

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA
DE UM COMPLEXO TERNÁRIO
DE ESTANHO IV

TÂNIA MARA PISSOLATTO

Dissertação apresentada ao Curso
de Pós-Graduação em Química,
para obtenção do Título de Mestre

Orientadora: Prof.^ª YEDA P. DICK

PORTO ALEGRE, JUNHO DE 1989

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre Janeiro de 1986 e Julho de 1989, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Profa. Yeda Pinheiro Dick, inteiramente pelo autor salvo eventuais agradecimentos que apareçam neste texto, e julgando adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela orientadora e pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

Prof. Dr. Adalberto Vasquez
Instituto de Física - UFRGS

Prof. Dr. Roberto F. de Souza
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Lavinel Ionescu
Instituto de Química - UFRGS

Para:
Italo, Jandira
Morgana e Alexandre.

AGRADECIMENTOS

A Profa. YEDA PINHEIRO DICK, por sua orientação científica, seu carinho e constante dedicação.

Ao Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DIONISIO, pela orientação no estudo referente a Espectroscopia Mossbauer.

Ao Prof. Dr. ROBERTO DE SOUZA, pelas micro-análises e concessão de artigos científicos.

Ao Prof. Dr. LAVINEL IONESCU pela concessão de reagentes, artigos científicos e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. YOSHIYUKI HASE, Grupo de Espectroquímica Vibracional, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP; pela obtenção dos espectros Infra-vermelho com Transformada de Fourier.

Ao CENTRO DE ECOLOGIA, em especial à Enga. Química MARIA TEREZA AMAZARRAY e VERA ATZ, pela colaboração nas dosagens do metal por absorção atômica em forno de grafite.

Ao Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FILGUEIRAS, pelo envio de material bibliográfico.

Ao Prof. Dr. DIMITRIOS SAMIOS, pelas discussões sobre Espectroscopia Vibracional com Transformada de Fourier.

Ao Prof. Dr. ANTONIO B.J.B. TODESCO, pela concessão de material.

Ao INSTITUTO DE FISICA-UFGRS, pelo uso da aparelhagem de difração de raio X e de Espectroscopia Mössbauer.

A WATSON LOH, pelas valiosas discussões.

A RONY R. GARCIA, pela digitação deste trabalho, elaboração de programas de computador e constante apoio.

Ao Eng. Químico JORGE TRIERWEILLER, pelo auxílio na

confeccão de programas para micro computador.

A OTELO JOSÉ MACHADO, pela realização dos difratogramas.

A ANDRÉ A. TURQUETI, pelas determinações de CMC de surfatantes por tensiometria.

A ADENI MARONEZI, pelo carinho, paciência e estímulo em todas as horas.

A FATIMA JANES, pela constante compreensão e estímulo.

Aos colegas do Laboratório K-104, sempre presentes em todos os momentos.

A CAPES e FAPERGS, pelo auxílio financeiro e de equipamentos.

A meus familiares.

PROPÓSITOS DESTE ESTUDO

Este trabalho de certa forma representa uma continuação daquele realizado por Souza, R.F., no período de 1981-1982 no laboratório de Química de Coordenação do Instituto de Química, (UFRGS). Aquele autor estudou complexos ternários de estanho com Hemateína e halogenetos, comprovando por espectroscopia Mossbauer que o estado de oxidação do metal (II \rightarrow IV) variou espontaneamente sem a interferência de qualquer agente oxidante ao meio.

O presente estudo foi desenvolvido tendo em vista os seguintes objetivos:

1) Sintetizar um complexo misto de Sn IV com Hemateína e outro ânion capaz de coordenar-se ao metal através de oxigênios, mantendo, assim, a primeira esfera de coordenação constituída de uma única espécie de átomos doadores.

2) Utilizar um meio reacional para obtenção do composto, em que a única espécie catiônica presente, além do metal, fosse o próton (H^+). Esperava-se deste modo, preparar uma espécie complexa destituída de carga, ao contrário daqueles anteriormente sintetizados, visando posteriormente testá-la como catalisador.

3) Investigar a estrutura e determinar os parâmetros termodinâmicos de formação do quelato. Neste processo, recorreu-se não somente às limitadas condições de equipamento e reagentes do Instituto de Química, existentes no período de

1986-1988, mas ainda, foi possível contar com o apoio do Instituto de Física (UFRGS), Centro de Ecologia e de outras Instituições.

4) Avaliar a interação do complexo com surfatantes a fim de obter informações adicionais relacionadas com sua estrutura, bem como estabelecer a viabilidade de aplicação deste procedimento para dosagem de micro-quantidades de estanho. É um fato bastante conhecido o emprego de tensoativos associados a complexos metálicos, nas determinações analíticas de muitos elementos, considerando, que aumentam significativamente a sensibilidade de tais processos.

RESUMO

Foi investigado um complexo ternário de Sn IV de fórmula mínima $[Sn(C_{12}H_{11}O_6)_2SO_4]$, sintetizado em meio aquo-sulfúrico, pH 1,1.

Nas condições reacionais empregadas, constatou-se que apenas um quelato de Sn IV é formado em solução.

A constante condicional de estabilidade, em solução aquo-sulfúrica, pH 1,1, foi determinada por via espectrofotométrica, por dois métodos, obtendo-se o valor a 298 K, de $\beta_{C_2} = (2,71 \pm 0,20) \cdot 10^6$.

Os parâmetros termodinâmicos de formação, acusaram os valores: ΔG_{298}° = - 11,50 kcal.mol⁻¹; ΔH_{298}° = 7,24 kcal.mol⁻¹ e ΔS_{298}° = 62,88 cal.mol⁻¹.K⁻¹, levando à conclusão que, para a espontaneidade da reação de formação do composto, medida pela queda de energia livre padrão, só contribuem fatores entrópicos, posto que a contribuição entálpica é desfavorável.

Procurando subsídios para confirmar a ausência de carga elétrica na espécie complexa, inferida através de eletroforese de alta voltagem em gel de agar-agar, foi investigado seu comportamento frente a surfatantes (aniônico, catiônico e não iônico) no mesmo solvente supra-citado.

Constatou-se que tanto o ligante orgânico como o quelato interagem unicamente com tensoativos catiônicos. Pelo

emprego de sondas adequadas (fenol, benzeno, piridina e etanol) foi possível comprovar que a interação daqueles compostos com os surfatantes catiônicos é do tipo: elétron π do ligante ou do complexo com as micelas positivamente carregadas destes, indicando que o complexo é destituído de carga elétrica em solução.

A investigação da espécie $[\text{Sn}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_6)_2\text{SO}_4]$ em estado sólido através de espectroscopias vibracional e Mössbauer forneceu informações sobre o sítio de coordenação do ligante orgânico (grupo orto-hidróxiquinóide) e do inorgânico (bi-coordenação) assim como confirmar o estado de oxidação (IV) do metal e a simetria local em relação ao Sn IV (octaédrica distorcida).

ABSTRACT

A ternary complexo of Sn IV, minimum formula $[\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{SO}_4]$, synthesized in a water-sulfuric pH 1,1 medium, has been studied.

It could be shown that, in these reaction conditions, only one Sn IV chelate has been formed.

The stability conditional constant in water-sulfuric solution, pH = 1,1, was established through two spectrophotometric methods, being, at 298 K, $\beta_{c2} = (2,71 \pm 0,20) \cdot 10^8$.

The thermodynamic parameter were: $\Delta G_{298}^{\circ} = - 11,50$ kcal.mol⁻¹, $\Delta H_{298}^{\circ} = 7,24$ kcal.mol⁻¹ and $\Delta S_{298}^{\circ} = 62,88$ cal.K⁻¹.mol⁻¹, which led to the conclusion that the spontaneity of the formation reaction of the compound, measured through the decrease of the standard free energy, is only due to entropic factors, considering that the enthalpic contribution is unfavorable.

In order to confirm the absence of an electric charge on the complex species, suggested by high voltage electrophoresis in agar-agar gel, the effect of surfactants (anionic, cationic and non-ionic) was studied, in the solvent mentioned above.

It was shown that the organic ligand as well as the chelate interact only with the cationic tensoactive agents. Employing suitable probes (phenol, benzene, pyridine and ethanol) it was possible to prove that the interaction of those compounds with the cationic surfactants was of the type: π electrons of the ligand or of the complex with positively

charged micelles, indicating that the complex has no net charge in solution.

The study of the species $[\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{SO}_4]$ in the solid state, through vibrational and Mössbauer spectroscopy gave information about the coordination site of the organic ligand (ortho-hydroxyquinoid group) and the inorganic ligand (bi-coordination), confirming as well the oxidation state (IV) of the metal and the local symmetry in relation to Sn IV (distorted octahedral).

ÍNDICE

i - PROPÓSITOS DESTE ESTUDO.....	06
ii - RESUMO.....	08
iii - ABSTRACT.....	10
iv - ÍNDICE.....	12
v - ÍNDICE DE FIGURAS.....	17
vi - ÍNDICE DE TABELAS.....	21
vii - ABREVIATURAS.....	22
I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Estanho.....	24
1.2 - Hemateína.....	32
1.3 - Constante de Estabilidade.....	35
1.4 - Surfatantes.....	41
II - MATERIAL E MÉTODOS	
2.1 - Reagentes e Equipamentos.....	46
2.1.1 - Reagentes.....	46
2.1.2 - Equipamentos.....	47
2.2 - Métodos de Purificação.....	49
2.2.1 - Purificação do dioxano.....	49
2.2.2 - Purificação da hematoxilina.....	49
2.3 - Métodos de Preparação.....	50
2.3.1 - Preparação do ligante orgânico(C ₁₂ H ₁₂ O ₆)	50
2.3.2 - Preparação da solução de metal (Sn IV)	50

2.3.3	- Preparação do complexo em solução.....	51
2.3.4	- Preparação do complexo sólido.....	53
2.4	- Determinação do Número de Espécies Espectrofotometricamente Absorventes no Meio Reacional.....	54
2.5	- Métodos de Determinação da Estequiometria do Quelato.....	61
2.5.1	- Método da variação contínua ou das soluções isomolares.....	61
2.5.2	- Método da razão das inclinações.....	65
2.5.3	- Determinação da estequiometria total do complexo.....	68
2.6	- Métodos de Determinação da Constante Condicional de Formação do Quelato.....	69
2.6.1	- Método do deslocamento incompleto do equilíbrio.....	69
2.6.2	- Método de Mukherji-Dey.....	72
2.7	- Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) por Método Espectrofotométrico.....	76
2.8	- Espectroscopia Mössbauer.....	79
2.9	- Determinação da Carga Elétrica da Espécie Complexa.....	95
2.10	- Determinação do Ponto de Fusão do Quelato.....	95
2.11	- Determinação da Absortividade Molar das Espécies Coloridas.....	96

III - RESULTADOS

3.1	- Propriedade Físicas do Ligante Orgânico.....	97
3.1.1	- Cor e cristalinidade.....	97

3.6.1.1	-	Método do deslocamento incompleto do equilíbrio.....	135
3.6.1.2	-	Método de Mukherji-Dey.....	136
3.6.2	-	Determinação da variação de entalpia "padrão" (ΔH°) e da variação de entropia "padrão" (ΔS°) da reação de complexação para o quelato $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$	142
3.7	-	Espectroscopia Vibracional do Ligante Orgânico e do Quelato.....	147
3.8	-	Espectroscopia Mössbauer.....	157
3.8.1	-	Deslocamento isomérico (IS).....	161
3.8.2	-	Desdobramento quadrupolar (EQ).....	167
3.8.3	-	Variação do efeito Mössbauer com a temperatura.....	170
3.9	-	Determinação da Concentração Micelar Crítica de Surfatantes (CMC).....	173
3.9.1	-	Determinação da concentração micelar crítica (CMC) do CPB e do TX-100.....	176
3.9.2	-	Determinação da concentração micelar crítica do CTAB e do SDS.....	183
3.10	-	Interação do Complexo com Surfatantes.....	190
3.10.1	-	Comportamento do ligante orgânico e do quelato frente a surfatantes aniônico e não iônico.....	190
3.10.2	-	Comportamento do ligante orgânico e do quelato frente a surfatantes catiônicos	196

IV - CONCLUSÕES.....	206
V - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	209
VI - ANEXOS.....	210
VI - BIBLIOGRAFIA.....	218

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	- Surfatantes utilizados no presente trabalho.....	42
Figura 2	- Representação bidimensional de uma micela iônica.....	44
Figura 3	- Processo de absorção ressonante.....	79
Figura 4	- Forma lorentziana da probabilidade de emissão ou absorção de fótons pelo o núcleo.....	81
Figura 5	- Linhas de emissão e absorção.....	82
Figura 6	- Espectro Mössbauer com deslocamento isomérico.....	87
Figura 7	- Representação esquemática dos estados nucleares do ^{119}Sn	91
Figura 8	- Simulação de um espectro Mössbauer obtido de amostra que possua átomos de Sn sujeitos a um campo magnético hiperfino.....	92
Figura 9	- Esquema de uma experiência Mössbauer por transmissão.....	93
Figura 10	- Espectro de transmissão.....	94
Figura 11	- Difratoograma do ligante orgânico.....	98
Figura 12	- Difratoograma de raios X do complexo.....	99
Figura 13	- Curva de tempo a 30°C.....	104
Figura 14	- Curva de tempo a 25°C.....	105
Figura 15	- Espectro eletrônico de hemateína.....	106
Figura 16	- Espectro eletrônico do complexo ternário.....	107
Figura 17	- Espectro de absorção do sistema Sn-Ht-SO ₄	108
Figura 18	- Gráfico do método das variações contínuas, a 25°C....	113
Figura 19	- Razão das inclinações.....	115
Figura 20	- Gráfico de razão molar com excesso estequiométrico de estanho.....	116
Figura 21	- Gráfico da razão molar com excesso estequiométrico de Hemateína.....	117

Figura 22	- Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 400 e 430 nm.....	122
Figura 23	- Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 400 e 450 nm.....	123
Figura 24	- Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 600 e 620 nm.....	124
Figura 25	- Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda 470-530 e 550-600 nm.....	125
Figura 26	- Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 470-500-530 nm.....	128
Figura 27	- Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 400-430-450 nm.....	129
Figura 28	- Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 530-570-600 nm.....	130
Figura 29	- Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 570-600-620 nm.....	130
Figura 30	- Gráfico para determinação da absorptividade molar do ligante orgânico.....	133
Figura 31	- Gráfico para determinação da absorptividade molar do quelato.....	134
Figura 32	- Curvas de absorbância versus fração molar do metal a duas diferentes concentrações, a 15°C.....	137
Figura 33	- Curvas de absorbância versus fração molar do metal a duas diferentes concentrações, a 20°C.....	138
Figura 34	- Curvas de absorbância versus fração molar do metal a duas diferentes concentrações, a 25°C.....	139
Figura 35	- Curvas de absorbância versus fração molar do metal a duas diferentes concentrações, a 30°C.....	140
Figura 36	- Curvas de absorbância versus fração molar do metal a duas diferentes concentrações, a 35°C.....	141

Figura 37 - Gráfico de $\ln \beta_{c_2}$ versus $1/T$	143
Figura 38 - Espectro vibracional comparativo do ligante orgânico (a) e do quelato (b) no intervalo de 4000 a 2000 cm^{-1}	149
Figura 39 - Espectro vibracional do ligante orgânico (Hemateína) no intervalo de 2000 a 380 cm^{-1}	150
Figura 40 - Espectro vibracional do quelato $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$ no intervalo de 2000 a 380 cm^{-1}	151
Figura 41 - Espectro Mössbauer de solução de sulfato de estanho digerido em ácido sulfúrico concentrado. Temperatura = 77 K, fonte: estanato de bário.....	158
Figura 42 - Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$ sólido a 77 K. Fonte: estanato de bário.....	159
Figura 43 - Espectro Mössbauer do complexo $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$ sólido a 298 K. Fonte: estanato de bário.....	160
Figura 44 - Determinação de CMC do CPB em meio aquoso, por tensiometria.....	174
Figura 45 - Determinação da CMC do CTAB por tensiometria em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.....	175
Figura 46 - Espectro ultravioleta do CPB _(aq)	176
Figura 47 - Espectro ultravioleta do TX-100 _(aq)	177
Figura 48 - Gráfico para determinação da CMC do TX-100 _(aq)	179
Figura 49 - Gráfico para determinação da CMC do TX-100 em meio aquo-sulfúrico.....	180
Figura 50 - Gráfico para determinação da CMC do CPB _(aq)	181
Figura 51 - Gráfico para determinação da CMC do CPB em meio aquo-sulfúrico.....	182
Figura 52 - Espectro eletrônico em ultra-violeta do benzeno puro.....	184
Figura 53 - Espectro eletrônico em ultra-violeta da solução de	

CTAB em meio aquo-sulfúrico.....	185
Figura 54 - Espectro eletrônico em ultra-violeta da solução de SDS em meio aquo-sulfúrico.....	186
Figura 55 - Gráfico para determinação da CMC do CTAB em meio aquo-sulfúrico.....	188
Figura 56 - Gráfico para determinação da CMC do SDS em meio aquo-sulfúrico.....	189
Figura 57 - Espectro eletrônico do ligante orgânico em solução aquo-sulfúrica com TX-100.....	192
Figura 58 - Espectro eletrônico do ligante orgânico em solução aquo-sulfúrica com SDS.....	193
Figura 59 - Espectro eletrônico do quelato em meio aquo-sulfúrico, com TX-100.....	194
Figura 60 - Espectro eletrônico do quelato em meio aquo-sulfúrico, com SDS.....	195
Figura 61 - Espectro eletrônico do ligante orgânico, em solução aquo-sulfúrica, com CTAB.....	197
Figura 62 - Espectro eletrônico do ligante orgânico, em solução aquo-sulfúrica, com CPB.....	198
Figura 63 - Espectro eletrônico do quelato, em solução aquo-sulfúrica, com CTAB.....	199
Figura 64 - Espectro eletrônico do quelato, em solução aquo-sulfúrica, com CPB.....	200
Figura 65 - Espectro eletrônico do ligante orgânico em solução aquo-sulfúrica, com piridina.....	203
Figura 66 - Espectro eletrônico do quelato, em solução aquo-sulfúrica, com piridina.....	204
Figura 67 - Espectro eletrônico do ligante orgânico a diferentes pHs.....	205

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Estados de oxidação, principais números de coordenação e geometria de compostos de estanho.....	26
Tabela II	Compostos organoestânicos simples e mistos.....	29
Tabela III	Complexos de estanho.....	31
Tabela IV	Condições reacionais ótimas para formação do complexo.....	102
Tabela V	Resultados de microanálise de amostras sólidas do complexo ternário estanho-Hemateína-sulfato.....	118
Tabela VI	Dados da matriz de absorbâncias.....	121
Tabela VII	Absortividades molares do ligante orgânico e do quelato a cinco diferentes temperaturas.....	132
Tabela VIII	Valores de β_{c2}	142
Tabela IX	Parâmetros termodinâmicos de formação do quelato.....	144
Tabela X	Parâmetros Mossbauer medidos para os compostos: (1) sulfato de estanho IV e (2) $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$	161
Tabela XI	Dados do trabalho de Greenwood.....	163
Tabela XII	Dados de espectroscopia Mössbauer.....	164
Tabela XIII	Variação do efeito com a temperatura.....	172
Tabela XIV	Dados de concentração micelar crítica para CPB e TX-100.....	183
Tabela XV	Dados de concentração micelar crítica para CTAB e SDS.....	187

ABREVIATURAS

CMC	- concentração micelar crítica
CPB	- brometo de cetil-piridínio
CTAB	- brometo de cetil-trimetil-amônio
SDS	- dodecil sulfato de sódio
TX-100	- triton X-100
Pr	- propila
acac	- acetilacetato
Ph	- fenila
Et	- etila
Bu	- butila
EDTA	- ácido etileno-diaminatetracético
Me	- metila
a_i	- atividade do componente "i" em solução
β_n	- constante termodinâmica global de estabilidade
K_i	- constante termodinâmica parcial de equilíbrio
β_c	- constante estequiométrica global de estabilidade
γ_i	- coeficiente de atividade do componente "i"
β_{c2}	- constante condicional de formação
Ht	- Hemateína ($C_{16}H_{12}O_6$)
I	- força iônica
pC_{H^+}	- $-\log [H^+]$
ξ_i	- absortividade molar da espécie "i" em $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
[O]	- concentração de quelato $[Sn(C_{16}H_{12}O_6)_2SO_4]$
[Ht]	- concentração do ligante orgânico
[M]	- concentração do metal, Sn

Abs	- absorbância (*)
ΔG°	- energia livre "padrão" de formação em I = 0,11
ΔH°	- entalpia "padrão" em I = 0,11
ΔS°	- entropia "padrão" em I = 0,11
IS	- deslocamento isomérico
ED	- desdobramento quadrupolar
x_{Mm}	- fração molar do metal
λ	- comprimento de onda
ln	- logaritmo natural de βc_2
$\sigma \ln \beta c_2$	- desvio padrão de ln de βc_2
(f)	- forte
(mf)	- muito forte
(o)	- ombro
(fr)	- fraca
(\checkmark)	- estiramento
Ef%	- porcentagem do efeito
$E_p(O)$	- eletronegatividade na escala de Pauling para o oxigênio
$E_p(F)$	- eletronegatividade na escala de Pauling para o flúor
THF	- tetra-hidro-furano
koj	- ácido kojico
pic	- ácido picolínico
dipic	- ácido dipicolínico
mnt	- cis - dicianoetileno - 1,2 - ditiolato
dipy	- 2,2' dipiridila

(*) O termo absorbância foi utilizado em lugar de absorvância (registrado no Dicionário Aurélio) devido a sua utilização corrente (Ohlweiller, 1981).

I - INTRODUÇÃO

1.1 - Estanho

O estanho, elemento do grupo IV, com características predominantemente metálicas, apresenta-se sob duas formas alotrópicas. A forma estável à temperatura ambiente é tetragonal e tem uma tonalidade branca-acinzentada e brilhante.

Sua utilização pelo homem remonta a alguns milênios, tendo sido encontrados objetos deste metal nas tumbas egípcias (Mellor, 1942). Não se sabe com segurança se os fenícios obtinham o metal da Índia, das ilhas Britânicas ou da Península Ibérica. Entretanto, a semelhança entre a palavra sânscrita "castira" e a grega "cassiteros" foi usada como argumento em favor da origem indiana do estanho fenício.

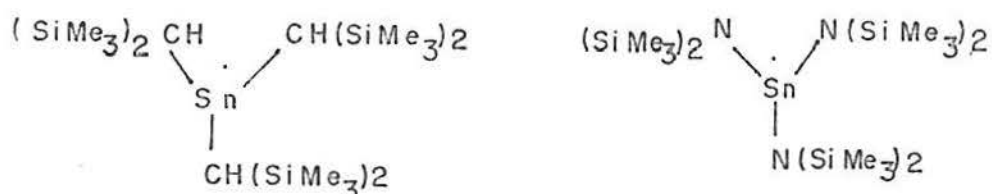
Os romanos parecem ter feito distinção entre o chumbo e o estanho, chamando aquele de "plumbum nigrum" e este de "plumbum candidum". Posteriormente, a palavra "stannum" passou a ser empregada somente para designar o estanho propriamente dito.

Há evidências da existência de estanho metálico na natureza, (Boêmia, Bolívia, Nigéria), porém, o minério cassiterita constituiu-se, praticamente, na única fonte industrial do metal. Ela é o óxido de Estanho IV, SnO_2 ,

contaminado, em maior ou menor grau, com piritas arsenicais, piritas de cobre e diversos sulfetos metálicos (Mellor, 1942).

Em seus compostos, o estanho apresenta dois estados de oxidação principais: II e IV. Algumas espécies que aparentam ter estados formais de oxidação intermediários entre II e IV consistem geralmente de moléculas unidas por pontes de fluoreto, contendo cada uma delas um átomo de estanho II ou IV, em proporções diversas. Assim, o complexo Sn_3F_6 é formado de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{F}_6$ piramidalmente coordenado através de átomos de flúor a $\text{Sn}^{\text{II}}\text{F}_3$ em proporção 1:2 (Cotton, 1980b).

O número de oxidação III é bastante raro, porém, foram sintetizados compostos organometálicos estáveis (radicais livres) do metal de fórmula:



A meia vida destes radicais é de alguns meses (Cotton e col, 1980b), sendo sua estabilidade devida ao impedimento estérico ao ataque, exercido pelos ligantes volumosos.

O estanho, à semelhança do ferro, tem sido largamente investigado, em suas múltiplas combinações ou em ligas, por espectroscopia Mössbauer. Por meio desta técnica é possível estabelecer o estado de oxidação do elemento bem como obter informações estruturais relacionadas a seus compostos. Os valores de deslocamento isomérico (IS), seguem normalmente

a ordem: Sn II > Sn⁰ > Sn IV (Harrison e col, 1977).

A estereoquímica dos complexos de estanho é bastante diversificada, correlacionando-se não só com a valência do metal como também com a natureza dos ligantes.

A Tabela I relaciona os principais números de coordenação e estruturas espaciais de compostos de estanho em seus diversos estados de oxidação (Cotton e col, 1980c).

Tabela I - Estados de oxidação, principais números de coordenação e geometria de compostos de estanho.

Estado de oxidação	NC	Geometria
Sn ⁰	6	octaédrica
Sn II	2	∩ - trigonal (angular)
	3	piramidal
	4	∩ - bipirâmide trigonal
	5	∩ - octaédrica
Sn III	3	piramidal distorcida
Sn IV	4	tetraédrica
	5	bipirâmide trigonal
	6	octaédrica
	7	distorcida
	8	dodecaédrica

Nos compostos de estanho II, o par de elétrons em orbital não-liqante exerce um efeito importante na determinação do número de coordenação e geometria. ("efeito do

par isolado") ocupando muitas vezes o vértice de uma pirâmide trigonal ou de um octaedro, por exemplo. (Geometria Ψ - trigonal anular, Ψ - octaédrica).

Os complexos de estanho IV apresentam-se principalmente com números de coordenação quatro (geometria tetraédrica) e seis (octaédrica), podendo ocorrer vários outros, menos comuns, conforme mostra a Tabela I.

Tendo em vista que o presente trabalho estudou as propriedades de um complexo ternário de estanho IV, serão, a seguir, considerados, de modo especial, apenas os compostos do metal com este estado de oxidação.

Os sais de Sn IV, em solução aquosa, possuem grande tendência a sofrer hidrólise e qualquer agente complexante terá de competir com a acentuada afinidade daquele cátion pela água. Os produtos da interação do Sn IV com água, na ausência de outros agentes complexantes, geralmente são insolúveis, consistindo de uma mistura de óxidos hidratados (Cotton e col, 1980d e Nervik, 1960a).

Adicionalmente, em meio fortemente alcalino parece existir a espécie solúvel $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ (Cotton e col, 1980b).

Um efeito secundário da tendência hidrolítica do estanho IV manifesta-se em sua habilidade em formar complexos ternários, em que um ou mais ânions OH^- da primeira esfera de coordenação são substituídos por ligantes orgânicos (Courtney e col, 1958).

A reação do metal com ácido sulfúrico concentrado, tem como produto, o sulfato de estanho IV (Vogel, 1981). Brubaker (1955 e 1957), cita a predominância da espécie $\text{Sn}(\text{SO}_4)^{2+}$, quando o estanho se encontra em solução diluída de ácido sulfúrico.

Os compostos de coordenação de Sn IV podem ser classificados quanto à natureza dos ligante e também visando uma sistematização de estudo, em duas categorias:

- 1 - Compostos organoestânicos, simples ou mistos;
- 2 - Complexos propriamente ditos.

1 - No primeiro grupo colocamos aqueles compostos em que o metal (Sn) está unido diretamente, pelo menos, a um carbono de um ligante geralmente orgânico. Alguns exemplos de compostos organoestânicos são dados na Tabela II.

Os compostos organoestânicos apresentam, moderadamente um grande número de aplicações. Os primeiros compostos deste tipo foram descobertos por volta de 1850; no entanto, a primeira patente a utilizá-los industrialmente só foi registrada no final de 1925 (Sawyer, 1971).

Após este período o desenvolvimento da química dos organoestânicos ascendeu rapidamente e eles passaram a ser utilizados em muitos setores industriais ou biológicos. Alguns exemplos são dados a seguir: (Sawyer, 1971).

a) Estabilizadores, principalmente de cloreto de polivinila contra a deteriorização causada pelo calor e/ou pela luz. Consta que dois terços a três quartos da produção de organoestânicos, está voltada para esta finalidade.

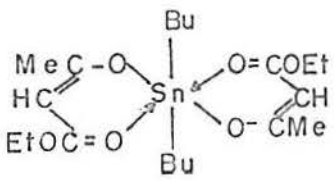
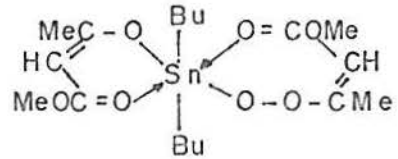
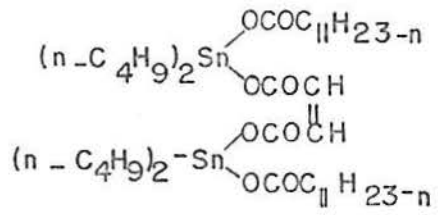
b) Como fungicidas e bactericidas.

c) Na agricultura e veterinária, como controladores de doenças causadas por fungos e como removedores de vermes intestinais de aves.

d) Como preservadores de madeira, preservadores de têxteis, tratamento de tecidos e tratamento de águas.

e) Uso médico na desinfecção hospitalar.

Tabela II - Compostos organoestânicos simples e mistos

Composto	Referências
$Pr_3Sn.acac$	(Ponomarev e col, 1966)
Ph_3SnO_2	(Kawakami e col, 1966 e Roneucci e col, 1964)
Bu_3SnO_2	(Foldesi e col, 1965 e Kawakami e col, 1966)
$Me_2Sn.acac_2$	(Kawakami e col, 1964)
$Ph_2Sn.acac_2$	(Mc Grady e col, 1965)
	(Mehrotra e col, 1965)
	(Mehrotra e col, 1965)
$(C_3H_7)_3SnCH_2CH_2COONa$	(Van der Kerk e col, 1962)
$(C_6H_5)_3SnCH_2CH_2CH_2COOH$	(Van der Kerk e col, 1962)
	(Gloskev, 1958)
$(CH_3)_3SnOCOCH_3$	(Kaars Sijpersteijn e col, 1962)
$(n-C_3H_7)_3SnOCOCH_3$	

f) Como catalisadores: na formação de poliuretano, em reação de esterificação, na "cura" de silicone e de resinas epoxi e na polimerização de olefinas.

Apesar de todas estas aplicações dos organoestânicos, há uma grande dificuldade de encontrar publicações que descrevam sua preparação ou mecanismo de ação, posto que em sua grande maioria estão sob forma de patentes.

2 - Na categoria de complexos propriamente ditos colocamos os demais compostos de coordenação do estanho IV, em que os doadores são íons halogenetos, ou grupos ligantes em que os átomos diretamente unidos ao metal são oxigênio, nitrogênio, enxofre ou fósforo.

O estudo dos complexos de estanho IV (um metal representativo) não teve o grande desenvolvimento ocorrido com os compostos de metais de transição. Por este motivo, são relativamente poucos os trabalhos encontrados na literatura sobre o assunto. Uma grande parte de compostos desta classe foi investigada com fins analíticos, não se preocupando os autores, na maioria das vezes, em determinar sua estrutura, estequiometria ou constantes de estabilidade. Citamos como exemplos, os seguintes agentes complexantes do metal empregados com a finalidade supracitada: ácido oxálico (Dev e col, 1946), ânions tartarato (Dev e col, 1947), ácido selenoso (De Carvalho, 1960), ferrocianeto (Pelegatti, 1938), ácido fenilarsônico (Knapper e col, 1933), cloreto de fenilarsônio (Willard e col, 1939), pirocatecol (Halmekoski, 1959), amônia (Schmitz e col, 1964) e piridina (Miller, 1966).

Sillén e Martell (1964, 1971) fornecem constantes de estabilidade e correspondentes parâmetros termodinâmicos de

formação de uns poucos complexos de Sn IV, como por exemplo $[\text{SnO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]^{2-}$, $[\text{SnO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{SnCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2]$ e outros.

A Tabela III apresenta alguns complexos de estanho IV cuja estrutura, propriedades e/ou parâmetros termodinâmicos foram estudados mais recentemente.

Tabela III - Complexos de estanho

Composto	Referência
$\text{SnCl}_4(\text{acac})$	Thompson e col (1972)
$\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$	Thompson e col (1972)
$\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})]_2$	Follner (1972)
$\text{SnCl}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	Follner (1972)
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	van Remoortere (1971)
$[\text{Sn}(\text{O}_2\text{CMe})_5]^-$	Alcock e col (1979)
$[\text{Sn}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	Cotton e col (1980b)
$[\text{Sn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Schmitz e col (1964)

1.2 - Hemateína

A Hemateína ($C_{16}H_{12}O_6$) (I) é obtida por oxidação da hematoxilina (II) (Arshid e col, 1954, a). Esta última é o princípio corante extraído da "Hematoxylon campechianum L", uma árvore pertencente a família "Caesalpinaceae". Sua madeira foi primeiramente levada para a Europa, pelos espanhóis, após a descoberta da América. A partir do conhecimento das propriedades corantes do extrato da madeira (Pau-Brasil) este passou a ser utilizado para o tingimento de algodão e lã.

Perkin e Robinson (1902; 1908: a,b,c; 1926) foram os primeiros a investigar a Hematoxilina e a Hemateína, tendo estabelecido juntamente com Pfeiffer e col (1920, 1927, 1928, 1930 a, 1930 b, 1934) a estrutura destes compostos.

Hunter e col (1953) apresentaram a estrutura destas substâncias, bem como de suas derivadas, brazilina (III) e brazileína (IV).

Arshid e col (1954 a) publicaram um método para purificação de hematoxilina e posterior oxidação desta para obtenção de hemateína.

Como os complexos metálicos destes ligantes apresentam cores variadas, (Arshid e col, 1954) estes passaram a ser utilizados no tingimento de fibras.

Por este motivo, surgiu o interesse generalizado em estudar as propriedades de vários daqueles complexos.

Assim, Houghton e col (1943), utilizando hematoxilina, desenvolveram um método para determinação de alumínio residual (abaixo de 1 ppm) em vários estágios do tratamento de águas para consumo humano.

Hunter e col (1953) desenvolveram um método de determinação de microquantidades de fluoreto, utilizando para isto um complexo de alumínio-hematoxilina, em presença de goma arábica.

Adicionalmente, Hematoxilina e Hemateína foram empregadas para dosagem espectrofotométrica de micro-quantidades de alguns elementos.

Newcombe e col (1951) descreveram um método de determinação de germânio, empregando soluções aquosas de Hematoxilina oxidada.

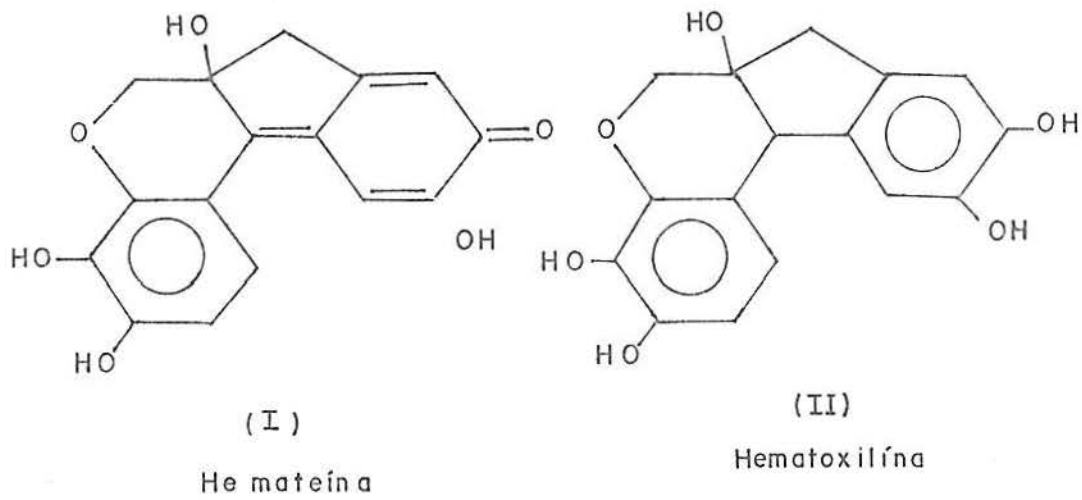
Vários complexos de hemateína com metais foram obtidos e estudados, podendo-se citar os quelatos de: tório, urânio e zircônio (Srinivasulo e col, 1958); alumínio, cobalto, ferro, cobre, cromo e estanho (Arshid e col, 1954); háfnio (Dick e col, 1973); gálio (Graffman e col, 1969).

Recentemente (Tarek e col, 1988 a e 1988 b) publicaram métodos para determinação de gálio, índio e alumínio, utilizando hematoxilina oxidada em meio micelar.

Todos os trabalhos citados, salientam a importância do controle do pH, pois Hemateína e Hematoxilina são muito sensíveis a alterações significativas deste parâmetro. Como pode-se comprovar com Hemateína, o espectro eletrônico desta é alterado em função do pH foi apresentado por Souza (1982) para o intervalo 6,0 a 7,5 e no presente trabalho, na faixa de 1,1 a 5,5 (Figura 66).

Conforme verificaram Arshid e col (1954) Hematoxilina em meio neutro ou fracamente alcalino, sofre oxidação espontânea a Hemateína. Deste modo, muitos autores que estudaram reações de complexação de Hematoxilina com diferentes metais, a maioria deles com fins analíticos,

empregaram, na realidade, uma mistura das duas substâncias (Tarek e col, 1988a e 1988b; Newcombe e col, 1951; entre outros). Hunter e col (1953) e Asmus e col (1966) chamaram a atenção a este fato, demonstrando que o liqante envolvido na complexação com os metais é fundamentalmente a Hemateína, formada durante o processo de envelhecimento das soluções de Hematoxilina.



1.3 - Constante de Estabilidade

Muitas propriedades físicas, que em princípio, são usadas para detectar a formação de complexos em solução, são também empregadas para determinar a constante de equilíbrio de sua reação de formação.

Qualquer propriedade física pode ser, em princípio, utilizada com este propósito, se sua variação puder ser atribuída univocamente à interação química entre o metal e o ligante. Vale observar que variações em certas propriedades, podem usualmente não ser interpretadas em termos de formação de complexos. Assim, muitos sistemas não reativos, mostram variações em propriedades tais como: condutividade elétrica, polarização elétrica, índice de refração, tensão superficial e entalpia de mistura, as quais muitas vezes não podem ser atribuídas a uma interação química do tipo requerida para a formação de compostos de coordenação.

A formação de muitos complexos é acompanhada por mudança no espectro de absorção. Quando isto ocorre, tal espectro pode ser utilizado para determinação tanto de sua composição como de sua constante de equilíbrio de formação (constante de estabilidade).

O termo "estabilidade" de um complexo pode ser considerado sob dois enfoques: o termodinâmico e o cinético. Segundo Cotton e Wilkinson (1980a), "a estabilidade termodinâmica de uma espécie é uma medida da extensão com que ela é formada, a partir de outras, sob certas condições reacionais, quando o sistema atingiu o equilíbrio". Segundo os mesmos autores, "a estabilidade cinética de uma espécie está

relacionada à velocidade com que as transformações que conduzem ao estado de equilíbrio ocorrem".

No presente estudo, será considerada apenas a estabilidade termodinâmica de um composto, expressa matematicamente pela constante de equilíbrio de sua reação de formação, conhecida também, como constante de estabilidade.

A constante termodinâmica de equilíbrio é calculada em função das atividades dos participantes da reação (a_i).

Considere-se por razões de simplicidade a formação genérica de um complexo mononuclear:



Se a reação ocorrer em solução, admite-se que, inicialmente, os íons do metal "M" estão complexados com "N" íons ou moléculas d'água do meio aquoso, sendo "N" o número de coordenação do metal. "N" será igual a "n" se todos os grupos iniciais da primeira esfera de coordenação forem substituídos pelos ligantes.

A constante termodinâmica deste equilíbrio representado em (1), será:

$$\beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} \quad (2)$$

em que β_n representa a constante global de estabilidade e "n" representa o número de grupos inicialmente complexados ao metal substituídos pela espécie ligante.

A reação total representada em (1) pode ser considerada como ocorrendo em etapas, cada uma delas

envolvendo um equilíbrio caracterizado por sua própria constante.

No caso da espécie complexa ML_n , pode-se admitir "n" equilíbrios parciais e sucessivos, assim representados, onde as cargas foram omitidas por simplicidade:



$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \quad (4)$$



$$K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \cdot a_L} \quad (6)$$

...



$$K_n = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L} \quad (8)$$

A constante global (β_n) e as constantes parciais (K_i) de estabilidade, estão relacionadas entre si, pela expressão:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i \quad (9)$$

onde K_i representa qualquer das constante parciais.

A atividade, a_i , do componente "i", é proporcional a sua concentração efetiva, $[i]$:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (10)$$

onde γ_i = coeficiente de atividade de i.

Portanto, para a reação genérica (1), a expressão da constante de estabilidade termodinâmica (2), pode ser escrita por:

$$\beta_n = \frac{\gamma_{ML_n} \cdot [ML_n]}{(\gamma_M [M]) \cdot (\gamma_L [L])^n} \quad (11)$$

ou também:

$$\beta_n = \frac{\gamma_{ML_n}}{\gamma_M \cdot \gamma_L^n} \cdot \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (12)$$

Considerando a mesma escala de concentração para todas as substâncias constituintes do sistema em estudo e mantendo-se o meio iônico e força iônica constantes, a primeira parte do segundo membro da equação (12) será, constante, conforme a teoria de Brönsted (1922) e de Debye-Hückel (1923), podendo-se então escrever:

$$\beta_n = \beta \gamma \cdot \beta_c \quad (13)$$

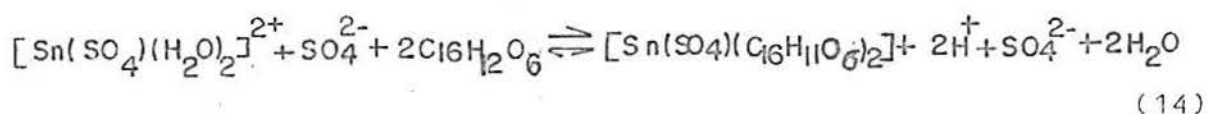
onde $\beta \gamma$ representa a razão entre o produto dos coeficientes de atividade das espécies e β_c é a chamada constante estequiométrica global de formação do complexo.

A constante termodinâmica de estabilidade β_n , pode ser obtida determinando constantes estequiométricas a diversas forças iônicas decrescentes e extrapolando aqueles valores para força iônica nula, condições em que os coeficientes de atividade das espécies tendem para a unidade. O mesmo objetivo é alcançado por determinação direta dos coeficientes de atividade dos participantes da reação. Entretanto, tal procedimento nem sempre é possível.

As constantes de estabilidade da maioria dos trabalhos publicados sobre estudo de complexos são na verdade relativas a medidas realizadas a meio iônico e força iônica constantes, sendo, portanto constantes estequiométricas de estabilidade.

Conforme Cotton e Wilkinson (1980a), os íons metálicos dissolvidos em meio aquoso estão complexados com moléculas d'água e, ou, com íons presentes na solução, em número igual a seu número de coordenação.

Supondo que em solução aquosa de H_2SO_4 , pH 1,1; o Sn(IV) esteja complexado sob forma de $[Sn(SO_4)(H_2O)_2]^{2+}$ (Brubacker, 1955 e 1957), pode-se admitir, se a suposição anterior for válida, que a reação com Hemateína, na mesma matriz reacional será:



No primeiro membro da equação (14) figura um ânion SO_4^{2-} que representa o contra-íon relativo à carga 2^+ do íon complexo, em substituição à atmosfera iônica proposta por Debye-Hückel (1923).

Por outro lado, admitindo que a reação de complexação se dá numa só etapa, uma vez que experimentalmente não foi possível detectar a presença do complexo contendo apenas um grupo ligante, $C_{16}H_{11}O_6$ substituído, expressa-se a constante estequiométrica do equilíbrio representado em (14) por:

$$\beta'_2 = \frac{[Sn(SO_4)(C_{16}H_{11}O_6)_2] \cdot [H^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [H_2O]^2}{[Sn(SO_4)(H_2O)_2]^{2+} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot [C_{16}H_{12}O_6]^2} \quad (15)$$

Levando em conta que as concentrações de H^+ , SO_4^{2-} e H_2O permanecem praticamente constantes no meio reacional, e que as igualdades a seguir se verificam; no equilíbrio:

$$[Sn(SO_4)(C_{16}H_{11}O_6)_2] = [Sn(C_{16}H_{11}O_6)_2]$$

$$[Sn(SO_4)(H_2O)_2]^{2+} = [Sn^{IV}]$$

é possível simplificar a expressão (15) para:

$$\beta_{C_2} = \frac{[Sn(C_{16}H_{11}O_6)_2]}{[Sn^{IV}] \cdot [C_{16}H_{12}O_6]^2} \quad (16)$$

onde β_{C_2} é chamada de constante condicional de formação ou de estabilidade do complexo, estando relacionada com β'_2 por:

$$\beta_{C_2} = \frac{\beta'_2}{[H^+]^2 [SO_4^{2-}] [H_2O]^2} \quad (17)$$

No presente estudo, a força iônica do meio assim como a natureza dos íons foi mantida constante, uma vez que o solvente se constitui de H_2SO_4 aquoso, pH 1,1 ($I=0,11$, $p[H^+] = 0,72$).

1.4 - Surfatantes

Surfatantes, detergentes ou agentes tenso-ativos, são moléculas anfifílicas (ou seja, moléculas constituídas por uma parte apolar ou hidrofóbica unida a uma parte polar ou hidrofílica).

A parte hidrofílica pode ter natureza e carga variadas (p. ex.: alquilsulfato, alquilfosfato ou alquilamônio) e a parte hidrofóbica pode ser um grupo alquila de comprimento variado (8-18 átomos de C) ou outro grupo hidrofóbico.

Representando-se por R-X Y a estrutura de um tenso-ativo, onde "R" é a parte hidrofóbica ou apolar, X o grupo polar ou hidrofílico e Y o contraíon, podem-se classificar os detergentes em função de X, como:

- (1) catiônicos : $R-X^+Y^-$;
- (2) aniônicos : $R-X^-Y^+$;
- (3) não-iônicos : RX ;
- (4) zwitteriônicos ou anfóteros : R^+X^- .

A Figura 1 representa os surfatantes utilizados neste trabalho.

Em soluções muito diluídas, os surfatantes existem como monômeros, mas quando sua concentração excede a um certo mínimo, chamado concentração micelar crítica (CMC) ele se associa espontaneamente formando agregados.

Estes agregados, de dimensões coloidais que se encontra em equilíbrio com os monômeros de que são formados, denominam-se micelas (representadas na Figura 2). À medida que a concentração de surfatante aumenta acima da CMC, cresce a formação de novas micelas ficando a concentração do monômero constante.

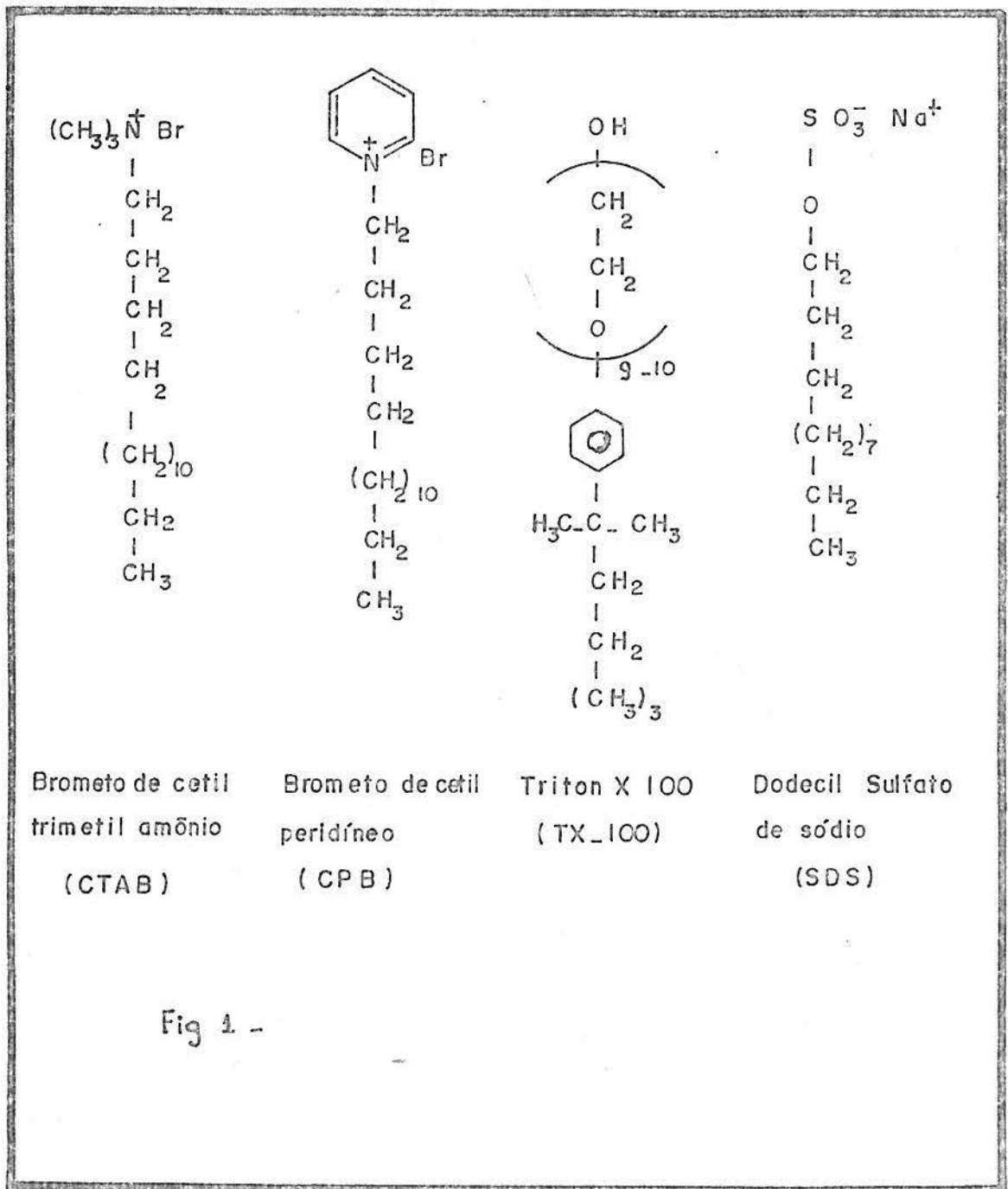


Fig 1 -

Figura 1 - Representação estrutural de surfatantes

A estruturação das micelas é consequência da dupla natureza da molécula de surfatante, tendendo a parte hidrofóbica a se afastar da água e a parte hidrofílica interagindo fortemente com esta. Sua estrutura é tal que o grupo hidrofílico (cabeça) direciona-se de maneira a ficar em contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar, em que a parte hidrofóbica fica direcionada "para longe" da água, formando o centro ou "caroço" apolar, zona isenta de água.

Cada micela é composta por um certo número de moléculas de surfatante (chamado número de agregação), que fornece o tamanho e a forma de um sistema micelar em particular. Este número pode variar de 60 a 100 monômeros.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática bidimensional de um sistema micelar iônico típico, de forma esférica, em solução aquosa.

A formação de micelas é atribuída a três forças primárias:

1) repulsão hidrofóbica entre as cadeias carbônicas em relação ao meio aquoso;

2) repulsão intermolecular entre as cargas dos grupos iônicos;

3) atração intermolecular devida às forças de Van der Waals entre as cadeias alquídicas.

A CMC é uma medida da facilidade de formação de micelas; baixos valores de CMC, significam alta tendência a formação destes agregados.

