

À Biblioteca do Instituto de Química da UFRGS

Antes

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA E TERMODINÂMICA
DE COMPLEXOS DE ESTANHO COM HEMATEÍNA

POR

ROBERTO FERNANDO DE SOUZA

TESE SUBMETIDA COMO
REQUISITO PARCIAL
PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS.

Assinatura do Orientador da Tese

Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brasil
- 1982 -

Instituto de Química
Biblioteca

Dissertação aprovada em 30/12/82

Porto Alegre, de de .

À Erica

AGRADECIMENTOS

Sou grato:

À Professora Yeda Pinheiro Dick, pela constante orientação e apoio na concretização desta tese.

Ao Professor Adalberto Vasques, pela orientação, confiança depositada, e apoio no desenvolvimento do trabalho.

À Professora Maria Teresinha Xavier Silva, pela orientação no estudo de Espectroscopia Mössbauer e apoio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Professor Peter Rudolf Seidl (IME), pela orientação no estudo de técnicas espectroscópicas de análise.

À Professora Ione Maluf Baibich, pelas úteis discussões.

Ao Professor Valentim Emilio Uberti Costa, pela colaboração na interpretação dos espectros de infravermelho.

Ao Professor Wolfram Bauman, pelas úteis discussões sobre espectroscopia eletrônica.

Ao Professor Oswaldo L. Alves (UNICAMP) pelas úteis discussões.

Ao Professor Yoshitaka Gushiken (UNICAMP), pela obtenção de espectros de infravermelho.

Ao Professor Nelson Friguetto, pela obtenção de análises elementares.

À Professora Vera Perry, pela obtenção de espectros eletrônicos.

Ao Professor Celso Moro e Kátia Pozzer, pelas análises cromatográficas.

À Professora Morena Peters, pelas discussões sobre parâmetros termodinâmicos de formação de complexos.

A Humberto Osório Stumpf e Enio Rubbo, pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

A Erica Hauck, pela colaboração na elaboração do trabalho.

A Otelo, pela obtenção dos difratogramas.

A Vera Lúcia Corrêa, pelo trabalho de datilografia.

Aos colegas do Laboratório de Complexos, do Departamento de Físico-Química e do Instituto de Química da UFRGS, que colaboraram para que este trabalho fosse levado a termo.

Aos meus familiares.

Agradeço, também, as seguintes instituições, pela colaboração financeira:

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.
- Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS.
- Propesp - UFRGS.
- Instituto de Química - UFRGS.
- Instituto de Física - UFRGS.
- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais - PPGEMM - UFRGS.
- Instituto Militar de Engenharia - IME
- Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

SUMÁRIO

São relatadas as sínteses dos quelatos de Estanho com ligantes mistos: Hemateína ($C_{16}H_{12}O_6$) e íons halogenídricos (Cloreto, Brometo e Iodeto), em meio ácido tamponado ($pH = 1,1$).

Os parâmetros termodinâmicos do complexo 1:1 (relação molar metal:quelante orgânico) indicam estabilidade relativamente baixa, resultante de uma entalpia de formação positiva suplantada por uma entropia de formação positiva. A contribuição entrópica à estabilização é interpretada como consequência da menor solvatação dos produtos de reação.

O complexo Estanho-Hemateína-Cloreto mostrou possuir o íon metálico em estado de oxidação IV, caracterizando-se a oxidação como ocorrendo na etapa de incorporação do metal ao ligante orgânico. Tais resultados contradizem a observação de ASMUS e colaboradores²⁰. Os complexos preparados em meio de Brometo ou de Iodeto, mostraram misturas de estados de oxidação do metal, compatível com os caracteres duro-mole dos reatantes.

Dados de espectroscopia Mössbauer permitiram a observação de efeitos de telomerização, o que foi comprovado pela análise elementar.

A estrutura da Hemateína foi caracterizada, numa primeira tentativa, por espectroscopia de infravermelho, assim como os efeitos de sua complexação com o Estanho, via grupamento o-hidroxiquinônico.

São discutidas as explicações para o fenômeno, de mudança de estado de oxidação do metal, inclusive a possibilidade de transferência de carga metal-ligante, com a deslocalização eletrônica causando alta drenagem de densidade de carga.

The synthesis of quelates of tin with miyed ligands: Hemateine ($C_{16}H_{12}O_6$) and halogene ions (chloride, bromide and iodide) in buffered acid medium (ph = 1,1) are described.

