de Almeida Neves, hoje na Universidade Federal de São Carlos, e do Prof. Dr. Rudi Van Eldik (Universitat Witten/Herdecke-Alemanha).

Com a colaboração do Professor Van Eldik foram realizados estudos do mecanismo da reação de autooxidação de Co(II)/N_3^- , de interesse analítico, para tentar elucidar melhor o mecanismo.

Primeiro o S(IV), na forma de SO_3^{2-} , HSO_3^- e H_2SO_3 , é um

reduzidor, ou seja, reduz Co(III) a Co(II). De início quando se efetua a mistura dos reagentes espera-se que sulfito reduza Co(III) a Co(II), (eq. III.42). Mas em baixas concentrações (10^{-5} Mol/l), comparada a de oxigênio dissolvido (10^{-4} Mol/l), o sulfito modifica a velocidade da reação de oxidação de Co(II) pelo oxigênio, e sob condições específicas acontece exatamente o contrário, isto é, em vez da reação de redução observa-se a oxidação acelerada do cobalto(II) (eq.III.41).

A equação III.41 obviamente não traz nenhuma informação sobre o mecanismo da reação, e a estequiometria observada experimentalmente não é a representada pela equação global.

A existência de um período de indução e o efeito sinérgico de íons Mn(II) foram um verdadeiro desafio para estudos cinéticos na busca de desvendar minuciosamente o mecanismo dessa reação. Foram necessários exaustivos estudos metódicos de variação das condições experimentais.

Acompanhando-se a formação do complexo de Co(III)/N_3^- , que apresenta um pico de absorção característico em 365 nm onde os complexos de Co(II)/N_3^- praticamente não absorvem, verificou-se que o valor da absorbância limite é diretamente proporcional à concentração de sulfito num intervalo de 1 a 5×10^{-5} Mol/l (Gebert et al, 1988).

Observou-se ainda que a maneira, ou a ordem, de adição dos reagentes tem influência no valor da absorbância limite. Quando um grande volume de solução contendo sulfito é adicionado, sob vigorosa agitação, a um volume pequeno de solução contendo Co(II) em meio tamponado N_3^-/HN_3 , o valor da absorbância limite é

maior (Amaral et al, 1988). Isso é explicado pela contínua introdução de oxigênio ao sistema. Cuidados especiais devem se tomados com relação à reprodutibilidade na maneira do preparo das soluções. Alguns autores já apontaram a ausência de reprodutibilidade, em estudos cinéticos, em virtude da não consideração da velocidade de dissolução de oxigênio do ar na solução a medida que este era consumido.

Ainda no próximo capítulo serão abordados outros estudos que estamos realizando nesse mesmo tema, dando continuidade aos trabalhos realizados até o momento.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

IV. ATIVIDADES REALIZADAS E EM ANDAMENTO

IV.1. AUTOXIDAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO INDUZIDA POR S(IV)

A seguir serão abordadas algumas de nossas atividades, ainda não citadas no capítulo anterior, dentro do tema autooxidação de íons metálicos de transição induzida por S(IV), para possibilitar uma melhor avaliação da sua extensão.

Basicamente essas atividades podem ser resumidas em: aproveitamento analítico para a determinação de S(IV) baseando-se na autooxidação de complexos de Co(II)/N_3^- em meio aquoso; estudos de reações de óxido-redução de outros sistemas íon metálico/ligante/S(IV), na presença e na ausência de oxigênio; e estudos dos equilíbrios dos complexos de Mn(II) e Co(III) em meio de azoteto.

1) Estudo da Viabilidade de Determinação de Dióxido de Enxofre na Atmosfera Baseado na Reação de Autooxidação de Co(II)/N_3^- Induzida por S(IV).

O aluno de iniciação científica Daniel J. Amaral, realizou experimentos efetuando coletas de ar contendo SO_2 , a partir de uma atmosfera padrão gerada pela passagem de ar puro sobre um tubo de permeação de teflon contendo SO_2 . A solução absorvedora foi

de monoetanolamina 0,05 Mol/l, a qual apresentou bons resultados quanto à eficiência de coleta (Bhatt e Gupta, 1983).

A solução de monoetanolamina, contendo SO_3^{2-} , foi então adicionada sobre solução contendo Co(II) , Mn(II) e tampão de azoteto, sendo possível trabalhar com concentração de S(IV) na faixa de $(1 \text{ a } 5) \times 10^{-5}$ Mol/l (Amaral et al, 1988).

Dentro desse trabalho resultados interessantes foram obtidos, verificando-se que a maneira como os reagentes são misturados é importante, principalmente no que se refere a agitação no ato da mistura, evidenciando a influência do oxigênio.

Verificou-se que o formaldeído, quando presente dentro da faixa de concentração de $(1 \text{ a } 6) \times 10^{-5}$ Mol/l, inibe parcialmente a autooxidação de $\text{Co(II)}/\text{N}_3^-$. Esse efeito é menos pronunciado na presença de MEA, provavelmente devido à reação da MEA com o aldeído segundo a reação:

O CO_2 quando em concentrações relativamente elevadas, produz uma variação do pH inicial da solução de MEA, proporcionando flutuações no pH final da reação:

Dessa maneira é conveniente o uso de uma solução absorvedora de monoetanolamina de concentração $0,5 \text{ Mol/l}$ proporcionando uma maior repetitividade ao método.

O uso analítico da autooxidação de Co(II)/N_3^- , induzida por S(IV) , tem sido estudada ao longo dos últimos anos pelo Prof. Eduardo Almeida Neves em colaboração com vários alunos de pós-graduação.

A aplicação da autooxidação induzida de Co(II)/N_3^- na investigação da decomposição de SF_6 sob descargas elétricas, permitiu a detecção de SO_2 a nível de concentrações de 10^{-6} Mol/l , não havendo qualquer interferência do íon F^- em meio alcalino.

O SF_6 é um gás isolante usado em sistema de comutação de ultra-alta potência. O SO_2 é um dos produtos secundários da decomposição de SF_6 sob descargas elétricas. Estes estudos tem sido efetuados por Sandra M. Alberti Segundo. A aluna é orientanda de doutoramento do Prof. Ivano Gutz, e possui trabalhos em colaboração com os Profs. Eduardo Neves e Dieter Klockow (Segundo et al, 1992).

Como parte do seu trabalho experimental de tese, a aluna Sandra M. Alberti Segundo também realizou a determinação de S(IV) total em algumas amostras de ar e água de chuva empregando esse mesmo método.

O aluno de doutoramento Arnaldo Bona, sob orientação do Prof. Dr. Eduardo de A. Neves, vem estudando a reação de autooxidação de Co(II)/N_3^- para o desenvolvimento de métodos para a determinação de dióxido de enxofre em meio ambiente.

2) Aproveitamento Analítico da Reação de Cátions Metálicos com

Alcanolaminas

Dentro da tese de doutoramento da aluna Hilda Machado da Silva Leite, orientanda do Prof. Dr. Eduardo A. Neves, estão sendo realizados estudos da autoxidação de Co(II) induzida por S(IV) em meio aquoso tamponado contendo tris(hidroximetil)aminometano (TRIS).

Acompanhando-se a formação de Co(III) com o tempo, variações significativas de absorbância ocorrem quando a concentração de S(IV) está presente na faixa de 1×10^{-4} Mol/l. Sendo a reação mais lenta do que em meio de azoteto, o efeito sinérgico do íon Mn(II) pode ser usado para uma diminuição do tempo de espera para a medida da absorbância limite (Leite et al, 1993).

A vantagem principal estará em substituir o uso de concentrações altas de azoteto por um tampão daquela amina em baixa concentração e de baixa toxidez.

O uso dessa amina (TRIS) para a estabilização de soluções de S(IV) já foi estudado (Guekezian et al, 1991), sendo utilizada para a estabilização de soluções contendo S(IV) no desenvolvimento do método para a determinação de S(IV) no meio ambiente (Neves et al, 1992).