Fatores determinantes da CMC dos surfatantes:

- número de agregação;
- tamanho da micela;
- comprimento da cadeia alquídica;

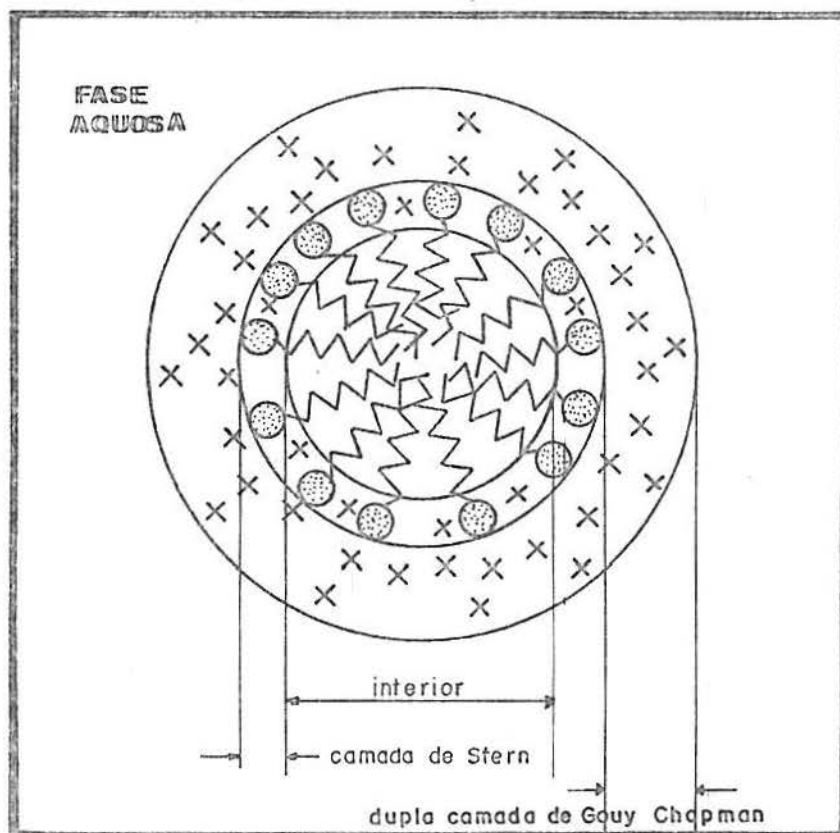


Figura 2 - Representação bidimensional de uma micela iônica esférica em solução aquosa.

X : contra-íons;

⊙ : cabeça iônica;

~ : cauda de hidrocarboneto.

(Garcia e col, 1986; Fendler e col, 1975 e Hinze, 1979)

- tamanho e estrutura da cabeça;
- interações entre as cadeias alquílicas;
- interações com o solvente.

As micelas, geralmente são pequenas em volume (30 a 60 Å de diâmetro). As propriedades macroscópicas da solução são aproximadamente as mesmas de um sistema homogêneo; p. ex.; são filtráveis sem deixar resíduo usando métodos convencionais e não causam erros mensuráveis no espalhamento de luz em espectrômetros comuns.

A solução micelar é microscopicamente heterogênea, pois, têm-se micelas dispersas por todo o sistema solvente, conferindo ao conjunto características próprias.

II - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Reagentes e equipamentos

2.1.1 - Reagentes

Os seguintes reagentes foram empregados;

- Brometo de cetilpiridínio (CPB) - Sigma;
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) - Sigma;
- Hematoxilina - Merck;
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) - Sigma;
- Triton X 100 - (TX-100) - Sigma;
- Éter etílico p.a. - Merck - redistilado no laboratório;
- Dioxano p.a. - Merck - purificado conforme descrito no item 2.2.1;
- Estanho metálico espectrograficamente puro (99,999% de pureza) - A.D.McKay, USA;

Todos os demais reagentes utilizados foram de grau de pureza "pró-análise" (p.a.), adquiridos principalmente, das firmas Merck e Sigma.

A água utilizada para preparação das soluções foi bidestilada em aparelho de vidro pirex no próprio laboratório.

2.1.2 - Equipamentos

- Agitador magnético, marca FANEM;
- Balança Sartorius, precisão $\pm 0,02$ mg;
- Banhos termostáticos : U15, capacidade 42 tubos, precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (VEB-PRÜFGERÄTEWERK);
- Espectrofotômetro UV-Vis, Zeiss - modelo PM 2A, precisão 0,3% para absorbâncias em torno de 0,450; compartimento de inserção da cubeta termostatizado;
- Espectrofotômetro UV-Vis, com registrador automático, Baush e Lomb, duplo feixe com termostatização do compartimento de inserção das cubetas;
- Estufa FABE, Modelo nº 0980, limite de temperatura 300°C ;
- Medidor de pH, Metrohm-Herisau; Modelo E-520, precisão 0,1 unidades de pH;
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier e Interferômetro de Michelson, marca Nicolet modelo 60 SXB. Espectros de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ obtidos com uma resolução de 1 cm^{-1} usando detector de TGS-A e "beam-splitter" de KBr. Espectros de $500-100\text{ cm}^{-1}$ obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} usando detector TGS-A e "beam-splitter" de Mylar com 6 micra de espessura. As bandas rotacionais de vapor de água não compensadas pelo "ratio" contra o "background", foram removidas por subtração (cedido pela UNICAMP);
- Equipamento padrão para medidas Mossbauer com

multicanal, trabalhando em módulo MCS (Equipamento do Instituto de Física da UFRGS). Fonte de ^{112m}Sn em estanato de bário;

- Espectrofotômetro de absorção atômica PERKIN-ELMER, modelo 2380, tendo como acessórios: forno de grafite HGR 400 e amostrador automático AS-40 (gentilmente cedido pelo Centro de Ecologia da UFRGS);

- Determinador de ponto de fusão Thermolyne-Micron, com termômetro de graduação até 400°C , de precisão $0,01^{\circ}\text{C}$;

- Difratorômetro de raios X D 500, Siemens, com gerador de raios X Cristoflex 810, com cátodos de cobalto ou cobre (Instituto de Física - UFRGS);

- Aparelho para eletroforese em alta voltagem (0-750 V), marca Research Specialties Co, USA, com câmara horizontal de "plexiglass", provida de sistema de circulação de água para termostatização e eletrodos de platina. Os compartimentos eletródicos com capacidade de 500 ml cada um, apresentam divisão interna, provida de pequenos orifícios, para prevenir a difusão do líquido.

- Microcomputadores utilizados:

CP 500 M80, 2 "drives" com impressora P500;

SID 501, 2 "drives", 512 kb, com impressora;

2.2 - Métodos de Purificação

2.2.1 - Purificação do Dioxano

Empregou-se o método descrito por Souza (1982) com pequenas modificações.

A pureza do produto obtido foi controlada pelo ponto de solidificação ($11,8^{\circ}\text{C}$) e pelo índice de refração ($n=1,4232$).

O dioxano purificado foi conservado em frasco escuro sob refrigeração (5°C).

2.2.2 - Purificação da Hematoxilina

Empregou-se o método de Arshid (1954) ligeiramente modificado, partindo-se de 25 g do produto comercial, Sigma ou Merck p.a.

Todas as filtrações foram realizadas em funil de vidro sinterizado, obtendo-se, assim, no final, cristais livres de fibras de celulose, possíveis contaminantes no caso de empregar papel de filtro.

O material purificado foi mantido em dessecador a vácuo, sob P_2O_5 , até peso constante, e, por fim, guardado em pequenos frascos escuros, também em dessecador a vácuo.

O rendimento da purificação oscilou em torno de 50%.

2.3 - Métodos de Preparação

2.3.1 - Preparação do ligante orgânico - Hemateína ($C_{16}H_{12}O_6$)

O quelante foi preparado conforme técnica descrita por Arshid (1954) com algumas alterações (Souza, 1982). Partiu-se de hematoxilina purificada, conforme descrito em 2.2.2.

A pureza e identidade do produto obtido foram controladas por difração de raios X, pela ausência de residuo sólido após calcinação de amostras durante duas horas, a 550°C , por análise elementar e pelos espectros eletrônico e vibracional.

Uma das impurezas frequentes na hemateína preparada pelo método de Arshid é o cloreto de sódio, o qual pode ser facilmente detectado pelos picos característicos dos difratogramas de raios X e pela presença de residuo sólido, após calcinação do quelante a 550°C .

Este sal, quando presente no residuo da calcinação pode ser rapidamente identificado por reação com ions prata em meio aquoso.

2.3.2 - Preparação da solução de metal (Sn IV)

As soluções de estanho (Sn IV) foram preparadas por digestão do metal, espectrograficamente puro, com ácido sulfúrico concentrado, em banho de parafina líquida, a 150°C por uma hora e trinta minutos. A solução obtida, foi resfriada lentamente, dentro do próprio banho.

O sistema foi diluído a 50 ml com água bidestilada

em balão volumétrico. A partir desta matriz, retiraram-se alíquotas para o preparo das soluções de concentrações requeridas, as quais tiveram seu volume completado com solução aquosa de ácido sulfúrico de pH 1,1.

O estanho, assim digerido, encontra-se em estado de oxidação (+4) conforme comprovado por espectroscopia Mossbauer no item 3.8.

O pH deve ser rigorosamente controlado, pois, em valores superiores a 1,1 o metal sofre hidrólise imediata, formando uma mistura de óxidos hidratados (Cotton, 1983). Apesar de a solução aquosa de ácido sulfúrico de pH 1,1 não ser tamponante, obteve-se no meio reacional o pH desejado, porquanto o ligante também foi dissolvido no mesmo solvente.

2.3.3 - Preparação do complexo em solução

Investigaram-se previamente as condições ótimas de maior estabilidade do complexo formado em solução. Os parâmetros testados foram: pH do meio reacional, temperatura e tempo de reação.

Através de observações preliminares relacionadas com a hidrólise da espécie Sn IV em meio aquo-sulfúrico, sabia-se da necessidade de manter a reação em pH não superior a 1,1. Por outro lado, verificou-se que abaixo de pH 1,1, o complexo apresenta menor estabilidade, fato comprovado pela diminuição de absorbância da solução, em comprimento de onda fixo (570 nm). Pelas razões acima citadas, estabeleceu-se então, em 1,1 o pH das soluções em todas as experiências de formação do quelato em estudo. Veja item 3.2.4.

A temperatura ótima para a reação de complexação foi

determinada como sendo 30°C e o tempo de reação foi de 30 minutos. Nestas condições, o equilíbrio é estabelecido rapidamente, observando-se que não há modificação de absorvância do sistema, durante pelo menos duas horas. Veja figuras 13 e 14 do item 3.2.4.

Em uma experiência típica de preparação do quelato em solução com excesso estequiométrico de metal, procedeu-se da seguinte forma: 12 mg de estanho metálico foram digeridos com ácido sulfúrico concentrado, tendo seu volume completado com água bidestilada, conforme técnica anteriormente descrita (2.3.2). Desta solução inicial, tomou-se uma alíquota de 25 ml (p.ex.) e completou-se o volume a 50 ml com solução aquosa de ácido sulfúrico de pH 1,1.

Obteve-se, assim, uma solução de concentração $10^{-3}M$ em Sn IV; o pH desta solução quando medido acusou o valor 1,1.

Para o preparo da solução de Hemateína, pesaram-se 1,5 mg do ligante, purificado conforme descrito em 2.3.1, dissolvendo-o em 1 ml de dioxano (0,2% do volume total); a seguir, completou-se até o volume de 500 ml em balão volumétrico, com solução aquosa de ácido sulfúrico de pH 1,1. A solução de ligante assim obtida teve concentração de $10^{-5}M$.

O complexo foi preparado pela mistura de quantidades apropriadas das soluções dos reagentes, mantendo o sistema a 30°C por 30 minutos.

A ordem de adição dos reagentes foi: solução de Hemateína, seguida da solução de estanho (Sn IV). Quando foi necessário diluir a mistura reacional, o metal foi sempre adicionado em último lugar.

Após decorrido o tempo de reação (a 30°C) foi o sistema colocado em termostato na temperatura desejada,

durante 30 minutos para assegurar o completo equilíbrio da reação.

A absorvância foi lida na mesma temperatura, efetuando-se medidas em duplicata.

2.3.4 - Preparação do complexo sólido

Verificou-se que a melhor forma de obter bom rendimento de precipitado do complexo foi utilizar excesso estequiométrico de aproximadamente 50 vezes do ligante orgânico, empregando soluções suficientemente concentradas a fim de sobrepassar o produto de solubilidade do composto desejado.

A preparação das soluções e mistura dos reagentes obedeceu ao processo relatado em 2.3.3. O precipitado foi separado da solução por centrifugação e lavado primeiramente, com solução de H_2SO_4 , pH 1,1 (solvente empregado no meio reacional) para retirar o complexo não precipitado e excesso do ligante. A seguir, foi recentrifugado e lavado muitas vezes com água bidestilada, até que o sobrenadante não mais acusasse a presença de sulfato ou quelante. Finalmente, foi suspenso em etanol gelado, e, após centrifugado, foi colocado em dessecador, a vácuo, em presença de P_2O_5 e NaOH sólido, até peso constante.

2.4 - Determinação do número de espécies espectrofotometricamente absorventes no meio reacional (Coleman e col, 1970)

O método matricial-gráfico desenvolvido por Coleman e col (1970) permite determinar o número de espécies óticamente absorventes numa série de soluções que contém o complexo ou os complexos em estudo; em outras palavras, os autores pretendem estabelecer quantos compostos se formam em solução, a partir de um dado par metal-ligante. Esse processo, conforme recomenda o próprio trabalho, deve preceder qualquer estudo espectrofotométrico de um dado sistema no qual se supõe haver a formação de um ou mais compostos de coordenação. Se apenas uma espécie complexa absorvente se formar, por reação entre o metal e o ligante, é possível ter uma indicação segura de sua unicidade pelo emprego judicioso do método, procurando aplicá-lo dentro do mais amplo intervalo possível de comprimentos de onda.

A suposição fundamental dos autores é que a lei de Lambert-Beer seja obedecida integralmente por todos os participantes do sistema em todas as situações testadas.

Uma descrição resumida do processo é dada a seguir.

Seja a reação genérica de complexação em que, por simplicidade, supôs-se a formação de apenas um composto de coordenação e também se omitiram as cargas das espécies metálica, ligante orgânico e do produto:



"M" representa o metal; "L", o ligante; " $M_m L_n$ " o complexo

formado; "m" e "n" são os coeficientes estequiométricos.

Para aplicação do método de Coleman e col (1970) ao sistema acima representado, prepara-se uma série de soluções contendo os reagentes em diferentes proporções, seguindo uma dada sequência e numerando-as dentro de uma ordem pré-estabelecida, como, por exemplo, em função da concentração crescente de um dos reagentes, podendo o outro variar ou não.

A absorvância de uma determinada solução "j", medida num comprimento de onda "i", é designada por $A_{i,j}$. Assim, por exemplo, a absorvância da solução nº 3 no comprimento de onda nº 2 é representada por $A_{2,3}$.

Fazendo medidas de absorvância de todas as soluções do conjunto num grande número de comprimentos de onda, escolhidos devidamente na região espectral em que os participantes da reação apresentam bandas, colocam-se, a seguir, os valores obtidos numa matriz do tipo $!!A_{i,j}!!$ (Veja, por exemplo, item 3.4).

O mérito do processo está em obter funções matemáticas lineares relacionadas com a ordem da matriz $!!A_{i,j}!!$ passíveis de serem traçadas em sistemas de eixos coordenados do tipo (x,y). A vantagem está, então, em passar do tratamento matricial para o gráfico, de modo a se obterem linhas retas, permitindo identificar de modo rápido e direto, o número de espécies químicas óticamente absorventes em solução, no intervalo espectral investigado.

A classe "R" de uma matriz se define como a ordem do maior determinante não nulo obtido a partir dos elementos daquela. Como o valor do determinante é zero quando suas linhas ou colunas são linearmente dependentes, a ordem da matriz fornece o número de elementos linearmente

independentes.

Tratando-se de uma matriz $||A_{ij}||$ que contém valores de absorvência em diferentes comprimentos de onda, a ordem "R" dará o número de espécies linearmente independentes, óticamente absorventes.

Então, cada determinante $|A_{ij}|$ de ordem $(R+1)$ deve anular-se. Esta é a condição testada no conjunto de soluções.

Interpretação de $|A_{ij}| = 0$

Quando $R=1$, então:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (19)$$

A equação (19) deve ser verificada não somente com os elementos que nela figuram, mas também, ampliando o número daqueles, substituindo a segunda coluna por (A_{1x}, A_{2x}) , (A_{14}, A_{24}) e ainda pelas absorvências de quaisquer outras soluções do conjunto medidas nos comprimentos de onda 1 e 2, escolhidos.

O determinante (19) pode ser interpretado como uma série de pontos de uma reta traçada em sistema de eixos (A_{1j}, A_{2j}) cujas coordenadas são (A_{11}, A_{21}) , (A_{12}, A_{22}) , (A_{13}, A_{23}) etc., e genericamente (A_{1j}, A_{2j}) .

O determinante condiciona que estes pontos (x, y) caiam sobre uma linha reta que passa pela origem. Deste modo, quando a absorvência de cada solução em um comprimento de onda é plotada versus a absorvência das mesmas soluções noutro comprimento de onda, uma linha reta partindo da origem deve ser obtida, se apenas uma espécie óticamente absorvente no

intervalo espectral escolhido estiver presente. Para melhor confirmação dos resultados, escolhem-se vários pares de comprimentos de onda, dentro da mais ampla faixa espectral, obtendo-se, então, um feixe de retas divergentes, passando pela origem.

Quando R=2, cada determinante 3x3 deve anular-se. Para o traçado de um gráfico, é conveniente dividir cada coluna do determinante formado, pelo seu primeiro elemento:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ A_{21}/A_{11} & A_{22}/A_{12} & A_{23}/A_{13} \\ A_{31}/A_{11} & A_{32}/A_{12} & A_{33}/A_{13} \end{vmatrix} = 0 \quad (20)$$

De acordo com a equação (20), têm-se três pontos de coordenadas (x,y) representados por $(A_{21}/A_{11}, A_{31}/A_{11})$, $(A_{22}/A_{12}, A_{32}/A_{12})$ e $(A_{23}/A_{13}, A_{33}/A_{13})$ alinhados sobre uma reta em um gráfico de ordenada (A_{2j}/A_{1j}) e abcissa (A_{3j}/A_{1j}) . A mesma reta também conterá quaisquer outros pontos obtidos a partir de outras soluções do conjunto testado.

Deste modo, o traçado de uma curva em sistema de eixos que contém as razões de absorbâncias envolvendo três comprimentos de onda, conforme estabelece o determinante (20) fornecerá uma reta, se no intervalo espectral investigado houver duas espécies absorventes.

Quando R=3, cada determinante 4x4 deve anular-se. Realizando operação semelhante ao caso anterior em que o elemento de cada coluna foi dividido pelo primeiro, obtém-se uma forma adaptável ao estudo gráfico, conforme se vê na equação (21).

Se houver três espécies absorventes em solução na

e assim por diante.

$$\left[\begin{array}{c} \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} \\ \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{c} \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} \\ \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \end{array} \right];$$

representados, respectivamente, por:

Neste caso, os pontos de coordenadas (x,y) são

$$\left| \begin{array}{cc} \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} & \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \\ \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} & \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \\ \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} & \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \\ \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})}{(A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21})} & \frac{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})}{(A_{11}A_{32} - A_{12}A_{31})} \end{array} \right| = 0 \quad (22)$$

conforme se vê na equação (22).

Um determinante de 3ª ordem resulta após alguns passos de subtração e divisão, obtendo-se finalmente, uma forma facilmente transponível para uma representação gráfica,

$$\left| \begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 1 \\ R_{21}/R_{11} & R_{22}/R_{12} & R_{23}/R_{13} & R_{24}/R_{14} \\ R_{31}/R_{11} & R_{32}/R_{12} & R_{33}/R_{13} & R_{34}/R_{14} \\ R_{41}/R_{11} & R_{42}/R_{12} & R_{43}/R_{13} & R_{44}/R_{14} \end{array} \right| = 0 \quad (21)$$

faixa de comprimentos de onda testados, os pontos de coordenadas supra-citados deverão alinhar-se em torno de uma reta.

De maneira geral, como é possível dispor de muitas combinações de comprimentos de onda dentro do mais amplo intervalo espectral, recomenda-se empregar um grande número de diferentes soluções dos componentes a fim de maximizar os dados de absorbância. Assim, no caso de haver apenas uma espécie absorvente, valores de absorbância do tipo genérico $A_{m,i}$ versus $A_{m,j}$, sendo "i" diferente de "j", fornecem uma reta. Neste caso, recomenda-se que "m" seja um comprimento de onda de máxima absorbância.

Se existirem duas espécies absorventes em solução, plotando os valores de $A_{m,i}/A_{m,j}$ versus $A_{n,i}/A_{n,j}$, onde "i" é diferente de "m" e este de "n", obtém-se uma reta; recomenda-se também que "m" esteja situado num máximo de absorção, estando "i" e "n" em quaisquer outras posições.

Para testar a existência de três espécies, escolhem-se quatro comprimentos de onda, devendo preferentemente, um deles estar no máximo de uma banda, empregando-se um número mínimo de quatro amostras (recomendável de nove a dez). Graficam-se os valores das relações entre as absorbâncias conforme as coordenadas obtidas a partir do determinante (22).

Se na faixa espectral escolhida existirem três diferentes espécies absorventes no meio, obter-se-á uma correlação linear entre os pontos locados.

Exemplificando: se somente o ligante e o complexo absorvem luz e as bandas do espectro eletrônico de cada um não se superpõem completamente, deve haver intervalos de

comprimentos de onda em que só um ou o outro absorvem. Haverá, entretanto, zonas em que ambos absorvem. Neste caso, pela escolha judiciosa dos comprimentos de onda, podem-se ter duas espécies (o ligante e o complexo) quando se operar na faixa de superposição de bandas. Se houver dois complexos, naturalmente, obter-se-ão três espécies absorventes em vez de duas, no último caso focado.

Obviamente, antes de testar o método é necessário estabelecer os espectros do ligante puro e do complexo ou complexos livres de ligante.

Adicionalmente, é imprescindível dispor de um microcomputador para agilizar os cálculos, traçar rapidamente as curvas e caracterizar o sistema em estudo.

2.5 - Métodos de determinação da estequiometria do quelato

2.5.1 - Método da Variação Contínua ou das Soluções Isomolares (Job, 1925, 1928, 1936)

O método descrito por Job (1925, 1928, 1936) e segundo alguns autores russos, também proposto, quatorze anos antes por Ostromisslenski (1911), é bastante conveniente para emprego em sistemas em que há a formação de apenas uma espécie complexa em solução e pode utilizar qualquer propriedade física unívoca e linearmente relacionada com a concentração do complexo presente no meio. Assim, Mukherji e Dey (1958), empregaram o método, efetuando medidas de condutividade, para o estudo de um quelato de Aluminon com ion Cu^{2+} , obtendo excelentes resultados.

A maioria dos autores, entretanto, têm usado medidas espectrofotométricas para este objetivo, como p. ex., Katzin e Gebert (1950), Vosburg e Cooper (1941), para citar apenas os trabalhos que ficaram clássicos neste setor.

Considere-se, então, o caso em que existe apenas um complexo em solução, em pH e força iônica constantes. A reação genérica de formação pode ser representada por:



sendo "M" o metal; "L", o ligante, " ML_n " a espécie complexa e "n" o número de moléculas ou ions de ligante por ion metálico. Por razões de simplicidade não figuram na equação (23) as cargas elétricas das espécies.

O objetivo do método é determinar "n" e portanto, a estequiometria do composto formado.

Parte-se de soluções isomolares de "M" e de "L", as

quais são misturadas em várias proporções medindo, após o equilíbrio, uma propriedade adequada dos sistemas resultantes.

Em nosso caso, foram medidas as absorvâncias óticas, em comprimento de onda, temperatura, força iônica e pH constantes e devidamente selecionados.

Pelo emprego de uma prova em branco conveniente, as leituras obtidas no espectrofotômetro, quando plotadas contra a composição das soluções (expressa, p. ex., em fração molar do íon metálico ou do ligante) fornecem uma curva que apresenta um máximo se o complexo possuir maior absorvância do que "M" ou "L", ou um mínimo, se for menor (Vosburg e Cooper, 1941).

A base teórica do método, para determinação de "n" é a seguinte:

Como as soluções de partida de metal e de ligante são isomolares, a soma total do número de mols de "M" e de "L" em cada uma das misturas preparadas, permanecendo o volume total constante, é também fixo e igual a "C", p. ex.

Deste modo, cada sistema contém $(1-x)C$ mols de "M" por litro e (xC) mols de "L" por litro, sendo "x" a fração molar do ligante em cada solução. Designando as concentrações molares de "M", "L" e "ML_n" no equilíbrio, por C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente, obtém-se as relações:

$$C_1 = C(1-x) - C_3 \quad (24)$$

$$C_2 = Cx - nC_3 \quad (25)$$

As soluções em estudo são comumente obtidas adicionando $(1-x)V$ ml de uma solução "C" molar de metal, "M", e xV ml de uma solução "C" molar do ligante, "L", produzindo uma mistura de volume final "V". A ocorrência de qualquer

variação de volume, devida à não aditividade desta propriedade, não invalida totalmente a aplicação do método das variações contínuas ao sistema, posto que o erro introduzido nestes casos geralmente é muito pequeno.

Admitindo que as atividades dos reagentes possam ser substituídas pelas concentrações, o que é apenas uma aproximação, tem-se, para a constante de equilíbrio (condicional) da reação de complexação:

$$K = C_3 / (C_1 C_2^n) \quad (26)$$

ou

$$K C_1 C_2^n = C_3 \quad (27)$$

Derivando a expressão (27) em relação a "x", é possível obter uma relação entre o valor máximo de C_3 e "x".

$$K \left(\frac{dC_1}{dx} \cdot C_2^n + n C_2^{n-1} \cdot C_1 \cdot \frac{dC_2}{dx} \right) = \frac{dC_3}{dx} \quad (28)$$

Quando C_3 atingir o máximo, a derivada (28) será nula:

$$C_2^n \cdot \frac{dC_1}{dx} + n C_1 C_2^{n-1} \cdot \frac{dC_2}{dx} = 0 \quad (29)$$

Nas relações (24) e (25), quando $dC_3/dx = 0$ obtém-se:

$$(dC_1/dx) = - C \quad (30)$$

e

$$(dC_2/dx) = C \quad (31)$$

Portanto, a equação (29) se torna

$$(-C)C_2^n + nC_1C_2^{n-1}.C = 0 \quad (32)$$

Então:

$$nC_1 = C_2 \quad (33)$$

Substituindo em (33) C_1 e C_2 por seus valores em (24) e (25), tem-se:

$$n[C(1-x) - C_3] = Cx - nC_3 \quad (34)$$

Logo:

$$n = x/(1-x) \quad (35)$$

Portanto, determinando em que valor de "x" ocorre um máximo em C_3 , na curva que relaciona C_3 (ou uma propriedade unívoca e linearmente dependente de C_3) com "x", obtém-se "n", a partir da equação (35). O eixo das abscissas pode conter "x" (fração molar do ligante), ou (1-x) relativo ao metal.

Se dois ou mais complexos existirem em solução, formados a partir dos mesmos reagentes, a situação é mais complicada, devendo ser feitas modificações no método de Job. Katzin e Gebert (1950) trataram do problema de maneira geral e completa. Igualmente, Asmus (1961) realizou um estudo matemático bastante detalhado do método de Job-Ostromisslenski, aplicado especialmente ao caso em que existem mais de um complexo em solução, a fim de obter as

estequiometrias dos compostos formados a partir das curvas obtidas e das equações a elas relacionadas.

O caso por nós estudado apresenta a formação de apenas um quelato em solução, conforme foi comprovado pela aplicação do método matricial-gráfico de Coleman e col (1970) ao sistema. Por este motivo deixamos de discutir a generalização de Katzin e col (1950) e também os trabalhos de Asmus (1961).

2.5.2 - Método da Razão das Inclinações (Harvey e col, 1950)

Constitui, o presente método, uma modificação daquele proposto por Yoe e Jones (1944).

Considere-se a reação genérica de complexação:



em que "M", "L", e "M_mL_l" representam, o metal, o ligante e o complexo, respectivamente; "m" e "l" são os coeficientes estequiométricos. As cargas elétricas foram omitidas por razões de simplicidade.

Operando experimentalmente, se a concentração do ligante, "L", for mantida constante e em suficiente excesso para assegurar o deslocamento total do equilíbrio para a direita, e se várias soluções forem preparadas em que quantidades crescentes, porém pequenas, de metal forem empregadas, a concentração do complexo, no equilíbrio será proporcional à concentração de "M" adicionado a cada mistura.

Assim:

$$[M_m L_l] = C_M / m \quad (37)$$

onde: " $M_m L_l$ " é a concentração do complexo no equilíbrio e C_M é a concentração inicial do metal.

Se a lei de Beer for obedecida, é possível escrever, para cada solução:

$$Abs = \epsilon d [M_m L_l] \quad (38)$$

onde: "Abs" é a absorvância medida;

" ϵ " é o coeficiente molar de extinção do complexo;

"d" é o percurso ótico da cubeta, em cm.

A combinação das relações (37) e (38), fornece:

$$Abs = \epsilon d C_M / m \quad (39)$$

Num sistema de eixos: absorvância versus concentração crescente de "M", mantendo-se constante a concentração de "L", obtém-se aproximadamente uma reta, cuja inclinação é calculada por:

$$tg \alpha_1 = \epsilon d / m \quad (40)$$

Semelhantemente, se a concentração de "M" for mantida constante e em excesso e a de "L" for variada continuamente, obtém-se:

$$[M_m L_l] = C_L / l \quad (41)$$

Se a absorvância das diversas soluções for graficada contra "C " obtem-se também uma reta, de inclinação:

$$\text{tg } \alpha_2 = \epsilon d/l \quad (42)$$

Admitindo que ϵ tenha o mesmo valor nos dois conjuntos de soluções chega-se a:

$$\text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = l/m \quad (43)$$

O método dá bons resultados, isto é, obtém-se duas retas cuja razão das inclinações é um número inteiro, quando as bandas de absorção do ligante e do complexo apresentam pequena interpenetração. Deve-se escolher convenientemente o comprimento de onda a empregar de modo a evitar ao máximo a superposição acima mencionada.

Conforme enfatizam os autores, o método pretende obter a estequiometria somente em relação às espécies absorventes, levando em conta, também, as demais limitações, anteriormente citadas.

2.5.3 - Determinação da estequiometria total do complexo

A composição global do composto foi estabelecida por micro-análise elementar de C, S e H, realizada no "Centre National de La Recherche Scientifique - Service Central D'Analyse" - Vernaison - France, e, no Setor de Análise Elementar da Universidade de São Paulo.

A média dos resultados obtidos foi empregada como base para confirmação da estequiometria proposta.

O metal foi dosado por absorção atômica em forno de grafite. Para esta determinação o complexo sólido foi dissolvido completamente em ácido sulfúrico concentrado e posteriormente diluído com água bidestilada até obter um pH de aproximadamente 1,1 (testado previamente em experiência piloto).

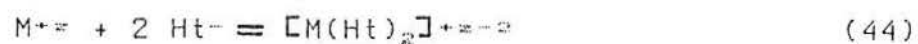
Os padrões foram preparados a partir do Sn espectrograficamente puro, digerido e diluído com água, de forma semelhante à das amostras. Após as preparações, todas as amostras foram colocadas em frascos especiais de polietileno, para posteriores diluições conforme recomendam as normas de absorciometria atômica.

2.6 - Métodos de determinação da constante condicional de formação do quelato

2.6.1 - Método do deslocamento incompleto do equilíbrio (Dick, 1988)

Para o desenvolvimento deste método, utilizaram-se os dados das curvas "A" das figuras 32 a 36 apresentadas no item 3.6.1.2 e os valores de absortividades molares do ligante orgânico e do quelato, determinados (nas mesmas condições reacionais), nos itens 3.4.1 e 3.4.2, respectivamente.

A reação de complexação para as duas espécies consideradas, pode ser escrita como:



M^{+z} , representa o metal com carga +z

Ht^{-} , representa o ligante com carga (-)

$[M(Ht)_2]^{+z-2}$ representa o quelato formado, que será designado por Q

Para a reação (44), a expressão da constante constante de equilíbrio pode ser dada por:

$$K = \frac{[Q]}{[M][Ht]^2} \quad (45)$$

Na equação (45) foram omitidas as cargas das espécies por razões de simplicidade.

A concentração de metal no equilíbrio, $[M]$, será dada por:

$$[M] = [M]_0 - [Q] \quad (46)$$

onde $[M]_0$ = concentração inicial do metal

$[Q]$ = concentração do quelato no equilíbrio

A concentração do ligante orgânico no equilíbrio, $[Ht]$, será:

$$[Ht] = [Ht]_0 - 2[Q] \quad (47)$$

onde: $[Ht]_0$ = concentração inicial do ligante orgânico.

Introduzindo os valores obtidos nas equações (46) e (47), na equação (45), tem-se:

$$\beta C_2 = \frac{[Q]}{([M]_0 - [Q])([Ht]_0 - 2[Q])^2} \quad (48)$$

Por outro lado, a absorvância de um dado sistema, num determinado comprimento de onda (supondo que o caminho ótico das cubetas é de 1 cm) será:

$$Abs = \epsilon_{Ht}[Ht] + \epsilon_Q[Q] \quad (49)$$

Aqui, admite-se que:

1) somente o ligante orgânico e o quelato absorvem luz;

2) o equilíbrio não está totalmente deslocado em

qualquer dos sentidos;

3) a lei de Lambert-Beer está sendo obedecida por todas as espécies absorventes.

Substituindo os valores de $[Ht]$ da eq. (47) em (49), tem-se:

$$[Q](\epsilon_0 - 2\epsilon_{Ht}) = Abs - \epsilon_{Ht} [Ht]_0 \quad (50)$$

Por outro lado: " $\epsilon_{Ht} \cdot [Ht]_0$ " é a absorbância de uma solução de ligante orgânico de concentração inicial lida contra uma prova em branco contendo apenas o solvente. Se a absorbância do sistema em estudo for lida contra a solução acima citada, o valor medido, Abs' , será dado por:

$$Abs' = Abs - \epsilon_{Ht} [Ht]_0 \quad (51)$$

A equação (50), tendo em vista o que se expressa em (51), fornece:

$$[Q] = Abs' / (\epsilon_0 - 2\epsilon_{Ht}) \quad (52)$$

A expressão da constante condicional de equilíbrio poderá ser obtida, agora, em função de quantidades mensuráveis. Substituindo, então o valor de Q da equação (52), na expressão (49), tem-se:

$$\beta C_2 = \frac{Abs' / (\epsilon_0 - 2\epsilon_{Ht})}{[M]_0 - Abs' / \epsilon_0 - 2\epsilon_{Ht} \cdot ([Ht]_0 - 2Abs' / \epsilon_0 - 2\epsilon_{Ht})^2} \quad (53)$$

2.6.2 - Método de Mukherji - Dey

Mukherji - Dey (1958) utilizaram dados obtidos em duas curvas do Método das Variações Contínuas (Job) para a determinação de constante de formação de sistemas nos quais apenas uma espécie complexa existe em solução.

Neste processo, as absorvâncias das misturas de metal e ligante a diferentes concentrações iniciais, são determinadas em pH, temperatura e comprimento de onda (por exemplo, 570 nm no presente caso), fixos.

No comprimento de onda considerado, a solução de metal não absorve luz, a solução de ligante absorve pouco e a solução do quelato formado, apresenta valores de absorvância bastante consideráveis.

Os valores de absorvância lidos, são descontados dos valores devidos ao complexante.

Empregando para cada amostra uma prova em branco que contém o ligante orgânico, em mesma concentração inicial daquela, os valores de absorvância lidos são descontados dos valores devidos ao complexante puro.

O pequeno erro introduzido por este processo de leitura é posteriormente reduzido a valores insignificantes por tratamento iterativo.

A análise das curvas "a" e "b" das figuras 32, 33, 34, 35 e 36 mostra que a melhor região do gráfico para emprego do método é aquela em que há excesso de concentração do metal.

Os autores admitem como postulado básico que duas soluções que apresentam a mesma absorvância, possuem o mesmo teor de complexo.

Seja o equilíbrio de formação de um complexo binário

representado a seguir:



onde: "mM" representa o metal com seu coeficiente estequiométrico "m", "lL" representa o ligante com seu coeficiente estequiométrico "l", e "M_mL_l", o complexo formado, a seguir representado por "Q".

A constante condicional de formação para esta reação será:

$$K = \frac{[Q]}{[M]^m [L]^l} \quad (55)$$

Sabendo que a absorptividade molar do metal é nula, e representando a absorptividade molar do ligante por " ϵ_L " e a do complexo por " ϵ_Q ", a absorvância do sistema será dada:

$$Abs = \epsilon_L [L] + \epsilon_Q [Q] \quad (56)$$

com $b = 1$ cm, sendo "b" o caminho ótico.

A concentração do ligante num determinado ponto de equilíbrio é escrita como:

$$[L] = [L_0] - l[Q] \quad (57)$$

onde:

$[L_0]$ = concentração inicial do ligante orgânico

$[L]$ = concentração do ligante orgânico no equilíbrio.

A concentração de metal naquele mesmo sistema será:

$$[M] = [M_0] - m[CO] \quad (58)$$

$[M_0]$ = concentração inicial de metal

$[M]$ = concentração de metal no equilíbrio.

Substituindo o valor de " L " dado em (57), na equação (56), tem-se:

$$Abs = \epsilon_L (L_0 - l[CO]) + \epsilon_w [CO] \quad (59)$$

A equação (59) pode fornecer a concentração de complexo:

$$[CO] = (Abs - \epsilon_L L_0) / (\epsilon_w - l\epsilon_L) \quad (60)$$

Utilizando o ligante em idêntica concentração da amostra na prova em branco, a absorvância lida será apenas devida ao complexo e o termo " $\epsilon_L L_0$ " da equação (60) pode ser eliminado, conforme já proposto no método descrito em 2.6.1 (Dick, 1988).

$$[CO] = Abs' / (\epsilon_w - l\epsilon_L) \quad (61)$$

onde: $Abs' = Abs - \epsilon_L [L_0]$

Vimos que para um mesmo valor de absorvância nas curvas "a" e "b" da Figura 34, as concentrações de complexo são consideradas iguais.

Portanto, sendo

$$\beta C_2 = [C] / ([M]^m [L]^l) \quad (62)$$

a equação que define a constante de formação para a curva "A", e:

$$\beta C_2 = [C] / ([M']^m [L']^l) \quad (63),$$

a equação que define a constante de formação para a curva "B", obtém-se:

$$[C] / ([M]^m [L]^l) = [C] / ([M']^m [L']^l) \quad (64)$$

onde: " M' " e " L' " são as concentrações de metal e ligante orgânico, respectivamente, no equilíbrio, do sistema "B".

Sendo as concentrações de complexo admitidas iguais:

$$[M]^m [L]^l = [M']^m [L']^l \quad (65)$$

Substituindo os valores das equações (57) e (58) na equação (65):

$$[M_0 - mC]^m [L_0 - lC]^l = [M'_0 - mC]^m [L'_0 - lC]^l \quad (66)$$

Os valores encontrados na equação (66) são substituídos na equação (62) que determina o valor da constante de equilíbrio para o sistema em estudo, em função dos expoentes "m" e "l", previamente determinados. (Veja anexo II).

2.7 - Determinação da concentração micelar crítica (CMC) por método espectrofotométrico

Para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) de um tensoativo em solução, alguns dos métodos comumente utilizados são: o da relação entre a tensão superficial e o logaritmo da concentração (Becher, 1967), o da relação entre a concentração e a turbidez (Becher, 1967) e a técnica de solubilização de iodeto (Ross e col, 1959).

Ray e Némethy (1971) descrevem uma nova técnica espectrofotométrica para determinação de CMC de detergentes não iônicos aplicável, também, a outros tipos destes compostos. Segundo os autores, o método é rápido e tem precisão elevada.

Baseia-se na absorção no ultra-violeta de um grupo cromóforo aromático que esteja presente ou não na molécula de tensoativo.

Quando ocorre formação de micelas em solução, a banda de absorção no ultra-violeta, sofre pequeno deslocamento para o vermelho, no caso estudado pelos autores (TX-100).

Detergentes que possuem grupo cromóforo na própria cadeia, p. ex. CPB e TX-100, são auto-indicadores da formação de micelas. Para estes compostos, o seguinte procedimento experimental deve ser utilizado.

Prepara-se uma série de soluções de concentração crescente do surfatante no mesmo solvente que constituirá o meio reacional a ser empregado, posteriormente, no estudo do complexo.

A seguir, tomam-se duas cubetas de quartzo, de igual

caminho ótico ($d=1,00$ cm, por exemplo), colocando-se naquela usada como referência quantidade suficiente do meio reacional (água, no caso mais geral ou solução aquosa de ácido sulfúrico, $\text{pH} = 1,1$ no presente trabalho).

Na outra, são colocadas, sucessivamente as diversas soluções do surfatante, cuja concentração micelar crítica (CMC) deseja-se determinar. Traça-se, a seguir, em espectrofotômetro provido de compartimento de termostatização de amostras, o espectro na região do ultra-violeta de cada uma delas. Localiza-se o máximo da banda, no espectro da solução menos concentrada (273 nm no caso do TX-100 dissolvido em água, por exemplo), passando-se, a seguir, a registrar os valores de absorbância de todas as demais amostras investigadas, no mesmo comprimento de onda.

Em sistema de eixos absorbância versus concentração de tensoativo, plotam-se os diversos valores obtidos, traçando através deles, a melhor reta.

Na realidade, os pontos situados abaixo da CMC acusam cada um deles um contínuo e pequeno incremento na absorbância, apresentando uma razoável correlação linear.

A partir da solução, cuja concentração de surfatante situa-se na CMC ou acima dela, as absorbâncias assumem valores repentinamente elevados, situando-se, agora, os pontos locados no gráfico, em torno de uma outra reta de inclinação bastante diversa da anterior.

O ponto de intersecção das duas melhores retas permite obter a CMC procurada. Conforme Ray e Némethy (1971) (seguindo recomendação de Mukerji, 1967), o valor mais exato daquele parâmetro é o correspondente à perpendicular baixada daquele ponto ao eixo das abscissas.

Para tensoativos que não apresentam grupo cromóforo no ultra-violeta, faz-se necessária a introdução de um terceiro componente que atue como indicador da formação de micelas, possuindo ele próprio um grupo aromático.

Rav e Némethy (1971) utilizam o fenol como sonda.

Rehfeld (1970) emprega a solubilização de benzeno para a determinação da CMC do SDS. Tal técnica é similar à dos autores anteriormente citados.

No caso de empregar o terceiro componente (fenol ou benzeno) como sonda, aquele é adicionado às diversas soluções do surfatante, em concentração fixa. Para o fenol, esta situa-se geralmente em torno de $5 \cdot 10^{-4}$ M e para o benzeno, satura-se a solução com este composto.

Após a adição da sonda à solução, caso existam micelas presentes, esta é incorporada àquelas e as absorvâncias lidas terão um acréscimo considerável. Aqui também, procede-se como no primeiro caso, obtendo-se a CMC por via gráfica.

A preparação das soluções de detergentes de diversas concentrações pode ser feita por diluição de uma amostra mais concentrada (matriz) obtida esta com tempo suficiente para que o equilíbrio de distribuição de tensoativo seja atingido.

2.8 - Espectroscopia Mössbauer

Efeito Mössbauer ou Ressonância Nuclear Gama é uma técnica não destrutiva de análise, amplamente utilizada para elucidação de uma série muito grande de estruturas moleculares.

Um processo é dito ressonante quando a energia necessária para excitar o sistema absorvente for igual à energia fornecida pelo sistema fonte.

A absorção ressonante de radiação eletromagnética ou de fótons, consiste na excitação de átomos livres pela absorção de fótons emitidos pela desexcitação de átomos idênticos. A energia destes fótons é dada por " $h\nu$ ", em que " h " é a constante de Planck e " ν " é a frequência associada aos fótons. Este processo pode ser representado pela figura 1.

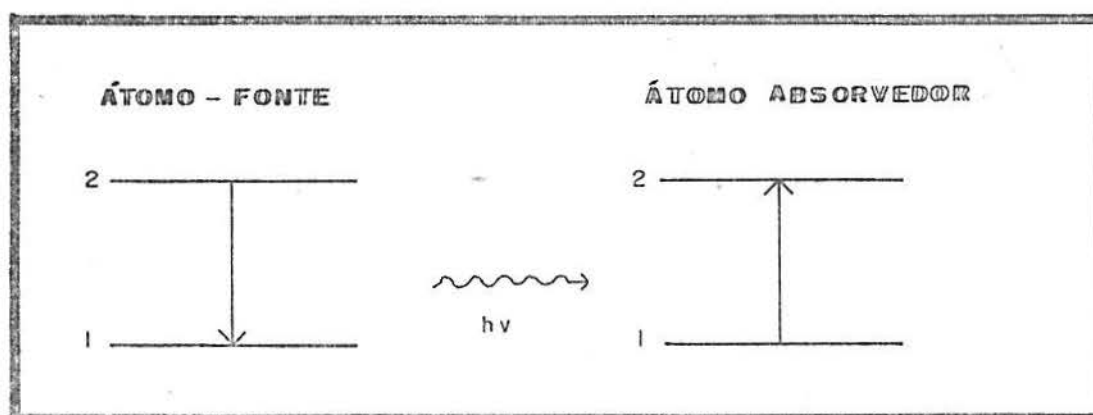


Figura 3 - Processo de Absorção Ressonante
(Debrunner, 1971)

A absorção ressonante de fótons emitidos por transições nucleares, requer certas condições a fim de que possa ocorrer. Elas dependem basicamente de dois fatores: a largura natural de linha (Γ) e a energia de recuo do átomo (E_r).

Largura Natural de Linha (Γ)

Pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg, pode-se relacionar a incerteza em energia, caracterizada pela largura de linha " Γ ", com a incerteza em tempo, caracterizada pela vida média do nível (τ).

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad (67)$$

onde " \hbar " é a constante de Planck dividida por 2.

A consequência direta deste fato é que a probabilidade de excitação ou desexcitação, $W(E)$, de um nível, em função da energia " E " do fóton incidente ou emitido pode ser descrita pela relação de Breit-Wigner:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (68)$$

onde: " Γ " é a largura de linha a meia altura, " E_0 " é o valor mais provável de energia para a transição (energia de ressonância), e " $W(E)$ " é a probabilidade de excitação ou desexcitação de um nível. Assim, a linha de absorção ou emissão, como é denominada a curva de probabilidade, possui a forma típica de uma Lorentziana.

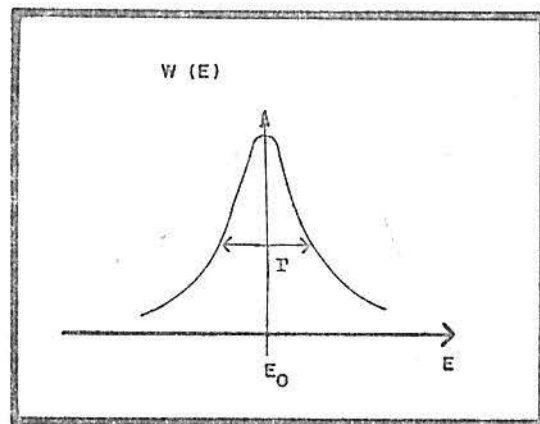


Figura 4 - Forma Lorentziana da probabilidade de emissão ou absorção, de fótons pelo núcleo, $W(E)$. (Debrunner, 1971)

Energia de Recuo

Um núcleo de um átomo livre, ao emitir um fóton " γ ", sofrerá perda de energia por recuo (E_R), dada por:

$$E_R = E_\gamma^2 / (2Mc^2) = E_\lambda^2 / (2Mc^2) \quad (69)$$

onde " E_γ " é a energia do fóton " γ " emitido, " M " é a massa do átomo; " c " é a velocidade da luz e " E_λ ", a energia da transição. Donde se conclui que a energia do fóton " γ " emitido, não será igual à energia da transição, " E_λ ", mas sim, igual a " $E_\lambda - E_R$ "; e, para que o núcleo de um átomo livre possa absorver um fóton gama, é necessário que a energia deste seja igual a " $E_0 + E_R$ ". Isto porque parte de sua energia deverá ser

usada no recuo do átomo absorvedor.

Portanto, as linhas de emissão e absorção estarão separadas por $2E_R$, de acordo com a Figura 5.

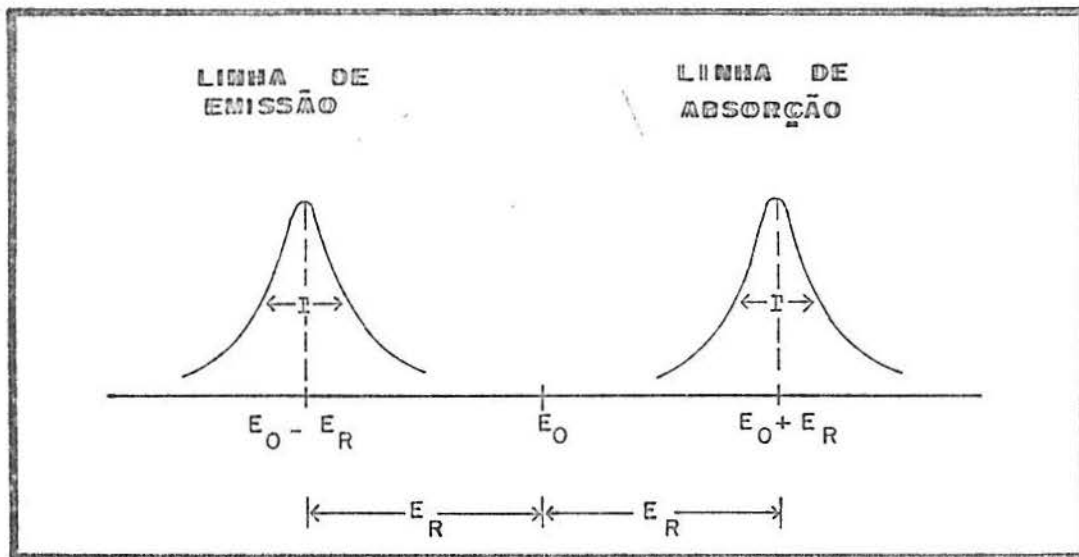


Figura 5 - Linhas de emissão e absorção separadas devido à energia de recuo (Wertheim, 1964)

Para que haja ressonância, deve haver superposição das linhas; matematicamente, isto significa que a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$2E_R \lesssim \Gamma \quad (70)$$

No caso nuclear, a energia de recuo, " E_R ", é muito grande quando comparada com a largura de linha " Γ ", o que torna impossível a ressonância nuclear " γ " para núcleos de átomos livres.

Ressonância Nuclear Gama (RNG)

A idéia básica do efeito Mössbauer fundamenta-se no fato de que um sólido, tratado como um sistema quantomecânico, não possa absorver qualquer quantidade de energia. Descrevendo-o pelo modelo de Einstein, admite-se cada átomo vibrando como um oscilador harmônico simples em torno de sua posição de equilíbrio. Desta forma, supondo processos que envolvam trocas de energia com a rede cristalina, esta só poderá receber ou fornecer energias múltiplas de " $\hbar\omega$ " ($0, \pm\hbar\omega, \pm 2\hbar\omega, \dots$), onde " ω " é a frequência de vibração dos átomos em seus sítios de rede.

Se a energia de recuo for maior do que a energia de ligação ($E_R > E_{\text{LIB}}$), o átomo será deslocado de seu sítio de rede ao emitir ou absorver um raio " γ ".

Se a energia de vibração for menor do que a energia de recuo, e esta for menor do que a energia de ligação ($E_{\text{VIB}} < E_R < E_{\text{LIB}}$), o átomo permanecerá em seu sítio mas dissipará a energia de recuo por aquecimento da rede.

Se a energia de recuo for menor do que a energia de vibração ($E_R < E_{\text{VIB}}$), ela não será dissipada por aquecimento da rede, pois esta não pode absorver uma energia menor que " E_{VIB} ". Estando o átomo fixo em seu sítio de rede, a emissão ou absorção de um raio " γ " fará com que o sólido recue como um todo. Sendo um sólido real constituído por cerca de 10^{23} átomos/mol, a energia de recuo, que é inversamente proporcional à massa, será reduzida pelo mesmo fator.

Mössbauer trabalhou com átomos dispostos numa rede cristalina a temperaturas bastante baixas; desta forma, os fótons " γ " eram emitidos ou absorvidos sem que ocorresse

perda de energia por recuo.

Fator f

Vimos anteriormente, que quando $E_e < E_{\text{vib}}$ o sólido recua como um todo, mas como se trata de um processo quântico, há uma probabilidade de que parte da energia envolvida em uma transição (emissão ou absorção de raio " γ ") seja utilizada para excitá-lo.

A probabilidade de emissão ou absorção sem perda de energia por recuo é dada pelo "fator f", expresso como (Wertheim, 1964):

$$f = \exp[-(4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2)] \quad (71)$$

em que " λ " é o comprimento de onda do raio " γ " emitido e " $\langle x^2 \rangle$ " é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo emissor no sólido, na direção de emissão do raio γ .

Pela equação (71) vemos que o fator "f" será tanto maior quanto menor for $\langle x^2 \rangle$, o que significa que os átomos emissores de raios " γ " estão mais rigidamente ligados e um grande número destes serão emitidos sem recuo.

Medidas do fator "f" poderão fornecer informações com relação ao grau de rigidez das ligações do sólido (Fabritchnvi, 1986).

O fator "f" também pode ser expresso em termos de variáveis experimentais usuais. Utilizando-se o modelo de Debye para um sólido a baixas temperaturas ($T \ll \Theta_D$) (Wertheim, 1964):

$$f = \exp \left\{ - \frac{E_0}{k\theta_D} \left[3/2 + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right] \right\} \quad (72)$$

$$T \ll \theta_D$$

onde "k" é a constante de Boltzmann; " θ_D " é a temperatura de Debye e "T" a temperatura absoluta do sólido.