The thermodynamic parameters of the complex 1:1 (molar rate metal:organic ligand) indicate a relative low stability, due to a positive formation entalpy, in spite of a positive formation entropy. The contribution of the entropy to the stabilization is interpreted as a consequence of the lower solvation of the reaction products.

The complex Tin-Hematein-Chloride showed that the metal ion is in an oxidation state IV, the oxidation aceuring during the complexation of the metal to the organic ligand. These results are in disagreement with the observations of ASMUS and col²⁰. The complexes prepared in the presence of bromide or iodide showed a mixture of oxidation states of the metal, in agreement with the hard-soft characteristics of the reactants.

Mössbauer spectroscopy, data proved the telomerization effects, also corroborated by the elementary analysis.

In a first try, the structure of Hematein could be characterised through infrared spectroscopy, as well as its complexation with Tin, through the o-hydroxyquinone group.

The interpretation of the change of oxidation state of the metal is discussed, including the possibility of metal-ligand charge-transfer, with the electron delocalization causing a high drenage of the charge density.

ÍNDICE

	Pág.
SUMÁRIO	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiv
FOLHA DE CONVENÇÕES	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Revisão da Literatura	1
1.2. Resumo e Objetivo	4
2. MATERIAIS E MÉTODOS	6
2.1. Reagentes	6
2.2. Equipamento	7
2.3. Métodos de Purificação	8
2.4. Métodos de Preparação	9
2.4.1. Preparação da Hemateína	9
2.4.2. Preparação dos Quelatos	9
2.5. Métodos de Determinação da Constante de Estabilidade	12
2.5.1. Método da Variação Contínua	12
2.5.2. Método da Razão Molar	16
2.5.3. Método de Ramette	20
2.6. Espectroscopia Mössbauer	25
2.7. Análise Elementar	
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1. Espectroscopia de Ultra-Violeta e Visível ...	40
3.1.1. Parâmetros Termodinâmicos de Complexação	46
3.2. Espectroscopia de Infravermelho	54
3.3. Espectroscopia Mössbauer	62
3.3.1. Estado de Oxidação do Íon Metálico ...	63
3.3.2. Associação Intermolecular	70
3.3.3. Informações Estruturais	72
3.4. Difração de Raios-X	75
3.5. Análise Elementar	77
4. CONCLUSÕES	80

	Pág.
5. APÊNDICES	88
5.1. Programa para Simulação - Método da Razão Molar.	88
5.2. Programa para Cálculo - Método de Ramette	89
6. REFERÊNCIAS	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS DO NÚCLEO DE ESTANHO	32
TABELA 2. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE COMPLEXAÇÃO	50
TABELA 3. PARÂMETROS MOSSBAUER DO COMPLEXO DE ESTANHO-CLORETO E DO QUELATO ESTANHO-HEMATEÍNA EM MEIO DE CLORETO	65
TABELA 4. PARÂMETROS MOSSBAUER DOS COMPLEXOS ESTANHO-HEMATEÍNA EM MEIOS DE BROMETO E IODETO	68
TABELA 5. COEFICIENTES DE VARIAÇÃO DO EFEITO MOSSBAUER COM A TEMPERATURA	71
TABELA 6. PARÂMETROS MOSSBAUER DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS	72
TABELA 7. ANÁLISES ELEMENTARES	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fórmulas Estruturas da Hemateína, Hematoxilina, Brasileína e Brasilina	1
Figura 2. Estrutura Espacial da Hemateína	3
Figura 3. Equipamento para Precipitação de Complexos em Atmosfera Inerte	11
Figura 4. Curvas de Variação Contínua: Absorbância x Composição	15
Figura 5. Curvas de Absorbância versus Razão Molar - simulação	17
Figura 6. Método de Ramette, caso III	22
Figura 7. Método de Ramette, caso IV	23
Figura 8. Determinação da Absortividade da Hemateína pelo Coeficiente de Dispersão dos Dados em torno da Reta. Método de Ramette, caso IV	24
Figura 9. Diagrama de Emissão e Absorção Eletrônica Ressonantes	25
Figura 10. Distribuição Lorentziana de Probabilidade de Emissão ou Absorção	27
Figura 11. Diagrama de Linhas de Emissão e Absorção Separadas por Recuo	28
Figura 12. Diagrama da Geometria de Experiência Mössbauer por Transmissão	30
Figura 13. O Espectro Mössbauer	31
Figura 14. O Deslocamento Isomérico no Espectro Mössbauer.	34
Figura 15. Relação entre o Deslocamento Isomérico de ^{119m}Sn e o Estado de Oxidação	35
Figura 16. O Desdobramento Quadrupolar no Espectro Mössbauer	36