3) Estudos Potenciométricos dos Equilíbrios no Sistema Mn(II)/Mn(III)/Azoteto em Solução Aquosa.

O aluno Horácio Dorigan Moya finalizou a sua dissertação de mestrado, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Almeida Neves, que teve como objetivo a determinação de constante de

estabilidade dos complexos de Mn(II)/N_3^- (Moya et al, 1992 e 1994 e Moya, 1993). Dentro desse mesmo tema, esse aluno dará continuidade aos trabalhos dentro do projeto de pesquisa para o doutoramento iniciado em agosto de 1993.

Alguns estudos espectrofotométricos foram realizados para verificar a cinética da oxidação espontânea de Mn(II)/N_3^- pelo oxigênio dissolvido. Os complexos de Mn(III)/N_3^- apresentam um pico de absorbância em 475 nm.

Em virtude do efeito sinérgico de íons manganês(II) na autooxidação de Co(II) induzida por S(IV) , foi de extrema importância o estudo da estabilidade de Mn(III) e a sua reação de óxido-redução com Co(II) nesse meio.

Complementando ainda o estudo de caracterização dos complexos de Mn(II) com o íon azoteto, as respectivas constantes de equilíbrio desses complexos foram obtidas através de método indireto efetuando medidas de pH de uma solução tampão de HN_3/N_3^- , antes e após a adição de solução do íon metálico. O cátion de manganês(II) forma até quatro complexos sucessivos com íons azoteto, porém mais fracos que os azido complexos de cobalto(II) e cobalto(III). Os valores das constantes de estabilidade obtidos apresentaram boa concordância com aqueles obtidos, preliminarmente, a partir da curva de formação estimada para os estudos cinéticos (Coichev et al, 1991).

Estudo das interações do manganês em diferentes estados de oxidação, com íons azoteto, é de considerável interesse prático e teórico e, porisso mesmo, deve ser continuamente explorado.

Comprovou-se que em soluções contendo Mn(II) , em presença de elevada concentração de azoteto, em tampões constituídos de N_3^-/HN_3 , ocorre lenta mudança de cor, certamente por formação de azido complexos de manganês(III) os quais devem ser melhor caracterizados por estudos espectrofotométricos, em diferentes concentrações do tampão. A oxidação é afetada pelo pH do meio alterando o poder oxidante do oxigênio dissolvido. É possível também, embora menos provável, a participação da espécie HN_3 neste processo, já que este pode atuar como oxidante em certas condições.

Acompanhamento potenciométrico deverá ser feito durante a oxidação espontânea de algumas soluções, obtendo-se potenciais condicionais para o sistema $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ em meio de azoteto. Deverá ser feita uma comparação com o que ocorre com o sistema $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$, em termos de oxidação espontânea.

Como já foi verificado em nossos estudos anteriores, a oxidação do Mn(II) a Mn(III) induzida por S(IV) pode ser acompanhada pelas significativas mudanças espectrais que ocorrem. A cinética dessa reação, no entanto, é bastante dependente do pH do meio. Em $\text{pH} = 6,8$ é extremamente rápida para ser convenientemente estudada nos espectrofotômetros comuns. Estudos em meio de maior acidez serão de extrema importância para elucidar o mecanismo dessa reação.

Íons permanganato reagem com ácido azotídrico, HN_3 , em tampões de HN_3/N_3^- , para formar soluções intensamente coloridas. Há evidências que a absortividade molar atinge valores superiores aqueles do Mn(III) ou do íon permanganato na ausência de azoteto. Pretende-se explorar esse efeito para um eventual interesse analítico.

A interação do íon manganês(II) com íons sulfito e bissulfito também será estudada por método potenciométrico indireto com eletrodo de vidro, em vista da importância da formação de sulfito complexos como intermediários na cinética dessa reação. A comparação com as constantes de equilíbrio do sistema $\text{Co(II)}/\text{SO}_3^{2-}$ devera ser feita.

Os estudos sobre a existência do manganês trivalente em meio aquoso de azoteto de sódio, realizados por Paulo César Pinheiro, dentro do seu trabalho de mestrado, sob a orientação do Prof. Roberto Tokoro, serão bastante úteis para a melhor compreensão da presença das espécies do íon manganês nesse meio (Pinheiro, 1994).

4) Estudo da Autoxidação de Ni(II) Induzida por S(IV)

4a) Autoxidação de Hidróxido de Níquel(II)

Dentro dessa mesma linha de pesquisa estudos também foram realizados envolvendo a oxidação de Ni(OH)_2 pelo oxigênio em meio contendo S(IV), no sentido de avaliar as potencialidades analíticas da autoxidação de Ni(OH)_2 em presença de S(IV). dando continuidade ao trabalho anterior (Coichev et al, 1987).

Estes estudos foram realizados em conjunto com a aluna Maria de Lourdes Sampaio Amaral Seixas, dentro do estágio de Iniciação Científica no período de agosto de 1991 a fevereiro de 1992.

Sendo esta uma reação em meio heterogêneo com

possíveis problemas de reprodutibilidade, efetuou-se uma mistura prévia de reagente S(IV) ($0,6 - 4 \times 10^{-5}$ Mol/l) com monoetanolamina (MEA), seguido, então, da adição de solução de níquel (II). Sabe-se que em solução de MEA 0,05 Mol/l ocorre a hidrólise Ni(II). As reações envolvidas são (Feigl e Anger, 1972):

O precipitado preto de $\underline{\text{NiO(OH)}}_2$ formado em poucos segundos é dissolvido pela adição de solução ácida contendo iodeto em excesso havendo a formação de iodo.

Medições de absorvância em 350 nm, usando cubetas de 5 cm de caminho óptico, revelaram que a concentração de I_2 formado é diretamente proporcional à concentração de sulfito adicionado inicialmente.

Estudou-se a eficiência da formação de I_2 , com relação à concentração de sulfito, para otimizar o procedimento a fim de aumentar a sensibilidade. A escolha das melhores condições poderá

ser feita por meio da variação contínua dos volumes de solução MEA contendo S(IV) e de solução de Ni(II) a serem misturados, mantendo-se o volume final da solução constante, de modo a ter uma série de soluções com diferentes concentrações de MEA e de Ni(II), mantendo-se a mesma concentração final de sulfito.

4.b) Estudo da Autoxidação de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ Induzida por S(IV)

Com base em estudos recentes da literatura (Linn et al, 1990), estamos explorando a possibilidade de efetuar esse mesmo estudo estando o Ni (II) complexado com uma amina secundária cíclica tetradentada (1, 4, 8, 11-tetraazociclotetradecano (cyclam)). Estão sendo realizadas medidas espectrofotométricas em 308 nm, máximo de absorção característico do complexo de Ni (III). Pretende-se também investigar o efeito sinérgico de outros íons metálicos como Co(III) e Mn(II).

A presença de certa concentração inicial de Ni(III), da ordem de 10^{-6} Mol/l, acelera a autoxidação do complexo de Ni(II) induzida por S(IV), apresentando um período de indução. Provavelmente o mesmo mecanismo, descrito para os sistemas já apresentados, esteja ocorrendo (Pezza et al, 1993).

Em uma etapa posterior será interessante tentar ainda estudos empregando ligantes como ftalocianinas, cujo mecanismo já se encontra proposto na literatura (Boyce et al 1983), sendo de interesse não somente complexos com Co(II) como também com Fe(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II) e V(IV). Em particular para o complexo com o íon cobalto, o espectro apresenta características adequadas para

medidas espectrofotométricas, uma vez que os picos de absorção para os complexos de Co(II) e de Co(III) são distintos.