Da equação (72) tem-se que: a fração de raios γ emitidos sem perda de energia por recuo cresce quando a temperatura diminui, e, quanto mais alta for a temperatura de Debye do sólido, maior será f.

Interações hiperfinas

Nos sólidos, o núcleo de cada átomo sente a presença dos demais, interagindo com estes através dos elétrons do átomo a que pertence. Esta interação depende da vizinhança do átomo cujo núcleo está sendo analisado.

Considerando-se que os núcleos emissores e absorventes de raio " γ " estejam em sólidos diferentes, as vizinhanças destes núcleos afetam as posições das linhas de emissão e absorção.

Um núcleo pode interagir com o campo elétrico e magnético de suas redondezas, gerando a estrutura hiperfina do espectro Mossbauer.

As principais interações hiperfinas são:

- (a) Deslocamento Isomérico nuclear ou deslocamento químico, IS ou $\delta_{T, \gamma}$;
- (b) Acoplamento quadrupolar nuclear QS ou ΔE_Q ;
- (c) Interação hiperfina magnética.

Quando as energias características dessas interações

forem maiores do que a largura de linha do raio " γ ", estas podem ser observadas na espectroscopia Mössbauer.

A análise destes parâmetros hiperfinos adicionados ao fator "f", permite a obtenção de informações sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo em estudo.

(a) Deslocamento Isomérico Nuclear ou Deslocamento Químico IS ou δ_{IS}

Considera-se o núcleo como uma esfera carregada, cujo raio depende de seu estado de energia. O deslocamento isomérico nuclear é uma alteração energética resultante da interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons que possuem probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada pelo núcleo.

Esta interação desloca o nível de energia nuclear correspondente a este estado em relação ao nível de energia para o núcleo puntiforme.

Tal deslocamento depende do estado de energia em que o núcleo se encontra e é causado principalmente pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons "s". Por sua vez, os elétrons "s" são influenciados pelos demais elétrons do átomo. Portanto, o deslocamento dos níveis nucleares está fortemente relacionado com o estado de valência daquele.

O estanho apresenta dois estados de oxidação estáveis: Sn^{2+} ($5s^2$); e Sn^{4+} ($4d^{10}5s^0$).

Nestas condições, o estado de valência do estanho em seus compostos pode ser facilmente determinada com base no deslocamento isomérico (IS) das linhas Mössbauer, devido à

diferença entre o número de elétrons "5s" apresentado por Sn II e Sn IV.

Goldanskii (1968) cita como reara que compostos de Sn^{2+} tem deslocamento isomérico positivo com relação ao estanho elementar cinza ($\alpha\text{-Sn}$) e compostos de Sn^{4+} possuem deslocamento negativo em relação a ele. O deslocamento isomérico do $\alpha\text{-Sn}$ relativo à fonte de $^{119}\text{SnO}_2$ é 2,1 mm/seg, o que corresponde à energia de $1,66 \cdot 10^{-7} \text{eV}$.

De acordo com Gütlich (1971) a Figura 6 representa o deslocamento isomérico num espectro Mössbauer típico, que aparece como um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero de velocidade.

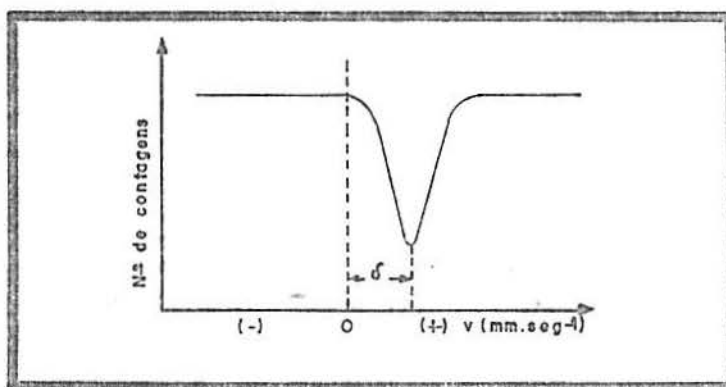


Figura 6 - Espectro Mössbauer típico com deslocamento isomérico (Gütlich, 1971)

(b) Acoplamento Quadrupolar ou Desdobramento Quadrupolar (ΔEQ)

Para estudos de deslocamento isomérico, considerou-se, em primeira instância, o núcleo como possuindo distribuição de carga esférica. No entanto, a distribuição de carga para núcleos em certos estados de energia nem sempre é esférica. Este fato é caracterizado pela quantidade "Q", momento de quadrupolo nuclear, o qual é uma medida do desvio da simetria esférica da carga nuclear.

Quando a distribuição de carga eletrônica em torno de um certo átomo não for esférica, há um gradiente de campo elétrico que atua sobre o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao Acoplamento Quadrupolar Nuclear, EQ. Se a distribuição de carga em volta do átomo metálico for esférica, o gradiente de campo elétrico será nulo e não se observará Acoplamento Quadrupolar Nuclear.

(c) Interação Hiperfina Magnética

Um núcleo com spin $I > 0$ tem um momento de dipolo magnético, μ , que pode interagir com um campo magnético, H. Esta interação desdobra o estado nuclear de spin, I, em $(2I+1)$ subníveis, igualmente espaçados em energia, sendo que cada um destes é bem caracterizado pelo número quântico magnético nuclear, $m_I = I, I \pm 1, \dots, \pm I$ (efeito Zeeman nuclear).

Apesar de que seja possível aplicar campos magnéticos externos para obter aquele desdobramento, este pode ser produzido naturalmente pelo campo magnético dos elétrons do próprio átomo Mossbauer ou devido à magnetização do

material em que ele se encontra. Desta forma, a degenerescência dos níveis energéticos nucleares é levantada totalmente, observando-se o desdobramento das linhas do espectro. Tal fenômeno é conhecido como interação hiperfina magnética (Figura 7).

A interação hiperfina magnética é observada principalmente em elementos ou compostos ferromagnéticos. Um exemplo típico é o dos átomos de ferro ou de qualquer um de seus estados iônicos, em que o campo magnético do envoltório eletrônico sobre o núcleo é elevado.

O estanho é diamagnético e normalmente não apresenta campo magnético efetivo no núcleo de ^{119}Sn . O aparecimento de interação hiperfina magnética para este metal, é observado apenas quando ele faz parte de ligas com um metal ferromagnético ou quando um campo magnético externo grande é aplicado na fonte ou no absorvedor (Haves, 1968).

O átomo, ^{119}Sn , possui estados nucleares fundamental e excitado, respectivamente, $I_q = 1/2$ e $I_e = 3/2$ (semelhantemente ao ^{57}Fe); cada um destes dois estados possui um momento dipolar magnético que pode ser desdobrado por interações magnéticas. As transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, são regidas pela regra de selecção quântica, $m = 0, \pm 1$, resultando seis transições permitidas (Figura 7). Pode-se portanto, quando sob a acção de um campo externo, esperar um sexteto no espectro Mossbauer de Sn, em que o centróide poderá ser deslocado da velocidade zero, devido ao deslocamento isomérico (Figura 8).

No presente trabalho, não se observou interação hiperfina magnética, pois as substâncias estudadas não possuem propriedades magnéticas.

Características do Núcleo de ^{119}Sn (Drago, 1977; Mössbauer Effect Data Index)

Energia dos raios gama	25,8 keV
Meia-vida do precursor	245 dias
Largura da linha	0,626 mm.s^{-1} ou $2,480 \cdot 10^{-11} \text{eV}$
Spin	$1/2 \rightarrow 3/2$
Momento de Quadrupolo Nuclear (Q^*)	-0,07 Barns
Secção de choque (σ_0)	$13,21 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$
Abundância natural	8,58 %
Energia de Recuo	$2,572 \cdot 10^{-3} \text{eV}$

Efeito Doppler

Como a largura de linha dos estados nucleares é muito pequena, diferenças entre as vizinhanças dos átomos emissor e absorvedor podem conduzir a uma superposição muito pequena das linhas de emissão e absorção; desta forma, a condição de ressonância não é satisfeita, mesmo para núcleos que emitem e absorvem sem recuo. Este problema foi contornado por Mossbauer através do efeito Doppler, ou seja, movimentando a fonte em relação ao absorvedor.

Um raio " γ " emitido por uma fonte que se move com uma velocidade " v " na direção e na mesma linha do absorvedor terá sua energia acrescida devido ao efeito Doppler, de:

$$\Delta E = (v/c)E_0 \quad (73)$$

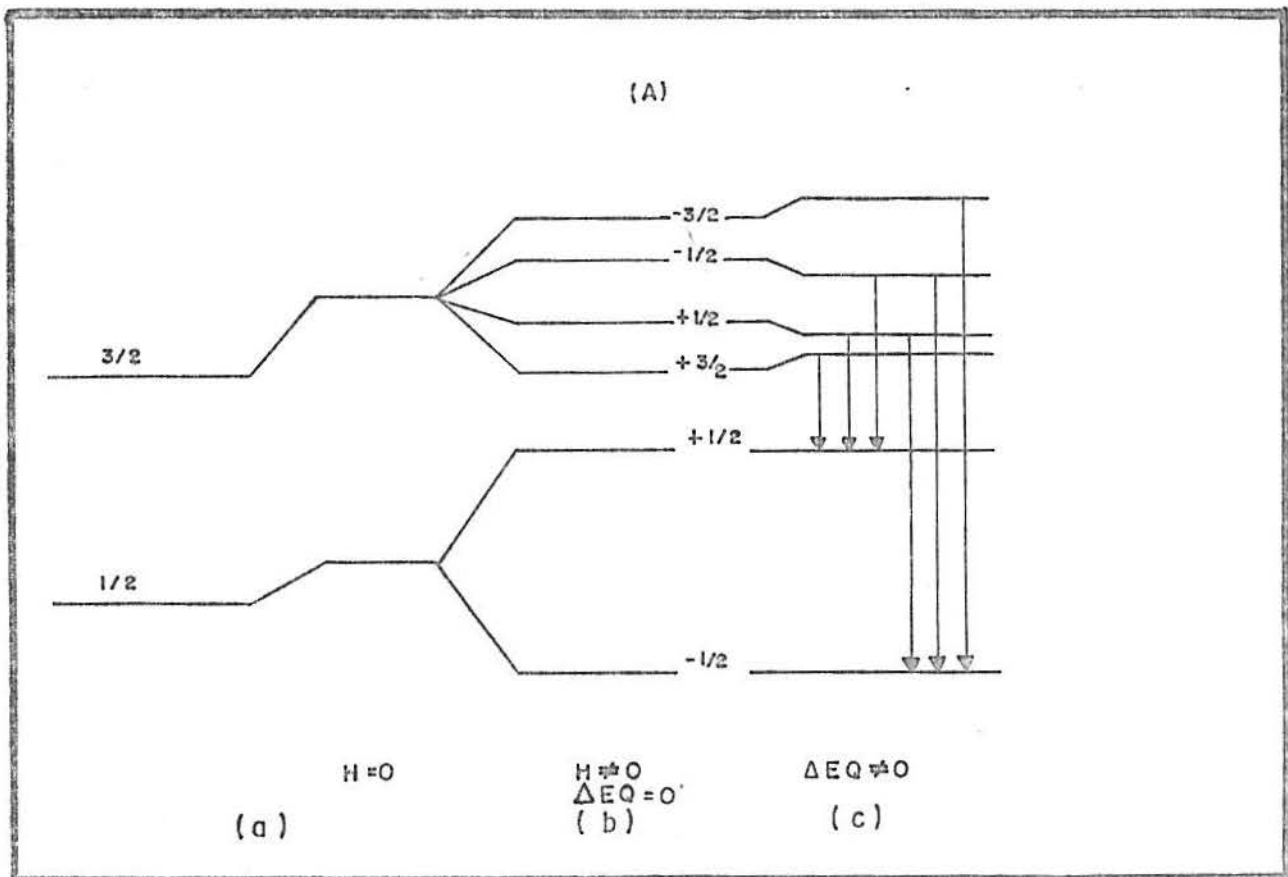


Figura 7 - Representação esquemática dos estados nucleares do ^{119}Sn ($I_g = 1/2$ e $I_e = 3/2$) sujeitos ou não a um campo H.

(a) Quando $H=0$, há apenas alteração devida ao desdobramento isomérico, IS, permanecendo os níveis nucleares degenerados.

(b) Quando $H \neq 0$, a degenerescência dos níveis nucleares é totalmente levantada.

(c) Os níveis desdobrados também podem sofrer deslocamento devido à interação quadrupolar elétrica ($EQ \neq 0$).

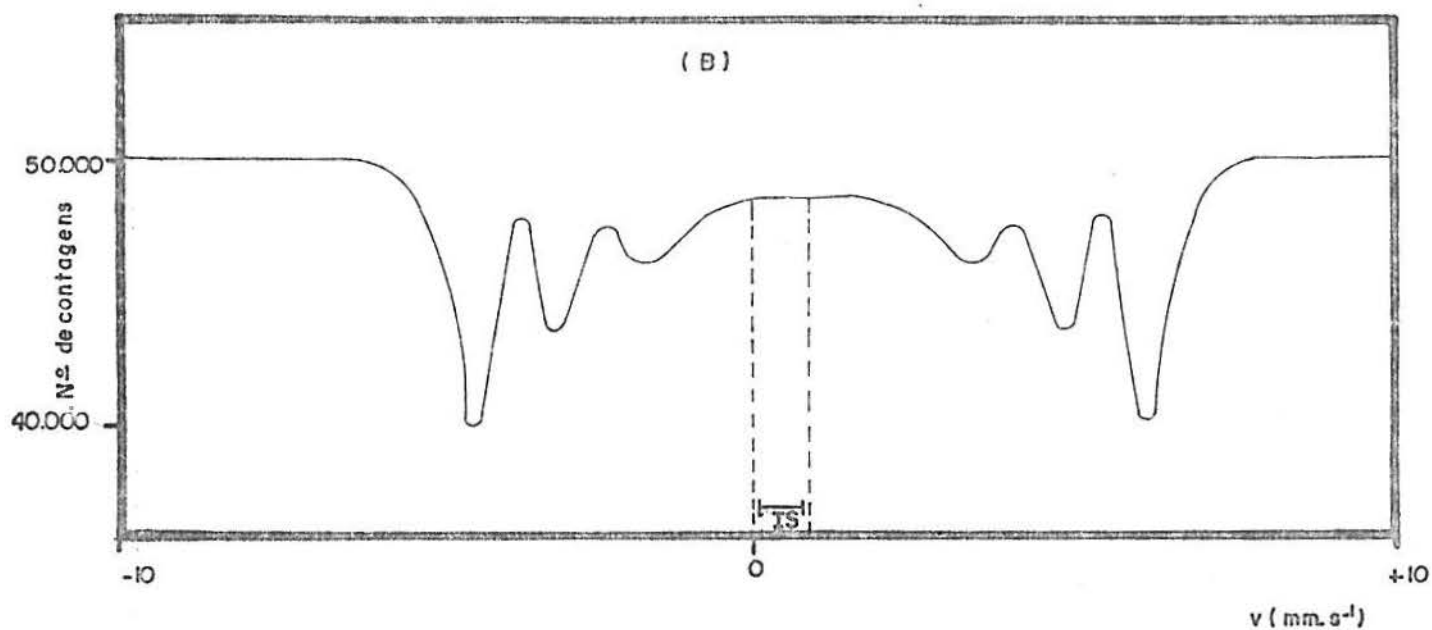


Figura 8 - Simulação de um espectro Mössbauer obtido de uma amostra que possua átomos de Sn sujeitos a um campo magnético hiperfino de 80 kOe ($H \neq 0$), sem desdobramento quadrupolar ($EQ=0$). As linhas do espectro possuem proporção 3:2:1:1:2:3.

onde "v" é a velocidade da fonte em relação ao absorvedor;
"E₀" é a energia do raio "γ" emitido pela fonte em repouso,
e, "c" é a velocidade da luz no vácuo.

Desta forma a energia do raio "γ" pode ser alterada convenientemente para que a condição de ressonância seja satisfeita.

Medidas Mössbauer por transmissão

Na Figura 9 tem-se o esquema de uma experiência de Efeito Mossbauer na geometria de transmissão. A energia dos raios "γ" emitidos é variada através do efeito Doppler, de forma a obter diferentes graus de superposição entre as linhas de emissão e absorção.

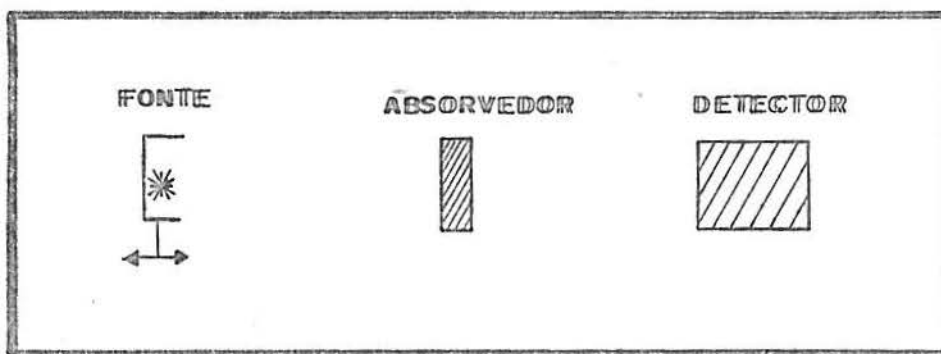


Figura 9 - Esquema de uma experiência Mössbauer por transmissão

O espectro de transmissão é obtido pela contagem do número de fótons " γ " que chegam ao detector para cada valor de velocidade da fonte. Se as linhas de emissão e absorção são Lorentzianas de largura " Γ ", o espectro de transmissão resultante também será uma Lorentziana, mas de largura 2Γ .

Se a velocidade relativa da fonte for tal que as linhas de emissão e absorção se superpõem completamente, a absorção será máxima e a transmissão será mínima.

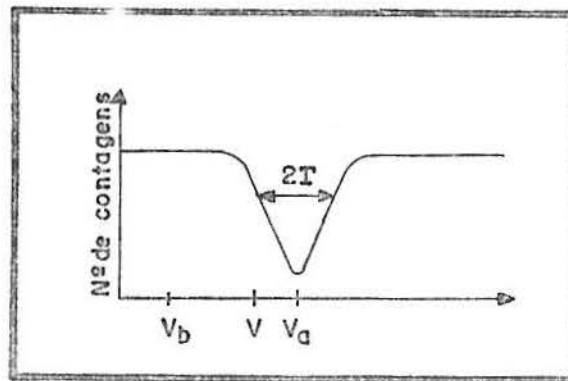


Figura 10 - Espectro de transmissão

Nesta figura, " v_b " representa a absorção total mínima e transmissão total máxima; e, " v_d " define o pico de absorção (máxima).

2.9 - Determinação da carga elétrica da espécie complexa

A determinação da carga elétrica da espécie complexa foi realizada por eletroforese em gel de agar-agar.

O processo foi desenvolvido em placas horizontais de dimensões 4 x 30 cm com uma espessura do gel igual a 0,5 cm.

O agar, previamente lavado e secado foi empregado numa concentração de 2% (massa/volume), em relação ao peso seco, em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1 ($I = 0,11$).

O complexo, previamente preparado em solução de mesmo solvente e com excesso de estanho, foi aplicado no centro da placa. A temperatura do banho refrigerante manteve-se fixa em 25°C; a diferença de potencial foi de 500 V e a corrente oscilou entre 50 mA (inicial) e 60 mA (final).

A duração da eletroforese foi geralmente de 2 horas e 30 minutos; não se tendo observado variação do pH do solvente junto à placa de gel.

2.10 - Determinação do ponto de fusão do quelato

Pequena quantidade de amostra, 3 mg, foi introduzida em lâmina de gel, sendo em seguida adaptada ao aparelho.

Manteve-se velocidade constante de aquecimento de média intensidade até 400°C.

2.11 - Determinação da absorvidade molar das espécies coloridas

A solução de estanho utilizada, não absorve luz na faixa espectral visível (400 - 700 nm); no entanto, as soluções de ligante e de complexo, possuem picos bastante característicos nesta região (Fig. 15 e 16).

Como os métodos espectrofotométricos utilizados para a determinação da constante de formação do complexo dependem do conhecimento das absorvidades molares do ligante e do quelato, fez-se necessário estabelecer estes dois parâmetros para ambos. O comprimento de onda escolhido foi de 570 nm, conforme explicado em 3.2.5.

Tal experimento foi facilmente realizado porquanto estas espécies obedecem à lei de Beer na faixa de concentração utilizada: 10^{-4} M a 10^{-3} M para o ligante e 10^{-5} M a $5 \cdot 10^{-5}$ M para o quelato.

Soluções de diferentes concentrações de ligante e de metal foram preparadas conforme descrito em 2.3.3, respectivamente. As absorbâncias lidas foram graficadas contra as respectivas concentrações molares das espécies, determinadas segundo a lei de Beer, e a melhor reta foi traçada.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Propriedades Físicas do Ligante Orgânico

3.1.1 - Cor e Cristalinidade

A hemateína sólida, obtida e purificada conforme descrito no item 2.3.1, apresenta coloração marrom escura, com brilho metálico peculiar. É também uma substância cristalina com picos bem característicos em difratograma de raios X, conforme apresentado por Dick e col (1979).

Este método de análise não destrutivo, pode ser utilizado como auxiliar no controle da pureza e qualidade do produto obtido.

No processo de obtenção de hemateína, o principal contaminante desta, é o cloreto de sódio. No entanto, sua presença pode ser facilmente detectada pelo aparecimento dos picos característicos deste sal.

No difratograma do ligante (Figura 11), os picos mais intensos apresentam-se nos ângulos 2θ : 30,9 (100%); 29,2 (91,4%); 14,05 (63,5%); 22,6 (24,3%); 20,3 (24%) e 19 (23,4%).

A ausência dos picos em 2θ igual a 31,3; 36,9 e 53,3 confirmam a não contaminação pelo cloreto de sódio.

Demais propriedades físicas do ligante orgânico serão apresentadas juntamente com aquelas do complexo.

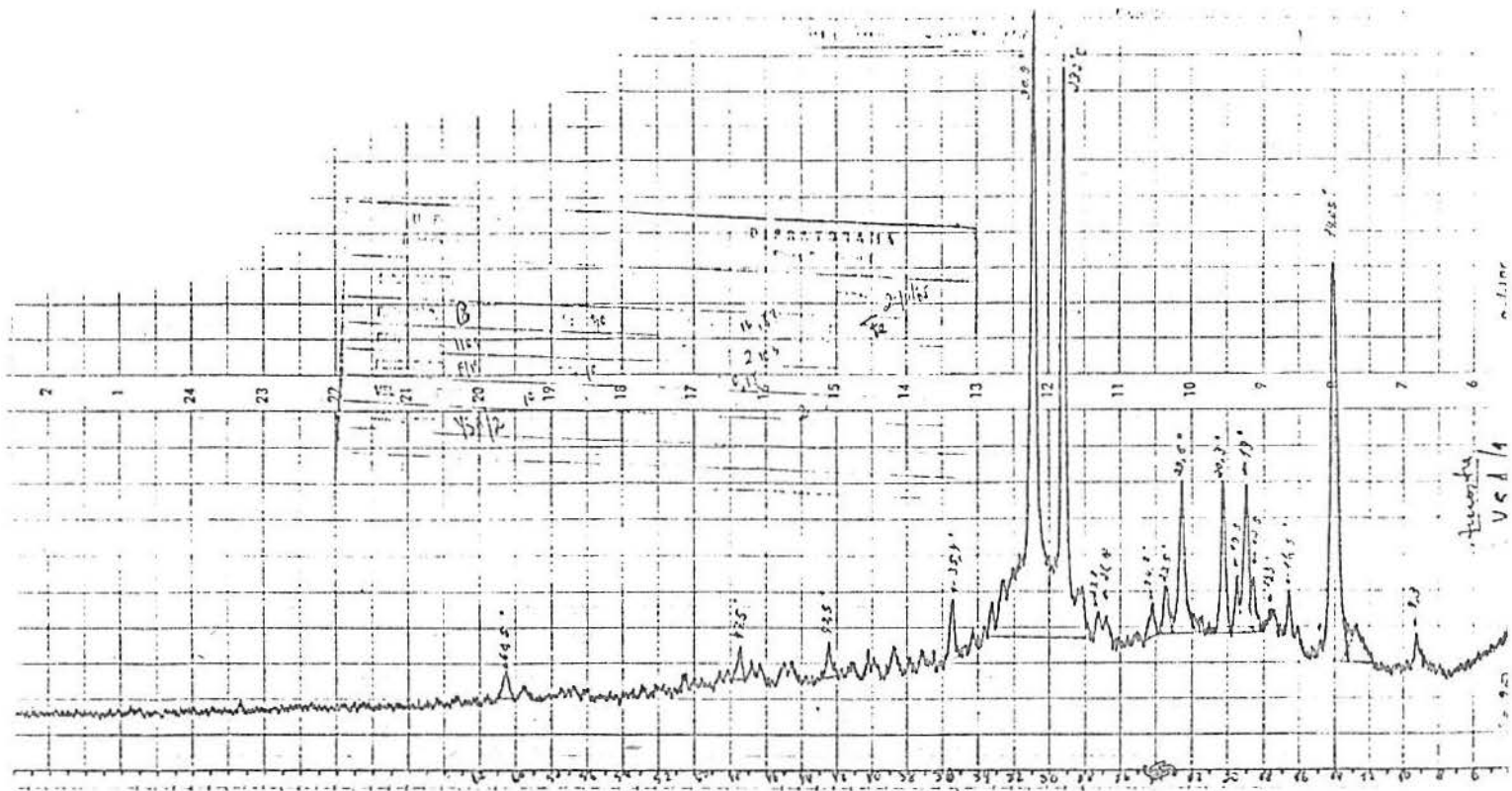


Figura 11 - Difratoograma do ligante orgânico - Hemateina
 ($C_{16}H_{12}O_6$); cátodo de Co; velocidade 10 mm/min

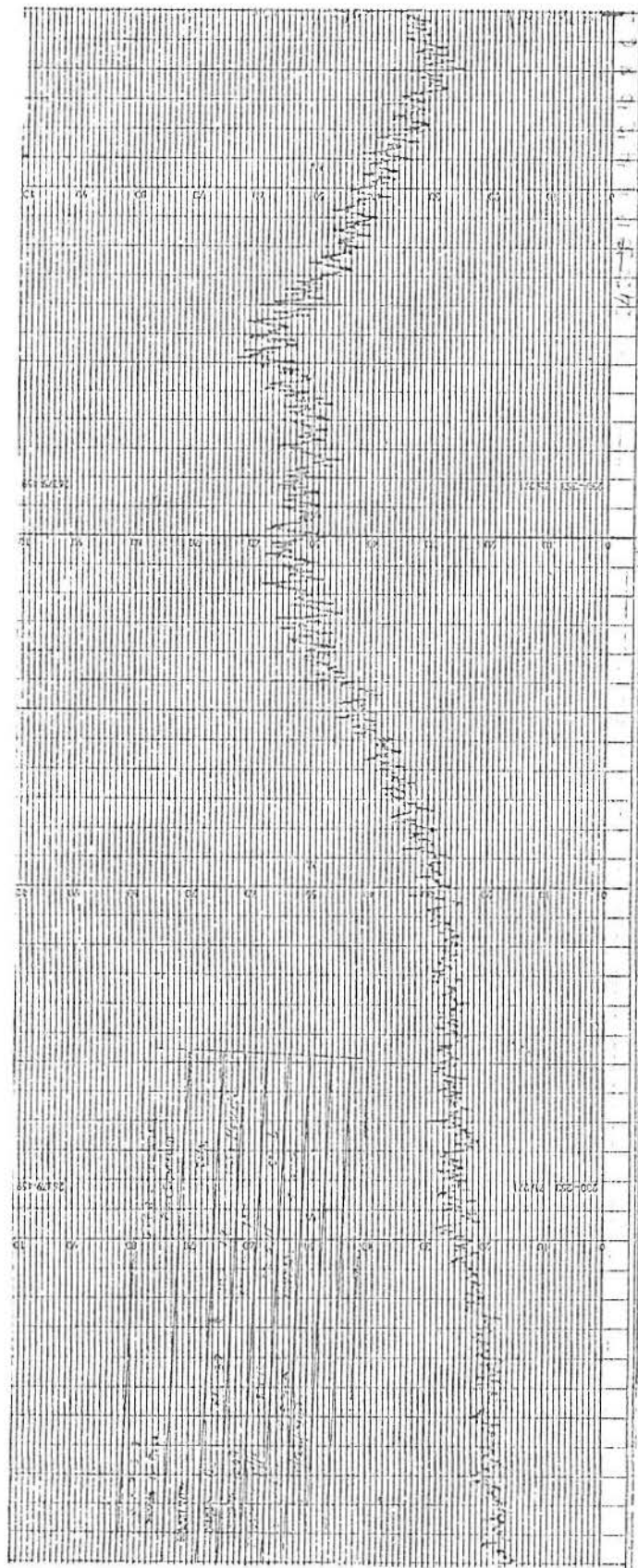


Figura 12 - Difratoograma de raios X do complexo de Estanho com sulfato e Hemateina. Condições: cátodo de Cu, 10 mm/min.

3.2 - Propriedades Físicas do Complexo

3.2.1 - Cor e Cristalinidade

O composto sólido, obtido de acordo com o processo descrito em 2.3.4, é uma substância de coloração violeta intensa, semelhante à cor de diversos complexos metálicos com Hemateína, tais como os de: zircônio (Dick, 1981), háfnio (Dick, 1973), gálio (Dick, 1979) e outros.

Não foi possível obtê-lo sob forma cristalina, apesar de várias tentativas infrutíferas. O difratograma de raios X comprova a natureza amorfa do complexo (Figura 12).

3.2.2 - Ponto de Fusão e Solubilidade

A determinação do ponto de fusão, em aparelho Thermolyne (conforme item 2.10) mostrou que até 300°C não ocorre o equilíbrio sólido-líquido, sob pressão atmosférica, tendo-se detectado decomposição do sólido a partir de 300°C.

Quanto à solubilidade, o complexo sólido, anidro, preparado conforme item 2.3.4, revelou-se insolúvel nos seguintes solventes testados: água, metanol, etanol, benzeno, acetona, éter etílico, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tetraidrofurano, piridina, anidrido acético, bromofórmio, dioxano, acetilacetona, acetofenona e solução aquo-sulfúrica de CTAB, pH 1,1, acima da CMC.

Soluções fortemente alcalinas e ácidos fortes concentrados a frio dissolvem o composto com decomposição, conforme também constatou Arshid (1954) com quelatos de hemateína com cromo.

3.2.3 - Determinação da carga elétrica do complexo

Partindo-se do complexo preparado em solução ácida (pH 1,1), conforme o item 2.3.2, realizou-se eletroforese em placas horizontais de gel agar-agar, dissolvido no mesmo solvente; veja item 2.9.

As amostras foram aplicadas em estreita fenda, no centro da placa, assim como também foi feita uma aplicação em paralelo do ligante, dissolvido no mesmo solvente (solução aquosa de H_2SO_4 ; pH 1,1; força iônica 0,11).

A eletroforese desenvolveu-se nas condições descritas em 2.9. Após 2 horas e 30 minutos, sob uma diferença de potencial de 500 V e uma corrente média de 55 mA, não foi possível constatar qualquer indicio de migração tanto do quelato como do ligante. Não foi necessário efetuar processo de "revelação" dos eletroferogramas, porquanto, as amostras eram fortemente coloridas.

Os resultados aqui obtidos permitem sugerir que o complexo é destituído de carga, quando em solução.

3.2.4 - Determinação das condições ótimas da reação de formação

Através de ensaios preliminares, verificou-se que as condições reacionais ótimas para formação do complexo ternário de estanho com hemateína e ânion sulfato em solução aquosa, foram as que figuram na Tabela IV.

Tabela IV - Condições reacionais ótimas para formação do complexo ternário: estanho-hemateína sulfato

pH	meio reacional	força iônica	tempo de reação	temperatura de reação
1,1	solução aquosa de H_2SO_4 conc: 0,1887 N $pC_H=0,72$	$I = 0,11$	30 min	30°C

Constatou-se que, mantendo o reator em banho termostático a 30°C, a reação atingiu o equilíbrio em 30 minutos (Figura 13).

A seguir o conjunto foi colocado em outro banho a 25°C, onde permaneceu por 30 minutos adicionais antes de efetuar as medidas. De maneira geral, todas as leituras de absorvância foram feitas a 25°C, com exceção dos experimentos em que foi planejada outra temperatura de equilíbrio, independentemente das condições reacionais pré-fixadas (30°C, 30 minutos). Nestes casos, o sistema foi posteriormente colocado na temperatura escolhida, durante adicionais 30 minutos para, a seguir, realizar as leituras nestas condições térmicas.

A influência do tempo sobre a estabilidade do complexo foi investigada, medindo-se as absorvâncias de amostras do sistema após o equilíbrio, por período de até 2 horas (Figuras 13 e 14).

Uma constatação importante foi a adsorção do complexo sobre a superfície do vidro dos tubos de ensaio e das cubetas de leitura em espectrofotômetro, após algum tempo. Para contornar esta causa de erro foram empregados tubos de poliestireno. Durante o desenvolvimento das reações, o reator foi mantido fechado. Entretanto, verificou-se que a presença do O_2 do ar não interferiu nos resultados obtidos.

3.2.5 - Características Espectrais Eletrônicas do Ligante Orgânico e do Complexo

Os espectros eletrônicos do ligante orgânico (Hemateína) e do quelato no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 650 nm, são mostrados nas Figuras 15 e 16. Nesta faixa espectral, nem a solução do metal nem o íon sulfato absorvem. A Figura 17 mostra os espectros traçados para soluções de ligante puro e de crescentes concentrações de complexo (crescentes razões estequiométricas metal/Ht).

Conforme se pode observar nas curvas da Figura número 17, ocorre uma superposição parcial das bandas de absorção do ligante e do complexo, o que dificultou a realização das medidas de absorbâncias deste, no seu máximo (535 nm) quando em presença daquele, por este motivo escolheu-se o comprimento de onda de 570 nm para o estudo espectrofotométrico do quelato, reduzindo ao mínimo a interferência do ligante.

Por outro lado, verificou-se a inexistência de pontos isosbéticos no conjunto de curvas da Figura 17, o que indiretamente vem confirmar que a proporção estequiométrica metal:ligante orgânico não é 1:1.

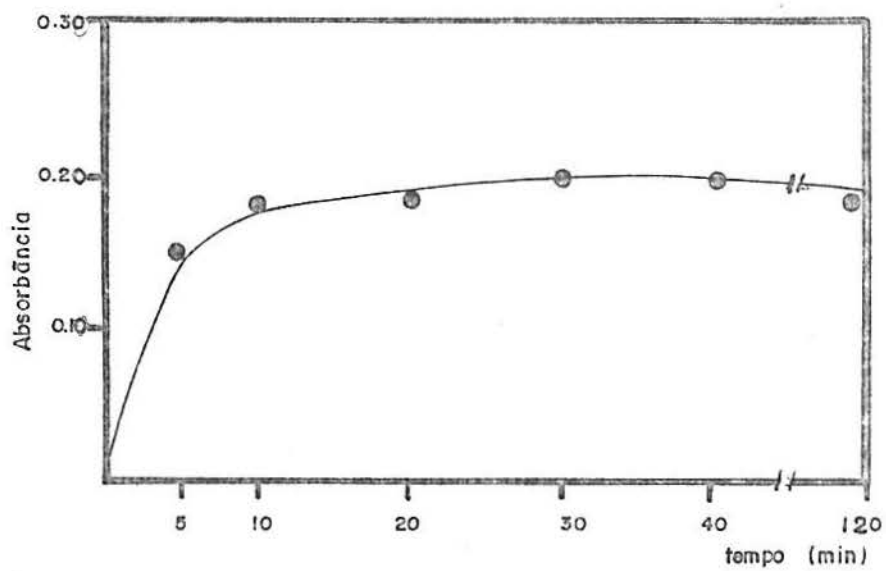


Figura 13 - Curva de tempo para a reação de formação do quelato de estanho com Hemateína em meio aquo-sulfúrico, pH 1,1
 Temperatura: 30°C. Absorbâncias lidas em 570 nm. Branco: solução aquo-sulfúrica de pH 1,1. $[Ht] = 5,6 \cdot 10^{-5} M$,
 $Sn = 2,4 \cdot 10^{-5} M$.

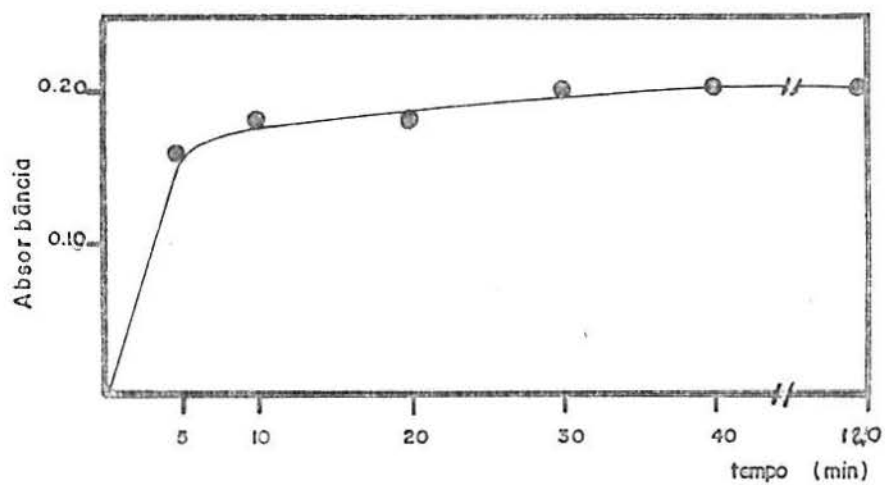


Figura 14 - Curva de tempo para a reação de formação do quelato de estanho com Hemateína em meio aquo-sulfúrico, pH 1,1
Temperatura: 25°C. Absorbâncias lidas em 570 nm. Branco: solução aquo-sulfúrica de pH 1,1. $[Ht] = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. $[Sn] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

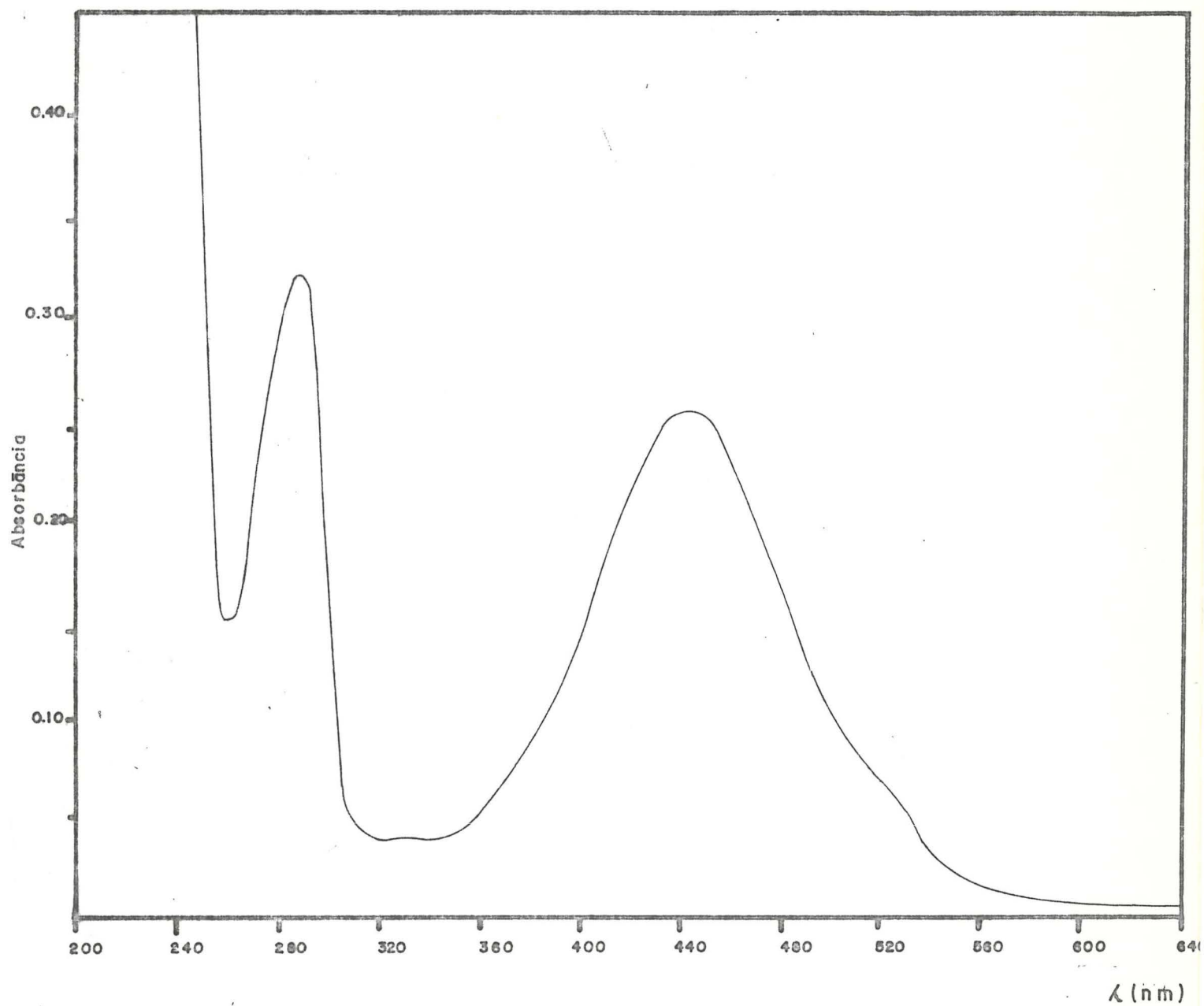


Figura 15 - Espectro eletrônico de Hemateina em solução aquo-sulfúrica, pH 1,1. Concentração de Ht = $8 \cdot 10^{-5}$ M, temperatura de medida: 25°C; I = 0,11.

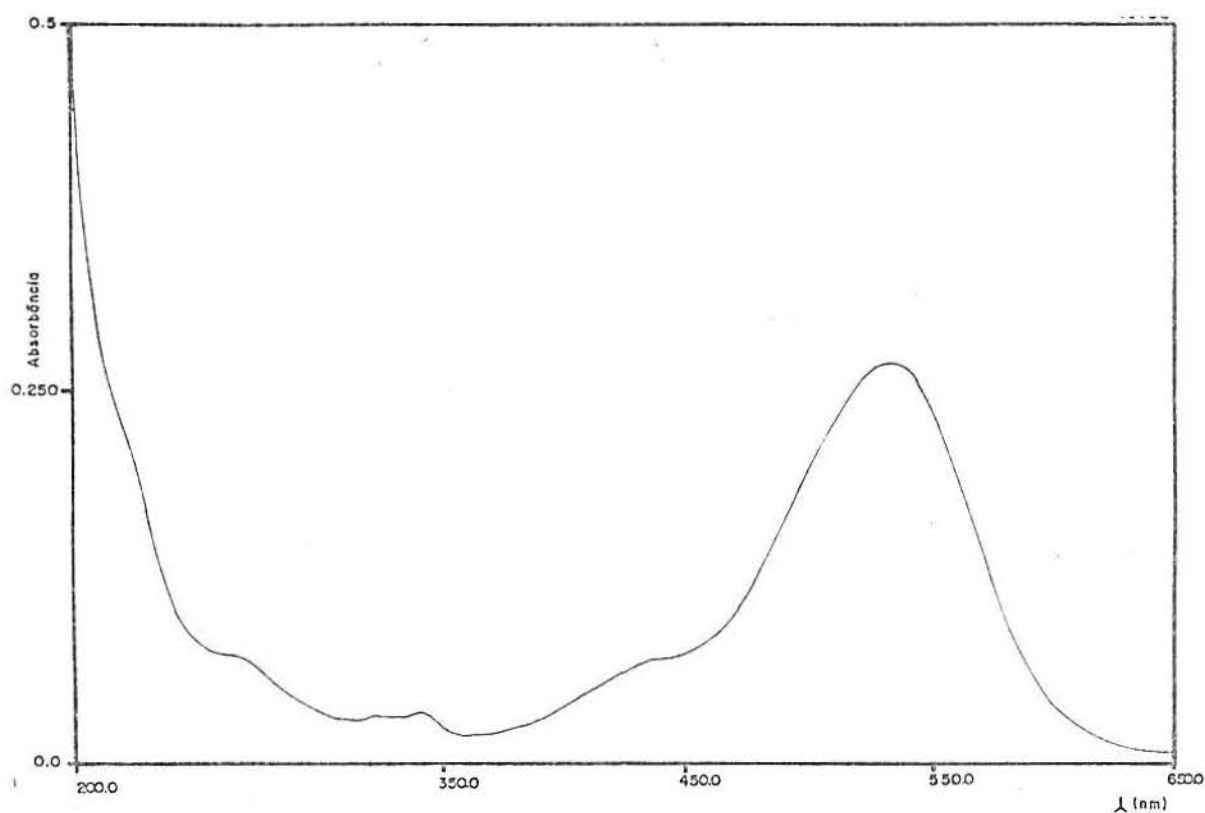


Figura 16 - Espectro eletrônico do complexo ternário, estanho - Hemateína - sulfato, em solução aquo-sulfúrica, pH 1,1; $I=0,11$. Razão estequiométrica metal/ligante orgânico = 100/1. Concentração provável do complexo: $4 \cdot 10^{-4}$ M. Temperatura de leitura: 25°C.

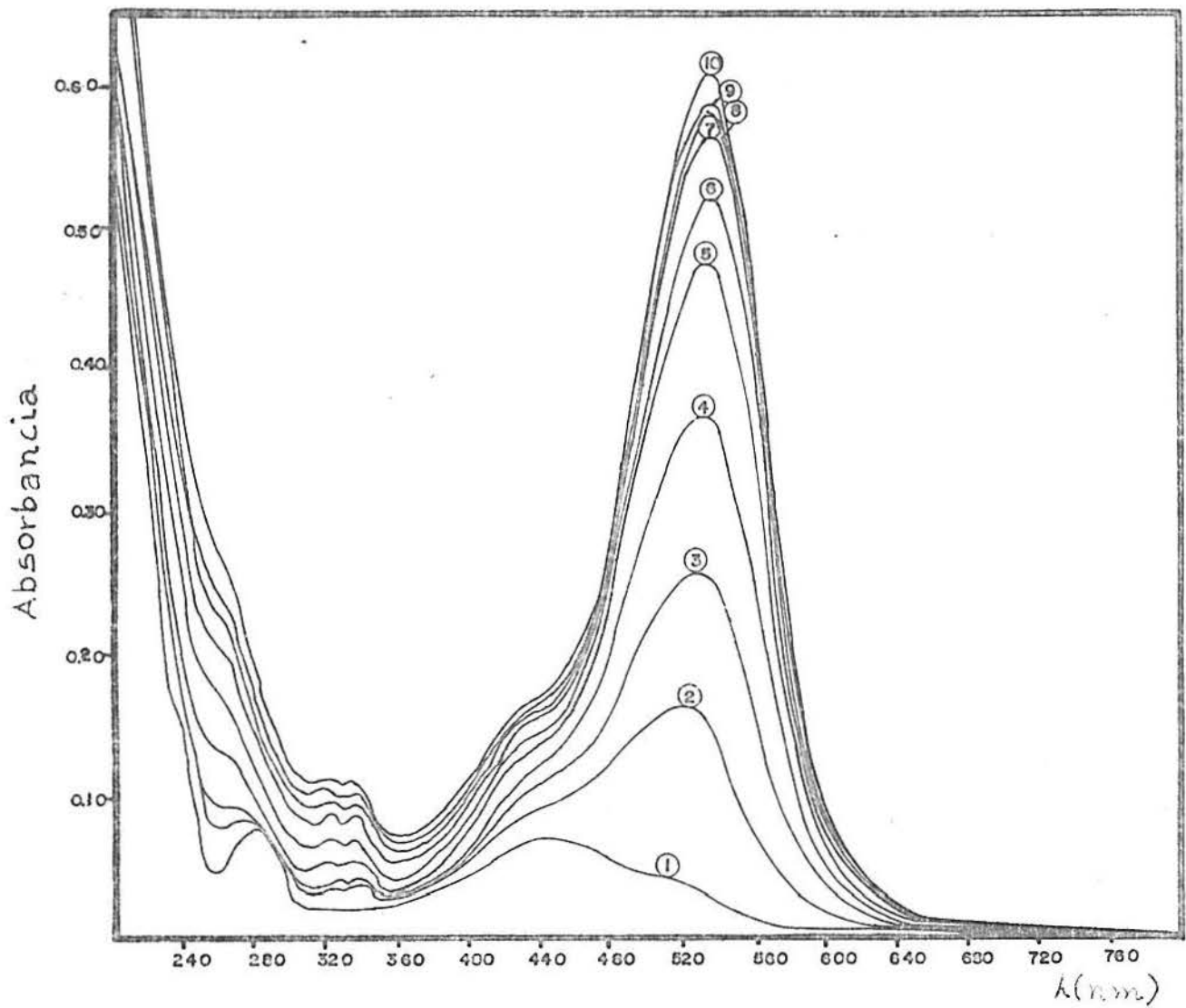


Figura 17 - Espectro eletrônico do sistema Sn-Ht-SO₄²⁻ (excesso crescente de Sn (IV)). Todas as soluções continham uma concentração constante do ligante orgânico igual a

$1,6 \cdot 10^{-5}$ M. A concentração do metal foi:

- | | | |
|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| (1) zero | (2) $4 \cdot 10^{-5}$ M | (3) 10^{-4} M |
| (4) $2 \cdot 10^{-4}$ M | (5) $4 \cdot 10^{-4}$ M | (6) $6 \cdot 10^{-4}$ M |
| (7) $8 \cdot 10^{-4}$ M | (8) 10^{-3} M | (9) $1,2 \cdot 10^{-3}$ M |
| (10) $1,6 \cdot 10^{-3}$ M | | |

Solvente: solução aquo-sulfúrica; pH 1,1; I=0,11;

temperatura de leitura: 25°C.

Tratando-se de substâncias de estrutura bastante complexa como é o caso da Hemateína, torna-se muitas vezes difícil atribuir com exatidão as bandas observadas no espectro eletrônico.

Drago (1977) esclarece que nestes casos, obtém-se uma atribuição confiável por comparação com resultados fornecidos por compostos análogos. Nestas condições, levando em conta os estudos realizados por Matsuoka e col (1983), por Bakola-Christianopoulou (1984) e por Chu e Griffiths (1978, 1979) que investigaram diversos compostos hidroxiquinóides, é possível indicar as seguintes transições eletrônicas:

Ligante orgânico - (Hemateína)

290 nm ($\epsilon_0 = 4125 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\Delta E = 98,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$) - transição $\pi^* \leftarrow \pi$ que tipicamente acompanha deslocamentos, redistribuição ou mudanças de densidade de elétrons π de compostos aromáticos (Bakola, 1984 e Matsuoka, 1983);

445 nm ($\epsilon_0 = 3250 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\Delta E = 64,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$) - transição $\pi^* \leftarrow n$ caracteristicamente apresentada por carbonilas conjugadas atribuível a uma transferência de densidade eletrônica intraligante do tipo quinonóide (Bakola, 1984). Conforme Matsuoka e col (1983), as bandas quinonóides de vários compostos corantes aparecem geralmente no intervalo de 400 - 500 nm e se apresentam bastante largas, dificultando muitas vezes a identificação exata do comprimento de onda máximo. Tal comportamento também foi observado no

presente caso.

530 nm (ombro) - nova banda $\pi \rightarrow n$ que, segundo Bakola (1984) pode ser atribuída também a uma transição intraligante. Este ombro se transforma em pico, no espectro do quelato e também do ânion hemateína em pH compreendido entre 6,0 e 7,5 observado por Souza (1982) em meio aquoso salino-halogenídrico.

Quelato

195 nm - não mostrada nas Figuras 15 e 17. Em comparação com o espectro do ligante, esta banda encontra-se aqui deslocada para mais alta energia, quando da formação do quelato. Segundo Bakola (1984) trata-se de uma banda composta resultante da superposição de duas outras, com caráter benzenóide e quinonóide, respectivamente, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

445 nm (ombro) - transição $\pi \rightarrow n$, no ligante se apresentava como pico característico, após a quelação, com o comprometimento do sítio o-hidroxiquinonóide, passa a apresentar-se como ombro.

535 nm ($\epsilon_0 = 67500 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; $\Delta E = 53,42 \text{ kcal.mol}^{-1}$) - banda de transferência de carga metal-ligante (Bakola, 1984). O mesmo tipo de banda, com $\lambda_{\text{máx}}$ variando entre 520 nm e 540 nm, foi encontrado para os quelatos de Háfênio (Dick e col, 1981a), Zircônio (Dick e col, 1981b) e Tântalo (Dick e col, 1984) em meio ácido. Tal comportamento indica

que a transferência de carga deve ser provavelmente do tipo metal-ligante.

