

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Estudos Espectrofotométricos e por Quimiluminescência
da Autoxidação de Complexos de Ni(II) ou Cu(II)/tetraglicina
Induzida por S(IV). Aplicações Analíticas.**

Rodrigo Leandro Bonifácio

Tese de Doutorado - Química Analítica

Profa. Dra. Nina Coichev

Orientadora

São Paulo, 08 de março de 2004

Sem o amor de vocês,
não seria possível.
Com carinho, aos meus pais,
Reinaldo e Rosemary

Sem você para partilhar a vida,
não faria sentido.
Com afeto,
à Ana Cristina

Sem a sua confiança,
não seria viável.
Com admiração,
à Profa. Dra. Nina Coichev.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Reinaldo e Rosemary, por me legarem a melhor educação possível, ferramenta primordial para moldar o presente, modificar o futuro e romper com as amarras do passado;

Aos meus irmãos, Ricardo, Rodolfo e Regina, que me ensinaram a compartilhar e a respeitar limites;

Aos meus avós, Victório, Geralda, Waldemar e Ilva, pelo exemplo de coragem, serenidade e fé perpetrado ao longo de toda uma vida de trabalho e altruísmo;

À Ana Cristina, pelo companheirismo, dedicação e atuação decisiva nos momentos cruciais desta jornada;

À Profa. Dra. Nina Coichev, pelo profissionalismo na orientação deste trabalho e, acima de tudo, pelo voto de confiança;

À família Coelho (Anna, Tata, Ana Maria, Fernando, Ana Paula, Luiz Fernando, Antônia e João) pela acolhida solidária, no momento em que as circunstâncias me impediam de oferecer em troca algo além de palavras e aspirações;

A Paulo Roberto Lazarin, minha profunda reverência, pela concessão das duas oportunidades fundamentais que permitiram a conclusão deste trabalho;

A Maurício G. Folsta, pela leitura do manuscrito e pelas valiosas sugestões;

Aos meus bons amigos, Tyson, Lemão, Rodrigo, Tamarindo, Silva, Alien e Fly, por mostrarem o lado leve e descontraído que a vida pode assumir, mesmo nas ocasiões mais sisudas;

A todos os representantes do bom e velho *rock'n'roll*, por embalarem as longas e extenuantes horas de estudo que culminam com a redação desta tese;

Aos colegas de laboratório Margareth, Horácio, Solange, Laerte, Maria, Luciene, Luciana e Giselle pela rica troca de experiências, que assegura a continuidade de um ciclo de “ensinar-e-aprender” que nunca pode cessar dentro de um grupo de pesquisa;

O indefectível “a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho” pode soar frio e distante, mas é uma tentativa sincera de fazer jus àqueles que, embora não citados nominalmente, participaram efetivamente desta caminhada;

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
GLOSSÁRIO.....	iii
ABREVIATURAS: SÍMBOLOS E DEFINIÇÕES.....	v
PREFÁCIO.....	vii

Capítulo I: Introdução e objetivos

I.1. Introdução.....	2
I.1.1. Autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	4
I.1.2. Mecanismo da autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	6
I.1.3. Relevância do estudo da autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	10
I.2. Objetivos.....	13
I.3. Bibliografia.....	15

Capítulo II: Estudos espectrofotométricos da autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV)

II.1. Introdução.....	20
II.1.1. Considerações gerais sobre o complexo de Ni(III/II)/tetraglicina.....	21
II.1.2. Oxidação espontânea de Ni ^{II} G ₄ pelo oxigênio.....	23

II.2. Parte Experimental.....	25
II.2.1. Estudos espectrofotométricos em modo estático.....	25
II.3. Resultados e Discussão.....	26
II.3.1. Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina na ausência de S(IV).....	26
II.3.2. Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	29
II.3.3. Estudo da formação de Ni(III)/tetraglicina sob condições de pseudo-primeira ordem.....	36
II.3.4. Mecanismo da autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV)	39
II.4. Conclusões.....	42
II.5. Bibliografia.....	43

**Capítulo III: Autoxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV)
na presença de traços de Ni(II). Desenvolvimento de método
de análise por injeção em fluxo.**

III. 1. Introdução.....	45
III.1.1. Considerações gerais sobre o complexo de Cu(III/II)/tetraglicina.....	46
III.1.2. Autoxidação de Cu ^{II} G ₄ induzida por S(IV).....	47
III.1.3. Efeito sinérgico na reação de autoxidação de S(IV) catalisada por íons metálicos de transição.....	48
III.1.4. Efeito sinérgico de Ni(II) na reação de autoxidação de Cu(II)/tetraglicina induzida por S(IV).....	49
III.2. Parte Experimental.....	52
III.2.1 Sistema de injeção em fluxo.....	52

III.2.2 Estudo da influência de algumas espécies na determinação de S(IV) pelo método de injeção em fluxo.....	54
III.3. Resultados e Discussão.....	55
III.3.1. Otimização do sistema em fluxo.....	58
III.3.2. Influência de algumas espécies na determinação de S(IV).....	62
III.3.3. Autoxidação de S(IV) catalisada por traços de íons metálicos de transição.....	63
III.4. Conclusões.....	68
III.5. Bibliografia.....	70

Capítulo IV: Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV) na presença de Ru(III/II)/bipy. Estudos por quimiluminescência.

IV.1. Introdução.....	73
IV.1.1. Estudos fluorimétricos empregando-se o íon $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ como indicador da concentração de oxigênio.....	74
IV.1.2. Métodos analíticos baseados nas propriedades quimiluminescentes dos complexos de Ru(II)/(III)/bipy.....	75
IV.1.3. Uso de tensoativos em reações quimiluminescentes.....	80
IV.2. Parte Experimental.....	83
IV.2.1. Ensaios de quimiluminescência.....	83
IV.2.2. Monitoramento do consumo de oxigênio por fluorescência.....	84

IV.3. Resultados e Discussão.....	86
IV.3.1. Estudos de emissão de radiação por quimiluminescência.....	86
IV.3.2. Efeito da ordem de mistura dos reagentes.....	87
IV.3.3. Efeito da adição de tensoativos.....	88
IV.3.4. Efeito da concentração de Ru(II)/bipy.....	92
IV.3.5. Estudos da variação da concentração de oxigênio por fluorimetria.....	94
IV.3.6. Estudos para a elucidação do provável mecanismo da reação quimiluminescente de autoxidação de Ni(II)/tetraglicina na presença de S(IV) e Ru(II)/bipy.....	97
IV.3.7. Efeito das adições sucessivas de solução de S(IV).....	100
IV.3.8. Efeito da concentração de oxigênio dissolvido.....	102
IV.3.9. Efeito da concentração de Ni(II)/tetraglicina.....	105
IV.3.10. Efeito da acidez do meio.....	108
IV.3.11. Efeito da concentração de S(IV).....	110
IV.3.12. Efeito da presença de formaldeído.....	115
IV.4. Conclusões.....	117
IV.5. Bibliografia.....	119

Capítulo V: Autoxidação de Ni(II)/tetraglicina induzida por S(IV) na presença de luminol. Desenvolvimento de método analítico para determinação de S(IV) livre por quimiluminescência.

V. 1. Introdução.....	123
V.1.1. Métodos analíticos para determinação de S(IV) por quimiluminescência.....	124
V.1.2. Considerações gerais sobre o luminol.....	130

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