Estudos envolvendo outros ligantes coordenados ao íon Co(II) poderão ser comparados com aqueles já efetuados detalhadamente para o sistema Co(II)/Co(III) em meio de azoteto.

IV.2 ESTUDOS CINÉTICOS DA REDUÇÃO DE TRIS(OXALATO)COBALTATO(III) POR ÁCIDO ASCÓRBICO CATALISADA POR ÍONS DE FERRO

1) Estudos de oxidação de ácido L-ascórbico por tris(oxalato)cobaltato(III).

O ácido L-ascórbico (H_2A) tem grande importância em sistemas bioquímicos, sendo bastante conhecido por suas propriedades redutoras em solução aquosa. Esse ácido exibe uma estrutura de um diol que pode ser oxidada com formação de ácido dehidroascórbico (A_0), de acordo com a reação (Rickman et al, 1977):

Uma série de estudos de reações de oxidação do ácido L-ascórbico foram realizados empregando-se os íons metálicos na forma de aquocomplexos: Co(III), Mn(III), Tl(III) e V(V)) ou

complexos: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (Bänsch et al, 1992).

A cinética e o mecanismo de oxidação do ácido L-ascórbico por trisoxalatocobaltato(III) foram estudados em função do pH, concentração do ácido, força iônica e temperatura (Martinez et al, 1988). A reação global pode ser escrita como:

Kimura et al (Kimura et al, 1982) estudaram a reação em meio ácido ($3,4 < \text{pH} < 4.6$) e interpretaram seus resultados em termos da oxidação das espécies H_2A e HA^- . Martinez et al (Martinez et al, 1988) realizaram estudos em meio básico ($8 < \text{pH} < 10$), no qual mais de 90% do ácido L-ascórbico está na forma de HA^- . Da comparação destes trabalhos concluiu-se que a reação é extremamente dependente do pH, sendo a espécie A^{2-} (ânion ascorbato) mais reativa em comparação com as espécies protonadas H_2A e HA^- (veja Tabela IV.1).

Os dados cinéticos foram quantitativamente analisados sugerindo o mecanismo a seguir, com formação do radical intermediário $\text{A}^\cdot$ (Martinez et al, 1988):

A Tabela IV.1 (Martinez et al, 1988) apresenta os valores de ~~constante de~~ velocidade obtidos para vários sistemas envolvendo os íons de manganês, cobalto e ferro na forma de aquocomplexos ou em presença de vários ligantes. Observa-se que o íon Fe(III) reage muito mais rapidamente que o cobalto(III).

A atividade catalítica do íon Fe(III) tem sido explicada em função da sua cinética mais rápida de reação com ácido ascórbico (Tabela IV.1). Dessa maneira o íon de Fe(III) atua como um iniciador da redução de $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, gerando o radical $H_2A^{\cdot}$. Um possível mecanismo pode ser representado pela sequência de reações abaixo (Ohashi et al, 1977):

TABELA IV.1. Alguns exemplos de trabalhos realizados na determinação da constante de velocidade de reação de oxidação do ácido L-ascórbico (Martinez et al, 1988).

Pares redox	k em 25°C (Mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)
Mn ³⁺ /H ₂ A	7 x 10 ³
[MnOH] ²⁺ /H ₂ A	8 x 10 ⁴
Co ³⁺ /H ₂ A	2,8 x 10 ²
[CoOH] ²⁺ /H ₂ A	7,3 x 10 ⁵
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ /HA ⁻	2,7
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ /H ₂ A	1,2 x 10 ⁻⁴
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ /HA ⁻	4,1 x 10 ⁻³
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ /A ²⁻	20
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /HA ⁻	729 ^a
	1297 ^b
[Fe(CN) ₆] ³⁻ /A ²⁻	2 x 10 ^{7c}
[Fe(phen) ₃] ³⁺ /H ₂ A	2 x 10 ⁵
[Fe(phen) ₃] ³⁺ /HA ⁻	6 x 10 ⁸

a) pH = 3

b) pH = 6

c) pH = 7,5

2). Estudos em andamento

Estamos realizando estudos para verificar o efeito catalítico de íons de ferro na reação de redução de tris(oxalato)cobaltato(III) pelo ácido ascórbico em soluções de diferentes acidez, não só com interesses de desenvolvimento de método analítico, mas também na tentativa de melhor entender o mecanismo do efeito de íons de ferro na reação.

Os estudos cinéticos estão sendo realizados controlando-se a temperatura e a força iônica do meio, em condições de pseudo-primeira ordem, mantendo-se a concentração de ácido L-ascórbico (3×10^{-2} Mol/l) em excesso com relação à concentração do complexo $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (3×10^{-3} Mol/l). Para evitar a precipitação de sal de Co(II) é necessária a presença de EDTA (3×10^{-3} Mol/l). O pH é mantido constante pelo uso de tampão adequado, pretende-se explorar a faixa de pH entre 1 e 10.

Com base na tabela IV.1, serão verificados os efeitos ativadores ou inibidores na atividade catalítica de íons de ferro pela adição de baixas concentrações de outros ligantes. Dessa maneira espera-se atingir uma melhor sensibilidade na determinação de íons ferro.

Já foi verificado que, por exemplo, em presença de íons ferro (2×10^{-5} Mol/l) a reação em meio ácido (pH = 0,65) se completa em 4,5 horas, não sendo portanto conveniente para finalidades analíticas, uma vez que a reação é muito lenta, a não ser que se tome como base de cálculo a velocidade inicial. Foi observada uma relação linear entre a velocidade da reação e a

concentração de ferro na faixa de 5×10^{-5} a $1,4 \times 10^{-3}$ Mol/l.

Estes estudos fazem parte do projeto de pesquisa de doutoramento da aluna Adalgiza Fornaro.

O desenvolvimento de pesquisa em métodos cinéticos de análise, pelo nosso grupo de trabalho no IQ-USP, será bastante beneficiado por estes estudos. Estão sendo também implantados diferentes métodos de cálculo de constante de velocidade.

IV.3. OUTRAS PERSPECTIVAS

Além das perspectivas mais imediatas, detalhadas dentro dos estudos em andamento apresentados até o momento, outros estudos serão realizados tais como:

- Desenvolvimento de métodos computacionais para avaliar a adequação dos dados experimentais dentro dos mecanismos de reações a serem propostos. Nesse aspecto podem ser incluídas situações nas quais espécies químicas reagem com um reagente em comum mas com velocidades diferentes, sendo possível avaliar a possibilidade de aplicação de método diferencial (item II.2.2.3).
- O efeito da presença de inibidores ou ativadores de uma reação catalisada é um campo bastante promissor para explorar os efeitos sinérgicos negativos e positivos.
- Embora com problemas de reprodutibilidade, estudos em meio heterogêneo com importância em química do meio ambiente poderão

ser objeto de estudos.

- Estudos empregando as técnicas de injeção em fluxo (flow injection analysis) e parada de fluxo (stopped flow) deverão ser implementados com objetivo de obter parâmetros cinéticos de reações químicas.
- Estudos envolvendo reações catalisadas por enzimas tem sido de interesse de muitos autores nos últimos anos. Alguns estudos poderão também ser conduzidos nessa direção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXIEV, A.A.; BONTCHEV, P.R. and GANTCHEVA, S., A New Catalytic Reaction for Determination of Nanogram Amounts of Copper. *Mikrochim. Acta*, II, 487-495, 1976.

ALTWICKER, E.R. and NASS, K. K., Evidence for Enhanced Mass Transfer and Synergistic Catalysis of Aqueous Phase Sulfur Dioxide Oxidation by Mixtures of Manganese and Iron. *Atmos. Environ.*, 17, 187-190, 1983.

AMARAL, D.J.; COICHEV, N. e NEVES, E.F.A., Efeito do Formaldeído na Reação de Oxidação de Co(II) a Co(III) Catalisada por Sulfito. *Cienc. Cult.* 40, 7 supl. p.626, resumo 13.D.2.8, 1988, [Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência 40, São Paulo, 1988].