3.3 - Determinação da Composição do Complexo

3.3.1 - Estabelecimento da estequiometria em relação ao ligante orgânico

A razão metal:hemateína foi estabelecida espectrofotometricamente, empregando dois métodos clássicos.

3.3.1.1 - Método da Variação Contínua ou das Soluções Isomolares

Conforme Hill e col (1986), Rossotti e col (1961) e Vosburg e col (1941), a aplicação deste método tem como premissas fundamentais, as seguintes:

- a) o sistema deve obedecer à lei de Beer, no intervalo de concentrações empregado;
- b) apenas uma espécie complexa deve existir em solução;
- c) a soma das concentrações iniciais do metal e do ligante considerado deve permanecer constante em todas as amostras testadas assim como o pH e a força iônica do meio.

Constatou-se que o sistema satisfaz à condição (a) supra mencionada, conforme se pode comprovar pelos itens 3.5.1 e 3.5.2 referentes às determinações das absorvidades molares do ligante orgânico e do complexo.

Pelo estudo dos espectros eletrônicos das soluções de ligante e do complexo (Figuras 15 e 16) escolheu-se o

comprimento de onda de 570 nm como o ideal para as leituras de absorvância dos sistemas, procurando desta forma, operar com um mínimo possível de superposição das bandas de absorção dos dois componentes.

Não se julgou prudente fazer medidas no comprimento de onda máximo da banda de absorção do quelato (535 nm) pela interferência ponderável do ligante presente no meio.

Nas experiências para aplicação do método das variações contínuas, as concentrações das soluções de metal e de ligante utilizadas, foram de $8 \cdot 10^{-5}$ M. Utilizaram-se nove amostras para cada curva sendo que sempre foi obedecida a seguinte ordem de adição dos reagentes: solução de ligante seguida da solução de metal.

Os tubos de ensaio, adequadamente vedados, foram mantidos em termostato a 30°C e, a seguir, colocados por adicionais 30 minutos na temperatura de medida das absorvâncias (25°C , por exemplo) para atingir o equilíbrio. Os valores lidos foram graficados contra as frações molares do metal em solução conforme a Figura 18.

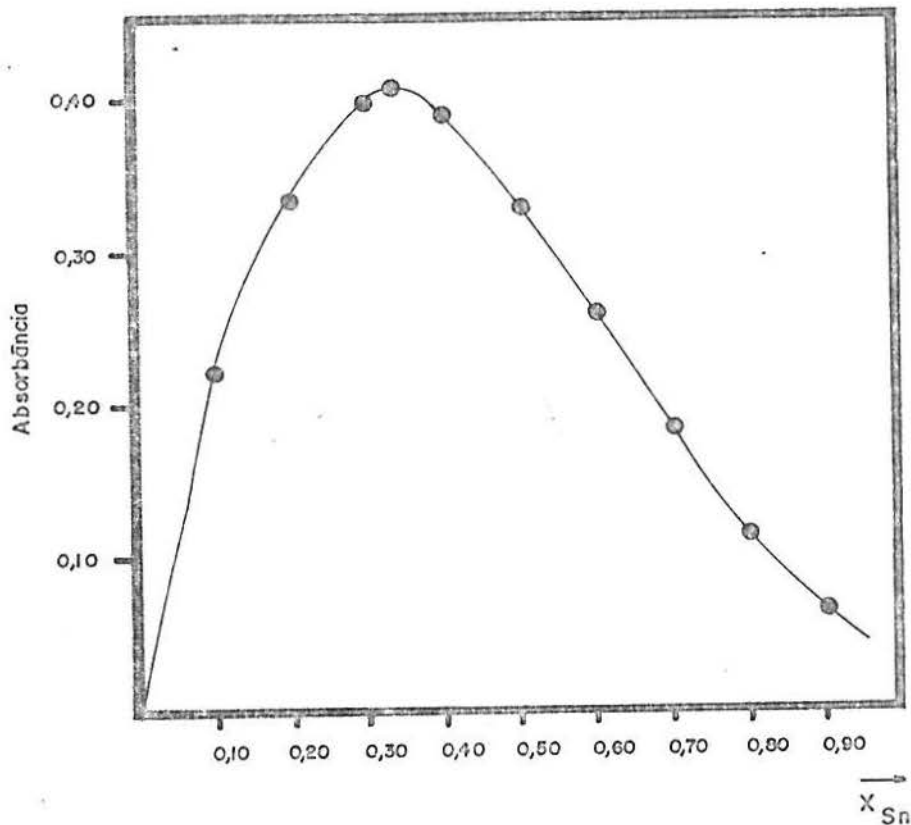


Figura 18 - Curva de Job - Fração molar do metal versus absorvância do quelato, pH = 1,1 em meio aquo-sulfúrico.
 $[Ht] = 8 \cdot 10^{-5} M$, $[Sn] = 8 \cdot 10^{-5} M$, $T = 25^{\circ}C$.

O ponto máxímo da curva, confirmado por inúmeras experiências corresponde inequivocamente à fração molar de 0,33 para o metal, o que pela equação (35) confere ao complexo a proporção metal:ligante orgânico de 1:2.

3.3.1.2 - Método da Razão das Inclinações

Vários métodos tem sido aplicados para a investigação da fórmula empírica de complexos coloridos em solução.

O método de Bent e French (1941) aplicado pelos autores para a investigação de compostos de ferro III, é

apropriado para complexos em que a proporção metal:ligante é de 1:1.

No presente caso, não foram obtidos valores conclusivos com o referido processo. Da mesma forma, o método da razão molar de Yoe e Jones (1944) não se mostrou aplicável ao sistema estudado, uma vez que aquele pressupõe complexos com elevado valor de constante de estabilidade.

Por outro lado, o método da razão das inclinações de Harvey e Manning (1950) permitiu confirmar os resultados conseguidos com aquele das variações contínuas.

A Figura 19 reproduz as retas correspondentes a aplicação do referido processo ao sistema de estanho IV/Hemateína.

Procedendo a razão entre as inclinações, obtiveram-se os valores:

$$\text{tg } \alpha_1 / \text{tg } \alpha_2 = l/m$$

$$l/m = 2:1$$

o que permite inferir que a razão metal:ligante orgânico é de 1:2.

Para se proceder a esta experiência, foi necessário realizar previamente curvas de saturação com excesso de metal, Sn, e com excesso de ligante orgânico, Ht.

A curva da Figura 20 corresponde ao excesso de metal, onde se mantém constante a concentração de Hemateína e aumenta-se gradativamente a concentração do metal, Sn, até atingir um valor constante de absorbância.

Na Figura 21, a curva é representativa da reação com

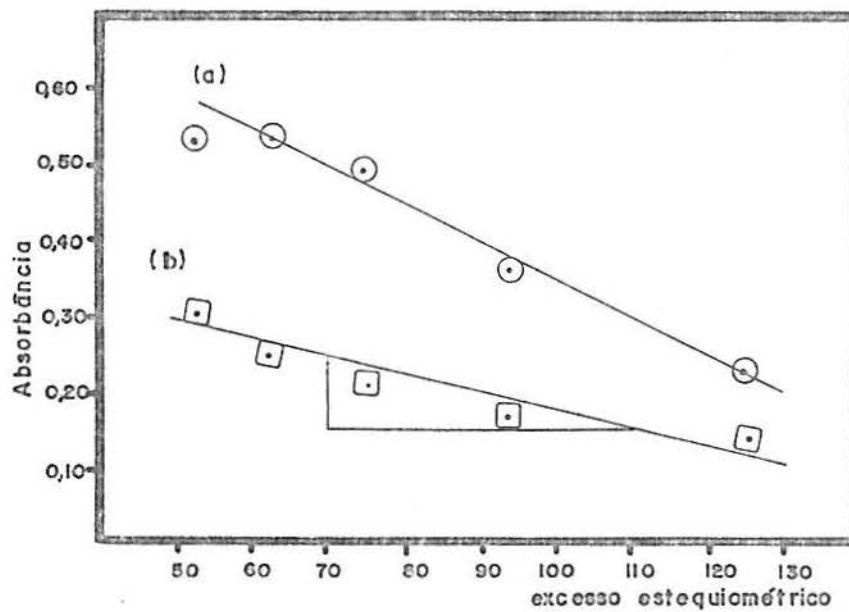


Figura 19 - Razão das Inclinações

(a) excesso estequiométrico de Hemateína; $[Ht] = 6 \cdot 10^{-4} M$

(b) excesso estequiométrico de Estanho; $[Sn] = 6 \cdot 10^{-4} M$

Meio aquo-sulfúrico de pH 1,1 ($I = 0,11$).

Absorbâncias lidas em 570 nm à 25°C.

excesso de ligante orgânico, sendo o procedimento inverso ao anteriormente citado.

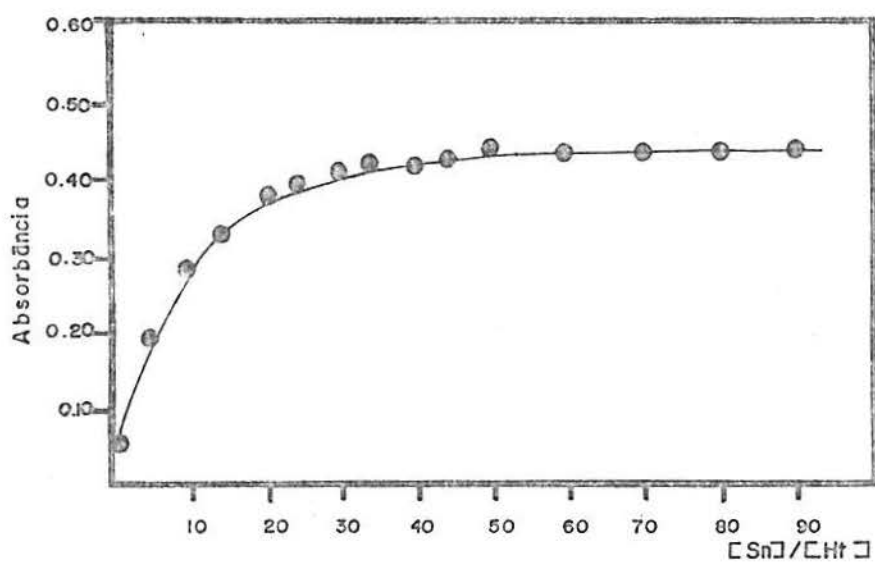


Figura 20 - Curva de saturação com excesso estequiométrico de estanho. $[Ht] = 2 \cdot 10^{-4}$ M. Meio aquo-sulfúrico de pH 1,1 ($I = 0,11$). Absorbâncias lidas a 570 nm e a 25°C.

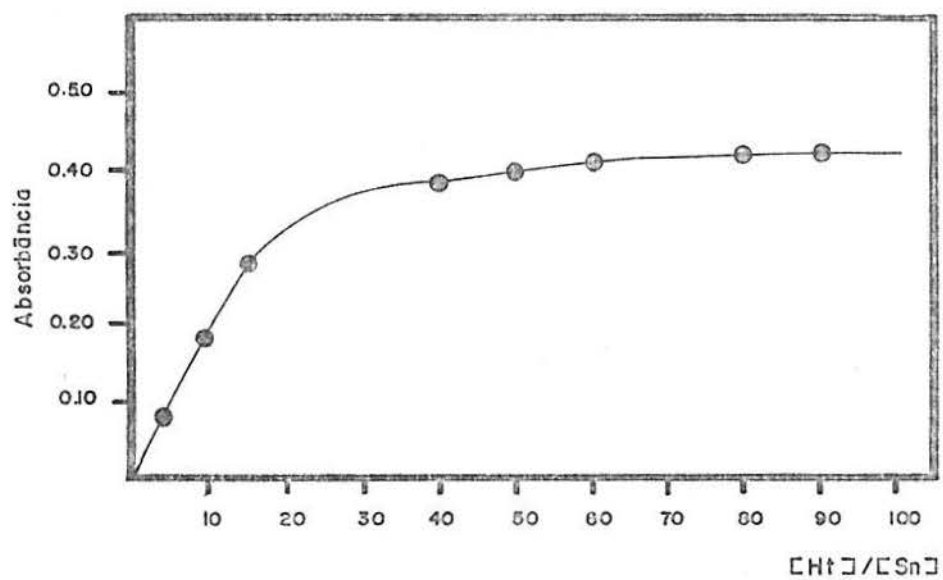


Figura 21 - Curva de saturação com excesso estequiométrico de Hemateína. $[Sn] = 1 \cdot 10^{-5}$ M. Meio aquo-sulfúrico de pH 1,1 ($I = 0,11$). Absorbâncias lidas a 570 nm e 25°C.

3.3.2 - Determinação da estequiometria total - Análise Elementar

A microanálise de carbono, hidrogênio, enxofre e estanho foi empregada para estabelecer a composição global do complexo ternário (Estanho-Hemateína-Sulfato). Veja item 2.5.3.

Os resultados se encontram na Tabela V.

Tabela V - Resultados de microanálise de amostras sólidas do complexo ternário de Estanho-Hemateína-Sulfato

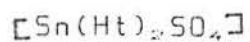
Elemento	Sn	S	C	H
valores experimentais em % ponderal	14,55	3,8	46	2,6
valores calculados em % ponderal	14,59	3,97	47,22	2,8

Observação: os valores experimentais representam a média de pelo menos três determinações.

Os dados da Tabela V, permitem concluir que existe apenas um ânion sulfato (SO_4^{2-}) na fórmula mínima do complexo sólido, confirmando, além disso, a estequiometria metal:ligante

orgânico de 1:2, estabelecida em solução por via espectrofotométrica (item 3.3.1).

Pode-se assim, inferir que a fórmula mínima do complexo ternário é a seguinte:



onde: "Ht" representa Hemateína ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6^-$)

Tal conclusão, vem comprovar o resultado obtido por eletroforese do complexo em gel de agar (item 3.2.3) segundo o qual, a espécie não apresenta carga elétrica líquida.

3.4 - Determinação do número de espécies complexas presentes em solução

Na aplicação do método de Coleman ao sistema em estudo, foram utilizados dez comprimentos de onda distintos, na região do visível, compreendendo a faixa de 400 a 620 nm e de amostras de diferentes composições. Naquela faixa estão situados, respectivamente, os máximos das bandas de absorção do ligante (445 nm) e do quelato (535 nm). Em nenhuma das soluções empregadas, o equilíbrio químico esteve completamente deslocado a favor dos reagentes ou dos produtos.

A matriz dada na Tabela VI mostra os valores de absorbância lidos e de comprimentos de onda empregados.

Conforme se verifica por observação dos espectros do ligante e do complexo, fornecidos no item 2.3.5, a faixa espectral escolhida para o presente estudo, contém uma região em que praticamente só o ligante absorve luz (400-420 nm), uma região em que ambos absorvem, de modo desigual (430-590 nm) e uma última, em que apenas o quelato absorve (600-620).

Os seguintes testes foram realizados empregando os dados da matriz da Tabela VI, visando a identificar a presença de uma, duas ou três espécies absorventes na solução. Para estes cálculos foi empregado o programa COLEMAN-JTX para microcomputador CP-500 (Anexo I).

Teste para uma espécie absorvente

Na faixa de comprimentos de onda de 400-430 nm, 400-450 nm e 600-620 nm, obtiveram-se os gráficos das Figuras 22, 23 e 24.

Tabela VI - Matriz de Absorbâncias

nº	λ (nm)	x_{sn}									
		0.10	0.20	0.30	0.33	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90
1	400	0.142	0.136	0.129	0.121	0.109	0.093	0.070	0.052	0.038	0.022
2	430	0.241	0.235	0.222	0.211	0.188	0.162	0.125	0.093	0.070	0.039
3	450	0.263	0.261	0.249	0.235	0.212	0.184	0.143	0.107	0.081	0.046
4	470	0.247	0.267	0.268	0.258	0.238	0.212	0.167	0.127	0.099	0.056
5	500	0.213	0.279	0.311	0.308	0.297	0.279	0.234	0.188	0.158	0.093
6	530	0.201	0.293	0.340	0.342	0.336	0.321	0.277	0.228	0.198	0.118
7	550	0.179	0.281	0.332	0.334	0.329	0.309	0.259	0.204	0.174	0.104
8	570	0.165	0.271	0.319	0.321	0.308	0.281	0.218	0.151	0.112	0.066
9	600	0.160	0.276	0.325	0.328	0.306	0.267	0.183	0.097	0.042	0.023
10	620	0.152	0.278	0.333	0.335	0.313	0.269	0.176	0.080	0.022	0.012

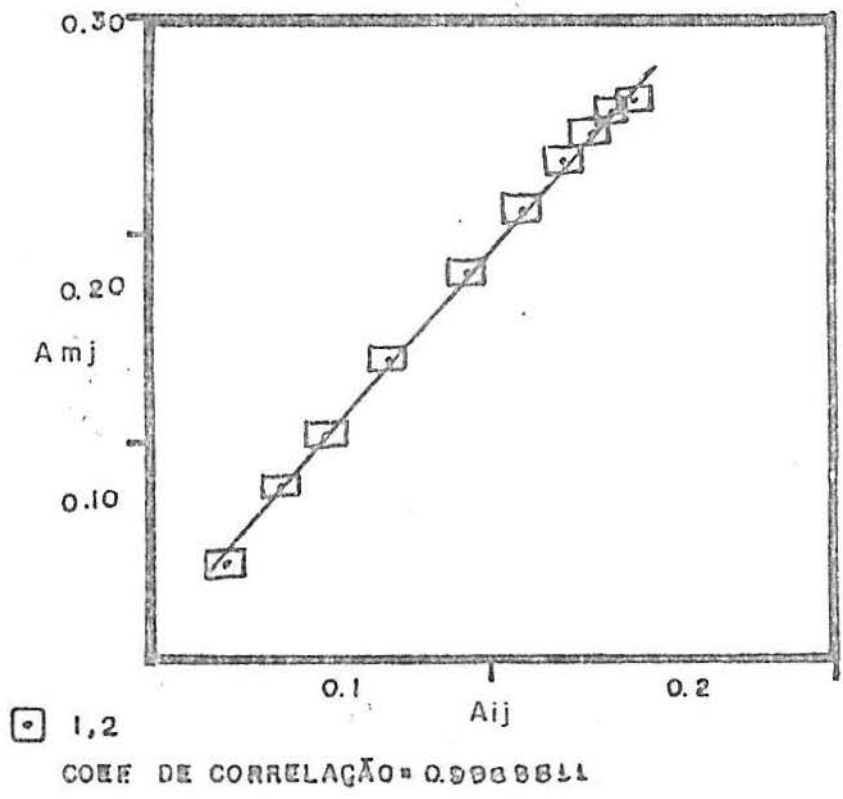


Figura 22 - Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 400 (1) e 430 nm (2), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

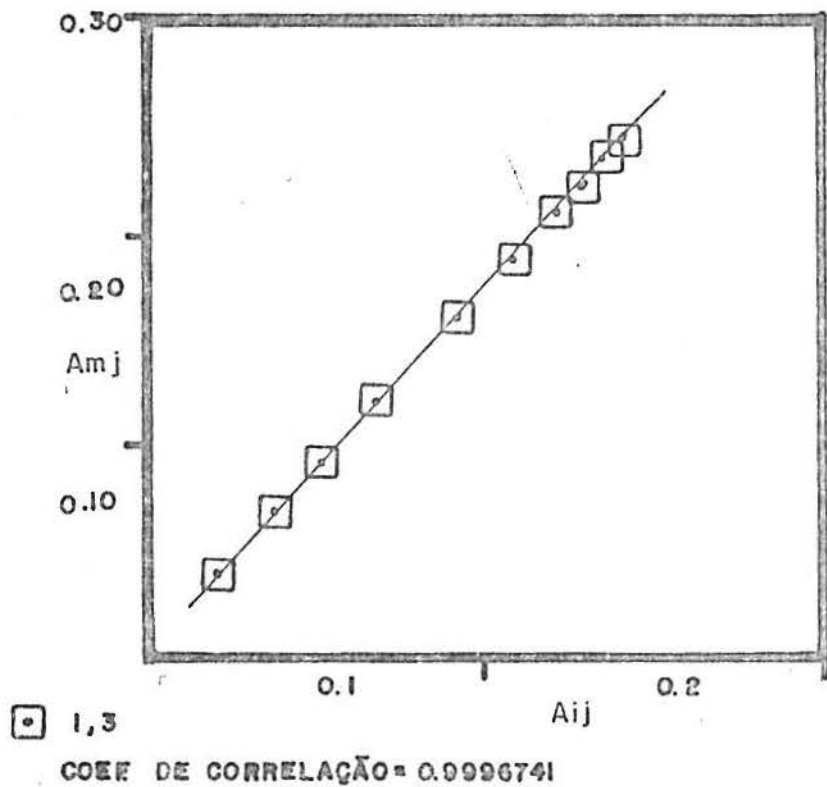


Figura 23 - Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 400 (1) e 450 nm (3), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

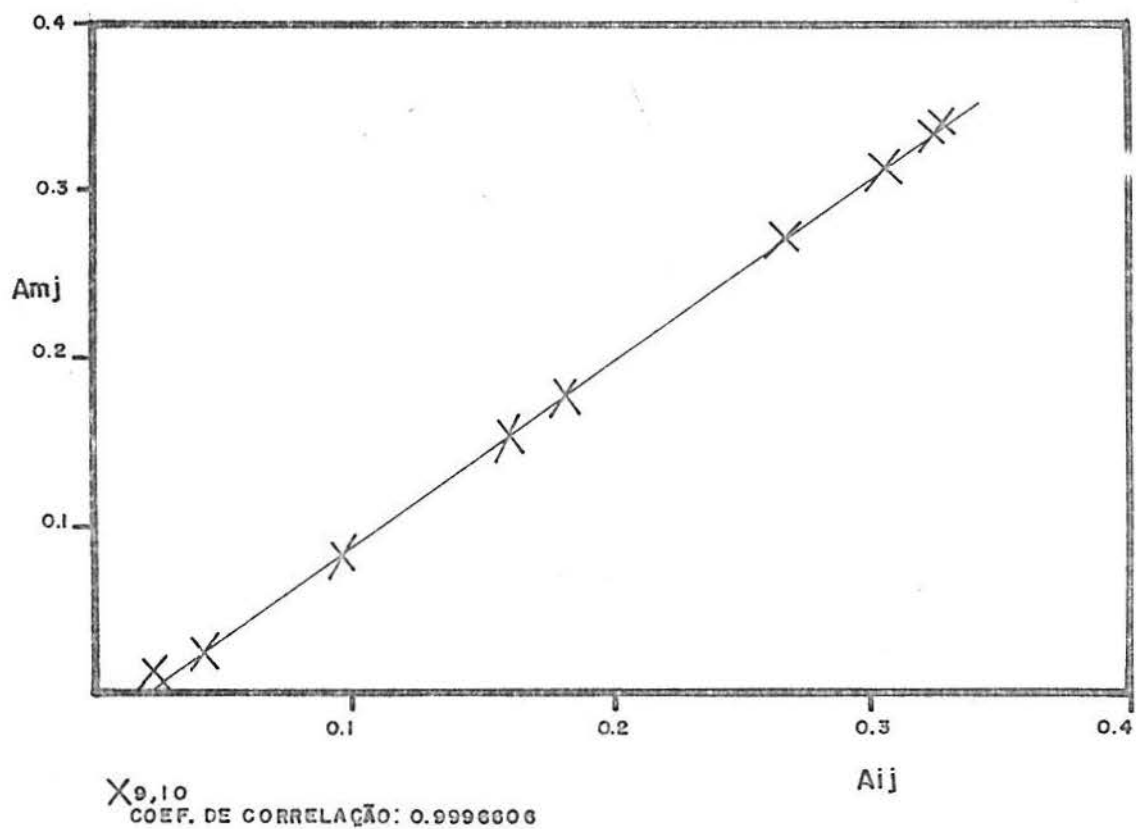


Figura 24 - Teste para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda de 600 (9) e 620 nm (10), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

Na faixa de comprimentos de onda 470 a 530 e 550 a 600 nm, obtiveram-se os gráficos da Figura 25.

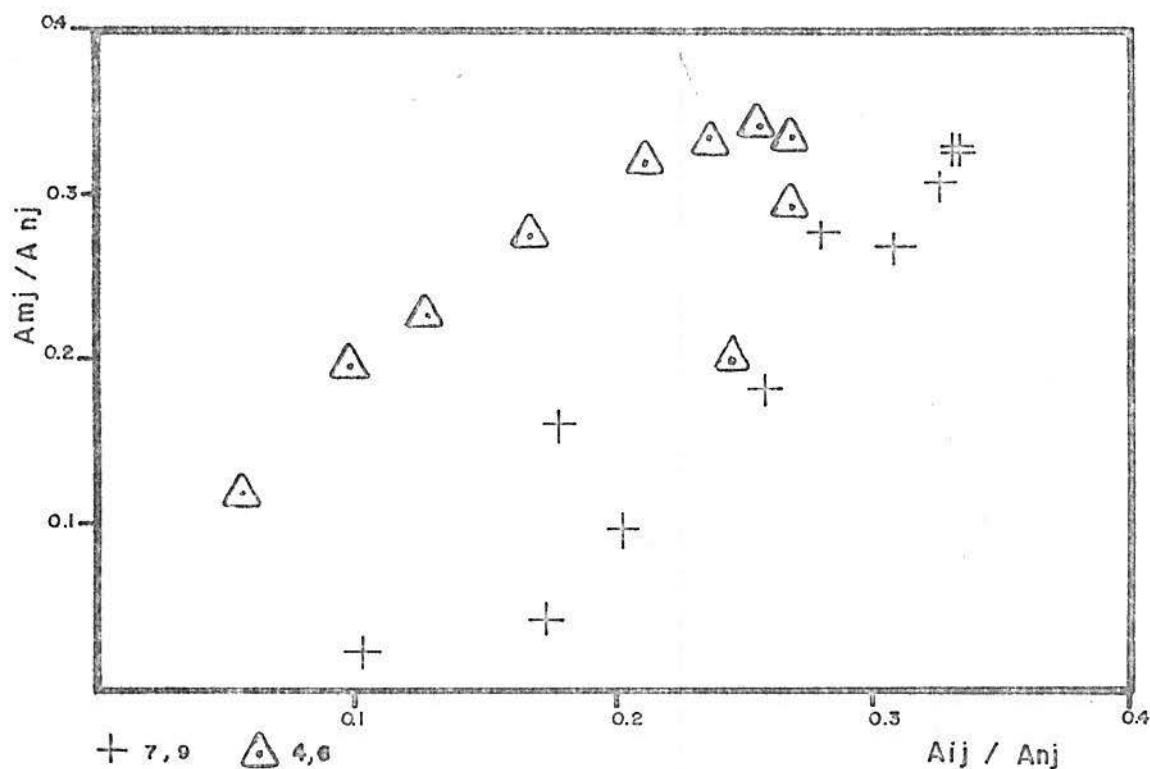


Figura 25 - Testes para uma espécie absorvente, nos comprimentos de onda 470 (4) - 530 (5) e 550 (7) - 600 nm (9), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

A observação das Figuras 22, 23, 24 e 25 permite concluir que:

- a) na região em que apenas o ligante absorve, existe realmente, só uma espécie absorvente;
- b) na região em que se supunha existir apenas uma espécie complexa (600-620) efetivamente, só se

comprova a presença de um composto (a reta passa pela origem);

- c) na zona de superposição de bandas do ligante e do quelato, não é possível obter a reta que indica a presença de uma única espécie.

Teste para duas espécies

Neste processo, foram testados os comprimentos de onda de:

- a) 470 - 500 - 530 nm, Figura 26;
- b) 400 - 430 - 450 nm, Figura 27;
- c) 530 - 570 - 600 nm, Figura 28;
- d) 570 - 600 - 620 nm, Figura 29.

empregando a equação (20) apresentada no item 2.4, que fornece as coordenadas genéricas:

$$A_{m,j} / A_{n,j} \times A_{i,j} / A_{n,j}$$

onde "i" é diferente de "m" ou "n"; "m" é o comprimento de onda de maior absorbância, "i" e "n" são quaisquer outros comprimentos de onda escolhidos.

As Figuras 26, 27, 28 e 29 demonstram que na região de superposição de bandas, existem, de fato duas espécies absorventes: o ligante e o complexo, e nas outras duas faixas não é possível detectar dois compostos coloridos.

Teste para três espécies em solução

A verificação da existência de três espécies, utilizando quatro comprimentos de onda (450-470-500-530 nm) conforme a equação (21) que fornece as coordenadas genéricas:

$$\left(\frac{A_{m \times i} A_{i \times j} - A_{m \times j} A_{i \times i}}{A_{m \times i} A_{i \times z} - A_{m \times z} A_{i \times i}} \right) \times \left(\frac{A_{m \times i} A_{i \times z} - A_{m \times z} A_{i \times i}}{A_{m \times i} A_{i \times z} - A_{m \times z} A_{i \times i}} \right)$$

sendo "i" diferente de "m"; "j" diferente de "x", "y" ou "z";
 "m" = comprimento de onda de maior absorbância; "j", "x", "y",
 "z" = três soluções arbitrárias mas fixas, não revelou a
 presença de três compostos absorventes, o que comprova que
 apenas se forma um único complexo em solução entre estanho,
 hemateína e sulfato.

Este dado é de extrema importância porque legitima
 as experiências de determinação de estequiometria, baseadas na
 premissa de formação de uma única espécie complexa.

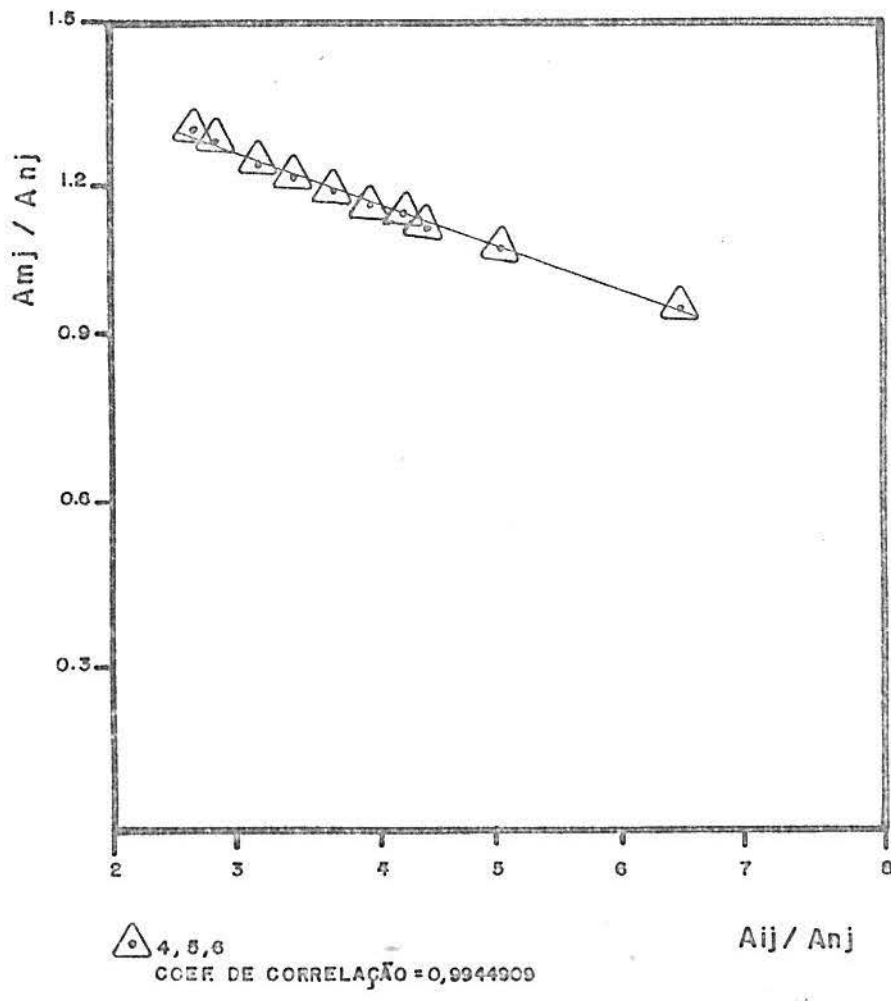


Figura 26 - Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 470 (4) - 500 (5) - 530 nm (6), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

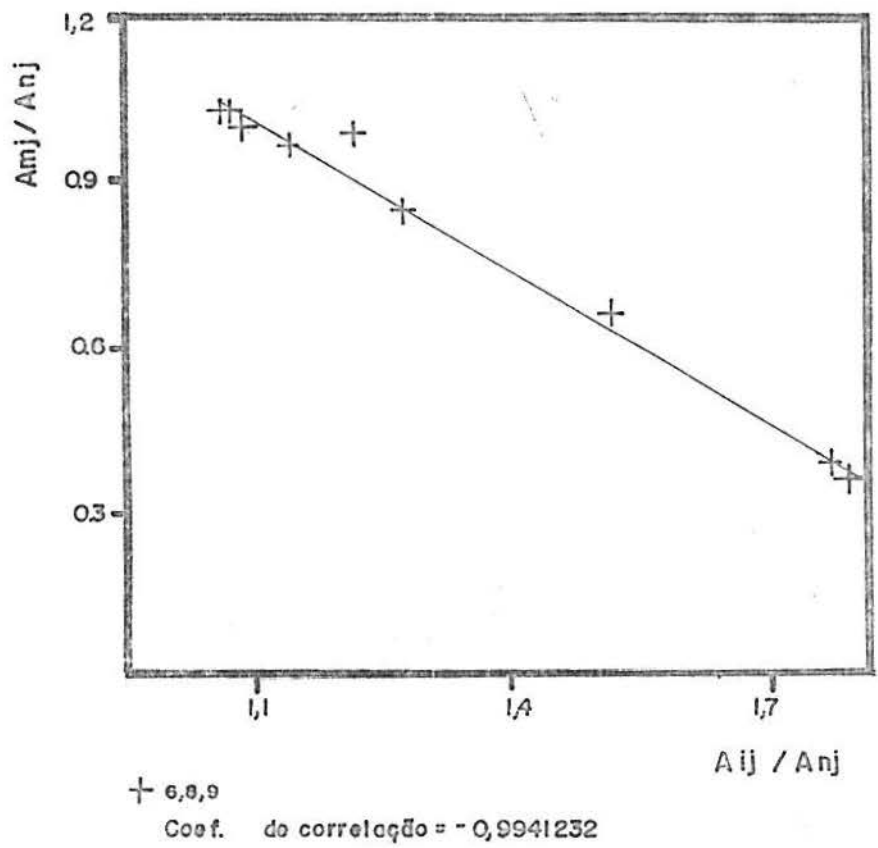


Figura 27 - Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 530 (6) - 570 (8) - 600 nm (9), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

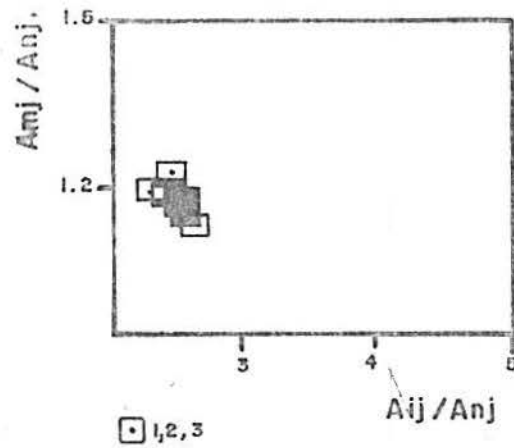


Figura 28 - Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 400 (1) - 430 (2) - 450 nm (3), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

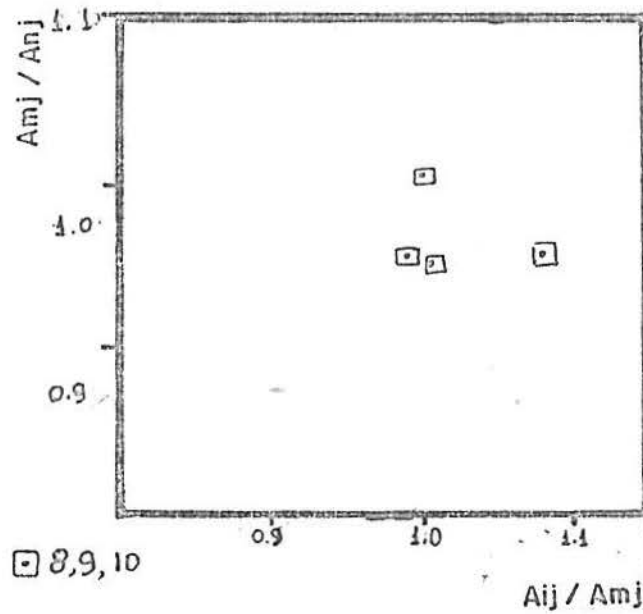


Figura 29 - Teste para duas espécies absorventes, nos comprimentos de onda 570 (8) - 600 (9) - 620 nm (10), envolvendo as amostras de nº 1 a 10.

3.5 - Determinação das absorptividades molares das espécies coloridas em 570 nm

3.5.1 - Absortividade molar do ligante orgânico

A absorptividade molar (ϵ_0) do ligante orgânico dissolvido em ácido sulfúrico aquoso, pH 1,1, em concentração variando entre 10^{-5} M e 10^{-4} M, foi determinada em cinco diferentes temperaturas, em 570 nm.

Os valores de absorbância lidos isotermicamente, a 570 nm, para cada amostra foram graficados contra concentração, obtendo-se ϵ_0 como a inclinação da melhor reta, conforme estabelece a lei de Lambert e Beer.

Os resultados obtidos figuram na Tabela VII. As Figuras 30 e 31 mostram uma das determinações efetuadas a 25°C, tanto para o ligante (30) como para o complexo (31).

3.5.2 - Absortividade molar do quelato

As amostras foram preparadas no mesmo solvente do caso anterior, empregando uma concentração de Hemateína que variou de $1 \cdot 10^{-5}$ M a $2 \cdot 10^{-5}$ M, empregando um excesso estequiométrico de metal de cem vezes em cada caso.

As mesmas temperaturas do item 3.5.1 foram mantidas neste caso.

Conforme experiências previamente efetuadas, constatou-se que a partir de uma certa razão Metal / Hemateína = 50 o equilíbrio da reação de formação do quelato já está totalmente deslocado para a direita (Figura 21) o que permite determinar o coeficiente molar de extinção com

segurança, com um excesso estequiométrico de cem vezes.

Os resultados obtidos nas cinco diferentes temperaturas são fornecidos na Tabela VII. A Figura 31 representa uma das determinações realizadas a 25°C.

Tabela VII - Absortividades molares do ligante orgânico e do quelato a cinco diferentes temperaturas determinados a 570 nm.

Temp(°C)	15	20	25	30	35
Hemateína ϵ_{Ht} (l/mol/cm)	163,02	152,82	172,85	195,36	180,84
Quelato ϵ_Q (l/mol/cm)	46222,0 4,42.10	52858,8 5,29.10	48359,8 4.84.10	47229,7 4.72.10	46245,0 4.62.10

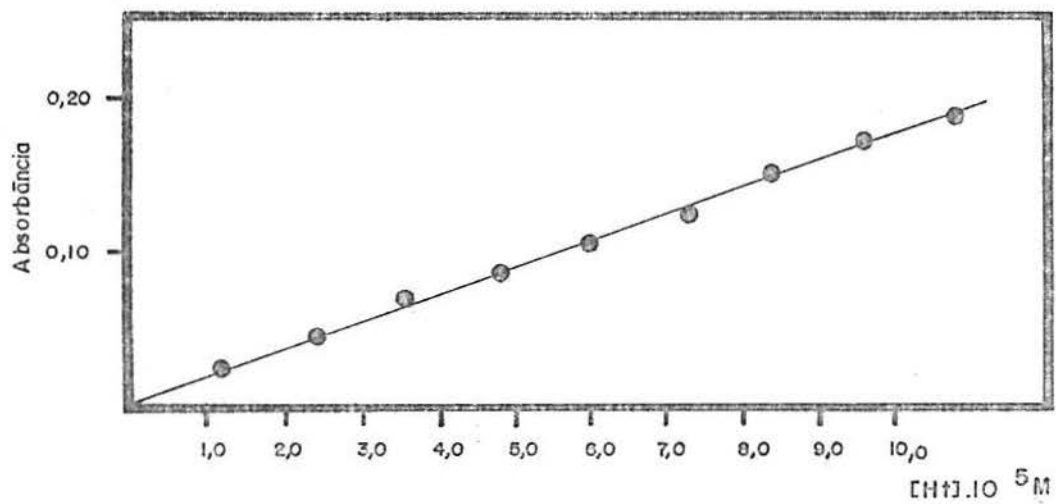


Figura 30 - Gráfico para determinação da absorvidade molar do ligante orgânico (Hemateína). $[Ht] = 10^{-5} M$ a $10^{-4} M$. Absorbâncias lidas em 570 nm a 25°C.

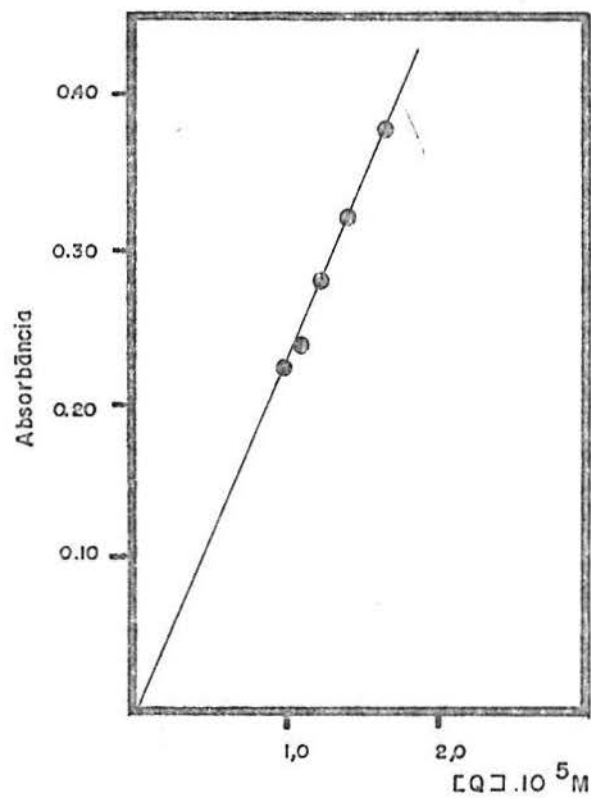


Figura 31 - Gráfico para determinação da absorvidade molar do quelato $[Sn(Ht)_2SO_4]$. $[Q] = 1 \cdot 10^{-5} M$ a $2 \cdot 10^{-5} M$. Absorbâncias lidas em 570 nm a 25°C.

3.6 - Determinação dos Parâmetros Termodinâmicos do complexo em solução

3.6.1 - Determinação da constante condicional de formação (β_{C_2}) e energia livre "padrão" de formação (ΔG°).

Todos os métodos empregados para determinação da constante condicional de estabilidade foram baseados em medidas espectrofotométricas, referindo-se a constante medida à reação de substituição de duas H_2O por dois ânions $C_{12}H_{11}O_6^-$ na primeira esfera de coordenação do complexo (veja item 1.3).

3.6.1.1 - Método do deslocamento incompleto do equilíbrio

Para aplicação deste método utilizaram-se as curvas "A" das Figuras 32, 33, 34, 35 e 36 e os valores de absorptividades molares dos ligante orgânico (ϵ_L) e do quelato (ϵ_Q) anteriormente determinados em 3.4.1 e 3.4.2.

De acordo com o exposto em 2.6.1, o cálculo da constante condicional de formação é dado pela equação (53).

$$\beta_{C_2} = \frac{Abs' / \epsilon_Q - 2 \epsilon_{Ht}}{([M]_0 - Abs' / \epsilon_Q - 2 \epsilon_{Ht}) ([LHt]_0 - 2 Abs' / \epsilon_Q - 2 \epsilon_{Ht})} \quad (53)$$

A relação entre a energia livre padrão da reação (ΔG°) e a referida constante de estabilidade (β_{C_2}) é dada pela expressão da isoterma de reação (Pilla, 1979):

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (74)$$

No presente caso, como a maioria dos reagentes não se encontra em estado padrão (atividade unitária) e como as atividades foram substituídas pelas concentrações, tem-se:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta C_2 \quad (75)$$

onde ΔG° refere-se à energia livre de formação do quelato nas condições reacionais escolhidas e βC_2 é a constante condicional de estabilidade já definida.

3.6.1.2 - Método de Mukherji-Dey

Traçaram-se curvas de absorvância do sistema metal-ligante orgânico a duas diferentes concentrações iniciais, contra a fração molar do metal (x_m) em cinco diferentes temperaturas em comprimento de onda fixo e igual a 570 nm. Figuras 32, 33, 34, 35 e 36.

Para o cálculo de βC_2 foram tomados: os valores das frações molares do metal num mesmo valor de absorvância para cada par das curvas traçadas, assim como, os valores das absorvâncias molares do quelato e do ligante orgânico, já determinadas (3.4.1 e 3.4.2), nas mesmas condições reacionais.

Também neste caso, calculou-se $\Delta G^\circ'$ a partir da equação (75).

Os dados obtidos, para βC_2 e $\Delta G^\circ'$, pelos dois métodos (3.6.1.1 e 3.6.1.2) estão na Tabela VIII. Cada resultado é a média de oito determinações.

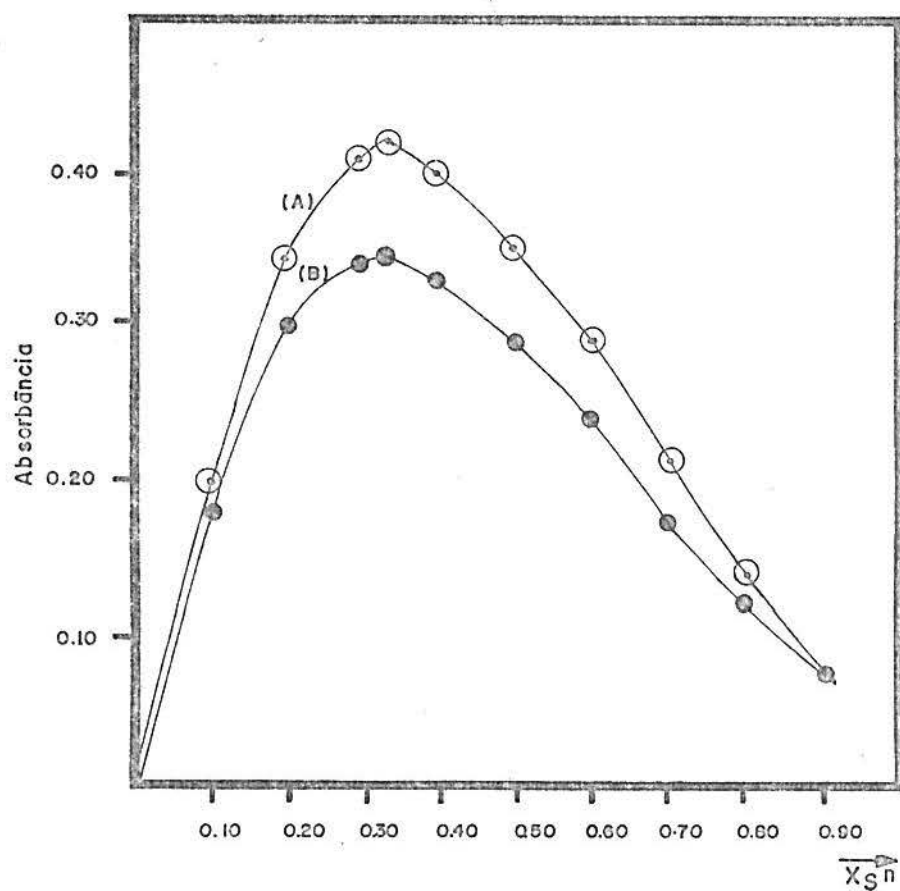


Figura 32 - Curvas de absorbância versus fração molar do metal (\overline{X}_{Sn}) a duas diferentes concentrações iniciais do ligante orgânico e do metal, em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.

(A) $[Ht] = [Sn] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

(B) $[Ht] = [Sn] = 7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

T = 15°C. Absorbâncias lidas em 570 nm.

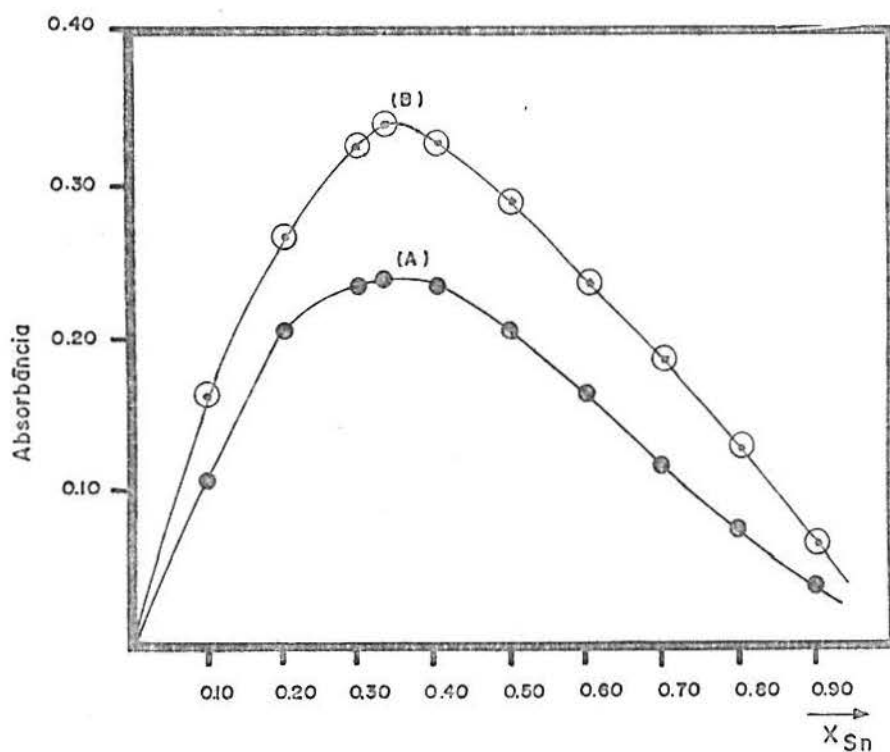


Figura 33 - Curvas de absorvância versus fração molar do metal (x_{Sn}) a duas diferentes concentrações iniciais do ligante orgânico e do metal, em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.

(A) $[Ht] = [Sn] = 8 \cdot 10^{-5} M$

(B) $[Ht] = [Sn] = 7 \cdot 10^{-5} M$

$T = 20^{\circ}C$. Absorvâncias lidas em 570 nm.

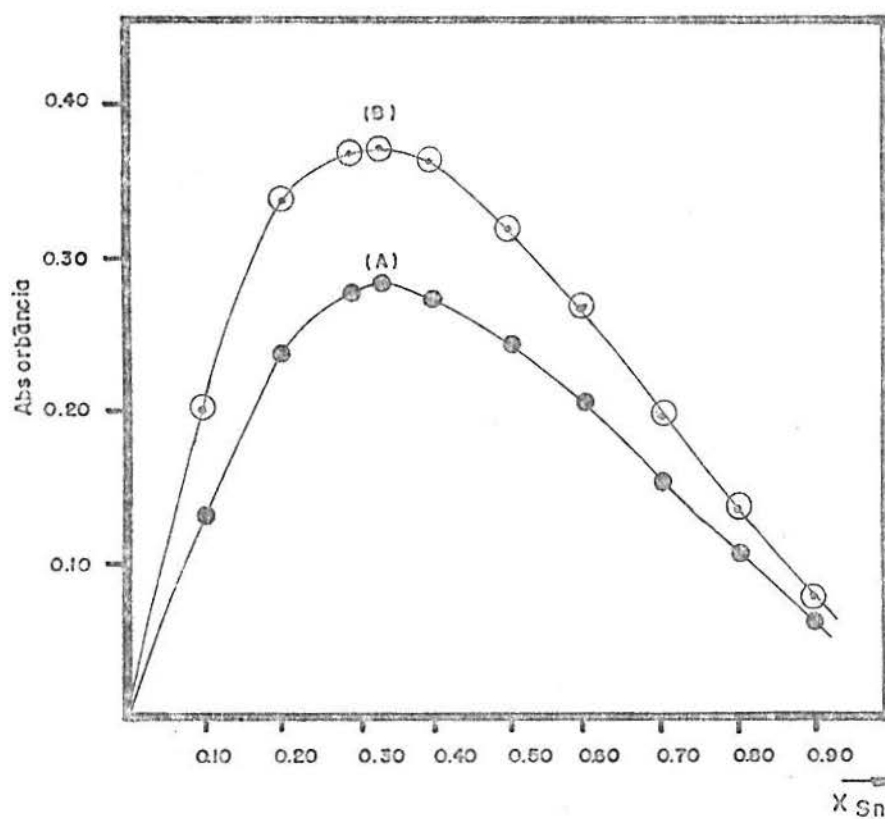


Figura 34 - Curvas de absorbância versus fração molar do metal (x_{Sn}) a duas diferentes concentrações iniciais do ligante orgânico e do metal, em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.

(A) $[Ht] = [Sn] = 8 \cdot 10^{-5} M$

(B) $[Ht] = [Sn] = 7 \cdot 10^{-5} M$

T = 25°C. Absorbâncias lidas em 570 nm.

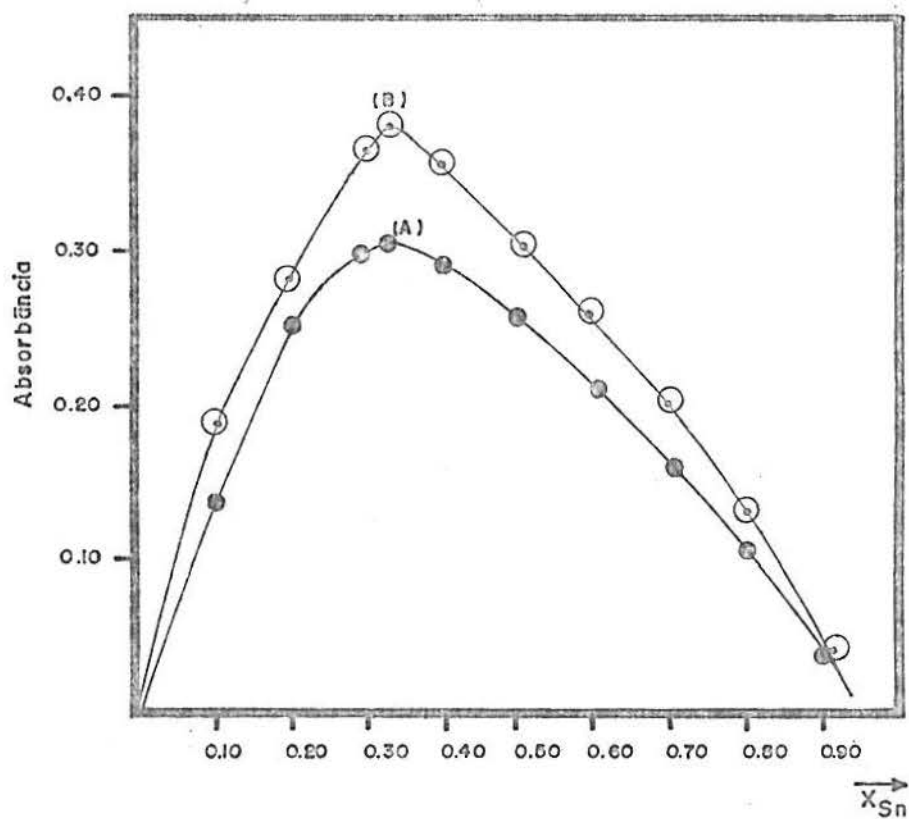


Figura 35 - Curvas de absorvância versus fração molar do metal (x_{Sn}) a duas diferentes concentrações iniciais do ligante orgânico e do metal, em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.

(A) $[Ht] = [Sn] = 8 \cdot 10^{-5}$ M

(B) $[Ht] = [Sn] = 7 \cdot 10^{-5}$ M

T = 30°C. Absorvâncias lidas em 570 nm.

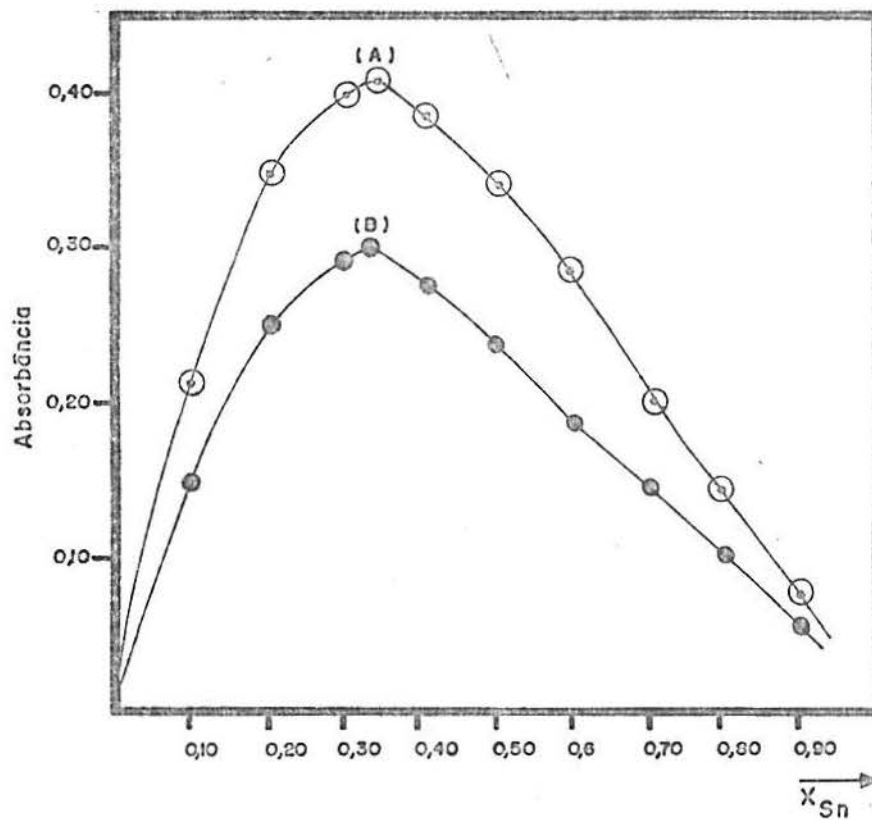


Figura 36 - Curvas de absorvância versus fração molar do metal (x_{Sn}) a duas diferentes concentrações iniciais do ligante orgânico e do metal, em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1.

(A) $[Ht] = [Sn] = 8 \cdot 10^{-5} M$

(B) $[Ht] = [Sn] = 7 \cdot 10^{-5} M$

T = 35°C. Absorvâncias lidas em 570 nm.

Tabela VIII - Valores médios da constante condicional de formação do quelato, seus respectivos log e ln em cinco diferentes temperaturas e os correspondentes valores de ΔG° determinados pelos métodos de Mukherji-Dey (1951) e deslocamento incompleto do equilíbrio.

temp. (°C)	35	30	25	20	15
$\beta C_2 (.10^6)$	3.73 0.22	3.14 0.12	2.71 0.20	1.93 0.12	2.41
log βC_2	8.57	8.50	8.43	8.28	8.38
ln βC_2	19.74	19.56	19.42	19.08	19.30
σ ln βC_2	0.05	0.04	0.07	0.06	
ΔG° (kcal/mol)	-11.69	-11.58	-11.50	-11.29	-11.42
ΔG° (kJ/mol)	-48.90	-48.47	-48.11	-47.22	-47.80

3.6.2 - Determinação da variação de entalpia "padrão" (ΔH°) e da variação de entropia "padrão" (ΔS°) da reação de complexação para o quelato $[Sn(Ht)_2SO_4]$

Conhecendo as constantes de equilíbrio de uma reação em mais de uma temperatura, podem-se determinar os valores de ΔH° e ΔS° para esta reação. Utiliza-se a relação linear proveniente da integração da equação de Van't Hoff (Pilla, 1979a).

$$\ln K = -a/T + c \quad (76)$$

onde: $a = \Delta H^\circ / R$

$c = \Delta S^\circ / R$

Graficando, no presente caso, $\ln \beta_{C_2}$ versus $1/T$, ficam determinados os valores ΔH° e ΔS° .

A Figura 37 mostra a correlação entre $\ln \beta_{C_2}$ e $1/T$ para o complexo em estudo.

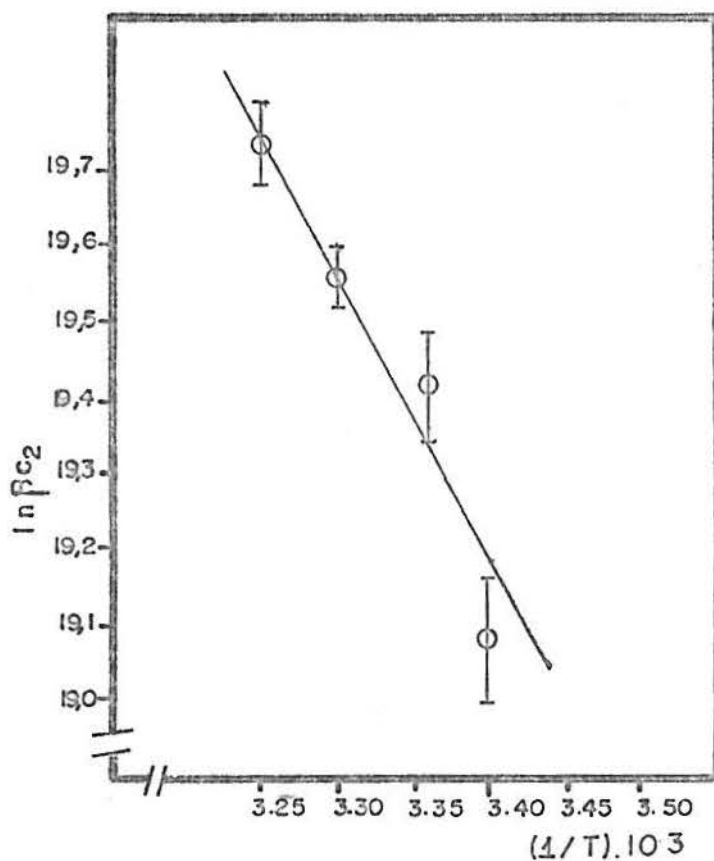


Figura 37 - Gráfico de $\ln \beta_{C_2}$ versus $1/T$ para o complexo $[Sn(Ht)_2 \cdot 50,4]$, $r = 0,98$; $r^2 = 0,97$.

A Tabela IX reproduz os valores dos parâmetros termodinâmicos de formação do quelato.

Tabela IX - Parâmetros termodinâmicos de formação do quelato $[Sn(Ht)_2SO_4]$ a 298 K; I = 0,11; meio aquo-sulfúrico, pH = 1,1.

ΔG_{298}	$\Delta H_{\text{médio}}$	ΔS_{298}
-11,5 kcal/mol	7,24 kcal/mol	62,88 cal/mol/K

Comentários sobre os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos de formação

Considerando a ordem de grandeza da constante condicional de formação do complexo obtida, pode-se concluir que a estabilidade termodinâmica deste é média, levando em conta dados referidos na literatura para outros complexos metálicos (Sillén, 1964a,b). Por este motivo, para o Sn, não foi possível empregar o método da razão molar (Yoe e col., 1944) para determinar a estequiometria do complexo, posto que ele se aplica unicamente a compostos de elevada estabilidade.

Os valores negativos de ΔG° , encontrados na faixa de temperaturas explorada indicam que a reação é espontânea.

Levando em conta que:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

pode-se afirmar que há dois fatores termodinâmicos que contribuem para a espontaneidade da reação. No presente

estudo, a contribuição entálpica sendo positiva, mostra que este fator não favorece a reação.

A entalpia da reação pode ser considerada como a soma algébrica das parcelas:

1 - O processo de ionização da Hemateína, em pH bastante inferior ao pK_a do próton da hidroxila em posição orto em relação à carbonila, deve consumir uma relativamente grande quantidade de energia ($\Delta H_1 > 0$).

2 - Por outro lado, a retirada de 2 (H_2O) e co-íon SO_4^{2-} , respectivamente, da primeira e segunda esferas de coordenação do Sn IV, para posterior substituição por dois ânions de Hemateína também deve ser um processo endotérmico ($\Delta H_2 > 0$).

3 - A entrada dos ânions $C_{16}H_{11}O_6^-$ na primeira esfera de coordenação deve acarretar liberação de energia térmica ($\Delta H_3 < 0$).

4 - Iguamente, o próton dissociado da Hemateína deve formar hidrônio (H_3O^+) ou hidroxônio ($H_9O_4^+$) (Daniels, 1966), sendo este processo nitidamente exotérmico ($\Delta H_4 < 0$).

Pelo anteriormente exposto, conclui-se que é a contribuição entrópica a maior responsável pela espontaneidade da reação de formação do complexo.

Com efeito, também aqui é possível decompor o valor global medido para ΔS° em parcelas de sinais opostos:

1 - A ligação de dois grupos de Hemateína em substituição a duas moléculas de água da primeira esfera de coordenação e do contra-íon SO_4^{2-} equivalente à atmosfera iônica do íon central, conduz a um aumento parcial de entropia no meio, posto que o número de graus de liberdade de translação aumenta ($\Delta S_1 > 0$).

2 - Por outro lado, a ionização da Hemateína, previamente a sua complexação, libera prótons, que mesmo solvatados aumentam o grau de desordem no meio solvente ($\Delta S_2 > 0$).

3 - O próprio processo de formação de ions H_3O^+ a partir dos prótons dissociados da Hemateína pode ser considerado um processo de diminuição parcial de entropia ($\Delta S_3 < 0$).

4 - Por último, cumpre citar o chamado "efeito quelato" (Huheey, 1986b) em que dois grupos unidentados ($2H_2O$) são substituídos por dois ligantes bidentados ($2 C_{16}H_{14}O_6^-$) dando origem a dois anéis de cinco membros, com efeito de estabilização adicional por deslocalização eletrônica.

O balanço entrópico, observado experimentalmente é positivo o que faz crer que as parcelas nega-entrópicas são sobrepujadas pelas de valor positivo.

3.7 - Espectroscopia Vibracional do Ligante Orgânico e do Quelato

Moléculas relativamente simples com um certo número de elementos de simetria, permitem o cálculo e a previsão de modos normais de vibração com a consequente atribuição de bandas observadas.

Por outro lado, o espectro vibracional de espécies bastante complexas apresenta-se, muitas vezes, complicado, não possibilitando a identificação de diversas bandas.

Entretanto, muitos autores tem verificado, empiricamente, que certos grupos de átomos sub-moleculares produzem bandas características e situadas dentro de um pequeno intervalo de frequência de onda.

São as chamadas frequências de grupo, podendo ser encontradas praticamente em todas as moléculas onde determinados grupos de átomos ocorrem.

O acima exposto retrata a situação do ligante orgânico Hemateína, cujo único elemento de simetria é a identidade (E).

Segundo Nakamoto (1957), o estudo comparativo dos espectros vibracionais do ligante puro e deste coordenado ao metal permite obter informações valiosas sobre a natureza da união meta-ligante e estrutura do complexo.

Conforme o mesmo autor, a coordenação produz:

- a) aparecimento de novas bandas, desdobramento ou até desaparecimento de outras;
- b) deslocamento de frequências de bandas;
- c) intensificação ou abrandamento do espectro.

Os espectros vibracionais do ligante orgânico e do quelato foram preliminarmente obtidos em aparelho Shimadzu e a seguir traçados em Espectrofotômetro Infravermelho com transformada de Fourier, marca Nicolet; empregando pastilhas de KBr, em concentrações variando de 1 a 2 % conforme a natureza da amostra (ligante ou complexo).

A Figura (38) representa, de forma comparativa, os espectros do ligante (Hemateína) e do quelato, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} .

a) Ligante

As bandas mais significativas são a seguir atribuídas:

$3428,8\text{ cm}^{-1}$ - banda característica de estiramento O-H apresentando-se fortemente associada devido à formação de ligação hidrogênica intramolecular, Colthup (1975a). Silverstein (1979a) também indica esta região pelo mesmo motivo, destacando que este tipo de ligação é devido ao fato de ter-se um grupo aceptor de prótons próximo ao grupo OH.

$3598,8\text{ cm}^{-1}$ - Silverstein (1979a) sugere que se pode atribuir esta banda ao estiramento O-H "livre". Provavelmente este seja o caso de vibração da OH alcoólica com pequena contribuição da OH (não ligada) vizinha da carbonila, presentes no ligante.

$3100-3000\text{ cm}^{-1}$ - Estudos realizados por Josien (1956) indicam ser esta região característica de bandas de estiramento C-H aromático e de vibrações benzênicas. Para a Hemateína, estas são difíceis de

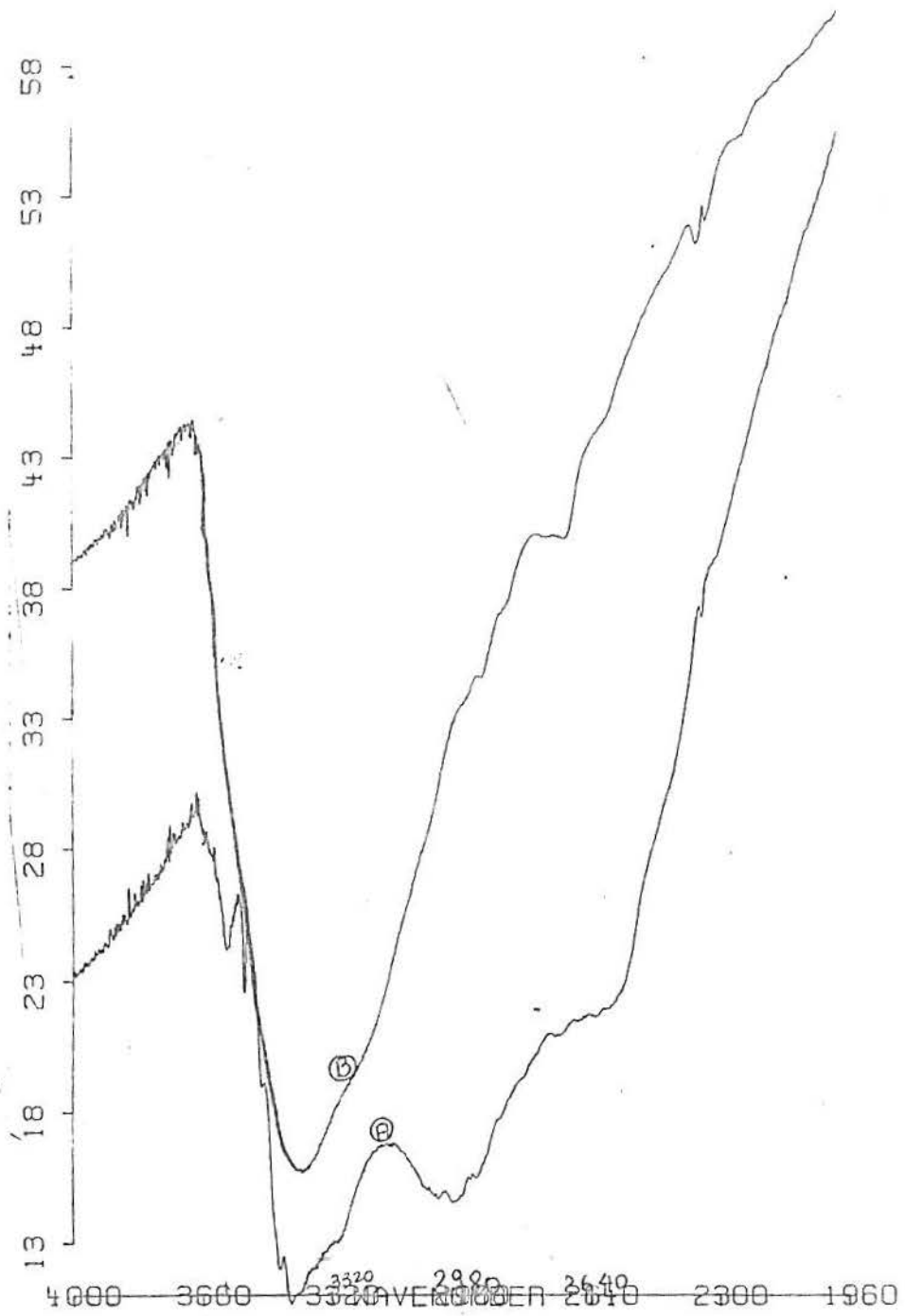


Figura 38 - Espectro vibracional comparativo do ligante orgânico (A) e do quelato (B) no intervalo de 4000 a 2000 cm^{-1}

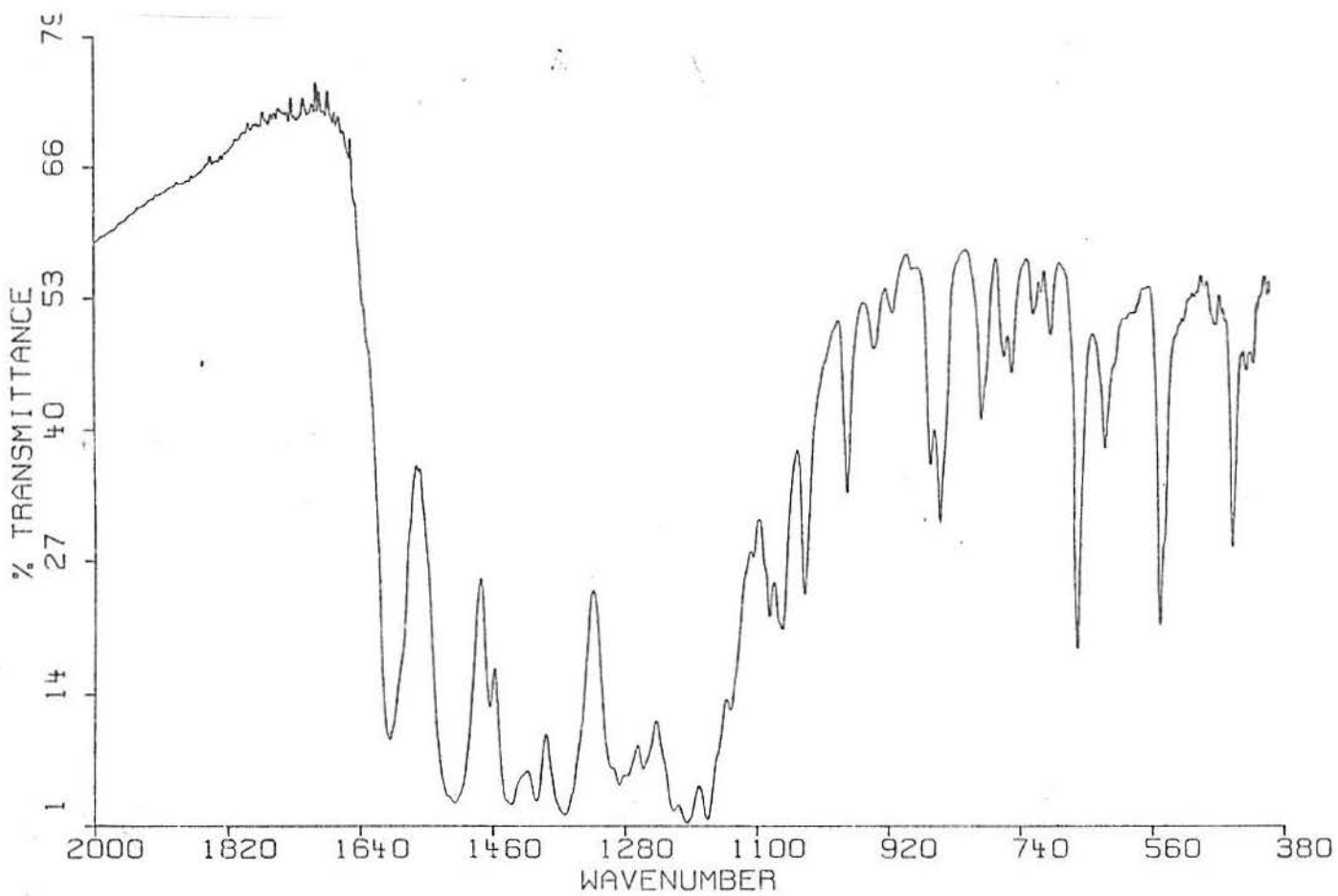


Figura 39 - Espectro vibracional do ligante orgânico no intervalo de 2000 a 380 cm^{-1} .

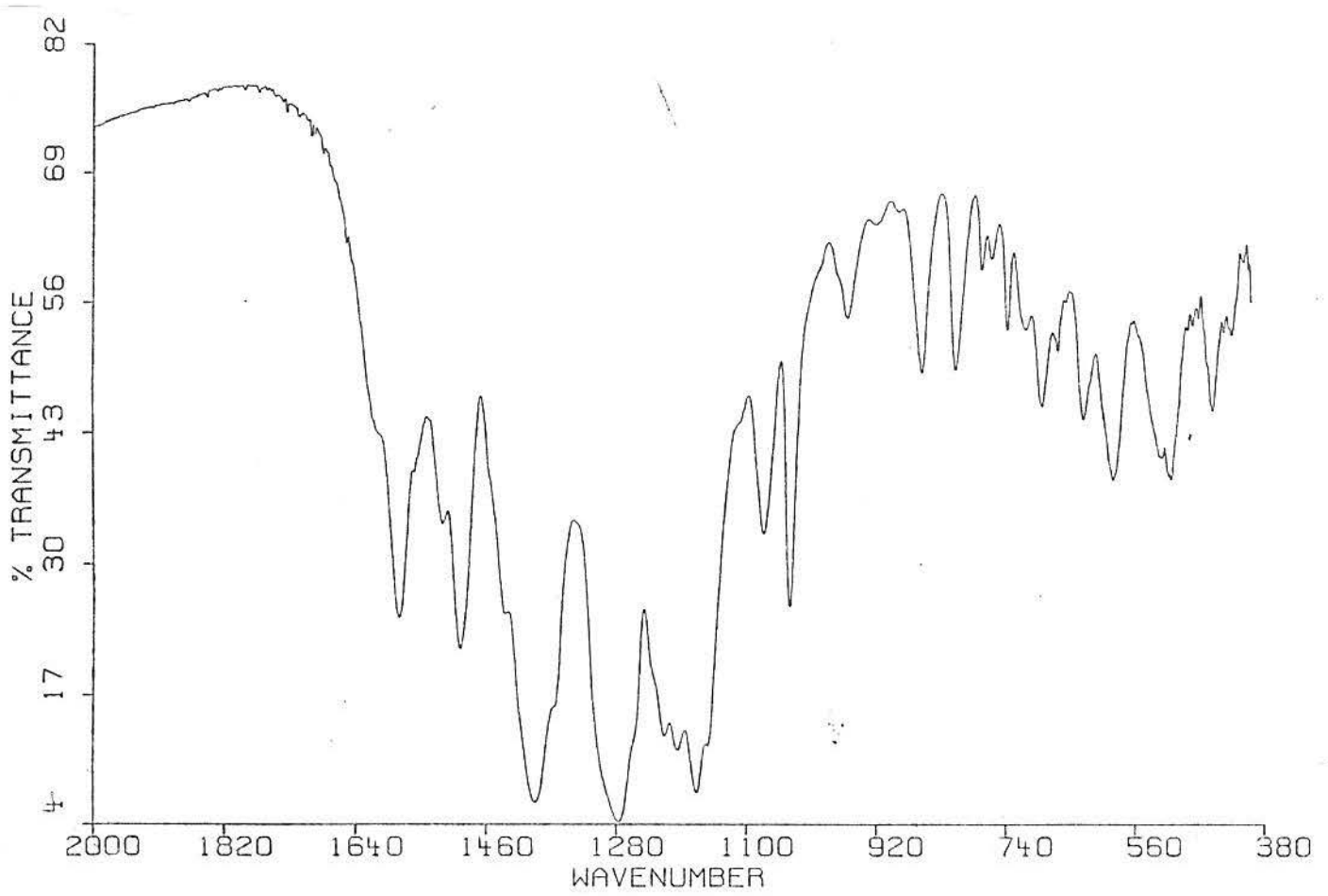


Figura 40 - Espectro vibracional do quelato no intervalo de 2000 a 380 cm^{-1} .

caracterização precisa, pois, encontram-se, provavelmente, encobertas pela banda muito larga das hidroxilas.

2930-3100 cm^{-1} - Nesta região têm-se as bandas de vibração e de estiramento simétrico e assimétrico do CH_2 alifático de compostos cíclicos, conforme estudos de Wiberley (1960); sendo que estas também se encontram encobertas pela banda das hidroxilas.

A comparação dos dois espectros, nos permite observar que na região em torno de 3500 cm^{-1} , as intensidades das associações por ponte de hidrogênio presentes no ligante livre, diminuem significativamente após a complexação.

A Figura 39 representa o espectro vibracional do ligante orgânico (Hemateína), na faixa espectral compreendida entre 2000 cm^{-1} a 380 cm^{-1} , sendo dadas as principais bandas:

1632,8 cm^{-1} (ombro) estiramento $\text{C}=\text{C}$ de sistema aromático, indicado por Dhar e Gupta (1971) e Rasmussen (1949) como bandas de intensidade moderada que se apresentam deslocadas para frequências mais baixas devido à conjugação. A posição desta para $\text{C}=\text{C}$ não conjugada é 1660 cm^{-1} . Dhar e col estudaram o efeito de substituições no anel aromático e suas relações com o deslocamento da banda de estiramento $\text{C}=\text{C}$, constatando que a posição desta é bastante influenciada pela localização e natureza dos grupos substituintes introduzidos no anel aromático.

1604 cm^{-1} (forte) estiramento $\text{C}=\text{O}$. Thompson e Torkington (1945) mostraram que a conjugação de um

grupo carbonila com ligações C=C alternadas ou não, produz um deslocamento batocrômico no estiramento C=O, normalmente ocorrendo acima de 1650 cm^{-1} . De acordo com observações de Dhar e Gupta (1971) a presença de um grupo OH no anel quinonóide, em posição 2 em relação à carbonila, desloca o pico de absorção também para valores de mais baixa energia, devido à ressonância estabelecida entre o grupo OH e a carbonila.

1400 a 1600 cm^{-1} - Região característica das vibrações do anel aromático, que estão superpostas a outras impossibilitando sua identificação. Josien (1956) constatou que a posição dos picos depende do tipo de substituição no anel.

1440 e 1460 cm^{-1} (forte) - Deformação do grupo CH_2 . Ambos picos são passíveis desta atribuição. Colthup (1975b) indica que a banda de absorção deste grupo ocorre próxima a 1440 cm^{-1} quando esta se encontra junto à ligação dupla.

1360 cm^{-1} (forte) deformação OH de fenol, segundo Dhar e Gupta (1971) e Richards e Thompson (1947).

1296 e 1248 cm^{-1} - Colthup (1975c) atribui as bandas de alta intensidade presentes nesta região à vibração fenólica C-O.

$1084,6\text{ cm}^{-1}$ - estiramento assimétrico C-O-C de éter cíclico com seis membros (Colthup, 1975d).

$790,4\text{ cm}^{-1}$ - estiramento simétrico C-O-C de éter cíclico com anel de seis membros (Colthup, 1975d).

A Figura 40 representa o espectro vibracional do

quelato na região de 2000 cm^{-1} a 380 cm^{-1} .

A complexação é bastante evidente, pois as vibrações fortes ou médias que ocorrem no esqueleto do ligante, sofrem pequenas alterações no complexo, principalmente o estiramento da carbonila que é deslocado significativamente para $1528,4\text{ cm}^{-1}$, confirmando o comprometimento desta devido à quelação.

Segundo Nakamoto (1957), as bandas características do ion sulfato aparecem na região de 1300 a 600 cm^{-1} , dependendo do modo como este se encontra coordenado ao ion metálico central.

De acordo com este autor o ion sulfato livre, apresenta duas bandas características 973 cm^{-1} (mf) e 1104 cm^{-1} (mf), sendo a de 1104 cm^{-1} bastante larga e típica.

Para o sulfato monocoordenado, Nakamoto assinala três bandas: 970 cm^{-1} (m), 438 cm^{-1} (m) e 1032 - 1044 cm^{-1} (f); o sulfato bicoordenado é apresentado com quatro bandas características: 995 cm^{-1} (m), 1050 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} (f).

Finholt (1965) confirmou as mesmas bandas para sulfato monodentado, além de descrever as vibrações ativas no infravermelho para o ion sulfato em suas diferentes possibilidades de interação com o ion metálico central, de acordo com a simetria observada para cada caso.

Eskenazi (1966) discute o espectro vibracional do ion sulfato, distinguindo o caso deste atuando como ponte, que segundo este autor apresenta banda muito larga na região de 1100 cm^{-1} .

No espectro vibracional do quelato (Figura 40) não se observa a presença de nenhuma banda muito larga na região próxima a 1100 cm^{-1} (sulfato ponte) ou na região apresentada

por Nakamoto (1957) como devida a ion sulfato livre, o que descarta a possibilidade de existir na molécula o ânion SO_4^{2-} em ponte ou livre. Entretanto a distinção entre sulfato monodentado ou bidentado não pode ser estabelecida, pois, na região em que estas bandas deveriam aparecer, ocorrem várias outras de alta intensidade, dificultando o processo de identificação de cada uma delas.

Nakamoto (1978) tem atribuído a região entre 500 e 400 cm^{-1} para as vibrações ν (M-O) para complexos de metais de transição com acetilacetatos.

Fav e Pennavaia (1968) atribuíram a mesma região para acetilacetatos de Zircônio e Háfnio.

Kawasaki (1966) fez referência a uma banda forte próxima a 450 cm^{-1} como sendo devida à vibração Sn-O, para acetilacetatos de Sn (IV).

Baseando-se nestas observações, Kulkarni (1981) atribuiu duas bandas de intensidade média na região de 475-397 cm^{-1} que não aparecem no espectro do ligante, como sendo devidas à vibração Sn-O.

Tais observações confirmam resultados obtidos também por Zuckerman (1971).

Para o quelato, estanho-hemateína-sulfato, não foi possível distinguir satisfatoriamente as bandas relativas ao estiramento Sn-O conforme relatam outros autores, pois os picos do ligante, de alta intensidade que aparecem nesta região, interferem significativamente com as da ligação Sn-O procuradas, tornando imprecisa sua identificação.

Constata-se no entanto uma banda que aparece bastante fina e definida no espectro do ligante, em 450 cm^{-1} , e que sofre alargamento perceptível no espectro do quelato.

podendo-se atribuir este fato como devido à superposição da banda de estiramento Sn-O com aquela do ligante.

Finalmente, é possível concluir, pelo estudo comparativo do espectro vibracional dos ligantes com o do complexo ternário que:

a) não é possível definir a forma como o ânion sulfato está ligado ao íon metálico central (se mono ou bidentado).

b) o sítio de coordenação da hemateína é provavelmente o grupamento orto-hidroxiquinóide, prevendo-se que as hidroxilas do anel aromático não participam do processo de complexação.

3.8 - Espectroscopia Mössbauer

As medidas Mössbauer foram obtidas usando-se uma fonte de ^{119m}Sn em estannato de bário (BaSnO_3). As escalas de velocidade foram calibradas com o auxílio de uma fonte de ^{57}Co em Rh e de um absorvedor de ferro metálico. Foram tomados espectros com as amostras em duas temperaturas diferentes: ambiente (300 K) e do nitrogênio líquido (77 K), mantendo-se inalteradas as demais condições de medida. Os deslocamentos isoméricos estão referidos ao material da fonte utilizada, ou seja, ao estannato de bário.

Foram caracterizados o sulfato de estanho IV, obtido por digestão do metal em ácido sulfúrico concentrado, conforme descrito em 2.1.2 e o complexo sólido puro de estanho-hemateína-sulfato, preparado de acordo com o item 2.3.4. O primeiro foi investigado a 77 K e o segundo, a 77 K e a 298 K. Os espectros referentes àqueles sistemas estão representados nas Figuras 41, 42 e 43.

A Tabela X reúne os parâmetros obtidos para os referidos compostos.

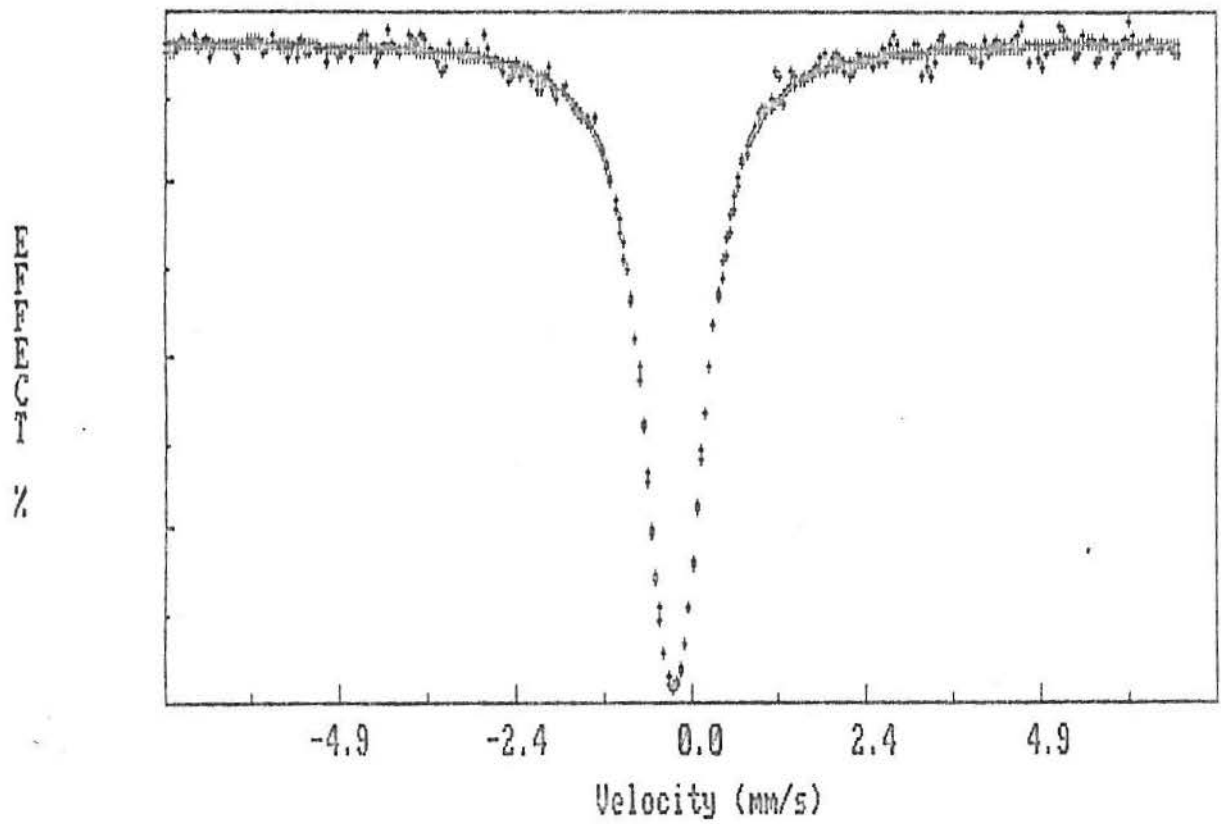


Figura 41 - Espectro Mössbauer de solução de sulfato de estanho em ácido sulfúrico concentrado a 77 K.

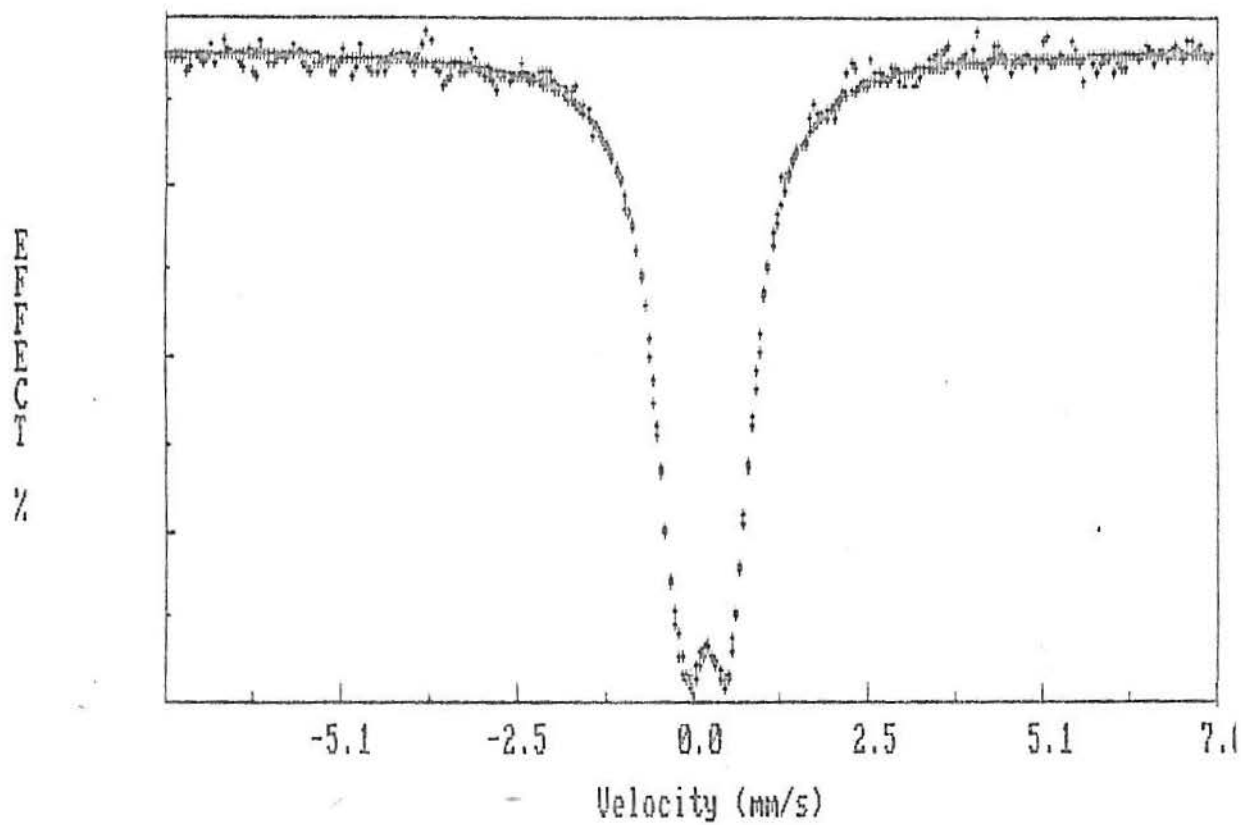


Figura 42 -- Espectro Mössbauer do complexo sólido a 77 K.

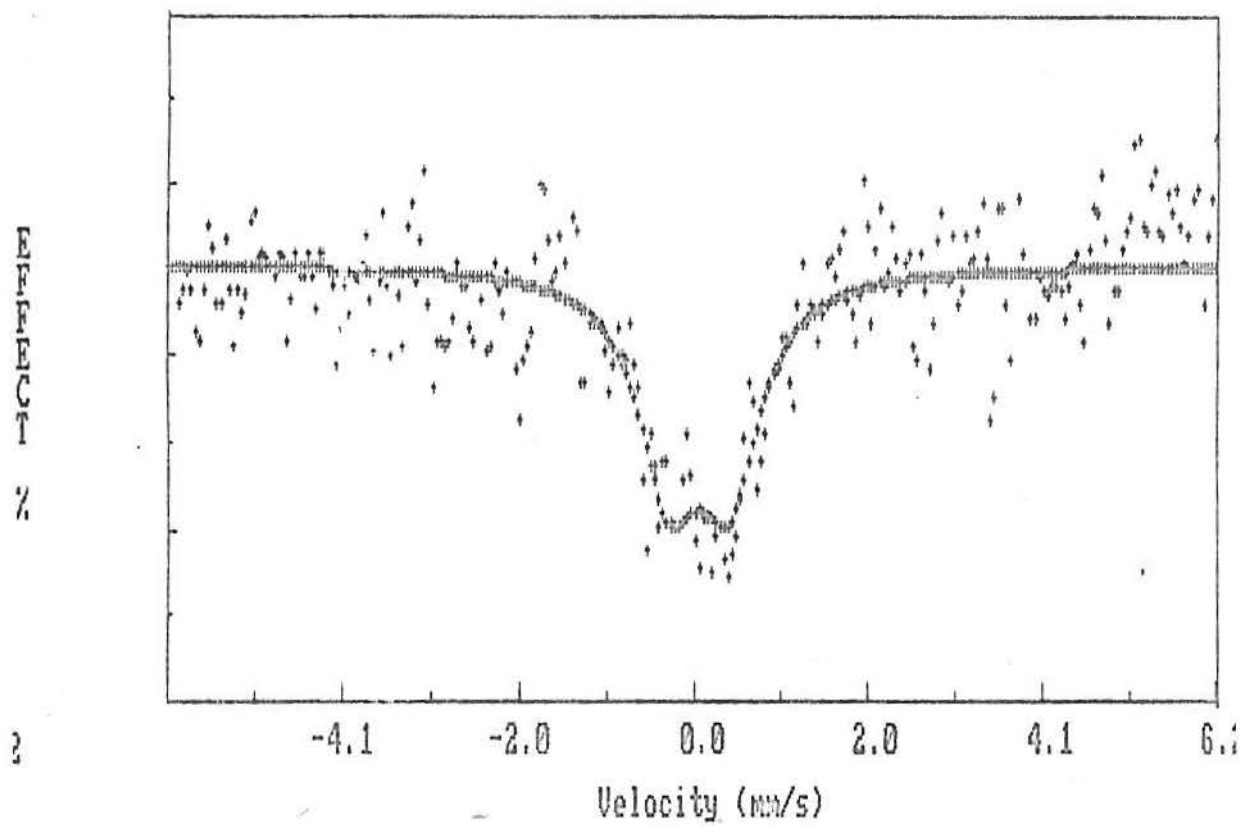


Figura 43 - Espectro Mössbauer do complexo sólido a 298 K.

Tabela X - Parâmetros Mössbauer medidos para os compostos: (1) sulfato de estanho IV, na temperatura do N₂ líquido (77 K) e (2) complexo [Sn(Ht)₂SO₄] nas temperaturas de 77 K e 298 K.

Fonte: estanato de bário (BaSnO₃).

Temperatura: 77 K

	IS	EQ	Γ	Ef %
[Sn(Ht) ₂ SO ₄]	0.17	0.69	0.86	1.3
Sn(SO ₄) ₂	-0.24	0.30	0.84	1.54

Temperatura: 298 K

	IS	EQ	Γ	Ef %
[Sn(Ht) ₂ SO ₄]	0.07	0.72	0.88	0.08

3.8.1 - Deslocamento Isomérico - IS ou δ_{IS}

Este parâmetro além de refletir a interação energética de elétrons "s" com o núcleo depende sensivelmente da eletronegatividade dos átomos ligados diretamente ao metal (no caso, Sn).

Greenwood e col (1967) caracterizaram muito bem esta influência, utilizando um grande número de compostos hexacoordenados de Sn (IV), onde os átomos unidos diretamente

ao íon metálico central são substituídos sistematicamente, com o objetivo de observar o efeito produzido nos parâmetros Mossbauer. A partir dos dados de IS obtidos para compostos diferentemente substituídos, Greenwood estabeleceu uma dependência entre a eletronegatividade dos halogênios empregados e os respectivos IS. Segundo este autor, aumentando-se o caráter eletronegativo dos grupos substituintes ligados ao metal (Sn^{IV}), o valor de IS sofrerá decréscimo. Esta observação é atribuída ao fato de que quanto maior aquela característica do ligante, menor será a densidade de elétrons "s" no núcleo de estanho, diminuindo conseqüentemente o valor de IS.

Por exemplo, valores de IS para SnO_2 e SnF_4 , conforme o mesmo autor, utilizando fonte de SnO_2 , dão como resultado 0,0 e - 0,4 mm.s^{-1} , respectivamente, mostrando que mesmo no caso de Sn^{IV} é possível obter IS negativo em situação em que os átomos ligantes sejam bastante eletronegativos ($E_p(\text{O}) = 3,44$ e $E_p(\text{F}) = 3,98$) na escala de Pauling (Huheey, 1983).

Na Tabela XI dada a seguir, observam-se dados interessantes obtidos por Greenwood (1967) em que se pode comprovar o efeito do decréscimo do parâmetro IS com o aumento da eletronegatividade do ligante.

Tabela XI - Dados do trabalho de Greenwood.

Fonte: SnO₂

Composto	IS (mm.s ⁻¹)	EQ (mm.s ⁻¹)
SnCl ₂ (acac) ₂	0,25	0
(Me ₄ N) ₂ SnCl ₆	0,50	0
(Me ₄ N) ₂ SnBr ₆	0,87	0
(Me ₄ N) ₂ SnI ₆	1,25	0
Me ₂ Sn{[Ph ₂ P(O)] ₂ N} ₂	1,28	4,18
SnCl ₂ (C ₂ O ₆) ₂	0,30	0
SnCl ₄ (biopv)	0,42	0
SnCl ₄ (C ₂ O ₄ H) ₂	0,45	0
Me ₂ Sn(C ₂ O ₄) ₂	0,85	1,93
Me ₂ Sn(H ₂ O) _n OH ⁺	1,37	3,90

Allen (1974) analisou parâmetros Mössbauer com o objetivo de obter maiores informações estruturais sobre uma série de complexos de Sn (IV) com ditiolatos, diferentemente substituídos por halogênios e espécies orgânicas. Os IS registrados para tais compostos mostram uma correlação linear com a eletronegatividade do halogênio substituinte. A significativa variação nos valores de IS, também é atribuída à facilidade de distorção da esfera de coordenação em volta do átomo de Sn. Os deslocamentos observados são relativamente mais positivos do que para os correspondentes acetilacetatos (Zuckerman, 1971), sendo os baixos valores obtidos para estes últimos compatíveis com a natureza polar dos acetilacetatos.

Tabela XII - Dados de Espectroscopia Mössbauer

Fonte: Estanato de Bário

Compostos	IS	EQ	Referência
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{koj})_2$	1,22	3,60	Naik, 1973
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{koj})_2$	1,35	3,70	Naik, 1973
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{koj})_2$	0,80	1,98	Naik, 1973
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{pic})_2$	1,45	4,35	Naik, 1971
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{pic})_2$	1,18	4,02	Naik, 1971
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{pic})_2$	0,80	1,94	Naik, 1971
$\text{SnI}_2(\text{pic})_2$	0,64	-	Naik, 1971
$\text{SnBr}_2(\text{pic})_2$	0,44	-	Naik, 1971
$\text{SnCl}_2(\text{pic})_2$	0,15	-	Naik, 1971
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{dipic})$	1,46	4,07	Naik, 1971
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{dipic})\text{H}_2\text{O}$	1,22	3,99	Naik, 1971
$\text{Sn}(\text{dipic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,20	0,96	Naik, 1971
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{Sn}(\text{mnt})_2\text{Br}_2$	1,14	-	Allen, 1974
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{Sn}(\text{mnt})_2\text{I}_2$	1,24	-	Allen, 1974
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{Sn}(\text{mnt})_2(\text{CH}_3)_2$	1,36	2,46	Allen, 1974
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{Sn}(\text{mnt})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,22	1,40	Allen, 1974

quando comparados com os complexos de ditiolatos.

Kulkarni (1981) preparou ligantes obtidos por condensação do 2,2'-hidroxichalconas com etilenodiamina, reagindo-os posteriormente com tetracloreto de estanho anidro, resultando complexos do tipo Sn.L.Cl_2 , onde "L" é um ligante duplamente desprotonado.

Os valores de IS obtidos para estes complexos são menores do que os observados para cloreto de Sn (IV) (Zuckerman, 1967).

Valores baixos de IS foram igualmente constatados para complexos de Sn (IV) com outros ligantes, não-haloqênios, os quais também apresentam forte interação com o metal (Sandhu, 1977).

Zuckerman (1967) estudou diferentes complexos de Sn IV com ligantes mistos constituídos não só por haloqênios, como também por grupos contendo como átomos doadores o oxigênio ou elementos do grupo V. A constatação geral foi que o deslocamento isomérico (IS) sempre era menor no caso em que o oxigênio estava na primeira esfera de coordenação. Tal decréscimo nos valores de IS pode ser atribuído não só à alta eletronegatividade do oxigênio como também às interações $p\pi - d\pi$ com o estanho.

O número de publicações referentes a medidas Mossbauer de complexos mistos de estanho IV com haloqênio e espécies orgânicas com diversos átomos doadores (N, C, S, As, P, etc..) é muito elevada. (Veja por exemplo: Naik (1971), Reichle (1966), Naik (1973), Debye (1968), Ruddick (1975), Honnick (1979))

Entretanto, estudos de compostos deste metal com ligantes em que o átomo doador é o oxigênio sem a presença de

haloqênio são bem mais reduzidos. Mais rara ainda é a existência de referências em que os únicos átomos ligados ao Sn IV sejam oxigênios.

Por esta razão, o estudo comparativo dos resultados obtidos no presente trabalho com aqueles da literatura tornou-se bastante difícil.

Para o sulfato de estanho, cujo espectro Mössbauer é mostrado na Figura 41, o IS correspondente é $-0,24 \text{ mm.s}^{-1}$. Este valor é característico para Sn em estado de oxidação (IV), tendo-se com isso a certeza de que a solução de partida para a reação com a Hemateína (ligante orgânico) possuía o metal naquele estado de oxidação. Este dado vem confirmar um fato bastante conhecido (Vogel, 1981) ou seja que a reação entre Sn metálico e ácido sulfúrico concentrado tem como resultado o sulfato de estanho IV $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]$.

No presente caso, o valor de IS obtido além de muito baixo foi negativo, provavelmente atribuível à eletroatração dos oxigênios dos grupos SO_4^{2-} .