ANAST, J.M. and MARGERUM, D. W., Trivalent Copper Catalysis of the Autoxidation of Sulfite. Kinetics and Mechanism of the Copper(III/II) Tetraglycine Reactions with Sulfite. *Inorg. Chem.* 20, 2319-2326, 1981.

APEL, H.; BRANDT, C.; PIPOH, R. and VAN ELDIK, R., Interpretation and Evaluation of Repetitive Scan UV/VIS Spectra in Kinetic Studies of Chemical Reactions in Solutions. *Spectroscopy Europe*, 4/3, 24-26, 1992.

ARENDS, B.G.; MALLANT, R.K.A.M.; VAN WENSVEEN, E. and GOUMAN, J.M.,
A fog chamber for the study of chemical reactions. Netherlands
Energy Research Foundation, ECN-210, p.3-33, 1988.[Report].

ATKINS, P.W., "Physical Chemistry", 3 ed., p. 726, Oxford Press,
Oxford, 1986.

BACKSTROM, H.L.J., The chain-reaction theory of negative catalysis.
J. Am. Chem. Soc., 49, 1460-1472, 1927.

BACKSTROM, H.L.J., Der kettenmechanismus bei der autoxydation von
natriumsulfitlosungen. Z. Phys. Chem., Abt. B, 25, 122-138, 1934

BHATT, M. A. and GUPTA, V. K., Monoethanolamine as an Absorbing
Reagent for the Spectrophotometric Determination of Atmospheric
Sulfur Dioxide. Analyst, 108, 374-379, 1983.

BÄNSCH, B.; VAN ELDIK, R. and MARTINEZ, P., The Oxidation of
L-ascorbic Acid by Trioxalatoferate(III) in Weakly Acid Aqueous
Solution Revisited. Evidence for Parallel Inner-sphere and
Outer-sphere Electron-transfer Reaction Paths. Inorg. Chim. Acta,
201, 75-82, 1992.

BARRIE, L and GEORGII. H.W., An Experimental Investigation of the
Absorption of Sulphur Dioxide by Water Drops Containing Heavy Metal
Ions. Atmos. Environ., 10, 743-749, 1976.

BASSETT, H. and PARKER, W.G., The oxidation of sulphurous acid. J. Chem. Soc., 47, 1540-1560, 1951.

BEHRA, P. and SIGG L., Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets. Nature (London) 344, 419-421, 1990.

BERGLUND, J. and ELDING, L. I., Manganese(II) and Nickel(II) Catalyzed Oxidation of S(IV) by Oxygen in Aqueous Solutions, in: "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, p. 295-298, (Borell, P.; Borell, P. M. and Seiler, W., eds.), SPB Academic Publishing Bv., The Hague, 1991. [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen].

BERGLUND, J. and ELDING, L. I.. Metal-Ion Catalyzed Oxidation of S(IV) by Oxygen in Aqueous Solution, in: "Laboratory Studies of the Aqueous Chemistry of Free Radicals, Transition Metals and Formations of Acidity in Clouds", 1992 [Warneck, P., Coord.] [Final Report of Contract no.STEP-0005-C(MB), April 1, 1990 to March 31 1992].

BERRESHEIM, H., " Reaktionskinetische Untersuchungen Zum Abbau von SO₂ in Aerosolpartikeln und Wolkentröpfchen". Frankfurt a. m., 1984. [Tese de Doutoramento, Universität Frankfurt]

BERRESHEIM, H. and JAESCHKE, W., Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂. J. Atmos. Chem., 4, 311-334, 1986.

BETTERTON, E.A.; EREL, Y. and HOFFMANN, M. R., Aldehyde-Bisulfite Adducts: Prediction of Some of Their Thermodynamic and Kinetic Properties. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 92-99, 1988.

BOBBA, V. M.; GIRAUDI, G. and MENTASI, E., The Kinetics and Mechanism of Reduction of trans-cyclohexane-1,2-diamine-NNN'N'- Tetraacetatomanganate(III) by sulphite. *Transition Met. Chem. (London)*, 13, 256-260, 1988.

BOYCE, S.D.; HOFFMANN, M.R.; HONG, P. A. and MOBERLY, L. M., Catalysis of the Autoxidation of Aqueated Sulfur Dioxide by Homogeneous Metal-Phthalocyanine Complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 602-611, 1983.

BRACEWELL, J.M. and GALL, D., The catalytic oxidation of sulphur dioxide in solution at concentrations occurring in fog droplets. *Symposium on the Physic-Chemical Transformation of Sulphur Compounds in the Atmosphere and the Formation of Acid Smogs, Mainz, Germany, 1967. [Proceedings].*

BRANDT, C. and VAN ELDIK, R., Iron (III) - catalyzed oxidation of sulfur (IV) - oxides evidence for a novel reaction step in the presence of oxygen. *Symposium'92 Eurotrac*, p. 152, Garmisch - Partenkirchen, 1992. [Abstracts Book].

BRANDT, C.; COICHEV, N.; HOSTERT, E. and VAN ELDIK, R., Schnelle Messung der Sauerstoffkonzentration in Wässriger Lösung

Reaktionskinetik der Übergangsmetall-katalysierten Oxidation von Schwefel(IV)-Oxiden. GIT Fachz. Lab, 4, 277-283, 1993.

BRINBLECOMBE P. and SPEDDING, D. J., The Catalytic Oxidation of Micromolar aqueous sulfur dioxide I. Oxidation in Dilute Solutions Containing Iron(III). Atmos. Environ., 8, 937-945, 1974.

BUDNIKOV, G.K.; KARGINA, O.Y. and ABDULIN, I.F., Electron Carriers in Electrochemical Methods of Analysis. J. Anal. Chem. (USSR), 44, 1369-1385, 1989.

BUXTON, G.V.; CROFT, S. and MCGOWAN, S., Laboratory Studies of the Aqueous Chemistry of Free Radicals, Transition Metals and Formation of Acidity in Clouds, in: Laboratory Studies of the Aqueous Chemistry of Free Radicals, Transition Metals and Formation of Acidity in Clouds, p.61-64, 1992, (Warneck, P., Coord.). [Final Report of Contract no. STEP-0005-C (MB), April 1, 1990 - March 31, 1992, May 1992].

CAINS, P.W. and CARABINE, M.D., Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalyzed by manganous sulphate. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 74, 2689-2702, 1978.

CALVERT, J.G.; FUSU; BOTTENHEIM, J. and STRAUZ, O.P., Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere. Atmos. Environ., 12, 197-226, 1978.

CARLYLE, D.W., Electron Transfer Between S(IV) and Tris(1,10-phenanthroline) Iron(III) in Aqueous Solutions. J. Am. Chem. Soc., 94, 4525-4528, 1972.

CHEN, T. and BARRON, C.H., Some Aspects of the Homogeneous Kinetics of Sulfite Oxidation. Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 466-470, 1972.

CHENG, R.T.; CORN, M. and FROHLIGER, J.O., Contribution of the reaction Kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in the air at ppm concentration. Atmos. Environ., 5, 987-1008, 1971.

CHUN, K.C. and QUON, J.E., Capacity of ferric oxide particles to oxidize sulfur dioxide in air. Environ. Sci. Technol., 7, 532-538, 1973.

CLADERA, A.; CARO, A.; GÓMEZ, E.; ESTELA, J. M. and CERDÁ, V., A New Kinetic Photometric Method for the Simultaneous Determination of Metals based on Catalytic and Activating Effects. Fresenius J. Anal. Chem., 342, 322-326, 1992.

CLARKE, A.G. and RADOJEVIC, M. Oxidation of SO₂ in Rainwater and its Role in Acid Rain Chemistry. Atmos. Environ., 21, 1115-1123, 1987.