Para o quelato $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$ o valor do deslocamento isomérico observado foi de $0,17 \text{ mm.s}^{-1}$ a 77 K e $0,07 \text{ mm.s}^{-1}$, a 298 K, confirmando também, o estado de oxidação IV para o metal após a quelacão (Figuras 42 e 43).

A observação de valores baixos de deslocamento isomérico obtidos para o complexo estudado permite inferir que os átomos coordenados ao metal são bastante eletronegativos levando à conclusão de que estes são oxigênios, tendo em vista os ligantes envolvidos.

Além disso, é possível supor que toda a primeira esfera de coordenação é constituída somente de átomos daquele elemento.

3.8.2 - Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q ou EQ)

O desdobramento quadrupolar (EQ) é um importante parâmetro que contribui significativamente para o esclarecimento da simetria e estrutura das circunvizinhanças do átomo metálico central do complexo.

Quando um átomo em um sólido se encontra cercado por vizinhos que observam uma simetria perfeitamente cúbica, a distribuição de carga eletrônica em torno daquele é esférica e a resultante da interação do momento de quadrupolo nuclear com os elétrons que circundam o núcleo será nula.

Por outro lado, se a simetria dos vizinhos for diferente da cúbica (esférica), existirá um gradiente de campo elétrico agindo no sítio em que o átomo se encontra. Sob a ação deste gradiente de campo elétrico, a distribuição eletrônica não mais será esférica, interagindo esta com o momento de quadrupolo nuclear, dando origem ao EQ.

Greenwood e col (1967) efetuaram um estudo sistemático de muitos complexos de estanho (Sn IV) e observaram a ausência de EQ para quase todos os compostos hexacoordenados deste metal em que os átomos a ele diretamente unidos eram oxigênio, nitrogênio ou cloro. Tal comportamento sofria alterações quando um dos grupos ligantes era trocado por um radical alquila ou outro ligante orgânico em que o doador unido diretamente ao estanho fosse um carbono (veja Tabelas XI e XII).

Com base em tais observações, Greenwood estabeleceu uma regra segundo a qual espectros Mossbauer de compostos de Sn IV hexacoordenados apresentam desdobramento quadrupolar nulo desde que os vários átomos que circundam o metal possuam

elétrons $p \pi$ não-liqantes. Uma interpretação aceitável deste fato pode ser obtida em função das interações de liqações sigma (σ) e pi (π). Os orbitais moleculares liqantes sigma em torno do ion Sn IV envolvem orbitais atômicos $5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ e $5d_{x^2-y^2}$ e $5d_{z^2}$ com as devidas combinações lineares de orbitais liqantes.

Quaisquer variações nos coeficientes das funções de onda que descrevem estes orbitais moleculares sigma-liqantes parecem estar compensadas de modo que pequenas diferenças na eletronegatividade dos liqantes ou nas distâncias radiais das liqações não conduz ao aparecimento de um gradiente de campo elétrico detectável no núcleo de estanho.

Adicionalmente, desde que todos os seis átomos diretamente unidos ao ion central tenham orbitais atômicos $p \pi$ preenchidos, os quais possam tomar parte em interações orbitais moleculares π com os orbitais vazos " $t_{2g} 5d$ " do estanho, tais interações compensarão quaisquer pequenos desvios da simetria O_h "sentida" pelo núcleo de estanho, levando a um gradiente de campo elétrico imperceptível por este.

Doadores do tipo "carbono saturado" não possuem elétrons $p \pi$, não havendo, então, a possibilidade de formação de liqações π com os orbitais "5d" vazos do metal. Como consequência, a liqação Sn-C possui características diferentes das demais supra-citadas, alterando a estrutura octaédrica perfeita em torno do metal, e ocasionando o aparecimento de EQ no espectro Mössbauer.

Para o caso de geometria tetracoordenada, Greenwood, considera como semelhante à anteriormente citada.

Generalizando, pode-se dizer que tanto para

complexos hexa como tetracoordenados de Sn (IV) observa-se um gradiente de campo elétrico e interação quadrupolar apenas quando há um desequilíbrio em relação às interações σ .

Considerações semelhantes a estas, tem sido feitas por vários autores, onde enfatizam as ligações p σ - d σ e as puramente σ , com suas influências sobre os valores de EQ.

No presente trabalho, foram obtidos os espectros Mössbauer de dois compostos de estanho IV (conforme se observa na Tabela X): o sulfato $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]$ e o quelato $[\text{Sn}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{SO}_4]$. O primeiro foi investigado em meio sulfúrico, a 77 K e o segundo como sólido puro, a 77 K e a 298 K, obtendo-se os valores de $0,30 \text{ mm.s}^{-1}$ no primeiro caso e $0,69 \text{ mm.s}^{-1}$ e $0,72 \text{ mm.s}^{-1}$, respectivamente no segundo.

Baseando-se nos dados de EQ colhidos para o complexo $[\text{Sn}(\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{SO}_4]$ a duas diferentes temperaturas é possível inferir que:

a) Os pequenos valores obtidos para EQ vêm reforçar a sugestão inicialmente feita com base nos valores de IS de que existe uma grande probabilidade das ligações do Sn serem unicamente com oxigênio (mesmos átomos doadores).

b) Se os grupos ligantes presos ao Sn fossem todos iguais, o valor de EQ deveria ser nulo. No entanto, no composto em estudo têm-se dois ligantes orgânicos (2 Ht^-) e um inorgânico (SO_4^{2-}), sendo que ambos diferem significativamente entre si quanto à estruturas, polaridade, simetria e carga elétrica, ocasionando o aparecimento de EQ.

No entanto, este valor é pequeno quando comparado com situações de ligantes em que os átomos unidos diretamente ao metal são diferentes entre si. (Tabelas XI e XII).

c) Adicionalmente, na eletroforese realizada com o

quelato não se observou qualquer migração do composto em solução, nas condições da experiência.

Esta constatação nos levou a supor a eletroneutralidade do complexo, não só levando em conta a soma das cargas negativas dos ligantes, como também, a denticidade de cada um.

De fato, a Hemateína, é comprovadamente bidentada, segundo dados de seu espectro infravermelho e trabalho anteriormente realizado por Souza (1982); por outro lado, o ânion sulfato tem possibilidade de ser bidentado ou monodentado, situação não definida por espectroscopia vibracional do composto (Veja item 3.7).

Entretanto, tendo em vista a carga duplamente negativa do sulfato e a eletroneutralidade do complexo, conclui-se que o sulfato é bidentado e o número de coordenação do estanho é provavelmente seis.

Com efeito, os dados obtidos para desdobramento quadrupolar do complexo, $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$, levam a crer na possibilidade de uma simetria local octaédrica para o átomo de Sn, a qual se apresenta um pouco distorcida devido às diferenças de natureza físico-química entre os ligantes.

Assim, apesar de que os átomos unidos ao íon metálico central sejam idênticos entre si, o pequeno valor de EQ observado pode ser justificado.

3.8.3 - Variação do Efeito Mössbauer com a Temperatura

Estudos da variação do efeito Mossbauer com a temperatura, podem fornecer informações relacionadas com a rigidez com que o átomo de Sn é mantido no sólido em estudo.

O fator "f" (já mencionado anteriormente, item 2.8) relaciona a possibilidade de emissão ν sem perda de energia por recuo, que por sua vez depende da rigidez da rede cristalina.

A relação do fator "f" com a temperatura pode ser expressa pelo parâmetro "a" dada por:

$$a = \ln(A_{(T_1)} / A_{(T_2)}) / (T_1 - T_2) \quad (\text{Harrisson, 1972})$$

onde "A" representa a área sob o espectro da substância em estudo, tomado à temperatura T.

Tudela e col (1985), Harrison e col (1977) e Souza (1982), estudaram a relação dos valores de "a" com o tipo de rede cristalina apresentado por diversos compostos, conforme mostra a Tabela XII.

No presente trabalho obteve-se para o parâmetro "a" o valor de $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$. Este resultado comparado com aqueles da Tabela XIII, permite inferir que o composto em estudo seja oligomérico. Por outro lado, tal comparação fica um pouco prejudicada porque o complexo em estudo apresenta a situação única de possuir como átomos doadores do estanho, unicamente o oxigênio. Não foi possível encontrar na literatura nenhum caso de complexo semelhante ao aqui estudado.

Tabela XIII - Variação do efeito com a temperatura

Composto	$-a \cdot 10^2 / K$	Valência do Sn	Est. Molec.
$Me_3SnONPhCOPh$	1,74	IV	monômero
$PH_3SnONPhCOPh$	1,85	IV	monômero
$Me_3SnO_3SPh \cdot H_2O$	1,71	IV	moléc. c/ ponte de H fracas
$Me_3SnO_3 [C_{10}H_8N \cdot 2 \cdot H_2O]$	1,27	IV	moléc. c/ ponte de H fracas
$SnCl_2BrCN(THF)^*$	1,56	IV	monômero
$SnCl_2BrCN(THF)^*$	1,32	IV	polímero
$SnCl_2ICN(THF)^*$	1,59	IV	oligômero
$SnCl_3CN(Me_3SiCN)^*$	1,0	IV	polímero
$Me_3SnONC_4H_9$	0,97	IV	cadeia polimérica
$Me_3Sn(ONMeCOMe)_2$	1,85	IV	moléculas monoméricas
$Me_2Sn(ONHCOMe)_2$	0,92	IV	moléc. c/ ponte de H
Me_2SnO	0,87	IV	polímero
	1,30	IV	"clusters" tetranucleares
$SnHtCl-0,5$	1,41	IV	oligomérico
$SnHtCl-1,0$	0,95	IV	oligomérico
$SnHtCl-4,7$	0,95	IV	oligomérico
$SnHtCl-5,1$	0,96	IV	oligomérico
$SnHtBr-5,0$	0,46	IV	rede
	0,78	IV	polimérico
$SnHtI-5,0$	0,32	IV	rede
	0,77	IV	polimérico

3.9 - Determinação da Concentração Micelar Crítica de Surfatantes (CMC)

No presente trabalho, as determinações de concentração micelar crítica (CMC) dos surfatantes em solução, foram efetuadas segundo os métodos espectrofotométricos de Némethy e Rehfeld, já descritos no item 2.7.

Adicionalmente, foram feitas determinações deste parâmetro pelo método tensiométrico, no caso do CPB (aquoso) e CTAB (em meio aquo-sulfúrico, pH 1,1), com finalidade de confirmar os resultados obtidos pelo processo anterior (Figuras 44 e 45).

Os tensoativos utilizados, foram:

- a) brometo de cetilpiridínio (CPB);
- b) brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB);
- c) triton X-100 (TX-100);
- d) dodecilsulfato de sódio (SDS).

O CTAB e CPB são classificados como detergentes catiônicos, o TX-100 como não iônico e o SDS como aniônico.

Para surfatantes possuidores de grupo cromóforo que absorve na região do ultra-violeta, não se faz necessário a utilização de uma sonda (fenol ou benzeno), como é o caso do CPB e do TX-100. Para estes tenso-ativos utilizaram-se apenas as soluções do próprio detergente a diferentes concentrações molares.

Para o SDS e CTAB, que não possuem cromóforo que absorva na região do ultra-violeta, faz-se necessária a adição de um terceiro componente (benzeno).

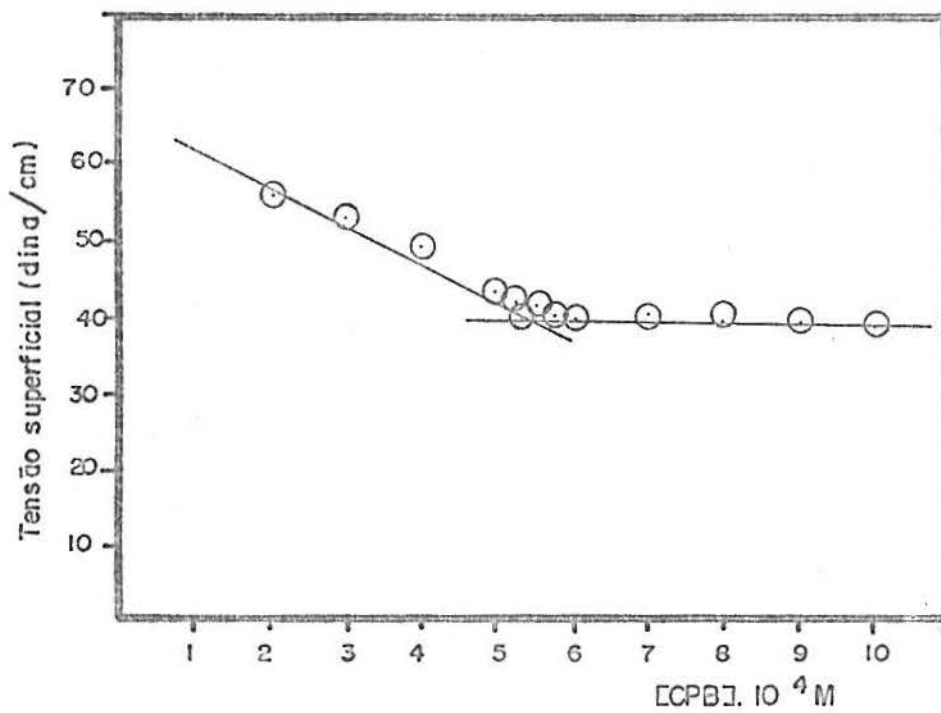


Figura 44 - Determinação da CMC do CPB em meio aquoso, por tensiometria, T = 25°C. $CMC_{CPB} = 5,2 \cdot 10^{-4} M$.

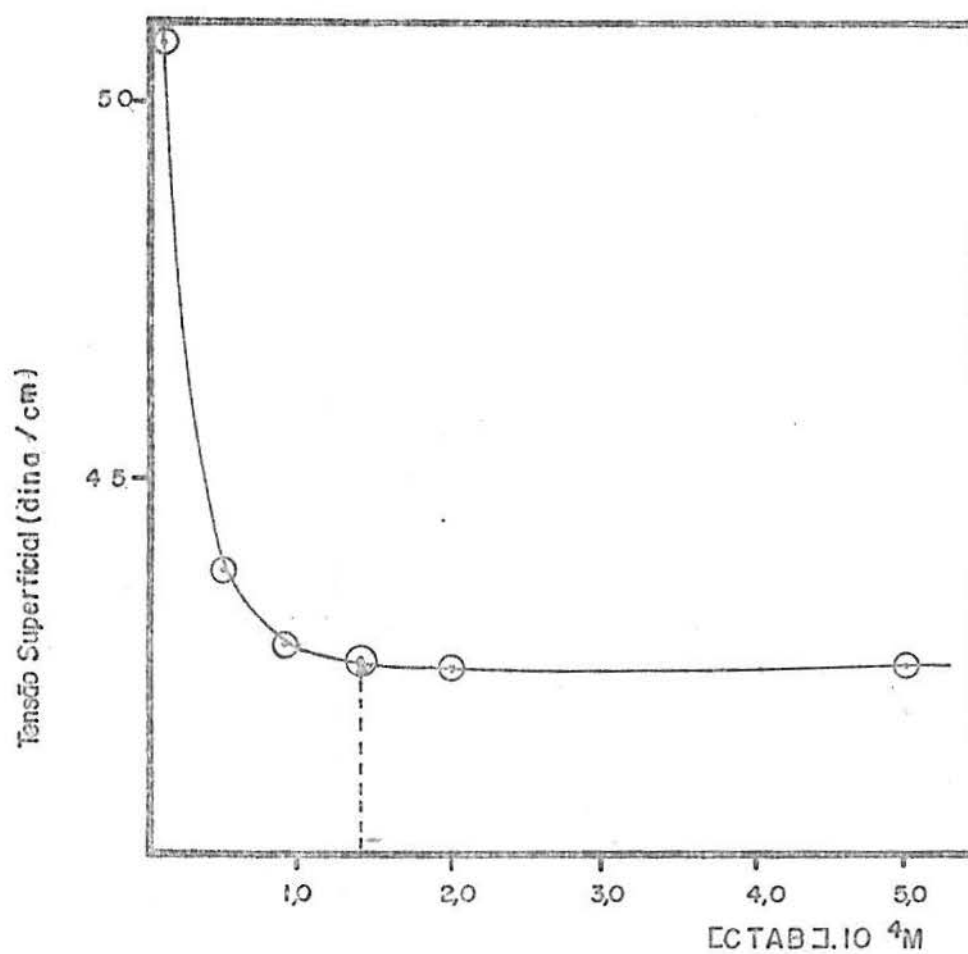


Figura 45. - Determinação da CMC do CTAB por tensiometria em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1. $T = 25^\circ C$. $CMC_{CTAB} = 1,4 \cdot 10^{-4} M$.

3.9.1 - Determinação da concentração micelar crítica (CMC) do CPB e TX-100

O procedimento desenvolveu-se conforme descrito em 2.7, sem o auxílio de sonda. Inicialmente, traçaram-se espectros eletrônicos do surfatante, em concentrações acima e abaixo da CMC (Figura 46 para o CPB e Figura 47 para o TX-100)

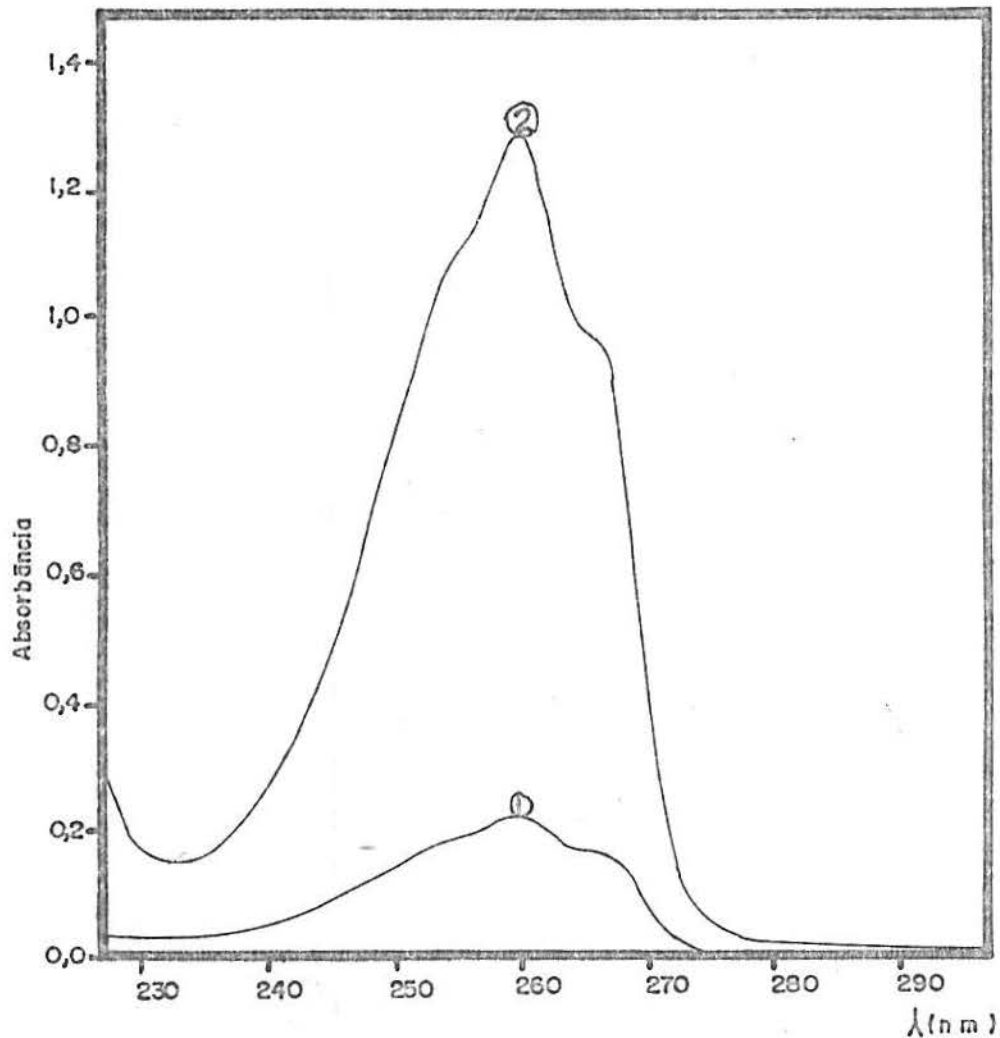


Figura 46 - Espectro ultra-violeta do CPB_(aq)

(1) $[CPB] = 5 \cdot 10^{-5} M$; (2) $CPB = 5 \cdot 10^{-4} M$;

faixa espectral = 230 a 350 nm; comprimento de onda

máximo em (1) = 262 nm; comprimento de onda máximo

em (2) = 260 nm; temperatura de trabalho: 25°C.

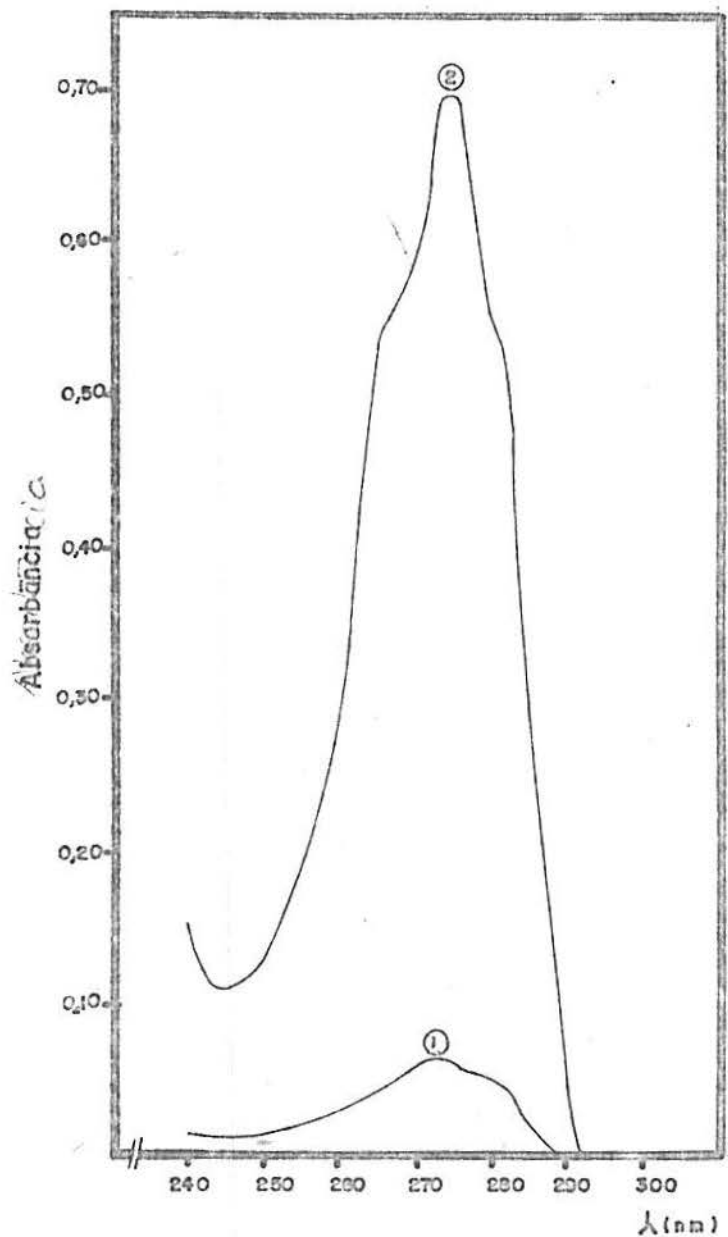


Figura 47 - Espectro ultra-violeta do TX-100 (aq)
 (1) $[TX-100] = 5 \cdot 10^{-5} M$; (2) $[TX-100] = 5 \cdot 10^{-4} M$.
 faixa espectral: 240 a 300 nm; comprimento de onda
 máximo em (1) = 273 nm; comprimento de onda de
 máximo em (2) = 273 nm; temperatura de trabalho:
 25°C.

As curvas obtidas com os tensoativos em solução de H_2SO_4 , pH 1,1, não se mostraram distintas daquelas relativas a água pura como solvente (Figuras 46 e 47).

Com base nestes espectros, determinou-se o melhor comprimento de onda para as leituras de absorbância. Para o TX-100 o comprimento de onda ótimo é 273 nm e para o CPB é 260 nm.

As absorbâncias destas soluções lidas em 273 nm para o TX-100 e em 260 nm para o CPB, foram graficadas contra o logaritmo das respectivas concentrações molares dos tensoativos.

Conforme já citado anteriormente no item 2.7, a CMC é determinada como a intersecção de duas retas oriundas da união dos pontos localizados acima e abaixo da CMC do surfatante em estudo.

Os gráficos referentes à estas determinações estão representados nas Figuras 48, 49, 50 e 51.

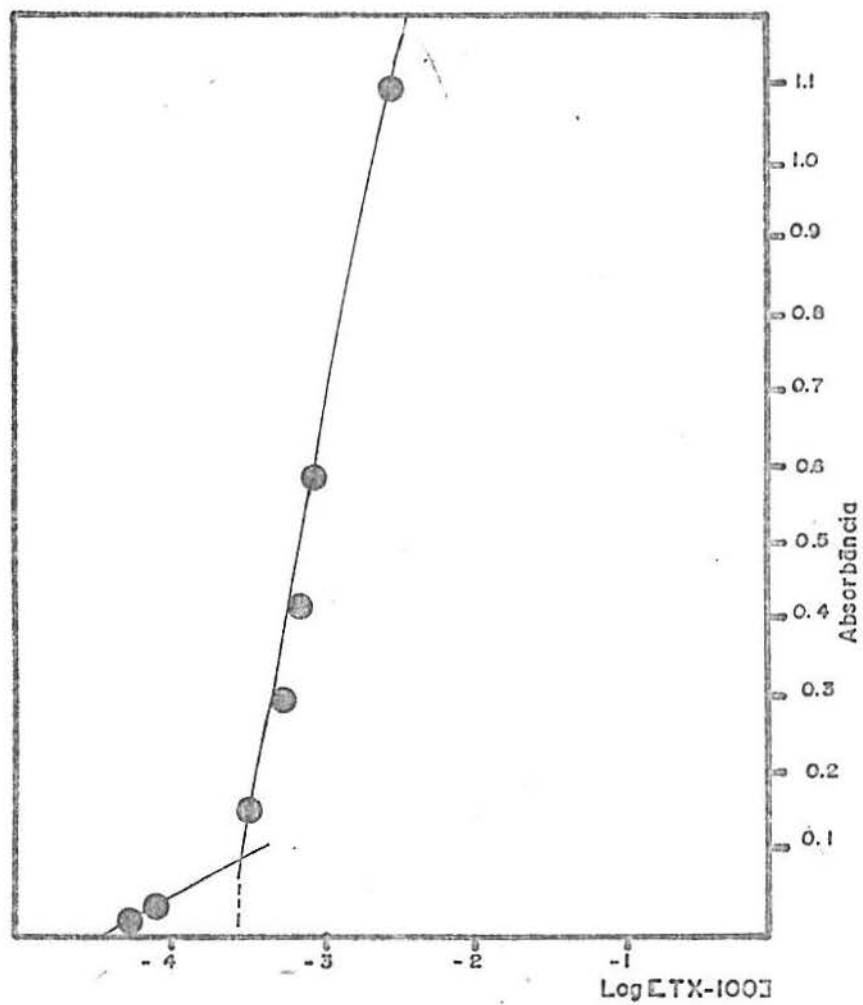


Figura 48 - Gráfico para determinação da CMC de TX-100 em solução aquosa. Absorbâncias lidas em 273 nm a 25°C.

$$CMC_{TX-100} = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

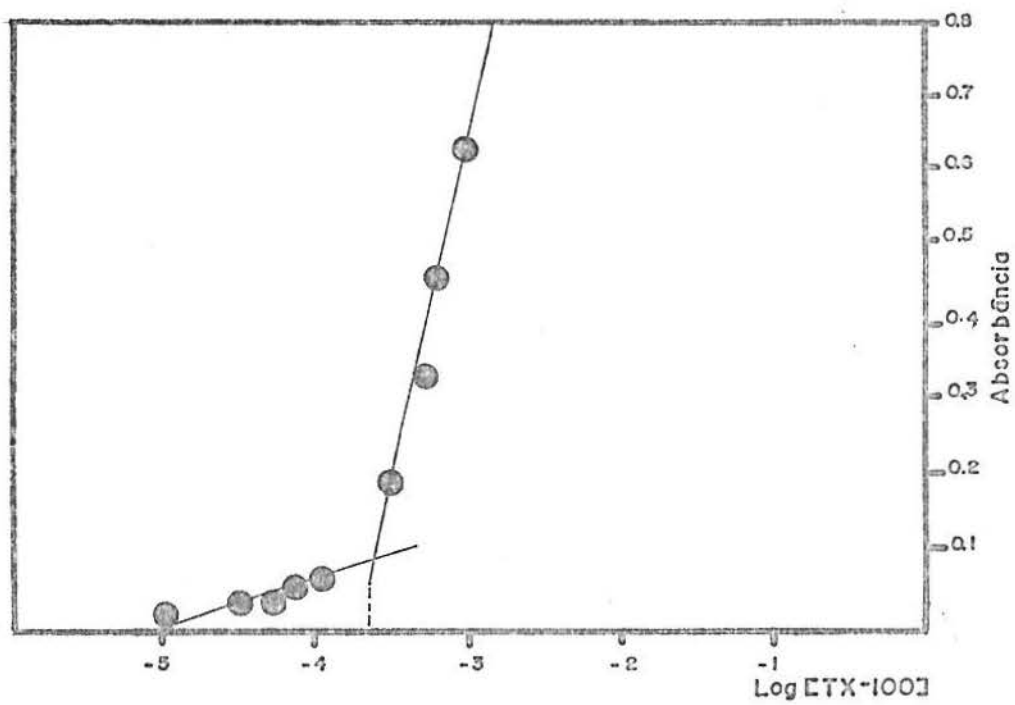


Figura 49 - Gráfico para determinação da CMC do TX-100 em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1. Absorbâncias lidas em 273 nm a 25°C.

$$CMC_{TX-100} = 2,80 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

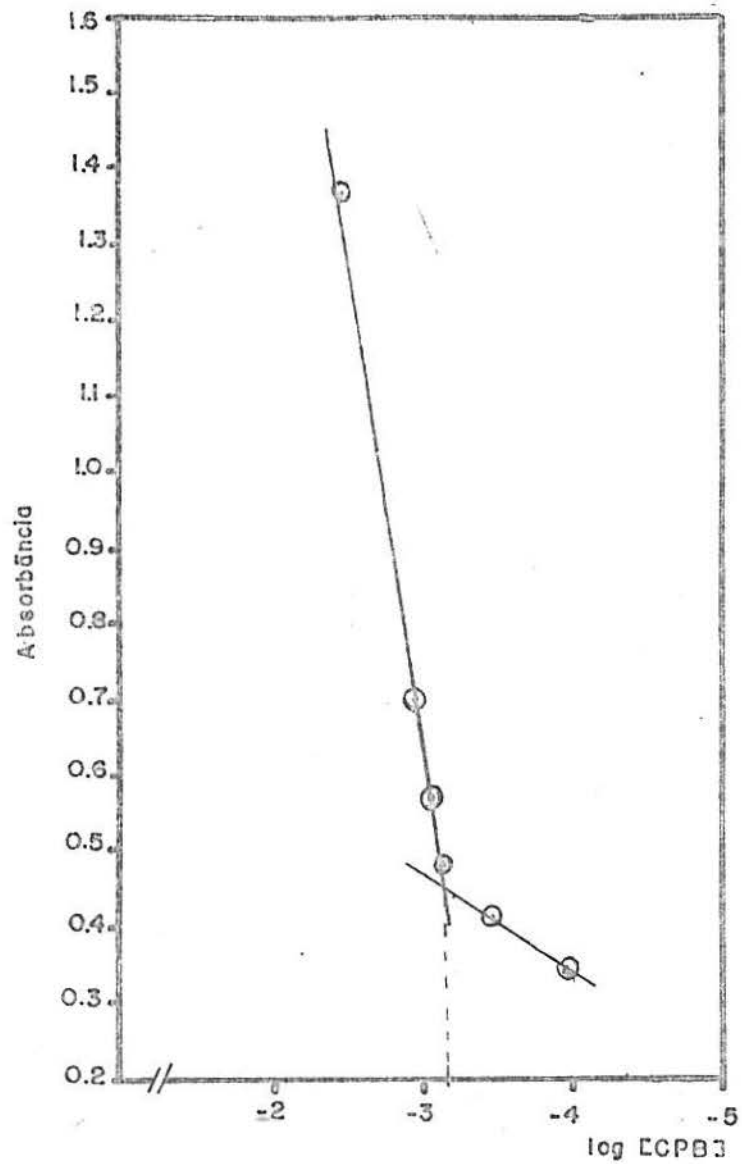


Figura 50 - Gráfico para determinação da CMC do CPB em meio aquoso. Absorbâncias lidas em 260 nm a 25°C.

$$CMC_{CPB} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

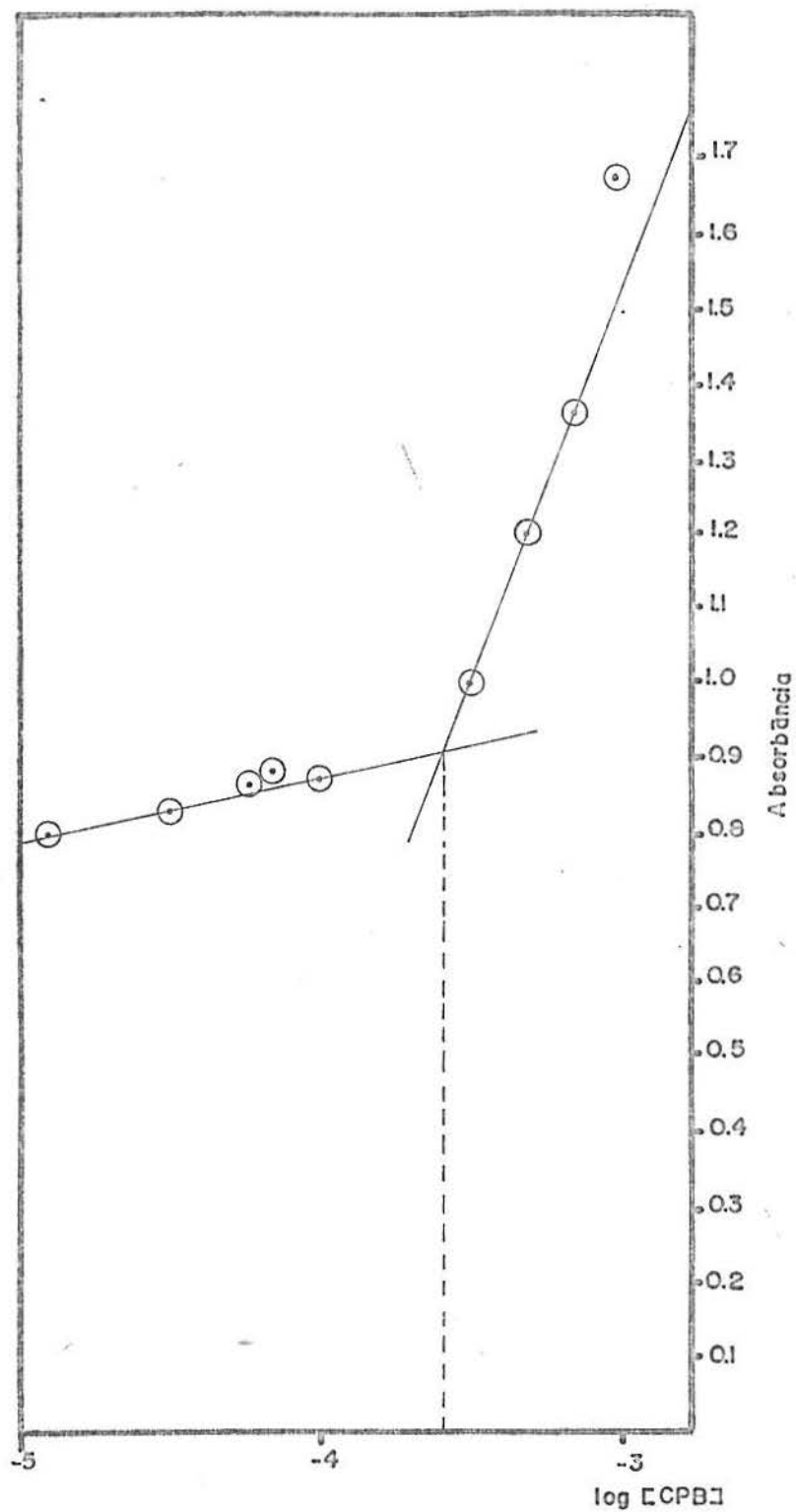


Figura 51 - Gráfico para determinação da CMC do CPB em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1. Absorbâncias lidas em 260 nm a 25°C.

$$CMC_{CPB} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Na Tabela XIV constam os valores da CMC para CPB e TX-100.

Tabela XIV - Dados de concentração micelar crítica para CPB e TX-100, obtidos por método espectrofotométrico (Némethy e col, 1971) em solução aquosa e solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; juntamente com dados da literatura determinados com tensiômetro em meio aquoso à 25°C. (Fendler e col, 1975 e Callahan e col, 1984).

Dados da literatura		Este Trabalho	
tensão ativo	meio aquoso	meio aquo- sulfúrico	meio aquoso
CPB	$5,2 \cdot 10^{-4}$ M	$2,51 \cdot 10^{-4}$ M	$5,1 \cdot 10^{-4}$ M
TX-100	10^{-4} - $3 \cdot 10^{-4}$ M	$2,8 \cdot 10^{-4}$ M	$2,3 \cdot 10^{-4}$ M

2.9.2 - Determinação da concentração micelar crítica do CTAB e SDS

Para as determinações de concentração micelar crítica do CTAB e do SDS, utilizou-se o método de Rehfeld (1970) já descrito em 2.7.

Tal método parte do mesmo princípio de Némethy (1971), diferenciando-se apenas na substância utilizada como sonda. Rehfeld, emprega o benzeno com terceiro componente, o qual, no caso dos surfatantes CTAB e SDS em meio

aquoso-sulfúrico, pH 1,1; deu excelentes resultados.

As soluções matrizes de CTAB e SDS foram preparadas em meio aquoso-sulfúrico, pH 1,1. A seguir, foram saturadas com benzeno e deixadas em repouso por 3 a 4 dias, para posterior diluição. Saturou-se também, com a sonda (benzeno) o solvente empregado como meio reacional (H_2SO_4 aquoso, pH 1,1).

O espectro do benzeno puro obtido lido contra o solvente saturado por este componente é mostrado na Figura 52.

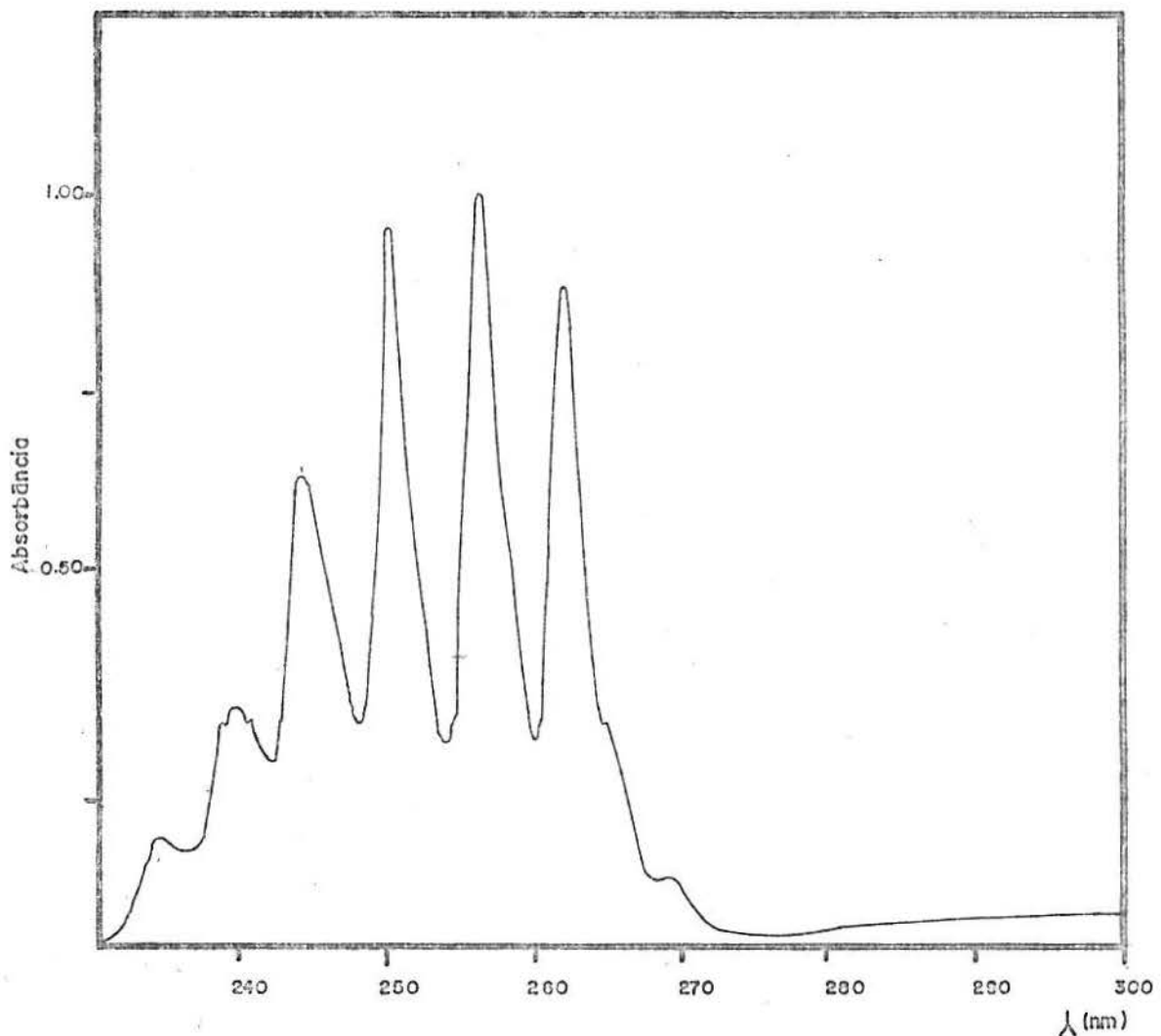


Figura 52 - Espectro eletrônico em ultra-violeta do benzeno puro.

As Figuras 53 e 54 mostram os espectros das soluções, respectivamente, de CTAB e de SDS saturadas com benzeno.

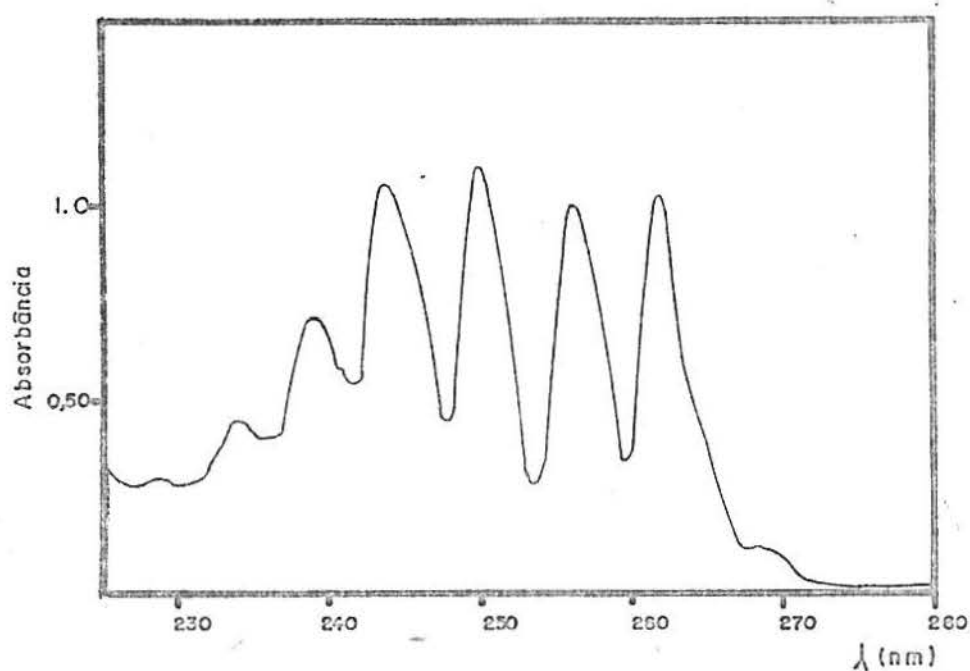


Figura 53.- Espectro UV da solução de CTAB em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1; saturado com benzeno, $t = 25^{\circ}\text{C}$. Absorbâncias lidas contra o solvente saturado com benzeno, na mesma temperatura. $[\text{CTAB}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

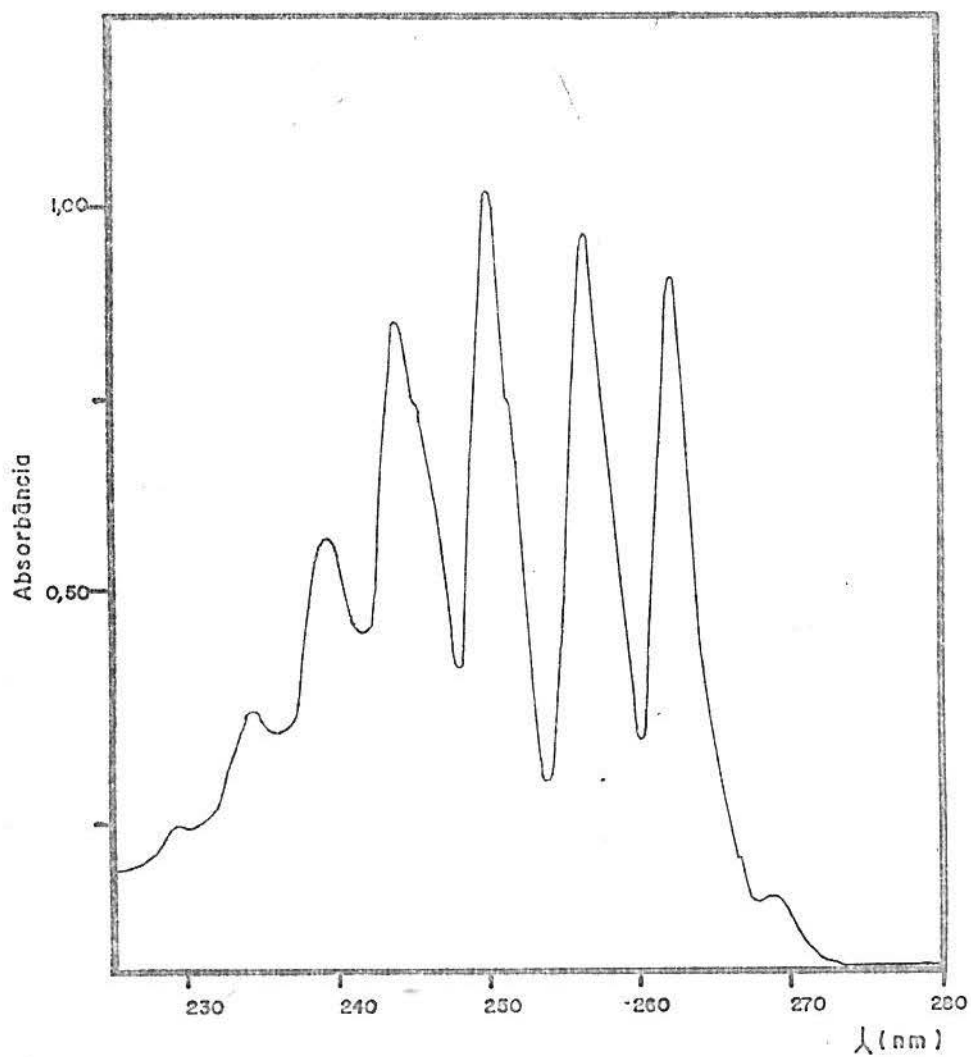


Figura 54 - Espectro UV da solução de SDS em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1; saturado com benzeno, $t = 25^{\circ}\text{C}$. Absorbâncias lidas contra o solvente saturado com benzeno, na mesma temperatura. $[\text{SDS}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Com base em dados da literatura (Fendler e col, 1975) e nos do presente trabalho, ambas as soluções de surfatantes encontram-se em concentrações acima da CMC, nos espectros traçados.

Pelos espectros das Figuras 53 e 54, pode-se constatar pequena alteração no pico máximo, em relação ao espectro da Figura 52 (256 nm para a Figura 52 e 250 nm para as 53 e 54).

A partir destas observações, escolheu-se o valor de 250 nm como comprimento de onda de leitura das absorbâncias para a determinação da CMC do CTAB e do SDS.

As soluções matrizes destes surfatantes foram convenientemente diluídas para obter as concentrações desejadas. Os dados de absorbância obtidos, foram graficados contra os logaritmos das respectivas concentrações (Figuras 55 e 56).

Os valores de CMC para estes dois surfatantes em meio aquo-sulfúrico, de pH 1,1; estão na Tabela XV, juntamente com dados da literatura.

Tabela XV - Dados de concentração micelar crítica (CMC) para CTAB e SDS, obtidos experimentalmente por método espectrofotométrico, em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; juntamente com dados da literatura, determinados com tensiômetro em meio aquoso, a 25°C.

Tensoativo	Este Trabalho meio aquo-sulfúrico	Literatura meio aquoso
CTAB	$3,16 \cdot 10^{-4}$ M	$9,2 \cdot 10^{-4}$ M
SDS	$1 \cdot 10^{-3}$ M	$8,5 \cdot 10^{-4}$ - $1,3 \cdot 10^{-3}$ M

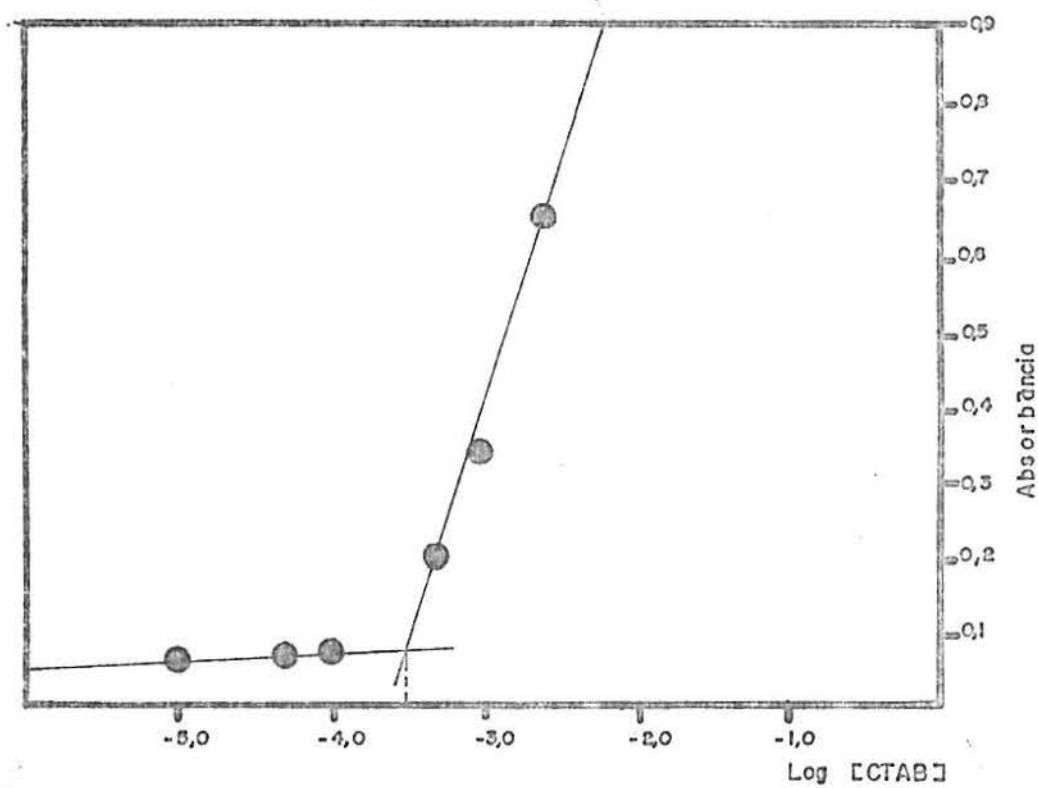


Figura 55 - Gráfico para determinação da CMC do CTAB em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1, T = 298 K. Comprimento de onda: 250 nm. Leituras contra solvente (H_2SO_4 , pH 1,1) saturado com benzeno. $CMC_{CTAB} = 3,16 \cdot 10^{-4}$ M.

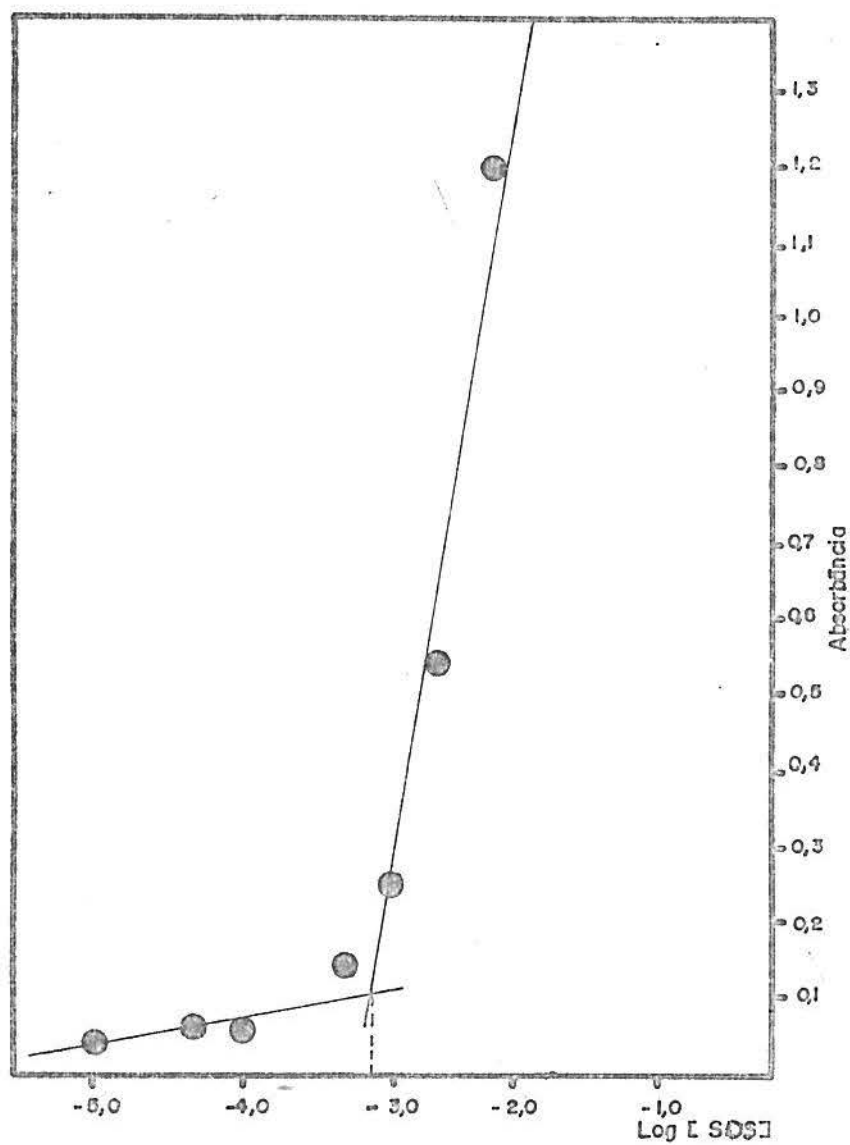


Figura 56 - Gráfico para determinação da CMC do SDS em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1 , T = 298 K. Comprimento de onda: 250 nm. Leituras contra solvente (H_2SO_4 , pH 1,1) saturado com benzeno. $CMC_{SDS} = 10^{-3}$ M.

3.10 - Interação do Complexo com Surfatantes

A adição de surfatantes a soluções aquosas de certos complexos metálicos coloridos, ou, a soluções de alguns corantes, pode resultar em mudanças consideráveis no espectro eletrônico de tais sistemas. A absortividade molar pode aumentar até mais de 60 vezes e um deslocamento do máximo de absorbância, de até 150 nm pode ocorrer (Callahan e col, 1984).

Reações deste tipo são de valor considerável e frequentemente utilizadas para desenvolvimento de métodos espectrofotométricos para determinação de micro-quantidades de vários metais. (Tikhonov, 1977; Dagnall, 1967; Callahan, 1984; Savvin, 1978; etc). Isto é devido ao fato de tais reações aumentarem a sensibilidade e seletividade dos métodos analíticos.

Alguns autores tem dado grande importância e até discutido significativamente as possíveis explicações teóricas para o fenômeno (Callahan, 1984; Tikhonov, 1977; Ionescu, 1978; Ionescu, 1981; Savvin, 1979; Savvin, 1978). No presente trabalho, o comportamento do complexo metálico de Sn(IV), $[Sn(Ht)_2SO_4]$ e do ligante orgânico foram estudados em soluções contendo surfatantes catiônicos (CTAB e CPB), não iônico (TX-100) e aniônico (SDS).

3.10.1 - Comportamento do ligante orgânico (Ht) e do quelato, $[Sn(Ht)_2SO_4]$, frente a surfatantes não iônico e aniônico (TX-100 e SDS).

A solução aquo-sulfúrica de pH 1,1 do ligante

orgânico, foram adicionadas quantidades crescentes das soluções aquo-sulfúricas de surfatante, até sobrepassar o valor da CMC de cada um, obtendo-se assim, um conjunto de sistemas de concentração constante de Hemateína, porém com crescente concentração do tensoativo. Os valores da CMC do TX-100 e do SDS, em meio aquo-sulfúrico, foram previamente determinados (item 3.9.2).

A seguir, foram traçados espectros, na região do visível, de cada uma das soluções assim preparadas. A Figura 57 representa os espectros obtidos para o sistema hemateína - TX-100 e a Figura 58 refere-se a Hemateína - SDS.

Não se observou qualquer tipo de interação entre Hemateína e TX-100 ou SDS (surfatantes não-iônicos e aniônico respectivamente).

Da mesma forma, os espectros do quelato com os mesmos tensoativos, foram traçados mantendo-se constante a concentração do surfatante, até sobrepassar a CMC daqueles.

Os espectros relativos a estas medidas são representados nas Figuras 59 (para o TX-100) e 60 (para o SDS).

Nenhuma alteração significativa dos espectros foi observada, indicando que estes tensoativos, TX-100 e SDS, não interagem com o quelato de Sn IV, nas condições testadas.

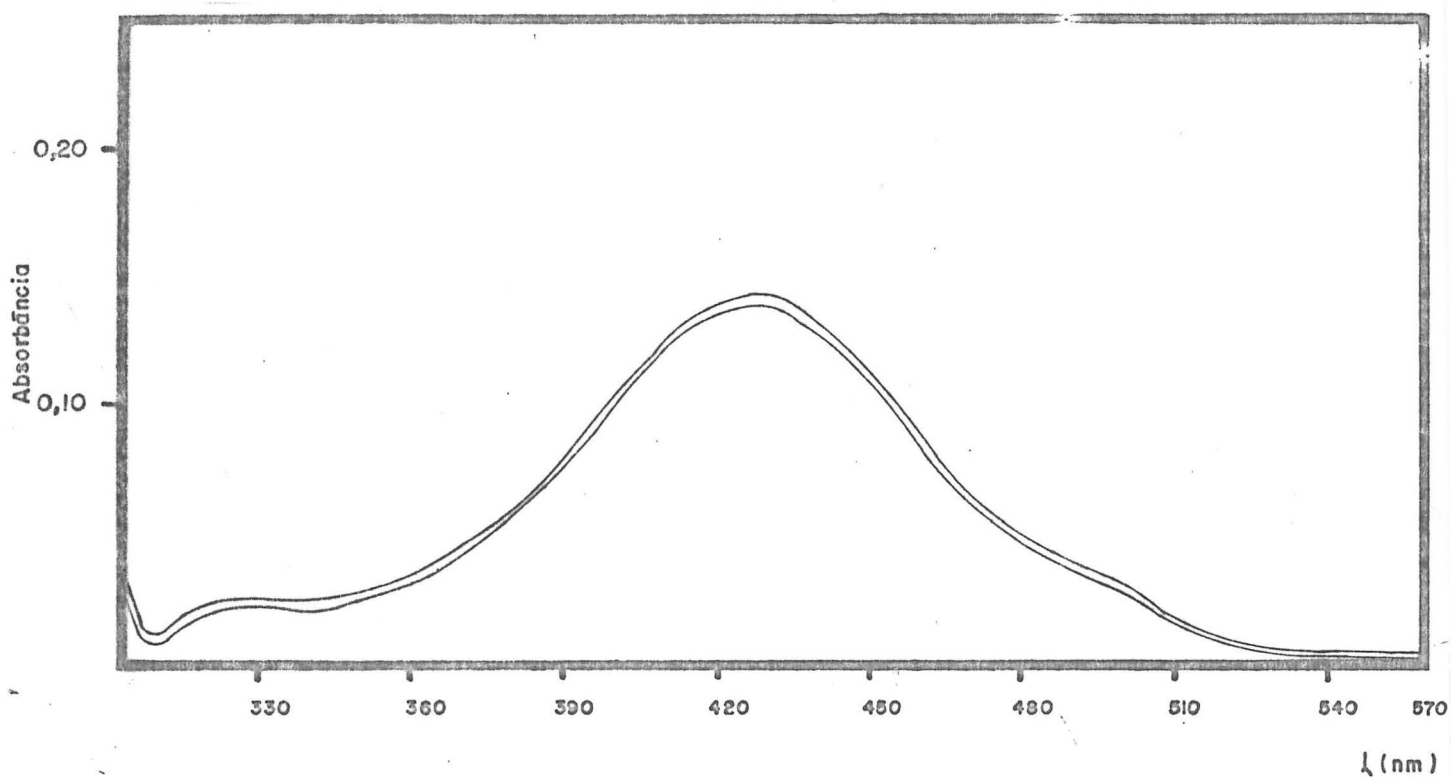


Figura 57 - Espectro eletrônico do ligante orgânico (Ht) em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com quantidades crescentes de TX-100 no mesmo meio reacional. T = 25°C, I=0,11.

- | | |
|--|--|
| (1) $[Ht] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[TX-100] = 0$ |
| (2) $[Ht] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[TX-100] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ |
| (3) $[Ht] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[TX-100] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ |

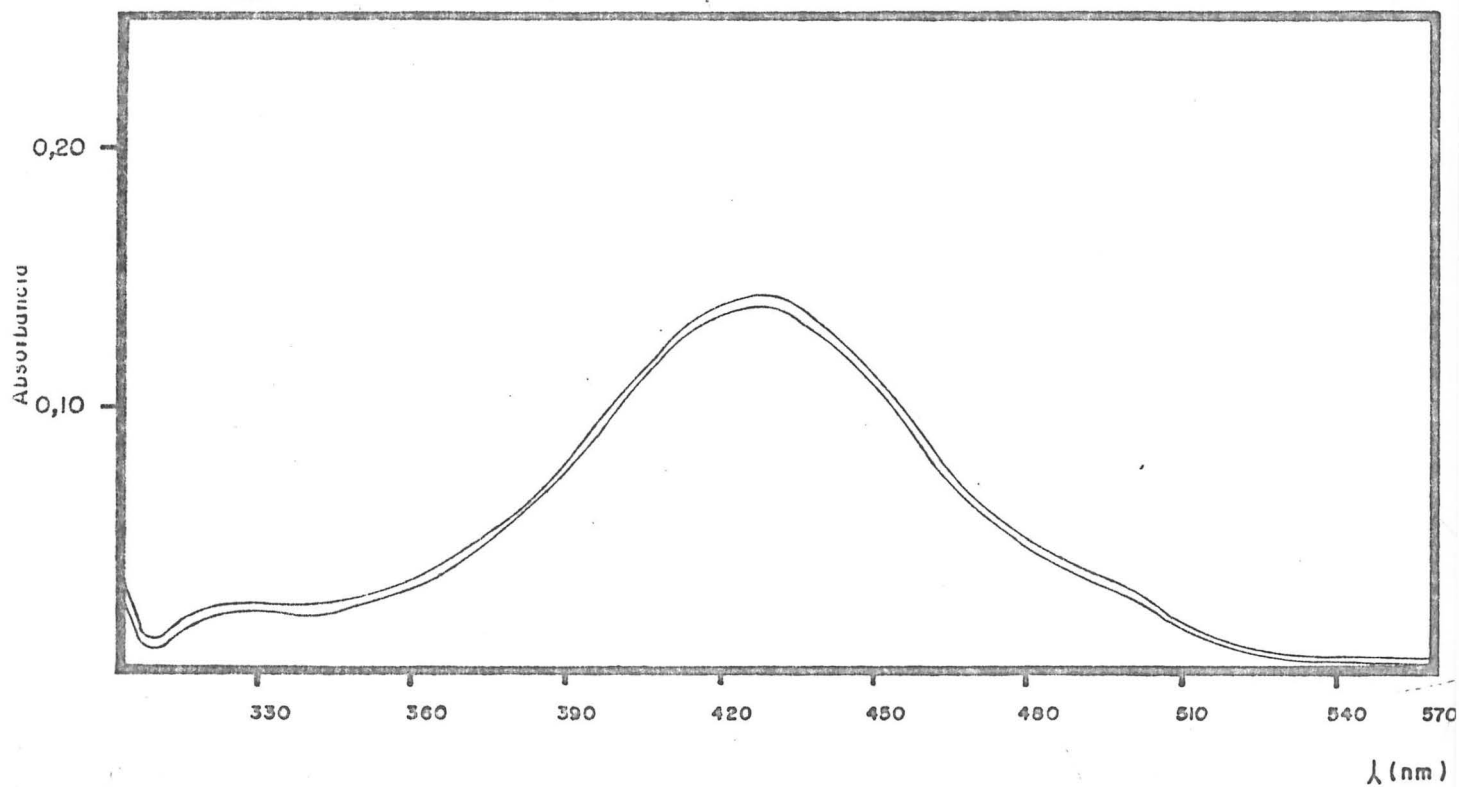


Figura 58 - Espectro eletrônico do ligante orgânico (Ht) em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com SDS em quantidades crescentes no meio reacional. T = 25°C e I = 0,11.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| (1) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M | [SDS] = 0 |
| (2) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M | [SDS] = $1 \cdot 10^{-4}$ M |
| (3) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M | [SDS] = $5 \cdot 10^{-3}$ M |

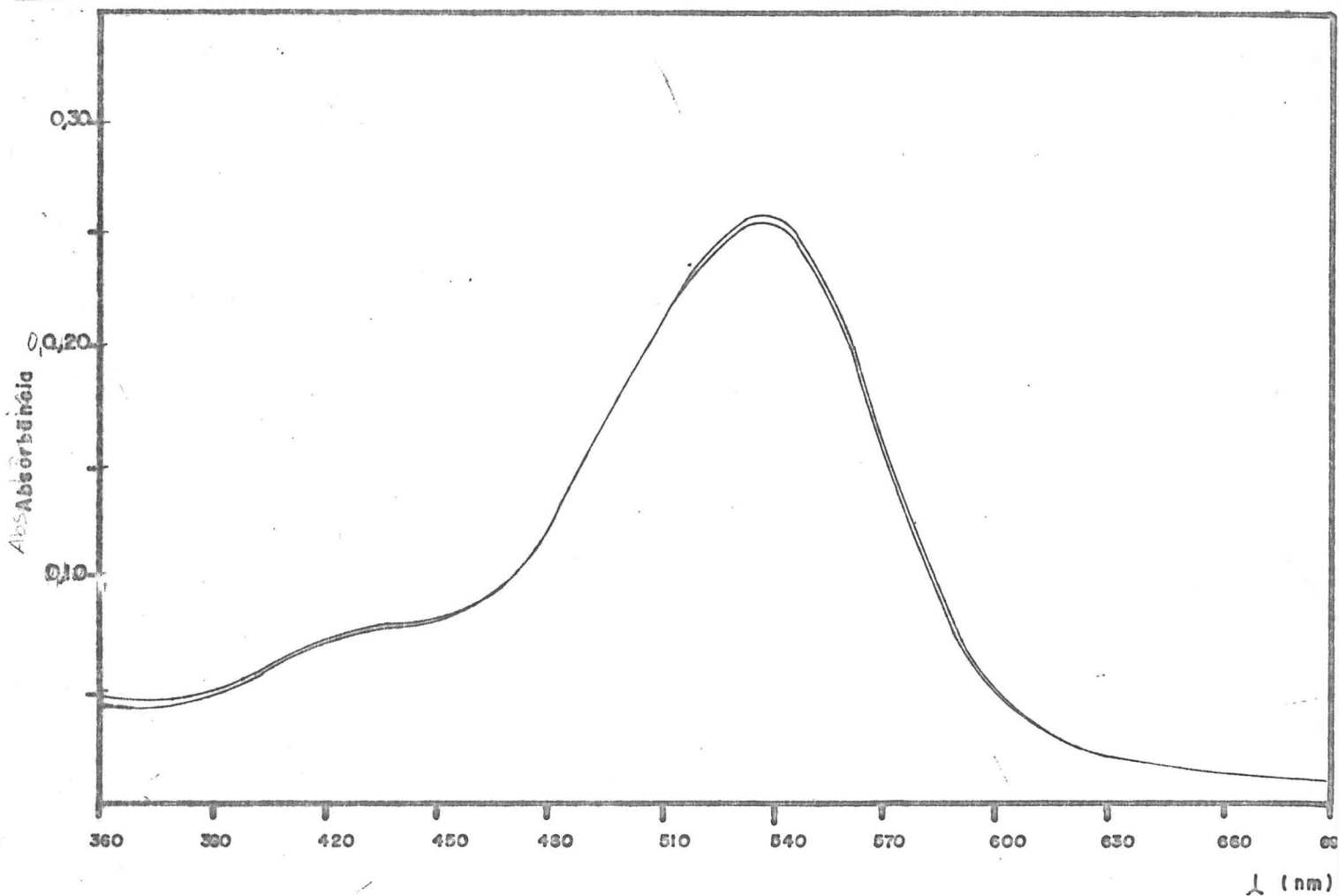


Figura 59 - Espectro eletrônico do quelato, $[Sn(Ht)_2SO_4]$ (designado por "Q"), em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1 com TX-100 no mesmo meio reacional. $T = 25^\circ C$; $I = 0,11$.

(1) $[Q] = 5 \cdot 10^{-4} M$

$[TX-100] = 0$

(2) $[Q] = 5 \cdot 10^{-4} M$

$[TX-100] = 5 \cdot 10^{-4} M$

(3) $[Q] = 5 \cdot 10^{-4} M$

$[TX-100] = 1 \cdot 10^{-3} M$

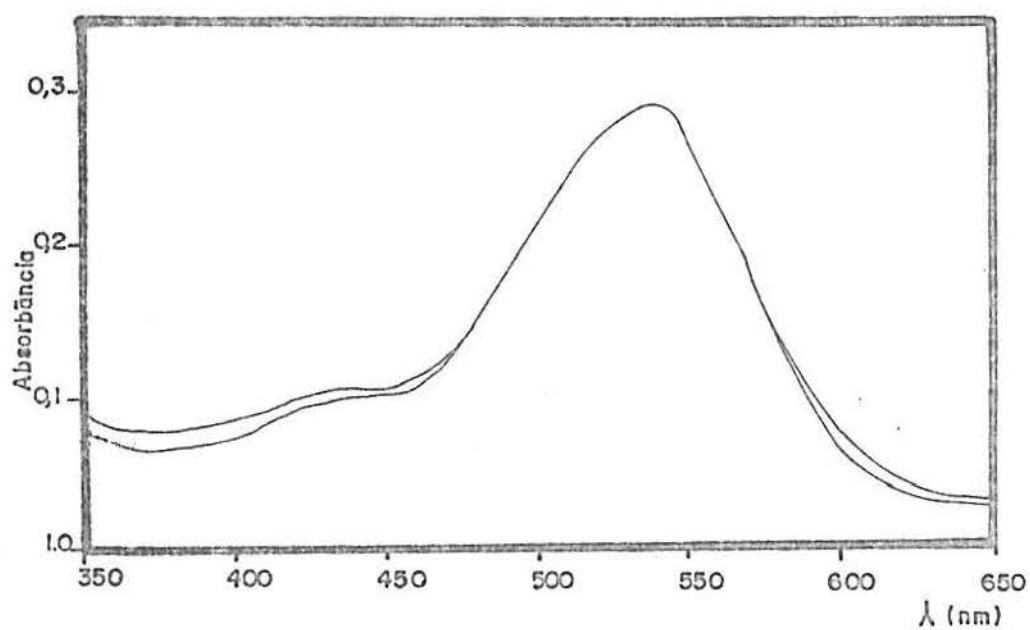


Figura 60 - Espectro eletrônico do quelato, $\text{Sn(Ht)}_2\text{SO}_4$ ("Q"), em meio aquo-sulfúrico de pH 1,1; com quantidade crescentes de SDS, no mesmo meio reacional. $T = 25^\circ\text{C}$; $l = 0,11$.

(1) $[\text{Q}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$[\text{SDS}] = 0$

(2) $[\text{Q}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$[\text{SDS}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

3.10.2 - Comportamento do ligante orgânico (Ht) e do quelato, $[\text{Sn}(\text{Ht})_2\text{SO}_4]$, frente a surfatantes catiônico (CTAB e CPB).

O procedimento experimental foi semelhante ao anterior (com surfatantes não iônico e aniônico). Os espectros obtidos para o ligante orgânico com CTAB e CPB, são mostrados respectivamente, nas Figuras 61 e 62.

Para ambos espectros, à medida que cresce a concentração do tensoativo adicionado, ocorre significativa mudança na absorvidade molar do ligante. Além disso, o ombro presente no espectro eletrônico do ligante puro em 560 nm, devido à transição $n \rightarrow \pi^*$, desaparece quando em presença de surfatante. Esta alteração torna-se mais significativa quando a concentração do tensoativo está acima da CMC (curva 2 para o CTAB e curva para o CPB). Isto é indicativo de que a interação ocorre predominantemente com as micelas do CTAB e do CPB e não com seus monômeros.

A solução de quelato utilizada para "interagir" com os surfatantes, foi obtida com excesso estequiométrico de metal igual a cem vezes.

Os espectros traçados para o complexo, "Q", com CTAB e com SDS são representados, respectivamente, nas Figuras 63 e 64.

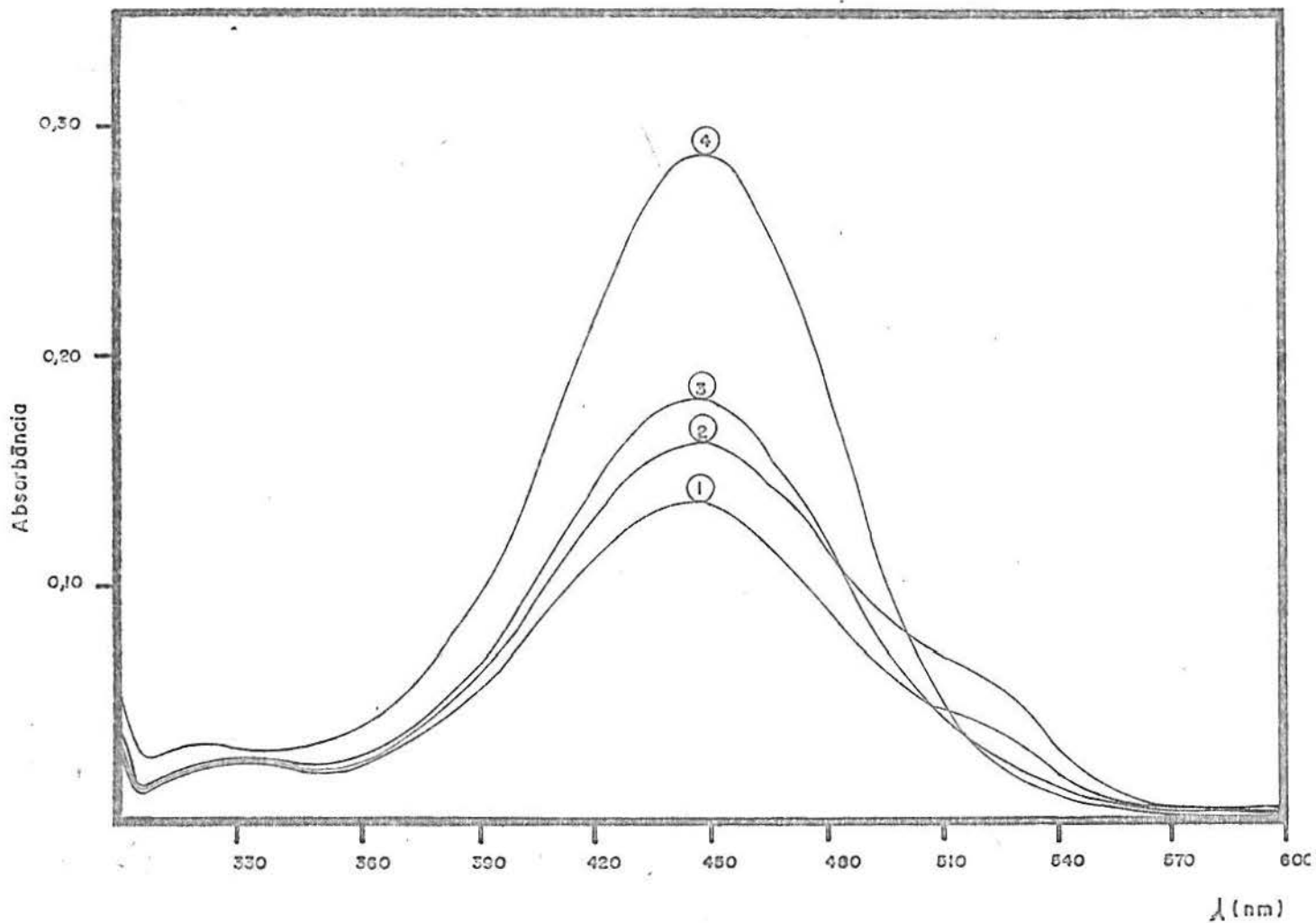


Figura 61 - Espectro eletrônico do liante orgânico (Ht) em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com CTAB no mesmo meio reacional. T = 25°C ; I = 0,11.

(1) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M	[CTAB] = 0
(2) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M	[CTAB] = $5 \cdot 10^{-4}$ M
(3) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M	[CTAB] = $1 \cdot 10^{-3}$ M
(4) [Ht] = $4 \cdot 10^{-5}$ M	[CTAB] = $5 \cdot 10^{-3}$ M

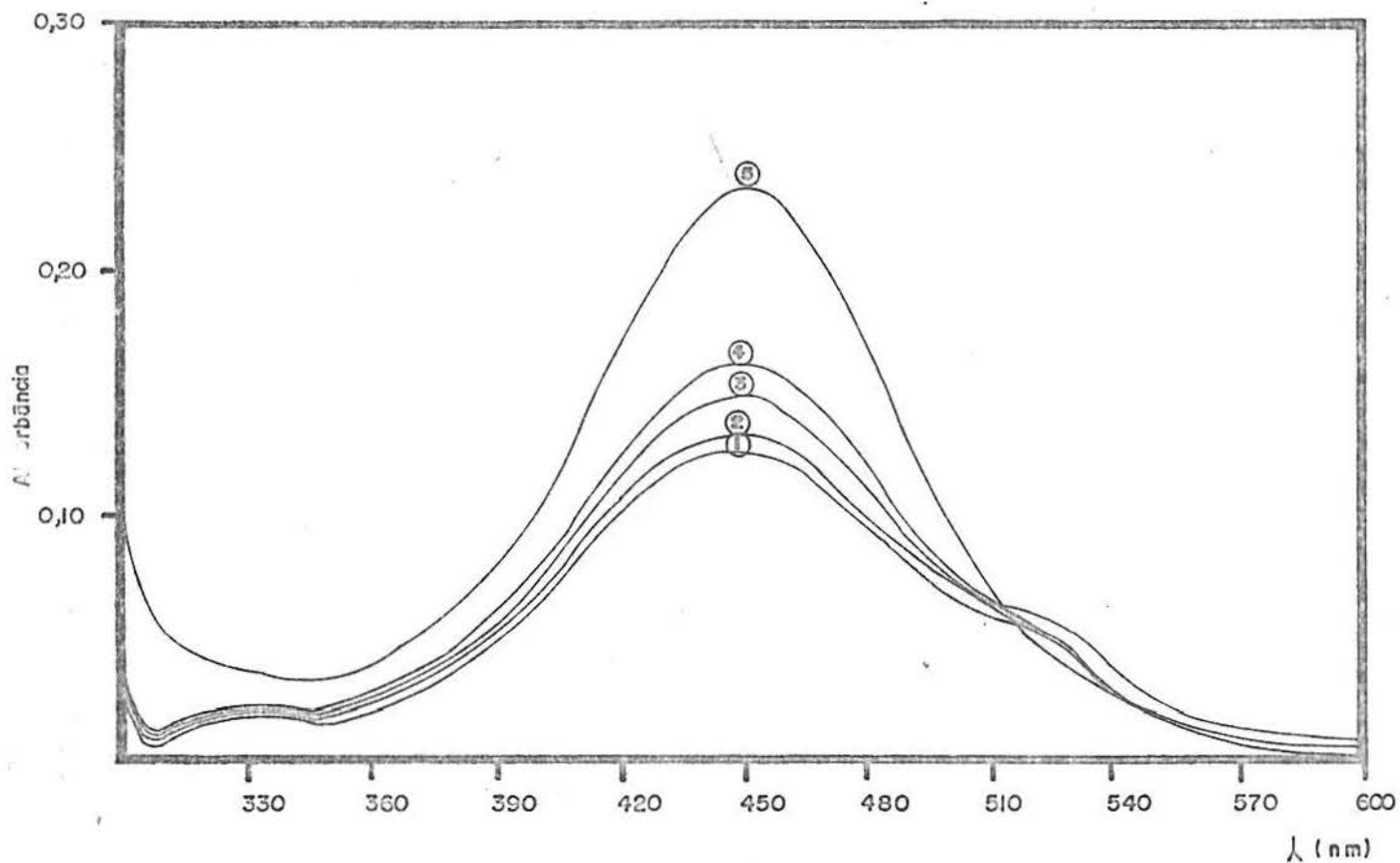


Figura 62 - Espectro eletrônico do liante orgânico (Ht) em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com CPB no mesmo meio reacional. $T = 25^{\circ}\text{C}$; $I = 0,11$.

- | | |
|---|--|
| (1) $[\text{Ht}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[\text{CPB}] = 0$ |
| (2) $[\text{Ht}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[\text{CPB}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ |
| (3) $[\text{Ht}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[\text{CPB}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ |
| (4) $[\text{Ht}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[\text{CPB}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ |
| (5) $[\text{Ht}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | $[\text{CPB}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ |

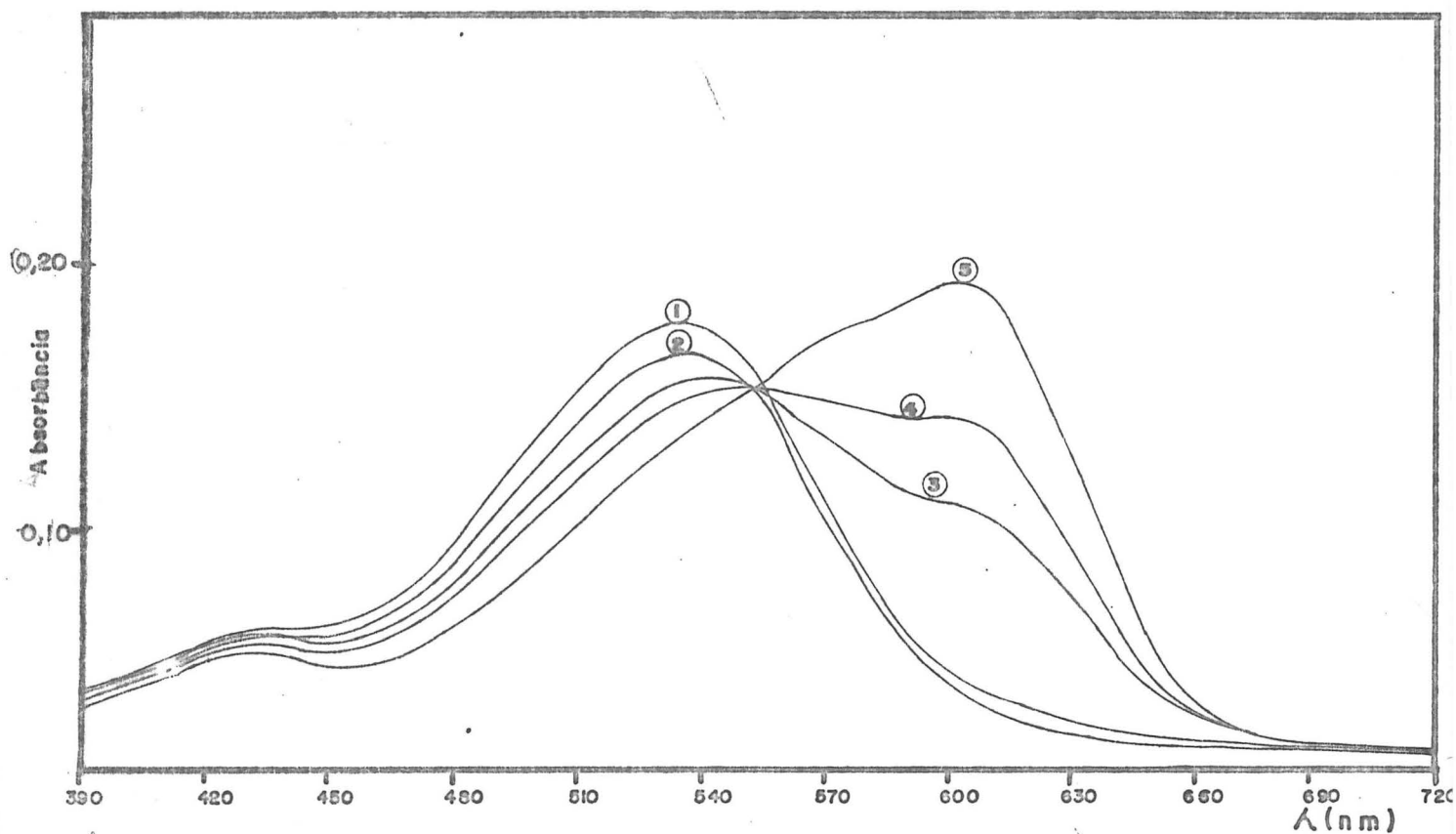


Figura 63 - Espectro eletrônico visível do quelato, "Q", em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com CTAB no mesmo meio reacional. T = 25°C ; I = 0,11.

(1) [Q] = 5.10 ⁻⁶ M	[CTAB] = 0
(2) [Q] = 5.10 ⁻⁶ M	[CTAB] = 1.10 ⁻⁵ M
(3) [Q] = 5.10 ⁻⁶ M	[CTAB] = 5.10 ⁻⁵ M
(4) [Q] = 5.10 ⁻⁶ M	[CTAB] = 1.10 ⁻⁴ M
(5) [Q] = 5.10 ⁻⁶ M	[CTAB] = 5.10 ⁻⁴ M

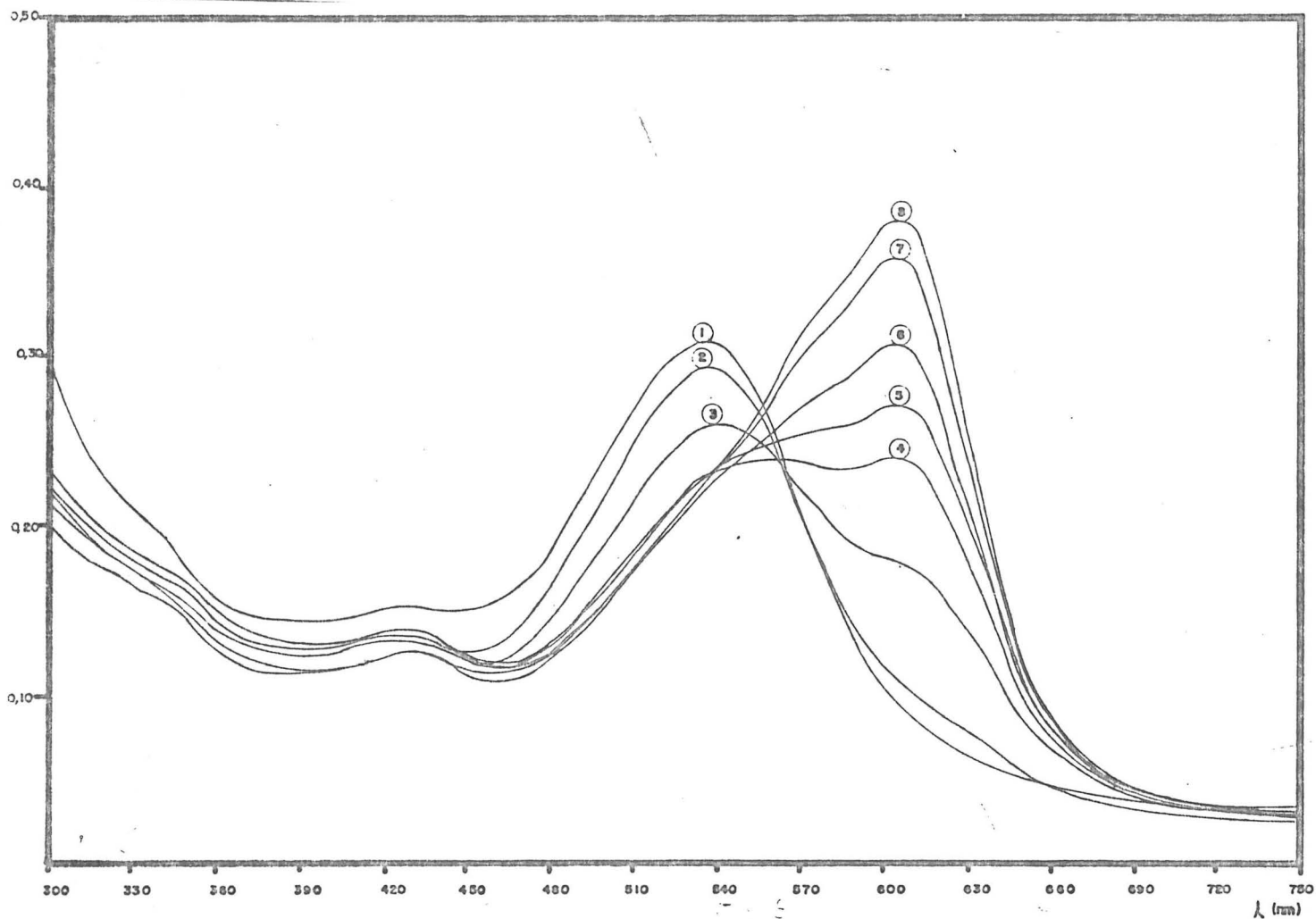


Figura 64 - Espectro eletrônico visível do quelato, "Q", em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com CPB no mesmo meio reacional. T = 25°C; I = 0,11.

- | | |
|---|--|
| (1) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 0$ | (2) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 5 \cdot 10^{-5} M$ |
| (3) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 8,16 \cdot 10^{-5} M$ | (4) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 1,6 \cdot 10^{-4} M$ |
| (5) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 2 \cdot 10^{-4} M$ | (6) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 3 \cdot 10^{-4} M$ |
| (7) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 5 \cdot 10^{-4} M$ | (8) $[Q] = 8 \cdot 10^{-6} M, [CPB] = 1 \cdot 10^{-3} M$ |

Para ambos os espectros, observou-se forte interação do quelato com os surfatantes, indicado por efeito hiperacrômico e batocrômico consideráveis.

Conforme se pode constatar pela observação das Figuras 63 e 64, o comprimento de onda máximo foi deslocado gradativamente de 535 nm para 602 nm ($\Delta\lambda = 67$ nm); e, a absortividade molar neste último comprimento de onda aumentou de, aproximadamente, 50 vezes para as soluções que contêm o tensoativo em concentração logo acima da CMC.

Os resultados experimentais mostram que tanto o ligante orgânico como o quelato interagem apenas com micelas catiônicas. Tal interação não é observada se não existirem micelas presentes no meio, indicando, portanto, a necessidade da presença de uma superfície micelar positivamente carregada, para que haja alteração significativa no espectro das substâncias em estudo.

Com o objetivo de comprovar o anteriormente proposto foram investigadas as interações do ligante orgânico e do quelato com meios reacionais contendo piridina, benzeno, fenol ou etanol, mantendo as demais condições constantes. O tracado dos respectivos espectros eletrônicos mostrou que houve interação apenas no caso da piridina (Figuras 65 e 66).

A piridina em meio ácido, pH 1,1; encontra-se na forma protonada, ion piridínio (Allinger, 1978), com carga positiva localizada no átomo de nitrogênio.

Em vista do resultado anterior, é possível concluir que no caso do ligante, o efeito hiperacrômico observado quando aquele se encontra na presença de micelas catiônicas é devido às interações diretas do sistema de elétrons π da hemateína com a superfície positivamente carregada das micelas. O

desaparecimento do ombro em 560 nm (transição $\pi^* \leftarrow n$) em meio de tensoativo ou de piridina, é semelhante ao comportamento deste ligante puro em pHs superiores a 1,1 (Figura 67).

A complexação do ligante orgânico com o íon metálico (Sn IV), como já visto (item 3.7) envolve o sítio orto-hidroxiquinóide. O estanho passa a retirar densidade eletrônica da Hemateína através do sistema sigma (σ) e a devolve pelo sistema pi (π) (Huheey, 1983).

Como há dois ligantes orgânicos (Ht) e um inorgânico (SO_4^{2-}) unidos ao metal, a deslocalização eletrônica na molécula do quelato é grandemente aumentada em comparação com a que existe na molécula de Hemateína pura.

Quando o complexo interage com o surfatante, a banda de transferência de carga (535 nm) sofre deslocamento batocrômico para 602 nm, ocorrendo também uma hipercromia de $\Delta \epsilon_{602} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Tal efeito acontece apenas na presença de micelas, pois em concentrações de surfatante abaixo da CMC, o fenômeno não é observado.

A interação do quelato com piridina, benzeno, fenol ou etanol também foi investigada observando-se alteração espectral apenas no caso da piridina (Fig. 66).

Em face destes resultados é possível afirmar que o deslocamento batocrômico no espectro eletrônico do complexo frente a micelas catiônicas se deve a interação do sistema de elétrons π daquele com a superfície positivamente carregada das micelas.

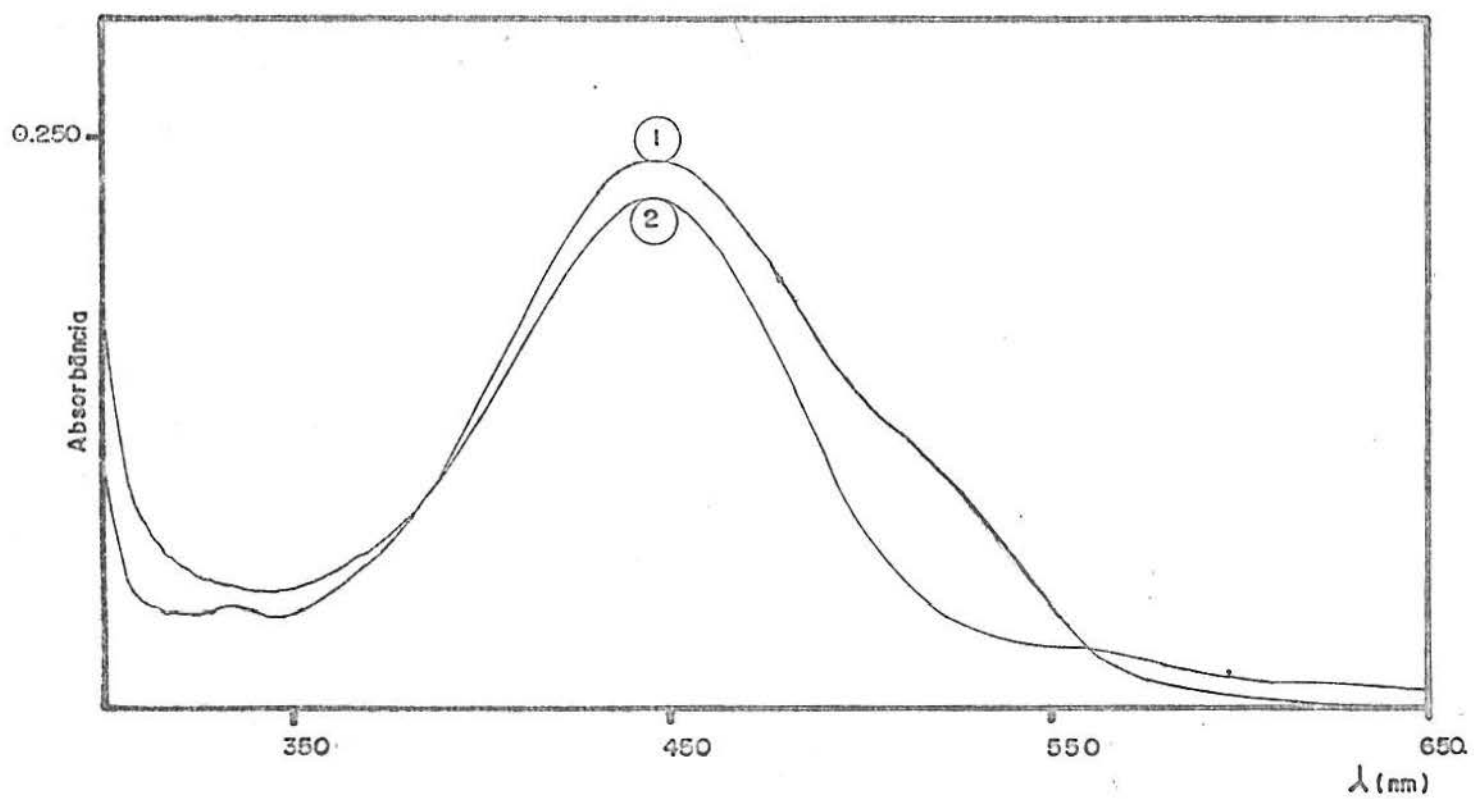


Figura 65 - Espectro eletrônico visível do ligante orgânico "Ht" em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com piridina no mesmo meio reacional. T = 25°C ; I = 0,11.

(1) [Ht] = $5 \cdot 10^{-5}$ M [piridina] = 0

(2) [Ht] = $5 \cdot 10^{-5}$ M [piridina] = 0,31 M

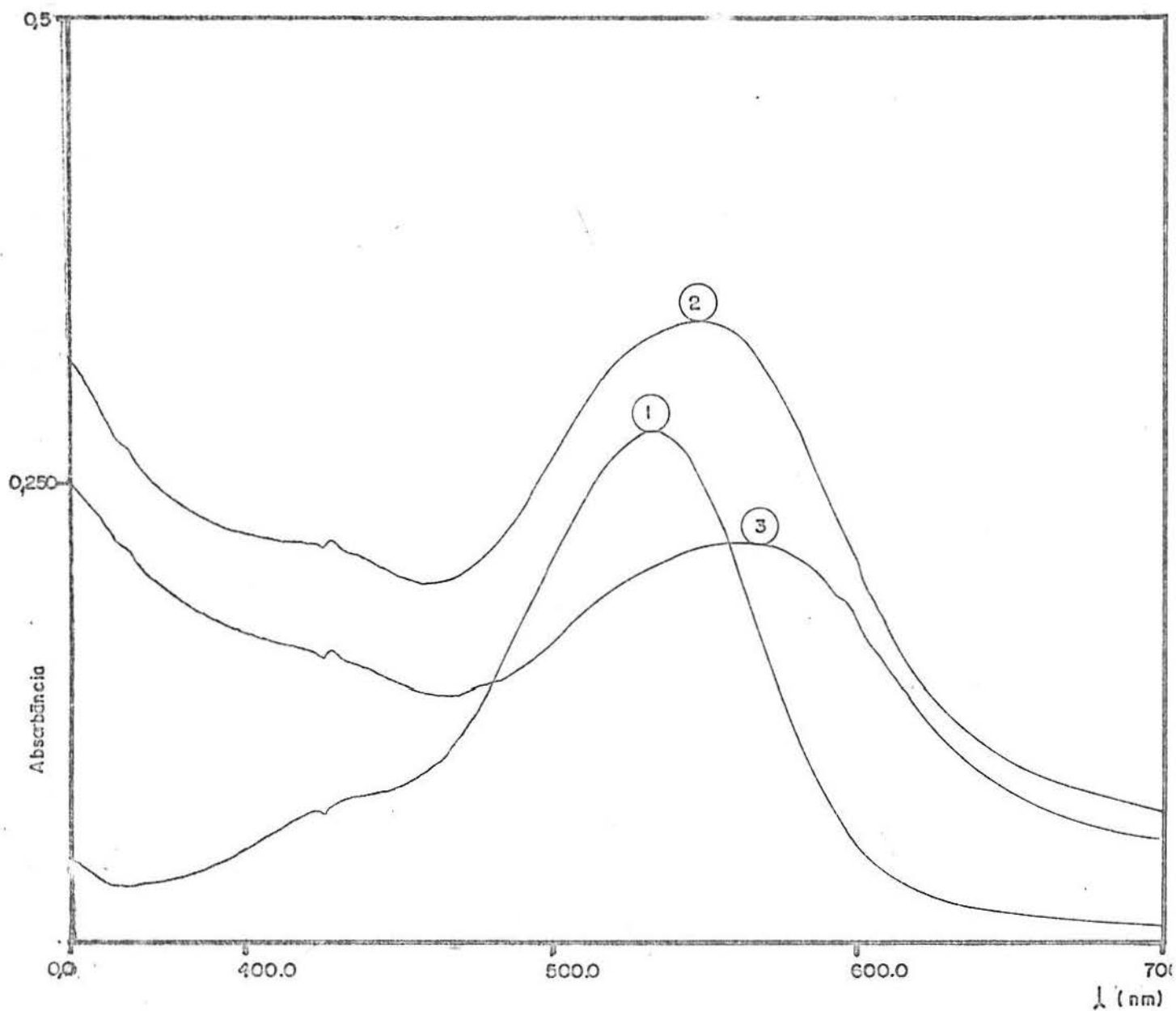


Figura 66 - Espectro eletrônico visível do quelato "Q" em solução aquo-sulfúrica de pH 1,1; com piridina no mesmo meio reacional. $T = 25^{\circ}\text{C}$; $I = 0,11$.

- | | |
|--|--------------------------------------|
| (1) $[\text{Q}] = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ | $[\text{Piridina}] = 0$ |
| (2) $[\text{Q}] = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ | $[\text{Piridina}] = 1,64 \text{ M}$ |
| (3) $[\text{Q}] = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ | $[\text{Piridina}] = 3,28 \text{ M}$ |

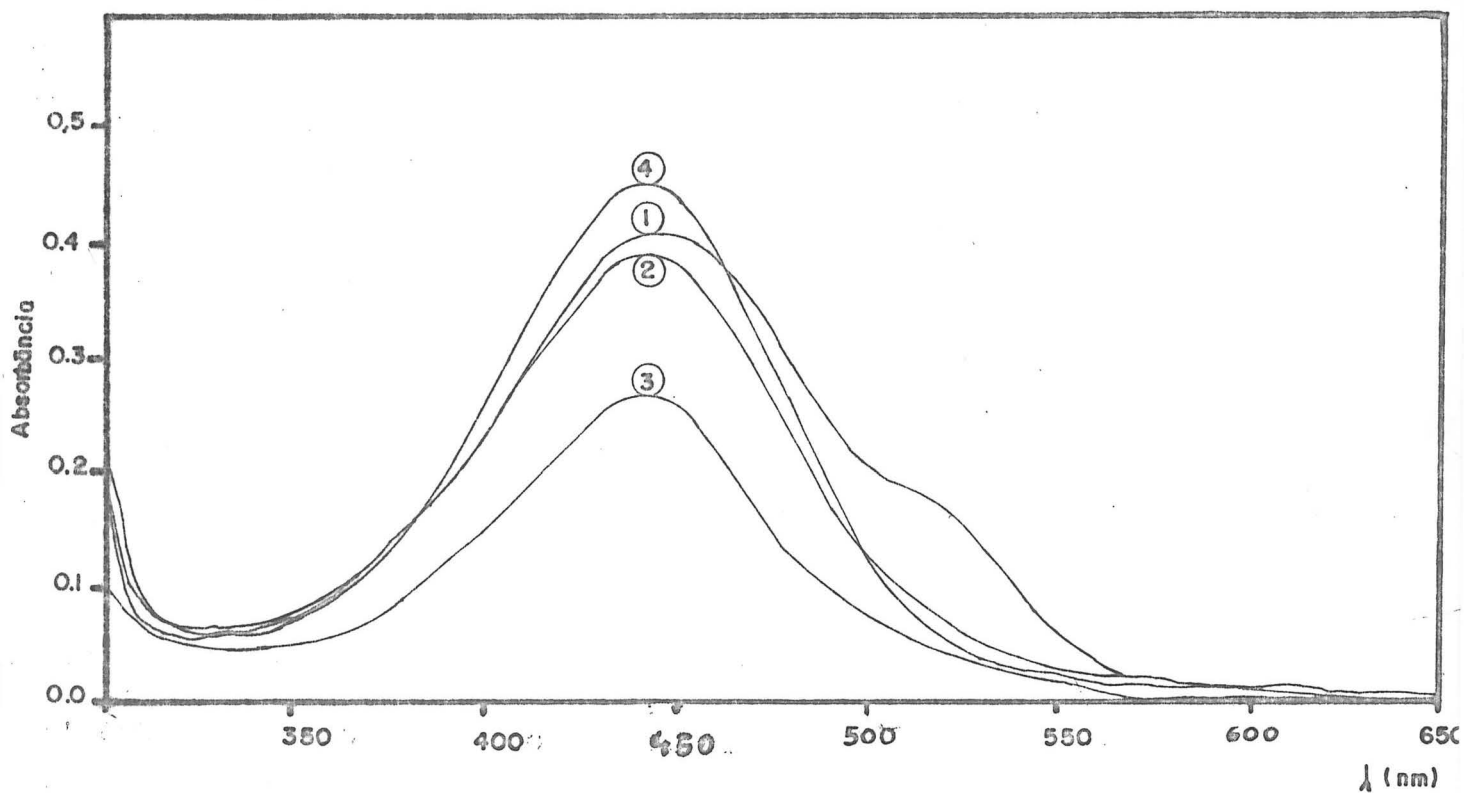


Figura 67. - Espectro eletrônico do visível do ligante orgânico a diferentes pHs. $T = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Ht}] = 10^{-4} \text{ M}$.