COHEN, S.; CHANG, S.; MARKOWITZ, S.S. and NAVAKOV, T., Role of fly ash in catalytic oxidation of S(IV) slurries. Environ. Sci. Technol., 15, 1498-1502, 1981.

COICHEV, N.; NEVES, E.A. and KLOCLOW, D., Analytical Potentialities of Oxidation of Ni(OH)_2 Induced by SO_2 . In: International Environmental Chemistry Congress in Brazil, 2, Salvador, 1987. [Abstracts].

COICHEV, N. and NEVES, E.A., The Stepwise Complex Formation in the Cobalt(III)-Azide System. *Polyhedron*, 8, 641-645, 1989.

COICHEV, N.; REDDY, K.B. and VAN ELDIK, R., Sulfite-catalyzed Autoxidation of Metal Ions - An Important Step in Metal-catalyzed Oxidation Cycles of Sulfur (IV) - oxides. In: "Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, p. 312, (Borell, P.; Borell, P. M. and Seiler W., eds.), SPB Academic Publishing Bv., The Hague, 1991, [Proceedings of Eurotrac Symposium '90, Garmish-Partenkirchen, 1990].

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Cobalt(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chem.*, 30, 2375-2380, 1991. (a)

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., A Mechanistic Study of The Sulfite-Induced Autoxidation of Mn(II) in Aqueous Azide Medium. *Inorg. Chim. Acta*, 185, 69-73, 1991. (b)

COICHEV, N.; NEVES, E. A. and VAN ELDIK, R., A Study of the Stability of Mn(III) and its Redox Reaction with Co(II) in Aqueous

Azide Medium. *Inorg. Chim. Acta*, 179, 133-137, 1991. (c)

COICHEV, N.; REDDY, K. B and VAN ELDIK, R., The Synergistic Effect of Manganese(II) in the Sulfite-Induced Autoxidation of Metal Ions and Complexes in Aqueous Solution. *Atmos. Environ. Part A*, 26, 2295-2300, 1992.

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., The Redox Cycling of Metal Ions in the Presence of Oxygen and Sulfite. In: *Photo-Oxidants: Precursors and Product*, Newsletter 10/92, (Borell, P.M.; Borell, P.; Cvitas, T. and Seiler, W, eds.), SBP Academic Publishing Bv, The Hague, 1993. [Proceedings of Eurotrac Symposium'92 - Garmisch - Partenkirchen, 1992].

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., The Redox Cycling of Metal Ions in the Presence of Oxygen and Sulfite. In: *Photo-Oxidants: Precursors and Product*, p.589-592, (Borell, P.M.; Borell, P.; Cvitas, T. and Seiler, W, eds.), SBP Academic Publishing Bv, The Hague, 1993. [Proceedings of Eurotrac Symposium'92, Garmisch - Partenkirchen, 1992]. (a)

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., A Fascinating Demonstration of Sulfite-Induced Redox Cycling of Metal Ions Initiated by Shaking. *J. Chem. Educ.*, 1993 (aceito para publicação). (b)

COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., Metal Catalyzed Atmospheric Oxidation Reactions. A Challenge to Coordination Chemists. *New J. Chem.*, 1993

(aceito para publicação). (c)

CONTE, C.; DEVITOFRANCESCO, G. and DI CASTRO, V., Surface Reactions of SO_2 on Metallic Particles. *Atmos. Environ.*, **23**, 1939-1943, 1989.

CORN, M. and CHENG, R.T., Interaction of Sulfur Dioxide with Insoluble Suspended Particulate Matter. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **22**, 870-875, 1972.

COUGHANOWR, D.R. and KRAUSE, F.E., The Reaction of SO_2 and O_2 in Aqueous Solutions of MnSO_4 . *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 61-66, 1965.

COX III, X.B.; LINTON, R.W.; MIGUEL, A.H. and ANDRADE, J.B., Air Oxidation of Mixed Valence Copper Sulfite Surfaces - An Experimental Model Supporting the Stability of Sulfite Species in Airbone Particles. *Atmos. Environ.*, **20**, 1139-1143, 1986.

CRUMP, J.G.; FLAGAN, R.C. and SEINFELD, J.H., An Experimental Study of the Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Manganese Sulfate Aerosols. *Atmos. Environ.*, **17**, 1277-1289, 1983.

DASGUPTA P. K.; MITCHELL P. A. and WEST P. W., Study of Transition Metal Ion-S(IV) Systems. *Atmos. Environ.*, **13**, 775-782, 1979.

DEISTER, U. and WARNECK, P., Photooxidation of SO_3^{2-} in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2191-2198, 1990.

DELLERT-RITTER, M. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Complex Formation of Ethylenediaminetetraacetatoferrate(III) with Sulfur (IV) Oxides in Aqueous Solution. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1037-1044, 1992. (a)

DELLERT-RITTER, M. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Redox Behavior of the Ethylenediaminetetraacetatoferrate(III)-Sulfite System in Aqueous Solution. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1045-1049, 1992. (b)

DEVUYST, E.A.P.; ETTERL, V. A. and MOSOLU, M. A., An Oxidant of Unexpected Utility, Chemtech, 426-427, 1979.

DLUGI, R., SO₂ Oxidation in Aerosol Particles and Droplets. J. Aer. Sci., 14, 292-297, 1983.

DOGLIOTTI, L. and HAYON, E., Flash Photolysis Study of Sulfite, Thiocyanate and Thiosulfate Ions in Solutions. J. Phys. Chem., 72, 1800-1807, 1968.

DUCA, A.; MATEI, F. and IONESCU, G., A New Indicator Reaction for Kinetic Determination of Traces of Cobalt. Talanta, 27, 917-919, 1980.

EATOUGH, D.J.; MAJOR, T.; RYDER, J.; HILL, M.; MANGELSON, N.F.; EATOUGH, N.L. and HANSEN, L.D., The Formation and Stability of Sulfite Species in Aerosol. Atmos. Environ., 12, 263-271, 1978.

EIRAS, S. P., **Determinação Catalítica de Molibidênio em Plantas, Usando Análise em Fluxo Contínuo Monossegmentado com Detecção Espectrofotométrica**, Campinas, 1991 [Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de Campinas].

ELDING, L.I. and BERGLUND, J., Manganese (II) Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Solution. **Eurotrac - Symposium'90**, Garmisch-Partenkirchen, 1990. [Hallipp 5, Abstracts Book].

FEIGL, F. and ANGER, V., **Spot tests in Inorganic Analysis**, 6 ed, p.446-447, Elsevier, Amsterdam, 1972.

FLORENCE, T.M., The Speciation of Trace Elements in Waters. **Talanta**, 29, 345-364, 1982

FORNARO, A. ; COICHEV, N. e VAN ELDIK, R., Estudos Cinéticos da Redução de Tris(oxalato)cobaltato(III) por Ácido Ascórbico Catalisada por Íons de Ferro. In: **Encontro Nacional de Química Analítica**, 7, p. 112, Rio de Janeiro, 1993. [Livro de Resumos].

FRANK, S.N. and BARD, A.J., Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. **J. Phys. Chem.**, 81, 1484-1488, 1977.

FREIBERG, J., Effects of Relative Humidity and Temperature on Iron - Catalyzed Oxidation of SO₂ in Atmospheric Aerosols. **Environ. Sci. Technol.**, 8, 731-734, 1974.

FREIBERG, J., The Mechanism of Iron Catalyzed Oxidation of SO₂ in Oxygenated Solutions. *Atmos. Environ.*, 9, 661-672, 1975.

FULLER, E.C. and CRIST, R.H., Rate of Oxidation of Sulphite Ions by Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1644-1650, 1941.

FUZZI, S., Study of Iron (III) Catalyzed Sulphur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution Over a Wide Range of pH. *Atmos. Environ.*, 12, 1439-1442, 1978.