- (1) pH = 1,1 , $\lambda_{\text{máx.}} = 444 \text{ nm}$
- (2) pH = 2,0 , $\lambda_{\text{máx.}} = 443 \text{ nm}$
- (3) pH = 3,0 , $\lambda_{\text{máx.}} = 443 \text{ nm}$
- (4) pH = 5,5 , $\lambda_{\text{máx.}} = 442 \text{ nm}$

CONCLUSÃO

O complexo ternário de Sn IV com os ligantes $C_{16}H_{11}O_6$ (Ht) e SO_4^{2-} , de fórmula $[Sn(C_{16}H_{11}O_6)_2SO_4]$, foi estudado sob o ponto de vista estrutural e termodinâmico.

O composto, obtido em meio aquo-sulfúrico, pH 1,1; acusou estequiometria Sn:Ht: SO_4^{2-} de 1:2:1, por microanálise. A proporção metal:quelante orgânico foi confirmada por via espectrofotométrica, empregando dois métodos distintos (Razão das Inclinações e Variações Contínuas). Uma evidência experimental indireta da proporção anteriormente citada é o fato de que nenhum ponto isobéstico foi observado no espectro eletrônico dos sistemas contendo proporção estequiométrica crescente do ligante orgânico em relação ao metal (figura 17).

O espectro eletrônico da Hemateína, com $\lambda_{max} = 445$ nm, sofreu significativo deslocamento batocrômico após a reação com o metal em solução aquo-sulfúrica (pH 1,1), indicando que a complexação ocorreu.

Pelo emprego do método matricial-gráfico (Coleman, 1970), comprovou-se que apenas um complexo espectrofotometricamente absorvente é formado no meio reacional.

A investigação do composto em estado sólido por espectroscopia vibracional permitiu inferir que o sítio de coordenação do quelante orgânico ao Sn IV é o grupo ortohidroxiquinóide, levando a crer que as hidroxilas aromáticas em posição orto, no outro extremo daquela molécula não estão envolvidas neste processo. Tais fatos são

corroborados pela manutenção da banda de estiramento ν_{O-H} em torno de 3400 cm^{-1} e pelo deslocamento da banda característica da carbonila $\nu_{C=O} = 1604 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{C=O} = 1528 \text{ cm}^{-1}$ após a complexação. Entretanto, não foi possível estabelecer, de modo irrefutável, a forma como o ânion SO_4^{2-} está unido ao íon metálico central, posto que as bandas produzidas pela Hemateína, em grande número, superpõem-se às aquelas previstas para o íon inorgânico, pelo menos nos casos de mono ou bicoordenação ao cátion. Outrossim, a inexistência de uma banda larga e típica, em torno de 1100 cm^{-1} no espectro do complexo, indica que o SO_4^{2-} não está fora da primeira esfera de coordenação, e também não está ligado em ponte.

Por outro lado, a eletroforese de alta voltagem em gel de agar-agar indicou a ausência de carga na espécie complexa em solução.

Valores da constante condicional de formação do $[Sn(C_{16}H_{11}O_6)_2SO_4]^-$ em solução (β_{C_2}) determinados por espectrofotometria, em cinco diferentes temperaturas ($15^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}$) (Tabela VIII) indicam que sua estabilidade não é muito elevada. Tal resultado pode ser esperado tendo em vista o pH do meio reacional (1,1) e o pK_a do próton deslocado no processo de quelacção (pK_a em torno de 6,3; Arshid, 1954a).

Os parâmetros termodinâmicos de formação do complexo em solução a 298 K, (ΔG° , ΔH° e ΔS°) indicam que a espontaneidade do processo ($\Delta G_{T,P}^\circ < 0$) é alcançada unicamente através de contribuições entrópicas que sobrepujam a entalpia de formação positiva desfavorável.

Informações adicionais sobre a estrutura e carga do complexo foram fornecidas por interação com surfatantes em meio líquido e por espectroscopia Mössbauer.

O comportamento da espécie complexa frente a diversos tipos de surfatantes, paralelamente comprovado pelo emprego de sondas convenientemente escolhidas, levou a concluir que a interação ocorre somente entre os elétrons π do complexo e a superfície das micelas catiônicas:

Tal observação leva a concluir que o quelato é destituído de carga, comprovando o resultado obtido por eletroforese.

Dados fornecidos pela espectroscopia Mössbauer permitiram concluir que:

- (a) o composto é oligomérico;
- (b) o metal se encontra em estado de oxidação IV;
- (c) a simetria local em torno do átomo de estanho é quase-esférica, sendo muito provavelmente octaédrica distorcida. Tal fato ocorre apesar de todos os coordenantes diretos ao íon central serem idênticos (oxigênios), porque são provenientes de grupos ligantes espacial e estruturalmente muito distintos, a saber: Hemateína e SO_4^{2-} .

A partir desta informação, foi possível estabelecer que não somente a Hemateína está bicoordenada ao metal, mas também o ânion inorgânico, o que corrobora a ausência de carga do quelato, e por outra parte complementa os resultados dúbios obtidos por espectroscopia vibracional.

Uma revisão da literatura mostrou que nenhum estudo referente a espectroscopia Mössbauer de Sn IV que tenham unicamente oxigênios na primeira esfera de coordenação foi até o momento realizado. Tal constatação valoriza o presente trabalho no sentido de que este representa uma contribuição, para o preenchimento da lacuna existente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) Sintetizar outros complexos de Sn^{IV} , empregando ligantes que possuam unicamente oxigênio como átomos doadores com a finalidade de investigar seu comportamento por espectroscopia Mössbauer.

2) Testar as propriedades catalíticas do quelato obtido, tanto na ausência como em presença de surfatantes catiônicos.

ANEXO I - PROGRAMA COLEMAN/JTX

```

10 CLS: CLEAR5000: PRINT "METODO DE COLEMAN": PRINT: PRINT: INPUT "RESTRICAO NA ESTEQUE
OMETRIA (S/N)"; R$: INPUT "MOSTRAR DIRETORIO (S/N)"; M$
20 IF M$ = "S" THEN INPUT "QUAL O DRIVE (0-1)"; D: IF D = 0 THEN CMD "D: 0" ELSE IF D = 1 THEN CMD "D: 1
"
30 DIM A(30,30), C(30), F(30), X(50), Y(50)
40 INPUT "NOME DA MATRIZ"; U$: IF LEN(U$) > 8 THEN U$ = LEFT$(U$, 8)
50 INPUT "LER ARQUIVOS (S/N)"; L$: IF L$ = "S" THEN 720
60 PRINT: INPUT "NUMERO DE DISTINTOS COMP. DE ONDA"; NC: INPUT "NUMERO DE TUBOS"; NT
70 FOR I = 1 TO NC: PRINT I "o. COMP. DE ONDA (nm)";: INPUT C(I): NEXT
80 INPUT "CONC. DA SOLUCAO DE METAL"; M: INPUT "VOLUME TOTAL DAS SOLUCOES"; V
90 FOR I = 1 TO NT: PRINT "VOLUME DE SOLUCAO DE METAL NO TUBO" I;: INPUT F(I)
100 F(I) = F(I) / V: NEXT
110 CLS: PRINT "INICIO DA INTRODUCAO DA MATRIZ": FOR I = 1 TO NT: FOR J = 1 TO NC
120 PRINT "TUBO" I " A" C(J) " nm";: INPUT A(J, I): NEXT J, I
130 CLS: PRINT "TUBO ";: FOR I = 1 TO NT: PRINT I; " ";: NEXT: PRINT @65, "x ";: FOR I = 1 TO NT:
PRINT USING ".###"; F(I);: PRINT " ";: NEXT
140 PRINT @128, "L (nm)"; @192, ;: FOR I = 1 TO NC: PRINT C(I): NEXT: PRINT @197, ;
150 FOR I = 1 TO NC: FOR J = 1 TO NT: PRINT USING "#.###"; A(I, J);: PRINT " ";: NEXT J: PRINT @197 + 64
*I, ;: NEXT I
160 PRINT @960, "ALGUMA CORRECAO (S/N)";
170 A$ = INKEY$: IF A$ = " " THEN 170 ELSE IF A$ <> "S" THEN 200
180 PRINT @960, "INTRODUZA LINHA, COLUNA";: INPUT L, C: PRINT @960, "QUAL O VALOR CORRETO
";: INPUT A(L, C): GOTO 130
190 IF R$ = "S" THEN 780
200 PRINT @960, "No. DE COMP. DE ONDA A SEREM COMPARADOS";: INPUT N: I$ = ""
210 FOR I = 1 TO N: PRINT I "o. COMP. DE ONDA (nm)";: INPUT B(I): NEXT
220 FOR J = 1 TO N: FOR I = 1 TO N: IF B(J) = C(I) THEN B(J) = I: I$ = I$ + STR$(C(I)) + " "
230 NEXT I, J
240 Z = 1
250 ON NGOTO 200 , 260 , 290 , 320
260 FOR I = 1 TO N: FOR J = 1 TO N - 1: X(Z) = A(B(J), I): Y(Z) = A(B(J + 1), I): Z = Z + 1: IF Y(Z) > X(Z) THEN
<= X(Z): X(Z) = Y(Z): Y(Z) = K
270 NEXT J, I
280 GOTO 390
290 FOR J = 1 TO N: FOR I = 1 TO N - 1: X(Z) = A(B(I), J) / A(B(N), J): Y(Z) = A(B(I + 1), J) / A(B(N), J): Z
= Z + 1: IF Y(Z) > X(Z) THEN K = X(Z): X(Z) = Y(Z): Y(Z) = K
300 NEXT I, J
310 GOTO 390
320 M = 1: FOR I = 2 TO N: IF A(B(I), 1) > A(B(M), 1) THEN M = I

```

```

340 FORI=1TOUN:IFI=MTHENNEXTI
350 FORX=1TONT:FORY=1TONT:FORJ=1TONT:FORZ=1TONT:IFJ=XORJ=YORJ=ZTHENNEXTJ
360 X(Z)=(A(B(M),X)*A(B(I),Y)-A(B(M),Y)*A(B(I),Z))/(A(B(M),X)*A(B(I),Z)-A(B(M),Z)
)*A(B(I),X))
370 Y(Z)=(A(B(M),Z)*A(B(I),J)-A(B(M),J)*A(B(I),Z))/(A(B(M),X)*A(B(I),Z)-A(B(M),Z)
)*A(B(I),X))
380 Z=Z+1:IFZ=50THEN390 ELSENEXTJ:NEXTY:NEXTX:NEXTI
390 MAX=0:MAY=0:MIX=0:MIY=0:FORI=1TOZ:IFX(I)>MAXTHENMAX=X(I)ELSEIFX(I)<MIXTHENMI
X=X(I)
400 IFY(I)>MAYTHENMAY=Y(I)ELSEIFY(I)<MIYTHENMIY=Y(I)
410 NEXTI
420 CLS:FORI=0TO39:SET(14,I):NEXT:FORI=15TO120:SET(I,40):NEXT
430 EY=INT(40/(MAY-MIY)):EX=INT(105/(MAX-MIX)):FORI=40TOOSTEP-EY:SET(13,I):NEXT
440 FORI=14TO120STEP-EX:SET(I,41):NEXT
450 PRINT@0,USING"###";MAY;:PRINT@956,USING"###";MAX;:PRINT@832,USING"###";MI
Y;:PRINT@902,USING"###";MIX;:PRINT@10,I$;
460 FORI=1TOZ:SET(14+105/(MAX-MIX)*(X(I)-MIX),40-40/(MAY-MIY)*(Y(I)-MIY)):NEXT
470 PRINT@960,"QUER DESCONSIDERAR ALGUM PONTO (S/N)";
480 A$=INKEY$:IFA$=""THEN480 ELSEIFA$<>"S"THEN540
490 PRINT@960,"PRESSIONE <D> P/ DESPREZAR O PONTO OU QQ TECLA P/ SEGUIR";
500 FORI=1TOZ:GOTO520
510 RESET(14+105/(MAX-MIX)*(X(I)-MIX),40-40/(MAY-MIY)*(Y(I)-MIY)):RETURN
520 A$=INKEY$:IFA$=""THENGOSUB510 :SET(14+105/(MAX-MIX)*(X(I)-MIX),40-40/(MAY-M
IY)*(Y(I)-MIY)):GOTO520 ELSEIFA$="D"THENGOSUB510 :X(I)=0:Y(I)=0
530 NEXT
540 S=0:T=0:U=0:V=0:R=0:FORI=1TOZ:IFX(I)<>0THENR=R+1
550 S=S+X(I):T=T+Y(I):U=U+X(I)*Y(I):V=V+X(I)*X(I):NEXTI
560 B=(R*U-S*T)/(R*V-S*S):A=(T-B*S)/R:C=0:U=0:V=0
570 FORI=1TOZ:IFX(I)=0ANDI=ZTHEN590 ELSEIFX(I)=0THENNEXT
580 C=C+(X(I)-S/R)*(Y(I)-T/R):U=U+(X(I)-S/R)*(X(I)-S/R):V=V+(Y(I)-T/R)*(Y(I)-T/R
):NEXT
590 FORI=MIXTOMAXSTEP((MAX-MIX)/105):Q=14+105/(MAX-MIX)*(I-MIX):W=40-40/(MAY-MI
Y)*(B*I+A-MIY):IFW<0THEN600 ELSEIFPOINT(Q,W)THENRESET(Q,W)ELSESET(Q,W)
600 NEXT
610 PRINT@960,"Y=";B;"* X +";A;" r =";C/SQR(U*V);"<A>RQ.<I>MP.<S>AIR";
620 A$=INKEY$:IFA$=""THEN620 ELSEIFA$="I"THENGOSUB890 :GOTO130 ELSEIFA$<>"A"
HEN130
630 PRINT@960,":INPUT"NOME DO ARQUIVO QUE CONTERA' AS COORDENADAS";N$
640 IFLLEN(N$)>8THENN$=LEFT$(N$,8)
650 OPEN"D",1,N$
660 INPUT"INFORMACOES P/ IDENTIFICACAO (MAX. 20 CARACTERES)";I$
670 PRINT#1,I$;";";Z:FORI=1TOZ:PRINT#1,X(I);";";Y(I):NEXT:CLOSE
680 OPEN"D",1,U$+"/MAT":PRINT#1,NT;";";NC

```

```

700 FORI=1TONC:FORJ=1TONT:PRINT#1,A(I,J):NEXTJ,I:CLOSE
710 GOTO130
720 INPUT"NOME DO ARQUIVO";N$:IFLEN(N$)>8THENN$=LEFT$(N$,8)
730 OPEN"I",1,N$
740 INPUT#1,I$,Z
750 FORI=1TOZ:INPUT#1,X(I),Y(I):NEXT:CLOSE
760 OPEN"I",1,U$+"/MAT":INPUT#1,NT,NC:FORI=1TONT:INPUT#1,F(I):NEXT:FORI=1TONC:IN
PUT#1,C(I):NEXT
770 FORI=1TONC:FORJ=1TONT:INPUT#1,A(I,J):NEXTJ,I:CLOSE:GOTO390
780 PRINT"1 - CONC. DA ESPECIE ABSORVENTE CONSTANTE":PRINT"2 - METODO DE JOB":IN
PUT"ESCOLHA (1-2)";E
790 ONEGOTO800 ,200
800 FORI=1TONC:E(I)=A(I,1):NEXT:NT=NT-1
810 FORJ=1TONC:FORI=1TONT:A(J,I)=A(J,I+1)-E(J):NEXTI,J
820 INPUT"NO. DE COMP.DE ONDA A SEREM COMPARADOS";N
830 IFN=1THEN820
840 FORI=1TON:PRINTI;"o. COMP.DE ONDA (nm)";:INPUTB(I):NEXT
850 FORJ=1TON:FORI=1TONC:IFB(J)=C(I)THENB(J)=I
860 NEXTI,J
870 Z=1
880 ONNGOTO820 ,260 ,290 ,320
890 DATA224,0,0,224,224,224,28,0,252,0,28,224,252,224,0,28,224,28
900 DATA0,252,224,252,28,28,252,28,28,252,252,252,3,0,227,0,3,224
910 DATA227,224,31,0,255,0,31,224,255,224,3,28,227,28,3,252,227,252
920 DATA31,28,255,28,31,252,255,252,0,3,224,3,0,227,224,227,28,3
930 DATA252,3,28,227,252,227,0,31,224,31,0,255,224,255,28,31,252,31
940 DATA28,255,252,255,3,3,227,3,3,227,227,277,31,3,255,3,31,227
950 DATA255,227,3,31,227,31,3,255,227,255,31,31,255,31,31,255,255,255
960 LPRINTCHR$(27);"[4w";
970 LPRINTCHR$(27);"[5z";
980 LPRINTCHR$(27);"[12s";
990 FORL=0TO15:FORC=0TO63
1000 QQ=PEEK(15360+64*L+C):IFQQ>128THEN1020
1010 LPRINTCHR$(QQ);:GOTO1040
1020 RESTORE:QQ=QQ-128:FORI=1TOQQ:READA,B:NEXTI
1030 LPRINTCHR$(27);"%3";CHR$(6);CHR$(0);CHR$(A);CHR$(A);CHR$(A);CHR$(B);CHR$(B)
;CHR$(B);
1040 NEXTC:LPRINT:LPRINT:NEXTL
1050 RETURN.

```


ANEXO II - PROGRAMA KEQ/ARS

```

0 CLS:PRINT"FAVOR LIGAR A IMPRESSORA!":GOTO5000
5 FORF=0TO1
10 POKE16916,0:CLS:PRINTTAB(18)"TABELA ";F+1;" - SHIFT ? --> FIM":PRINT:PRINT"TU
BO      VM(ml)      VL(ml)      VTP(ml)      ABS":PRINT:POKE16916,4:I3=INT(N
%(F)/10):I4=INT((N%(F)/10-I3)*10):IF I3=0 THEN I0=0:I3=1:GOTO190
20 I0=1
30 I2=10*I0:I1=I2-9
40 FORI=I1TOI2:H=64*(5-I1+I):PRINT@H,LEFT$(STR$(I)+"      ",6):FORJ=0TO3:V=H+J*1
4+6:GOSUB1010:NEXTJ,I:PRINT@326,,:I=I1:J=0
45 IF KK THEN KK=0:J=3:I=I2
50 H=64*(5-I1+I):V=H+J*14+6:K=0:V$=STR$(VC(I,F,J))
60 PRINT@(V+K),CHR$(14);
62 W$=INKEY$:IF W$=""THEN62
63 PRINT@(V+K),CHR$(15);
65 IFW$(<)CHR$(8)THEN120
70 IF K THEN GOSUB1000
80 IF J THEN J=J-1:GOTO50
90 IF I>I1 THEN I=I-1:J=3:GOTO50
100 IF I0=1 THEN 50
110 I0=I0-1:KK=1:J4=0:GOTO30
120 IF W$(<)CHR$(9) THEN 200
130 IF K THEN GOSUB 1000
140 IF J<3 THEN J=J+1:GOTO50
150 IF I<I2 THEN I=I+1:J=0:GOTO50
160 IF I0<I3 THEN I0=I0+1:GOTO30
170 IF J4 OR I4=0 THEN 50
190 I1=I0*10+1:I2=I1-1+I4:I0=I0+1:J4=1:CLS:GOTO40
200 IF W$(<)CHR$(13) THEN 230
210 IF K THEN GOSUB1000
220 GOTO290
230 IF W$(<)"?" THEN 240
235 IF K THEN GOSUB 1000
237 GOTO300
240 PRINT@(V+K),W$,:X$="":Y$="":K=K+1:IF K=12 THENK=K-1:GOTO60
250 IFK>1 AND K<11 THEN X$=MID$(V$,1,K-1):Y$=MID$(V$,K+1,11-K):GOTO280
260 IF K=1 THEN Y$=MID$(V$,2,10):GOTO280
270 X$=MID$(V$,1,10)
280 V$=X$+W$+Y$:GOTO60
290 IF J<3 THEN J=J+1:GOTO45
291 IF I<I2 THEN I=I+1:J=0:GOTO45

```

```

300 CLS:PRINT"CORRETOS (S/N) ? ";:GOSUB4000:IF W$="N" THEN 10
310 Z=VC(1,F,3):N=0:FORI=1TO N%(F):IF VC(I,F,0)<=0 OR VC(I,F,1)<=0 OR VC(I,F,2)<
0 THEN PRINT"VOLUME INVALIDO NO TUBO ";I:FORJ=1TO700:NEXT:GOTO10
330 IF VC(I,F,3)=Z THEN N=N+1
340 NEXT:IF N=N%(F) THENPRINT"ABSORBANCA CONSTANTE!":FORJ=1TO700:NEXT:GOTO10
350 NEXT F:RETURN
1000 VC(I,F,J)=VAL(MID$(V$,1,K))
1010 X=LEN(STR$(VC(I,F,J))):PRINT@V,LEFT$(STR$(VC(I,F,J))+MID$(H$,1,12-X),12);:R
ETURN
3000 PRINTX$:Y$:W$:G$:V$;:INPUTI$:RETURN
4000 W$=INKEY$:IF W$<>"S"ANDW$<>"N" THEN 4000
4100 PRINTW$:RETURN
5000 CLS:CLEAR
5010 X$="":W$="":V$="":Y$="":G$="NOME DO PESQUISADOR: ":GOSUB3000:PRINT:G$="META
L: ":GOSUB3000:G$="LIGANTE: ":GOSUB3000:PRINT:BR$="BRANCO: "
5013 R$="PROPORCAO LIGANTE:METAL = ":H$="":TT$="TEMPERATURA (celsius
)":C$="COMPRIMENTO DE ONDA (nm): ":P$="pH DA SOLUCAO: ":PRINT"RAZAO DAS INCLINA
COES (S/N) ? ";:GOSUB4000:IF W$="N" THEN WW=1:GOTO5130
5015 G$="METODO DA RAZAO DAS INCLINACOES":PRINTG$:PRINT
5020 G$(0)="METAL":G$(1)="LIGANTE":PRINT:G$="NUMERO DE TUBOS DA TABELA ":FORF=0T
01:PRINT:PRINT"EXCESSO DE ";G$(F);": "
5030 PRINTG$;F+1;:INPUT N%(F):IFN%(F)<2 OR N%(F)>100 THEN PRINTCHR$(27);CHR$(27)
;:GOTO5030
5040 NEXT:F=N%(0):IF F<N%(1) THEN F=N%(1)
5050 DIM VC(F,1,5):GOSUB5:G$=" CONCENTRACAO DO"
5060 POKE16916,0:CLS:PRINTG$:PRINT:X$="LIGANTE ":Y$="MAIS ":A$="MENOS ":W$="CONC
ENTRADO: ":G$="":V$="":GOSUB3000:CM(0)=VAL(I$):Y$=A$:GOSUB3000:CL(0)=VAL(I$):X$=
"METAL ":Y$="MAIS ":GOSUB3000:CM(1)=VAL(I$)
5065 Y$=A$:GOSUB3000:CL(1)=VAL(I$):PRINT:IFCL(0)<=0 OR CL(1)<=0 OR CM(0)<=0 OR C
M(1)<=0 THENCLS:G$=" CONCENTRACAO DO":GOTO5060
5070 V$="":X$=C$:Y$="":W$="":G$="":GOSUB3000:X$=P$:GOSUB3000:X$="TEMPO (min) DE
":Y$="REACAO: ":GOSUB3000:Y$="BANHO: ":GOSUB3000:X$=TT$:Y$="DE LEITURA: ":GOSUB3
000:Y$="DE BANHO: ":GOSUB3000:X$=BR$:Y$="":GOSUB3000
5073 FORF=0TO1:SX=0:SY=0:X2=0:Y2=0:XY=0
5075 FORI=1TON%(F):X=2+NOT(F):VC(I,F,4)=CL(F)*VC(I,F,X)/(VC(I,F,0)+VC(I,F,1)+VC(
I,F,2)):VC(I,F,5)=VC(I,F,F)*CM(X)/(CL(F)*VC(I,F,X)):SX=SX+VC(I,F,4):SY=SY+VC(I,F
,3):X2=X2+VC(I,F,4)*VC(I,F,4):Y2=Y2+VC(I,F,3)*VC(I,F,3):XY=XY+VC(I,F,3)*VC(I,F,4
)
5080 NEXT:X=N%(F)*X2-SX*SX:A(F)=(N%(F)*XY-SX*SY)/X:B=(SY*X2-SX*XY)/X:CO(F)=(B*SY
+A(F)*XY-SY*SY/N%(F))/(Y2-SY*SY/N%(F)):NEXT:R=A(0)/A(1)
5085 FORF=0TO1:CLS:PRINTTAB(22)"TABELA ";F+1:PRINT:X$="CORRELACAO ":Y$="INCLINAC
AO ."
5100 PRINT"TUBO CONCENTRACAO RAZAO DAS CONC.":PRINT:POKE16916,4:FORI=1TON%

```

```

5101 IF J<5 THEN PRINT"!";
5105 IF J=4 OR J=5 THEN PRINTTAB(6+(J-4)*18);VC(I,F,J);
5110 NEXTJ:PRINT:NEXTI:PRINT:PRINT:PRINTY$;F+1;" = ";A(F):PRINTX$;F+1;" = ";CO(F
):POKE16916,0:FORI=1TO500:NEXTI,F:X$="RAZAO DAS INCLINACOES = ":PRINTX$;R:A=0:B=
0
5113 PRINT"CALCULANDO...":X=.015:FORI=20TO1STEP-1:FORJ=20TO1STEP-1:Y=I/J:K=ABS(Y
-R)/Y:IF K<=X THEN X=K:A=J:B=I
5120 NEXTJ,I:X$="NAO ENCONTREI PROPORCAO PARA ESTA RAZAO!":IF A=0 THEN PRINTX$:P
RINT:GOTO5130
5125 PRINTR$;B;" ":";A:PRINT:PRINT"CORRETO (S/N) ? ";;GOSUB4000:IF W$="S" THEN5140
5130 INPUT"LIGANTE, METAL: ";B,A:IF B<=0 OR A<=0 THEN PRINTCHR$(27);;GOTO5130
5135 PRINTR$;B;" ":";A
5140 IF WW THEN FORJ=1TO500:NEXT:GOTO5160
5150 PRINT:PRINT"DETERMINACAO DA CTE DE EQUILIBRIO (S/N) ? ";;GOSUB4000:IF W$="N
" THENMM=1:GOTO5260
5160 CLS:G$="METODO DE JOB-ARS":PRINTTAB(10);G$:PRINT:Y$="":V$="":W$="":G$="":X$
="EXPERIENCIA NUMERO: ":GOSUB3000:X$=TT$+" ":";GOSUB3000:T=VAL(I$):X$=P$:GOSUB3000
:X$=BR$:GOSUB3000:X$=C$:GOSUB3000
5163 X$="ABSORTIVIDADE MOLAR DO ":Y$="LIGANTE: ":GOSUB3000:EL=VAL(I$):Y$="COMPLE
XO: ":GOSUB3000:ML=VAL(I$):A$="LIGANTE ":X$="CONC. MOLAR INICIAL DO ":Y$="METAL
":W$=" NA EXP.(":V$="
5165 PRINT:G$="CONC. EXP.(1) ":T$=") CONC. EXP.(2)!":PRINTV$;G$;T$:G$="1":GOSUB3
000:B4=VAL(I$):G$="2":GOSUB3000:B5=VAL(I$):Y$=A$:G$="1":GOSUB3000:B2=VAL(I$):G$=
"2":GOSUB3000:B3=VAL(I$)
5167 IF B4<B5 OR B2<B3 THENV$="-->":Y$="METAL ":GOTO5165
5170 Y$="METAL ":PRINT:W$=" NA EXP.(":V$="):X$="FRACAO MOLAR DO ":G$="1":GOSUB3
000:X=VAL(I$):G$="2":GOSUB3000:Y=VAL(I$):X$="ABSORBANCIA MEDIDA = ":Y$="":G$="":
W$="":V$="":GOSUB3000:AB=VAL(I$)
5173 M0=B4*X:M1=B5*Y:A0=B2*(1-X):A1=B3*(1-Y):IF (M0+A0-A1-M1)<>0 OR M0>0 OR M1>0
OR A1>0 OR A0>0 OR AB>=0 OR EL>=0 OR (X)>=0 AND X<=1) OR (Y)>=0 AND Y<=1) THEN 51
80
5175 G$="DADOS INVALIDOS!!":PRINT:PRINTG$:PRINT:FORI=1TO600:NEXT:GOTO 5165
5180 CLS:N0=AB-EL*A0:N1=AB-EL*A1:IF N0<=0 OR N1<=0 THEN G$="0 COMPLEXO NAO ABSOR
VE NESTE COMPRIMENTO DE ONDA!":PRINTG$:PRINT:GOTO5260 ELSE P0=M0/A:P1=M1/A:P2=A0
/B:P3=A1/B:P4=-1:GOSUB6000:IFP4=-1THENFORK=0TO0:GOTO5230
5185 FORF=0TOP4:N=0:X=CO(F):PRINT@409,"ITERACAO ";F+1;"...";@539,"<ENTER>"
5190 N=N+1:Z=X:A2=M0-A*X:A3=A0-B*X:A4=M1-A*X:A5=A1-A*X:5X=A[2*(A2[(A-1)*A3[B-A4[
(A-1)*A5[B]+B[2*(A2[A*A3[(B-1)-A4[A*A5[(B-1))
5191 X=(5X*X-(A4[A*A5[B-A2[A*A3[B]))/5X:W$=INKEY$
5192 IF W$=CHR$(13)THENPRINT:PRINTN;" ITERACOES, PRECISAO NO DECIMAL: ";INT(-LOG
(CO(F)+1E-7)/LOG(10)+.2):PRINT"CONTINUO (S/N) ? ";;GOSUB4000:PRINTCHR$(27);CHR$(
27);CHR$(27);;IF W$="N" THEN 5200

```

```

5200 R(F,0)=X:NEXT
5210 K=0:FORI=0TOP4:R(I,1)=R(I,0)/((M0-A*R(I,0))[A*(A0-B*R(I,0))][B]:IFR(I,0)<=0T
HENK=K+1:GOTO5230
5220 R(I,2)=LOG(R(I,1)):R(I,3)=-1.987172*(273.15+T)*R(I,2)
5230 NEXT:IF K>P4THEN G$="DADOS NAO COMPATIVEIS!!":PRINTG$:PRINT:GOTO5255
5240 CLS:G$=" DIGITOS SIGNIFICATIVOS.":X$="VARIACAO DE ENERGIA LIVRE (calorias)
=":Y$="CONSTANTE DE EQUILIBRIO ":A$="LOG(K) = ":W$="ABSORTIVIDADE MOLAR DO COMP
LEXO ":FORI=0TOP4:IFR(I,1)<=0THEN5250
5242 Z=(AB+B*R(I,0)*EL)/R(I,0):CO(I)=INT(-LOG(CO(I)+1E-7)/LOG(10)+.2):PRINTCO(I)
:G$:PRINTW$;"(CALC.) = ";Z:PRINTY$;"(K) = ";R(I,1):PRINTA$:R(I,2):PRINTX$:R(I,3)
5244 CL$="CALCULADA PELA ":SX=AB/(ML-B*EL):SX=SX/((M0-A*SX)[A*(A0-B*SX)][B]:PRINT
:PRINTY$:CL$:W$;"(EXP.) = ";SX:PRINTA$:LOG(SX):PRINT:PRINT
5250 NEXT
5255 PRINT:PRINT"OUTRAS FRACOES (S/N) ?":GOSUB4000:IFW$="S"THENPRINT:GOTO5170
5260 PRINT:PRINT"NOVO CALCULO (S/N) ? ":GOSUB4000:IF W$="N"THENCLS:PRINT@541,"F
I M":END
5270 FOR I=1 TO 78:NEXT:IF MM THEN MM=0:GOTO5000
5280 PRINT"MESMA PROPORCAO (S/N) ? ":GOSUB4000:IF W$="S"THENPRINTR$:B;":":A:LPR
INTR$:B;":":A:FORJ=1TO700:NEXT:GOTO5160
5300 CLEAR:GOTO5013
6000 P5=SGN(A/2-INT(A/2)):P6=SGN(B/2-INT(B/2)):R1=(M0+M1)/2/A:R2=(A0+A1)/2/B:R3=
(M1/A+A0/B)/2:R4=(M0/A+A1/B)/2
6010 IF(P3)=P2ANDP2)=P0)OR(P1)=P3ANDP3)=P2)THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R1:CO
(1)=R2:RETURNELSEIFP5=1ANDP6=0THENP4=0:CO(0)=R2:RETURNELSEIFP5=0ANDP6=1THENP4=0:
CO(0)=R1:RETURNELSERETURN
6020 IFP2)=P3ANDP3)=P0THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=2:CO(0)=R1:CO(1)=R4:CO(2)=R2:RETUR
NELSEIFP5=1ANDP6=1THENP4=0:CO(0)=R4:RETURNELSEIFP5=1ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R4:CO(
1)=R2:RETURNELSEP4=1:CO(0)=R1:CO(1)=R4:RETURN
6030 IFP2)=P0ANDP0)=P3ANDP3)=P1THENIFP5-P6=0THENP4=0:CO(0)=R4:RETURNELSERETURN
6040 IFP2)=P0ANDP1)=P3THENIFP5-P6=0THENP4=0:CO(0)=R1:RETURNELSERETURN
6050 IFP3)=P0ANDP0)=P2ANDP2)=P1THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R3:CO(1)=R4:RETUR
NELSEIFP5=1ANDP6=0THENP4=0:CO(0)=R4:RETURNELSEIFP5=0ANDP6=1THENP4=0:CO(0)=R3:RET
URNELSERETURN
6060 IFP3)=P0ANDP1)=P2THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=2:CO(0)=R3:CO(1)=R1:CO(2)=R4:RETUR
NELSEIFP5=1ANDP6=1THENP4=0:CO(0)=R1:RETURNELSEIFP5=1ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R3:CO(
1)=R4:RETURNELSERETURN
6070 IFP0)=P3ANDP3)=P2ANDP2)=P1THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=2:CO(0)=R3:CO(1)=R2:CO(2)
=R4:RETURNELSEIFP5=1ANDP6=1THENP4=0:CO(0)=R2:RETURNELSEIFP5=0ANDP6=1THENP4=1:CO(
0)=R3:CO(1)=R4:RETURNELSERETURN
6080 IFP0)=P2ANDP2)=P3ANDP3)=P1THENIFP5-P6=0THENP4=0:CO(0)=R2:RETURNELSERETURN
6090 IFP0)=P2ANDP2)=P1ANDP1)=P3THENIFP5-P6=0THENP4=0:CO(0)=R3:RETURNELSERETURN 211
6100 IFP0)=P3ANDP3)=P1ANDP1)=P2THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R3:CO(1)=R4:RETUR

```

URNELSERETURN

6110 IFP1)=P2ANDP2)=P3THENIFP5=0ANDP6=0THENP4=2:CO(0)=R2:CO(1)=R3:CO(2)=R1:RETUR
NELSEIFP5=1ANDP6=1THENP4=0:CO(0)=R3:RETURNELSEIFP5=1ANDP6=0THENP4=1:CO(0)=R2:CO(
1)=R3:RETURNELSEP4=1:CO(0)=R3:CO(1)=R1:RETURN

6120 RETURN

BIBLIOGRAFIA

- ALCOCK, N.W. e TRACY, V.L., *Acta. Crystallogr.*, B, 35, 80(1979)
- ALLEN, C.N. e BROWN, D.B., *Inorg. Chem*, 13(8), 2020(1974)
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; CALVIN, L.S., "Organic Chemistry", North Publishers, Inc., New York (1976), pp 228
- ARSHID, F.M.; DESAI, J.N.; DUFF, D.J.; GILES, C.H.; JAIN, S.K. e MACNEAL, I.R., (a) *J. Soc. Dyers and Colour.*, 70, 392(1954)
- ARSHID, F.M.; DESAI, J.N.; DUFF, D.J.; GILES, C.H.; JAIN, S.K. e MACNEAL, I.R., (b) *J. Soc. Dyers and Colour*, 70, 402(1954)
- ASMUS, E.; HINZ, U.; OHLS, K. e RICHLY, W., *Z. Anal. Chem.*, 178, 104(1961)
- ASMUS, E.; ALTMANN, H.J. e THOMASZ, E., *Z. Anal. Chem.*, 216; 3(1966)
- BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU, M.N., *Polyhedron*, 3(6), 729(1984)
- BECHER, P., in "Nonionic Surfactants", M.J.Schick, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., (1976), pp 478
- BEHNKE, T. e NAKAMOTO, K., *Inorg. Chem.*, 6, 433(1967)
- BENT, H.E. e FRENCH, C.L., *J.Am.Chem.Soc.*, 63, 568(1941)
- BRÖNSTED, J.N. e PEDERSEN, K., *Z. Phys. Chem.*, 103, 307(1922)
- BRUBAKER Jr, C.H., *J.A.C.S.*, 77, 5265(1955)
- BRUBAKER Jr, C.H., *J. Phys. Chem.*, 61, 696(1957)
- CALLAHAN, J.N. e COOK, K.D., *Anal. Chem*, 56, 1632(1984)
- COLEMAN, J.S.; VARGA, L.P. e MASTIN, S.H., *Inorg. Chem.*, 9, 1015(1970)
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLY, S.E., (a) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2^a Ed., Academic Press

- (1955), pp
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLY, S.E., (b) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd Ed., Academic Press (1955), pp
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLY, S.E., (c) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd Ed., Academic Press (1955), pp
- COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLY, S.E., (d) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd Ed., Academic Press (1955), pp
- COTTON, F.A. e WILKINSON, G., (a) "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 3rd Ed. (1980), pp 66-69
- COTTON, F.A. e WILKINSON, G., (b) "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 3rd Ed. (1980), pp 377-390
- COURTNEY e col, J.A.C.S., 80, 2121 (1958)
- CHU e GRIFFITHS, (a) J.C.S., Perkin Trans, 1083 (1978)
- CHU e GRIFFITHS, (b) J. Chem. Research (S), 180 (1978)
- CHU e GRIFFITHS, (c) J. Chem. Research (M), 2319 (1978)
- DANIELS, F. e ALBERTY, R.A., "Physical Chemistry", 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1966) pp 338
- DAGNALL, R.M.; WEST, T.S. e YOUNG, P., Analyst, 92, 27 (1967)
- DEBYE, P. e HUCKEL, E., Physik. Z., 24, 185 (1923)
- DEBYE, N.W.G.; ROSEMBERG, E. e ZUCKERMAN, J.J., J.A.C.S., 90(12), 3234 (1968)
- DEY, A.K., Proc. Nat. Acad. Sci. India, 16A, 27 (1947)
- DEY, A.K. e BHATTACHARYA, A.K., Proc. Nat. Acad. Sci. India, 15A, 86 (1946)
- DHAR, D.N. e GUPTA, V.P., Indian Journal Chem., 9, 818 (1971)

- DICK, Y.P. e VESELY, N., Anal. Chim. Acta, 73, 377 (1973)
- DICK, Y.P.; COSTA, V.U.; SOUZA, R.F.; STUMPF, H.O.; (a)
"Ciência e Cultura", Supl. ISSN, V37(7), (1981), pp 438
- DICK, Y.P.; COSTA, V.U.; SOUZA, R.F.; STUMPF, H.O.; (b) II
SUGOER (1981)
- DICK, Y.P.; RUBBO, E.; DICK, D.; TESSARO, I. e FRANCESCHINI,
F.; "Ciência e Cultura", Vol 36(7) (1984), pp 456
- DICK, Y.P.; NORTHFLEET NETO, H., Ciência e Cultura, 31 (7),
377 (1979)
- DICK, Y.P., "Método do deslocamento incompleto do equilíbrio".
Trabalho não publicado (1988)
- DRAGO, R., "Physical Methods in Chemistry", W.B. Saunders
Company, Philadelphia (1977), pp 540
- ESKENAZI, R.; RASKOVAN, J. e LEVITUS, R., J. Inorg. Chem., 28,
521 (1966)
- FAY, R.C. e PINNAVAIA, T.J., Inorg. Chem, 7, 508 (1968)
- FENDLER, J.H. e FENDLER, E.J., "Catalysis in Micellar and
Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975)
- FINHOLT, J.E.; ANDERSON, R.W.; FYFE, J.A. e CAULT, K.G.;
Inorg. Chem., 4(1), 43 (1965)
- FOLDESI, I. e STRANER, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 45,
313 (1965)
- FOLLNER, H., Monatsh Chem., 103 (5), 1438 (1972)
- GARCIA, M.E.D. e SANZ-MEDEL, A., Talanta, 33(3), 255 (1986)
- GLOSKEV, C.R.; U.S.Pat. 2, 826, 256 e 2, 826, 597 (1958)
- GOLDANSKII, V.I.; KHRAPOV, V.V.; OKHLOBYSTIN, O.Y. e ROCHEY,
Y.Y., Cap 6 in "Chemical Applications of Mössbauer
Spectroscopy", Academic Press, New York, (1968)
- GRAFFMAN, G. e JACKWERTH, E., Z. Anal. Chem., 246, 12 (1969)
- GREENWOOD, N.N.; RUDDICK, J.N.R., J. Chem. Soc. (A), 10, 1679

(1967)

GUTLICH, P., in "Mossbauer Spectroscopy", Vol 5, Edited by U. Gonser (19) pp

HALMEKOSKI, J., Ann. Acad. Sci. Fenn., A II, 96 (1959)

HARVEY, A.E. e MANNING, D.L., J. Am. Chem. Soc., 72, 4480 (1950)

HARRISON, P.G.; LANE, G.C. e ZUCKERMAN, J.J., Inorg. Chem., 11, 1537 (1972)

HARRISON, P.G. e ZUCKERMAN, (a) J.J, Inorg. Chim. Acta., 21, L3 (1977)

HARRISON, P.G.; PHILLIPS, R.C. e THORNTON, E.W., (b) J.C.S. Chem. Comm., 603 (1977)

HAYES, M.C., in "Chemical Applications of Mossbauer Spectroscopy", Goldanskii, V.I. e Herbert, R.H., Cap 5, Academic Press, N.Y., (1968) pp 314

HILL, Z.D. e MACCARTHY, P., J. Chem. Ed., 63(2), 162 (1986)

HINZE, W.L., in "Solution Chemistry of Surfactants", K.L. Mittal (ed), Vol 1, Plenum Press, New York (1977), pp

HONNICK, W.D. e ZUCKERMAN, J.J., Inorg. Chem., 18(6), 1437 (1979)

HOUGHTON, G.V., The Analyst, 68, 208 (1943)

HUHEEY, J.E., (a) "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Harper International Edition (1983), pp 279

HUHEEY, J.E., (b) "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Harper International Edition (1983), pp 481

HUHEEY, J.E., (c) "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Harper International Edition (1983), pp 163

HUHEEY, J.E., (d) "Inorganic Chemistry", 3^a Ed., Harper International Edition (1983), pp 333-423

HUNTER, F.M.; MacNULTY, B.J. e TERRY, E.A., Anal. Chim. Acta.,

- 8, 351 (1953),
- IONESCU, L.G.; TSANG, J.K., Rev. Roum. Biochim., 15 (3), 211 (1978).
- IONESCU, L.G.; CZERNIAWSKI, B.J., Rev. Roum. Biochim., 18 (2), 103 (1981).
- JOB, P., Comp. Rend., 180, 928 (1925); Ann. Chim. (10), 9, 113 (128); (11), 6, 97 (1936).
- JOHNSON, B.V.; STEIN-METZ, A.L. e DOUSEPH, P.J., J. Coord. Chem., 14, 103 (1985)
- JONES, R.V. et al, J. Am. Chem. Soc., 74, 2828 (1952)
- JOSIEN, M.L. e LEBAS, J.M., Bull. Soc. Chim. Fr., pp 53, 57 e 62 (1956).
- KAARS SIJPESTEIN, A.; RIJKENS, F.; LUIJTEN, J.G.A. e WILLEMSSENS, L.E., Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol, 28, 346 (1962) .
- KATZIN, L.J. e GEBERT, E.; J. Am. Chem. Soc., 72, 5455 (1950)
- KAWAKAMI, K. e OKAWARA, R., J. Organometal Chem., 6, 249 (1966)
- KNAPPER, J.J.; CRAIG, K.A. e CHANDLER, G.C., J.A.C.S., 55, 3945 (1933) .
- KULLKARNI, V.H.; PATIL, B.R. e PRABHAKAR, B.K., J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 17 (1981) .
- MATSUOKA, M.; TAKAGI, M.; OBAYASHI, H.; WAKASUGI, K., e KITAO, T., J.S.D.C., 99, 257 (1983) .
- McGRADY, M.M. e TOBIAS, R.S., J. Am. Chem. Soc., 87, 1909 (1965) .
- MEHROTRA, R.C. e GUPTA, V.D., J. Organometal. Chem., 4, 237 (1965) .
- MELLOR, J.W.; PARKER, G.D. e PHIL, D.; "Química Inorgânica Moderna", Libreria y Editorial "EL ATENEO" - Buenos Aires (1942) pp 69 .

- MILLER, J.M. e ONYSZCHUK, M., J. Chem. Soc. (A), 1132 (1966)
- MÖSSBAUER EFFECT DATA INDEX, J. C. Stevens e V. E. Stevens,
Plenum, New York, (1971)
- MUKHERJI, A.K. e DEY, A.K., (a) Anal. Chim. Acta., 18, 324
(1958)
- MUKHERJI, A.K. e DEY, A.K., (b) J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 314
(1958)
- MUKHERJI, P., Advanc. Colloid. Inter. Sc., 1, 241 (1967)
- NAIK, D.V. e CURRAN, C., Inorg. Chem., 10(50), 1017 (1971)
- NAIK, D.V.; MAY, J.C. e CURRAN, C., J. Coord. Chem., 2, 309
(1973)
- NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; TANAKA, S. e KOBAYASHI, M., J. Am.
Chem. Soc., 79(18), 4904 (1957)
- NAKAMOTO, K.; "IR and Raman Spectra of Inorganic and
Coordination Compounds", 3rd Edn, Wiley, New York, N.Y.
(1978) pp 213
- NERVIK, W.E., "The Radiochemistry of Tin", National Academy of
Science - National Research Council - Nuclear Science
Series (1960)
- NEWCOMBE, H., Anal. Chem., 23(7), 1023 (1951)
- OHLWEILER, O.A., "Química Analítica Quantitativa", Vol3,
Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de
Janeiro (1981)
- OSTROMISLENSKI, I., Ber. Deut. Chem. Ges., 44(268) 1189
(1911); Graffmanur, G. e Jackwerth, E., Z. Anal. Chem.,
246, 12 (1968)
- PELEGATTI, U., Chim. e Ind. (Milan), 20, 724 (1938)
- PERKIN, W.H. e ROBINSON, R., J. Chem. Soc., 51, 235 (1902)
- PERKIN, W.H. e ROBINSON, R., (a) J. Chem. Soc., 91, 1073
(1908)

- PERKIN, W.H. e ROBINSON, R., (b) J. Chem. Soc., 93, 1085
(1908)
- PERKIN, W.H. e ROBINSON, R., (c) J. Chem. Soc., 93, 985 (1908)
- PERKIN, W.H.; RAY, J.N. e ROBINSON, R., J. Chem. Soc., 941
(1926)
- PFEIFER, P. e EMMER, H.J., Ber, 53:B, 945 (1920)
- PFEIFER, P. e OBERLIN, H., Ber, 60:B, 21 (1927)
- PFEIFER, P. e OBERLIN, H., Ber, 61:B, 839 (1928)
- PFEIFER, P.; QUEKL, K. e JAPPERMAN, F., (a) Ber, 63:B, 1301
(1930)
- PFEIFER, P. e HOYER, H., (b) J. Prakt. Chem., 138, 69 (1930)
- PFEIFER, P. e SCHREIDER, P., J. Prakt. Chem, 140, 9 (1934)
- PILLA, L., (a) "Físico-Química 1", Livros Técnicos e
Científicos, Rio de Janeiro (1979) pp 372
- PILLA, L., (b) "Físico-Química 1", Livros Técnicos e
Científicos, Rio de Janeiro (1979) pp 387
- PONOMAREV, S.H.; MACHIGIN, E.V. e LUTSENKO, I.F., J. Gem.
Chem. USSR, 36, 566 (1966)
- RASMUSSEN, R.S.; TUNNICLIFF, D.D. e BRATTAIN, R.R., J. Am.
Chem. Soc., 71, 1068 (1949)
- RAY, A. e NEMETHY, G., J. Phys. Chem., 75(6), 804 (1971)
- REICHEL, W.T., Inorg. Chem., 5(1), 87 (1966)
- REHFELD, S.J., J. Phys. Chem., 74, 117 (1970)
- RICHARDS, R.E. e THOMPSON, H.W., J. Chem. Soc., 1260 (1947)
- ROSS, S. e OLIVIER, J.P., J. Phys. Chem., 63, 1671 (1967)
- ROSSOTTI, F.J.C. e ROSSOTTI, H., "The Determination of
Stability Constants", McGraw-Hill Book Co., New York,
N.Y. (1961), pp 47-51
- SAVVIN, S.B.; CHERNOVA, R.K.; BELOUSOVA, V.V.; SUKHOVA, L.K. e
SHTYKOV, S.N., Zh. Anal. Khim., 33, 1473 (1978)

- SAWYER, A.K., "Organotin Compounds", Vol 1, Marcel Dekker, New York, N.Y. (1971)
- SCHMITZ-DUMONT, O., MULLER, G. e SCHAAL, W., Z. Anorg. Chem., 332, 263 (1964)
- SILLEN, G.L. e MARTELL, A.E., (a) "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publications nº 17, The Chemical Society, Burlington House, London, W. 1 (1964)
- SILLEN, G.L. e MARTELL, A.E., (b) Supplement nº 1, Special Publication nº 25, The Chemical Society, Burlington House, London (1971)
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C., (a) "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª ed, Guanabara (1979), pp 80-81
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C., (b) "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª ed, Guanabara (1979), pp 216
- SOUZA, R.F., Tese de Mestrado, UFRGS (1982)
- SRINIVASULO, K.; PURUSHOTTAN, O. e RAV, Bh, S.V.R., Z. Anal. Chem., 159, 406 (1958)
- TAREK, M. e ZAKI, M., (a) Analyst, 113, 577 (1988)
- TAREK, M. e ZAKI, M., (b) Analyst, 113, 1277 (1988)
- THOMPSON, H.W. e FORKINGTON, P., J. Chem. Soc., 640 (1945)
- THOMPSON, D.W.T.; LEFELHOCZ, J.F. e WONG, K.S., Inorg. Chem., 11, 1139 (1972)
- TIKHONOV, H.V., Zh. Anal. Khim., 1435 (1977)
- TUDELA, D.; FERNANDEZ, V. e TORNERO, J.D., Inorg. Chem., 24, 3892 (1985)
- VAN DER KERK, G.J.M.; LUIJTEN, J.G.A.; VAN EGMOND, J.C. e NOLTES, J.G., Chimia (Aarau), 16, 36 (1962)
- VAN REMOORTERE, F.P. et al., Inorg. Chem., 10, 1511 (1971)

- VOGEL, A, "Química Analítica Qualitativa", 5ª ed, Editora Mestre Jou - São Paulo (1981), pp 262
- VOSBURG, W.C. e COOPER, G.R.; J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941)
- WERTHEIM, G.K., "Mossbauer Effects-Principles and Applications", Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, Academic Press, New York and London (1964), Cap I, pp 6
- WERTHEIM, G.K., (a) "Mossbauer Effects-Principles and Applications", Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, Academic Press, New York and London (1964), Cap IV, pp 38
- WERTHEIM, G.K., (b) "Mossbauer Effects-Principles and Applications", Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, Academic Press, New York and London (1964), Cap IV, pp 41
- WIBERLY, S.F.; BUNCE, S.C. e BAUER, W.H., Anal. Chem, 32, 217 (1960)
- WILLARD, H.H. e SMITH, G.M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 269 (1939)
- YOE, J.H. e JONES, A.L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111 (1944)
- ZUCKERMAN, J.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2191 (1967)
- ZUCKERMAN, J.J., Adv. Organometal. Chem., 9, 21, Academic Press, N.Y. (1971)