GEBERT, J.; NEVES, E.A. and KLOCKOW, D., Evaluation of the Sulfur(IV) Catalyzed Autoxidation of Co(II) in Azide Containing Medium as a Means for the Determination of Sulfite in Precipitation. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 331, 260-267, 1988.

GEORGII, H.W. and MULLER, W.J., On the Distribution of Ammonia in the Middle and Lower Troposphere. *Tellus*, 26, 180-184, 1974.

GRAEDEL, T.E. and WESCHLER, C. J., Chemistry Within Aqueous Atmospheric Aerosols and Raindrops. *Rev. Geophys. Space. Phys.*, 19, 505-539, 1981.

GRAEDEL, T.E.; MANDICH, M.L. and WESCHLER, C.J., Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry. 2. Homogeneous Transition Metal Chemistry in Raindrops. *J. Geophys. Res. D: Atmos.*, 91, 5205-5221, 1986.

GRGIC, I.; HUDNIK, V.; BIZJAK M. and LEVEC, J., Aqueous S(IV) Oxidation. I- Catalytic Effects of Some Metal Ions. *Atmos. Environ. Part A*, 25, 1591-1597, 1991.

GRGIC, I.; HUDNIK, V.; BIZJAK, M. and LEVEC, J., Aqueous S(IV) Oxidation. II- Synergistic Effects of Some Metal Ions. *Atmos. Environ. Part A*, 26, 571-577, 1992.

GUEKEZIAN, M.; NEVES, E.A.; COICHEV, N. and Iha, M. E. V. S., Estudo da Estabilidade de Soluções de Bissulfito de Sódio, In: *Encontro Nacional de Química Analítica*, 6, p.200, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1991. [livro de resumos].

GUEKEZIAN, M., *Estudo da Estabilidade de Soluções de S(IV)*, São Paulo, 1992. [Dissertação de Mestrado Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

GUESTEN, H., Photocatalytic Degradation of Atmospheric Pollutants on the Surface of Metal Oxides. In: *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, p.567-592, (Jaeschke, W.ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1986.

HAURY, G.; JORDAN, S. and HOFMANN, C., Experimental Investigation of the Aerosol - Catalyzed Oxidation of SO₂ under Atmospheric Conditions. *Atmos. Environ.*, 12, 281-287, 1978.

HAYON, E.; TREININ, A. and WILF, J., Electronic Spectra, Photochemistry, and Autoxidation Mechanism of the

Sulfite-Bisulfite-Pyrosulfite Systems. The SO_2^- , SO_3^- , and SO_5^- Radicals. J. Am. Chem. Soc., 94, 47-57, 1972.

HEGG, D.A. and HOBBS, P.V., Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to the Atmosphere. Atmos. Environ., 12, 241-253, 1978.

HERING, J.C. and MOREL, F. M. M., The Kinetics of Trace Metal Complexation: Implications for Metal Reactivity in Natural Waters, In: Aquatic Chemical Kinetics. Reaction Rates of Process in Natural Waters, p.145-171, (Werner Stumm, ed.), John Wiley, New York, 1990 .

HOATHER, R.C. and GOODEVE, C.F., The Oxidation of Sulphurous Acid - IV. Catalysis by a Glass Powder Containing Manganese and Iron. Trans. Faraday Soc., 30, 1156-1161, 1934b.

HOBSON, D.B.; RICHARDSON, P.J.; ROBINSON, P.J.; HEWITT, E.A. and SMITH, I., Kinetics and Mechanism of the Cobalt-catalyzed Reaction of Oxygen and Sulphite at Very Low Concentrations. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 82, 869-881, 1986.

HOFFMANN, M. R., Catalysis in Aquatic Environments, in: Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Process in Natural Waters, p.71-111, (Werner Stumm ed.), John Wiley, New York, 1990.

HUIE, R.E. and NETA, P., Chemical Behavior of SO_3^- and SO_5^- Radicals in Aqueous Solutions. J. Phys. Chem., 88, 5665-5669, 1984 .

HUIE, R.E. and NETA, P., Rate Constants for some Oxidations of S(IV) by Radicals in Aqueous Solutions. *Atmos. Environ.*, 21, 1743-1747, 1987.

HUIE, R.E. and NETA, P., Gamma-Radiolysis Studies of the Oxidation of Sulfite Solutions. In: *The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change*, Baltimore, 1991. Abstracts book, [Chemrawn VII: A World Conference, Baltimore, 1991].

HUSS, A.; LIM, P.K. and ECKERT, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. 1. Homogeneous Manganese (II) and Iron (II) Catalysis at Low pH. *J. Phys. Chem.*, 86, 4224-4228, 1982. (a)

HUSS, A.; LIM, P.K. and ECKERT, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. 2. High-pressure Studies and Proposed Reaction Mechanisms. *J. Phys. Chem.*, 86, 4229-4233, 1982. (b)

IBUSUKI, T. and BARNES, H.M., Manganese (II) Catalyzed Sulfur Dioxide Oxidation in Aqueous Solution at Environmental Concentrations. *Atmos. Environ.*, 18, 145-151, 1984.

IBUSUKI, T. and TAKEUCHI, K., Sulfur Dioxide Oxidation by Oxygen Catalyzes by Mixtures of Manganese(II) and Iron(III) in Aqueous Solutions at Environmental Reaction Conditions. *Atmos. Environ.*, 21, 1555-1560, 1987.

IBUSUKI, T.; OHSAWA, M. and TAKEUCHI, K., Metal Ion Catalyzed Oxidation of SO₂ in the Presence of Trace H₂O₂ in Aqueous Solution Under Environmental Reaction Conditions. *Atmos. Environ. Part A*, 24, 1325-1330, 1990.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON KINETICS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, 3 . KAC'89. *Analyst*, 115, 665-889, 1990. [Dubrovnik-Cavtat, 1989, Abstracts of Lectures and Posters].

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON KINETICS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, 4, KAC'92, Erlangen, 1992, Abstracts of Lectures and Posters.

JACOB, D. J., Chemistry of OH in Remote Clouds and Its Role in the Production of Formic Acid and Peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.*, 91 , 9807-9826, 1986.

JAESCHKE, W., Multiphase Atmospheric Chemistry. In: *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, p. 3-39, (W. Jaeschke ed.) Springer Verlag, Berlin, 1986.

JOST, D., Aerological Studies on the Atmospheric Sulfur Budget. *Tellus*, 26, 206-212, 1974.

JUDEIKIS, H.S.; STEWART, T.B. and WREN, A.G., Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO₂. *Atmos. Environ.*, 12, 1633-1641, 1978.

JUNGE, C. E. and RYAN, T. G. ,Study of the SO₂ Oxidation in Solution and its Role in Atmospheric Chemistry.Q. J. R. Meteorol. Soc., 84, 46-55, 1958.

KATAKIS, D. and GORDON, G., Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley, New York, 1987.

KEATTCH, C.J. and DOLLIMORE, D., An Introduction of Thermogravimetry, 2 ed., p.41-46 and 57-81, Heyden, 1975.

KHEIFETS, L.Y. and ZAITZEV, P.M., Application of Catalytic Polarographic Currents in Analysis. J. Anal. Chem. (USSR), 44, 801-810, 1989.

KIMURA, M.; YAMAMOTO, M. and YAMABE, S., Kinetics and Mechanism of the Oxidation of L-ascorbic Acid by tris(oxalato)cobaltato(III) and tris(1,10-phenanthroline)Iron(III) Complexes in Aqueous Solutions. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 423-427, 1982.

KRAFT, J. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Iron(III)- Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides in Aqueous Solution. I. Formation of Transient Iron(III) - Sulfur (IV) Complexes. Inorg. Chem., 28, 2297-2305, 1989. (a)

KRAFT, J. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Iron(III)- Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides in Aqueous Solution. II. Decomposition of Transient Iron(III) - Sulfur (IV)

Complexes. *Inorg. Chem.*, 28, 2306-2312, 1989. (b)

KRAFT, J. and VAN ELDIK, R., Evidence for Multistep Reactions in the Iron(III) Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV) Oxides: Possible Steps During Acid Rain Formation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 12, 790-792, 1989.

KRÜGER, H., Techniques for Kinetic Study of Fast Reactions in Solution. *Chem. Soc. Rev.*, 11, 227-239, 1982.

LARSON, T. HORIKE, N. and HARRISON H., Oxidation of Sulfur Dioxide by Oxygen and Ozone in Aqueous Solutions: a Kinetic Study with significance to atmospheric rate processes. *Atmos. Environ.*, 12, 1597-1611, 1978.

LEITE, H. M. S.; NEVES, E.F. A. and COICHEV, N., Efeito de S(IV) na Oxidação de Complexos de Cobalto(II) com Tris(hidroximetil)aminometano. In: *Encontro Nacional de Química Analítica*, 7, p. 114, Rio de Janeiro, RJ, 1993. [Livro de Resumos].

LELAND, J.K. and BARD, A.J., Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs. *J. Phys. Chem.*, 91, 5076-5083, 1987.

LIM, P.K.; HUSS, A. Jr. and ECKERT, C.A., Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. 3. The Effects of Chelating Agents and Phenolic Antioxidants. *J. Phys. Chem.*, 86, 4233-4237, 1982.

LINDGREN, M.; CEDERGREN, N. and LINDBERG, J., Conditions for Sulfite Stabilization and Determination by Ion Chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **141**, 279-286, 1982.

LINN Jr., D. E.; DRAGAN, M. J. and MILLER, D.E., Catalysis of the Autoxidation of Aqueous Sulfur Dioxide Using $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cyclan})]$: Evidence for a Novel Radical Chain Mechanism. *Inorg. Chem.*, **29**, 4356-4358, 1990.

LUNAK, S ; EL-WAKIL, A.M. and VPŘEK-SISKÁ, J., Autoxidation of Sulfite Catalysed by 3d Transition metals and Inhibited by 2-propanol; Mechanism of Inhibited and Induced Reactions. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43**, 3306-3316, 1978.

LUNAR, M. L.; RUBIO, S. and PEREZ-BENDITO, D., Combination of Micellar and Chemical Catalysis as a Means of Enhancing the Sensitivity of catalytic Kinetic Determinations. *Anal. Chim. Acta*, **237**, 207-214, 1990.

MARUTHAMUTHU, P. and NETA, P., Radiolytic Chain Decomposition of Peroxomonophosphoric and Peroxomonosulfuric Acids. *J. Phys. Chem.*, **81**, 937-940, 1977.

MARTIN, L. R., Kinetic Studies of Sulfite Oxidation in Aqueous Solution . In: SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations, p. 63-100, (Calvet, J. G., ed.), Butterworth, Boston, 1984, [Acid Precipitation Series - vol.3].

MARTIN, L. R. and GOOD, T. W., Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solutions: The Iron-Manganese Synergism. *Atmos. Environ., Part A*, 25, 2395-2399, 1991.

MATTESON, M.J.; STOBBER, W. and LUTHER, H., Kinetics of the Oxidation of Sulfur Dioxide by Aerosols of Manganese Sulfate. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 677-687, 1969.

MARTINEZ, P.; ZULUAGA, J.; KRAFT, J. and VAN ELDIK, R., Kinetics and Mechanism of the Oxidation of L-ascorbic Acid by Trisoxalatocobaltate(III) in Basic Aqueous Solution. *Inorg. Chim. Acta*, 146, 9-12, 1988

McELROY, W.J. and WAYGOOD, S.J., Kinetics of the Reactions of the SO_4^- Radical with SO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O and Fe^{2+} . *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 86, 2557-2564, 1990.

MEITES, L., *An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics*. Oxford, Pergamon Press, 1981 . [Pergamon Series in Analytical Chemistry, vol. 1].

MEYER, L., Ueber Sauerstoffubertrager. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 20, 3058-3061, 1887.

MIZUTANI, F.; YAMANAKA, T.; TANABE, Y. and TSUDA, K., An Enzyme Electrode for L-Lactate with a Chemically-amplified response. *Anal.*

Chim. Acta, 177, 153-166, 1985.

MOLLER, D., Kinetic Model of Atmospheric SO₂ Oxidation Based on Published Data. Atmos. Environ. 14, 1067-1076, 1980.

MOTTOLA, H.A., Kinetic Aspects of Analytical Chemistry. Chemical Analysis, John Wiley, New York, 1988. [A Series Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, vol. 96].

MOTTOLA, H.A; PEREZ-BENDITO, D. and MARK JR., H. B., Kinetic Determinations and Some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry. Anal.Chem., 62, 441R-461R, 1990.

MOTTOLA, H.A. AND PEREZ-BENDITO, D., Kinetic Determinations and Some Kinetic Aspects of Analytical Chemistry. Anal.Chem., 64, 407R-428R, 1992.

MOYA, H.D., NEVES E.A., IHA, M. E. V. S. and COICHEV, N., Estudo Potenciométrico dos Equilíbrios no Sistema Mn(II)/Azoteto em Solução Aquosa. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, p.33-38, Campinas, 1992.

MOYA, H.D., Estudo Potenciométrico dos Equilíbrios no Sistema Mn(II)/Azoteto em Solução Aquosa, São Paulo, 1993. [Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo] .

MOYA, H. D.; NEVES, E.A.; SUAREZ-IHA, M. E. V. and COICHEV, N., The Potentiometric Study of Complex Formation in the

Manganese(II)/Azide System. Anal. Chim. Acta, 1994 [enviado para publicação].

NEVES, E. A. ; COICHEV, N.; GEBERT, J. and KLOCKOW, D., Autoxidation of Cobalt(II) in Azide Containing Medium in Presence of Sulfur(IV): an Interpretative Study. Fresenius Z. Anal. Chem., 335, 386-389, 1989.

NEVES, E.A., VALDES, J. and KLOCKOW, D., Development of a Manual Catalytic Method for Determination of S(IV) in the Environment. Publicação ACIESP n. 82, p. 84-93, 1992. [Anais do Simpósio da Academia Brasileira de Ciências do Estado de São Paulo, 1992].

NEVES, E.A., VALDES, J. and KLOCKOW, D., Determination of Sulfur (IV) in Air on the Basis of the Catalyzed Autoxidation of Co(II) in a Azide Medium [enviado para publicação, 1993].

NURMI, D.B.; OVERMAN, J. W.; ERWIN, J. and HUDSON, J. L., Sulfite Oxidation In Organic Acid Solutions. In: Flue Gas Desulfurization. p.173-189, (Hudson J. L., Rochelle, G. T. eds.), Washington D. C., American Chemical Society, 1982. [ACS Symposium Series, vol. 188].

OHASHI, K.; SAGAWA, T.; GOTO, E. and Yamamoto, K, The Kinetic Determination of Iron(III) based on the Iron(III) catalyzed Reduction of Tris(oxalato)cobaltate(III) by Ascorbic Acid. Anal. Chim. Acta, 92, 209-211, 1977.

PANKOW, J. F. and MORGAN. J.J., Kinetics for the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1155-1164, 1981. (a).

PANKOW, J. F. and MORGAN, J. J., Kinetics for the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1306-1313, 1981. (b)

PASIUK-BRONIKOWSKA, W. and RUDZINSKI, K.J., Development of Quasistationary Kinetics of Co - Catalyzed Autoxidation of Sulfite . In: *Symposium'92 Eurotrac*, p.148, Garmisch - Partenkirchen, 1992, [Abstracts Book].

PAUSCH, J.B. and MARGERUM, D.W., Differential Kinetic Analysis of Alkaline-Earth Ions Using Stopped Flow Spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 41, 226-232, 1969.

PEREZ-BENDITO, D. and SILVA, M., *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, John Wiley, New York, 1988.

PEZZA, H. R.; COICHEV, N. e VAN ELDIK, R., Efeito da Autoxidação de $\text{Ni}(\text{Cyclam})^{2+}$ Induzida por Óxidos de Enxofre (IV). In: *Encontro Nacional de Química Analítica, VII-* p. 113, Rio de Janeiro, 1993. [Livro de Resumos].

PINHEIRO, P. C., *Alguns Estudos sobre as Oxidações Química e Eletroquímica de Soluções de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)$ em Meio de NaN_3 e HN_3* , São Paulo, 1994. [Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo].

PRASAD, D. S. N. ; RANI, A; MADNAWAT, P.V.S. and BHARGAVA, R., Kinetics of Surface-Catalyzed Oxidation of Sulphur(IV) by Dioxygen in Aqueous Suspensions of Cobalt(II) Oxide. *J. Mol. Catalysis*, 69, 393-405, 1991.

REDA, M., Homogeneous Catalytic Oxidation of Aqueous Sulfur(IV) by Transition Metal Ions, Part III: Effect of Iron(III), Copper(II) and Manganese(II) and Synergist Catalysis. *Water Sci. Technol.*, 20, 45-47, 1988.

REDDY, K. B.; COICHEV, N. and VAN ELDIK, R., Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water: the Important Role of Sulphite. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 481-483, 1991.

REDDY, K.B. and VAN Eldik R., Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Fe(II) in Acid Aqueous Solution. *Atmos. Environ. Part A*, 26, 661-665, 1992.

REINDERS, W. and VLES, S. I., Reaction Velocity of Oxygen with Solutions of Some Inorganic Salts.III. The Catalytic oxidation of Sulphites. *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, 44, 249-268, 1925.

RICKMAN, R. A; SORENSEN, R. L.; WATKINS, K. O. and DAVIES, G., Stoichiometry and Kinetics of the Cobalt(II) Oxidation of L-Ascorbic Acid in Acid Perchlorate Solution. *Inorg. Chem.* 16, 1570-1572, 1977.

ROSS, A.B. and NETA, P., Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, Washington, D.C. 1979, [Report. NSRDS-NBS 65, U.S. Departement of Commerce National Bureau of Standards].

RUBIO, S.; GÓMEZ-HENS, A. and VALCÁRCEL, M., Simultaneous Kinetic Determination of Iron and Chromium at the Nanogram Level. *Anal. Chem.*, 56, 1417-1422, 1984.

SATO, T.; GOTO, T.; OKABE, T. and LAWSON, F., The Oxidation of Iron(II) Sulfate with Sulfur Dioxide and Oxygen Mixtures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2082-2086, 1984.

SEGUNDO, S. M. A.; NEVES, E. A. and KLOCKOW, D., The S(IV)/Co(II)/N₃⁻ system and its application to Investigate SF₆ Decomposition Under Electrical Discharges. In: *International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry*, 4, KAC'92, abstract L.28, Erlangen, 1992. [Abstract Book].

SENISE, P., Spot test fo Sulfites Based on the Induced Oxidation of Cobalt Azide Solutions. *Mikrochim. Acta*, 5, 640-643, 1957.

SIGGIA, S. and HANNA, J.G., Synergistic Effects in Analyses Based on Differential Reaction Rates. *Anal. Chem.*, 36, 228-230, 1964.

SICILIA, D.; RUBIO, S. and PÉREZ-BENDITO, D., Some Observations on the Use of Micellar Media in the Reaction Between Cerium(IV) and

Arsenic(III) Catalysed by Metal Ions. *Analyst*, **115**, 1613-1616, 1990.

STELSON, A.W. and SEINFELD, J.H., Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant. *Atmos. Environ.*, **16**, 983-992, 1982.

TABATA, M.; FUNAHASHI, S. and TANAKA, M., A Kinetic Method for the Determination of Ammonia by its Catalytic Effect on the Ligand Substitution Reactions of the Mercury(II)-o-cresolphthalein Complexone Complex with Trans-1,2-diamino cyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid. *Anal. Chim. Acta*, **2**, 289-295, 1972.

TERAMOTO, Y., Thermal Analysis as a Method of Material Characterization. A review. *Anal. Sci.*, **6**, 635-643, 1990.

THACKER, M.A.; SCOTT, K.L.; SIMPSON, M.E.; MURRAY, R.S. and HIGGINSON, W.C.E., Redox Decomposition of Trans-tetra-ammineaquosulphitocobalt (III) in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 647-651, 1974.

TITOFF, A., Beitrage zur Kenntniss der Negativen Kalalyse imm Homogenem System. *Z. Phys. Chem.*, **45**, 641-683, 1903.

ULRICH, R. K.; ROCHELLE, G.T.; PRADA, R.E., Enhanced Oxygen Absorption into Bisulphite Solutions Containing Transition Metal Ion Catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2183-2191, 1986.

UNARSKA, M.; DAVIES, P.A.; ESNOUF, M.P. and BELLHOUSE, B.J., Comparative Study of Reaction Kinetics in Membrane and Agarose Bead Affinity Systems. *J. Chromatogr.*, 519, 53-67, 1990.

URONE, P.; EVANS, J.B. and NOYES, C.M., Tracer Techniques in Sulfur Dioxide-Air Pollution Studies. *Anal. Chem.*, 37, 1104-1107, 1965.

VADJIC, V.; GENTILIZZA, M. and GOMZI, Z., The Effect of Metal Oxides on the Behavior of Sulphur Dioxide in the Air Investigated on Model Systems. *Staub*, 46, 125-127, 1986.

VAN ELDIK, R., Transition Metals as Potential Catalysts in Atmospheric Oxidation Processes. In: *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, p. 541-566. (W. Jaeschke, ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1986.

VAN ELDIK, R. and HARRIS, G. M., Kinetics and Mechanism of the Formation, Acid-Catalyzed Decomposition, and Intramolecular Redox Reaction of Oxygen-Bonded (Sulfito)pentaamminecobalt(III) Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.*, 19, 880-886, 1980.

VAN ELDIK, R.; COICHEV, N.; REDDY, K. B. and GEHARD, A., Metal Ion Catalyzed Autoxidation of Sulfur(IV)-Oxides: Redox Cycling of Metal Ions Induced by Sulfite. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 478-481, 1992.

WAYGOOD, J.S. and McELROY, W.J., Spectroscopy and Decay Kinetics of the Sulfite Radical Anion in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **88**, 1525-1530, 1992.

WENDLANDT, W. WN., *Thermal Analysis*, 3 ed. John Wiley, New York, (Elving, P. J. and Winefordner, J. D. ed.), 1986. [Chemical Analysis vol.19].

WINE, P.H.; TANG, Y.; THORN, R.P. and WELLS, J.R., Kinetics of Aqueous Phase Reactions of the SO_4^- Radical With Potential Importance in Cloud Chemistry. *J. Geophys. Res. D: Atmos.*, **94**, 1085-1094, 1989.

WINZOR, D.J.; MUNRO, P.D. and CANN, J.R., Experimental and Theoretical Studies of Rate Constant Evaluation for the Solute-Matrix Interaction in Affinity Chromatography. *Anal. Biochem.*, **194**, 54-63, 1991.

ZECK, O. F. and CARLYLE D. W., Electron Transfer Between Sulfur (IV) and Chloroiron(III) and Chlorocopper(II) Ions in Aqueous Chloride Media. Formation of a Sulfur Dioxide Complex with Chlorocopper(I). *Inorg. Chem.*, **13**, 34-38, 1974.