<i>Figura 17. A Interação Hiperfina Magnética no Espectro Mössbauer</i>	37
<i>Figura 18. Espectro de UltraVioleta-Visível da Hemateína (pH = 1,1)</i>	41
<i>Figura 19. Características Espectrais (UV-Visível) da Hemateína em função do pH do Meio</i>	42
<i>Figura 20. Diagrama de Transições Eletrônicas no Grupoamento O-Hidroxiquinônico da Hemateína, em função do pH</i>	43
<i>Figura 21. Espectros UV-Visível do Sistema Estanho-Hemateína</i>	44
<i>Figura 22. Diagrama de Absorção Eletrônica: Ligante, Ligante Desprotonado e Complexo SnHt</i>	45
<i>Figura 23. Curvas de Variação Contínua: Sistema Estanho-Hemateína</i>	47
<i>Figura 24. Curvas de Formação - Métodos da Razão Molar..</i>	49
<i>Figura 25. Variação do Logaritmo de K com 1/T. Determinação de ΔH^0</i>	52
<i>Figura 26. Espectro de Infravermelho da Hemateína</i>	55
<i>Figura 27. Espectro de Infravermelho do Quelato Estanho-Hemateína-Cloreto</i>	59
<i>Figura 28. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho II-Cloreto, em solução Congelada, pH 1,1, HCl/KCl..</i>	63
<i>Figura 29. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho-Cloreto e do Quelato Estanho-Hemateína-Cloreto ...</i>	64
<i>Figura 30. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho-Hemateína-Cloreto Obtido em Atmosfera Inerte, solução congelada</i>	66
<i>Figura 31. Espectros Mössbauer dos Complexos Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateína-Iodeto ..</i>	68

Figura 32. Difração de Raios X dos Complexos Estanho-Hemateína-Cloreto, Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateína-Iodeto	76
Figura 33. Espectros de Massa da Hematoxilina e Hemateína	78

FOLHA DE CONVENÇÕES

K	Constante Termodinâmica de Equilíbrio ou Constante Estequiométrica de Equilíbrio ou Constante Condicional de Equilíbrio ⁹¹
a_i	Atividade do componente i na solução
Ht	Ligante Orgânico Hemateína
Sn	Estanho
C_i	Concentração inicial (total) da espécie i (moles.litro ⁻¹)
i	Concentração da espécie i em equilíbrio químico
ϵ_i	Absortividade Molar da espécie i (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) ou Coeficiente Molar de Extinção
b	Pecurso ótico (1,000 cm)
A	Absorbância da Solução*
λ	Comprimento de onda (nm)
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda onde ocorre o máximo de absorbância
ΔH°	Variação de Entalpia de Formação ou Entalpia de Formação (kcal.mol ⁻¹)**
ΔG°	Variação de Energia Livre de Gibbs de Formação ou Energia Livre de Gibbs de Formação (kcal.mol ⁻¹)**
ΔS°	Variação de Entropia de Formação ou Entropia de Formação (kcal.mol ⁻¹)**
$\bar{\nu}$	Frequência, mais corretamente número de onda (cm ⁻¹)
ν	Estiramento
δ	Deformação
Π	Deformação fora do plano
δ_{is}	Deslocamento isomérico (mm/s), em relação ao BaSnO ₃
Δ	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)

* Foi utilizado o termo absorbância ao invés de absorvância ou absorvência devido a utilização corrente^{91,92}

** Termos adotados conforme utilizações clássicas⁹³

- I Intensidade - número de contagens em relação ao número máximo de contagens ("Background") (%)
- V Velocidade (mm/s)
- T Temperatura

1. INTRODUÇÃO

1.1. REVISÃO DA LITERATURA

O agente complexante Benzo(b)Indeno(1,2-d)Pirano-9(6H)-um,6a,7-dihidro-3,4,6a,10-tetrahidroxi, mais conhecido como Hemateína, e seus congêneres Hematoxilina, Brasileína e Brasilina, são os princípios corantes de Pau-Brasil¹. Suas aplicações como corantes são relatadas desde 1863, como mostra CONN².

Suas estruturas foram deduzidas com base em extenso trabalho, tendo este iniciado antes do princípio do século, com um grande número de publicações de PERKIN e ROBINSON³⁻⁷, seguida por inúmeras outras, donde destacam-se os trabalhos de PFEIFFER e colaboradores⁸⁻¹³, chegando a determinar as seguintes estruturas:

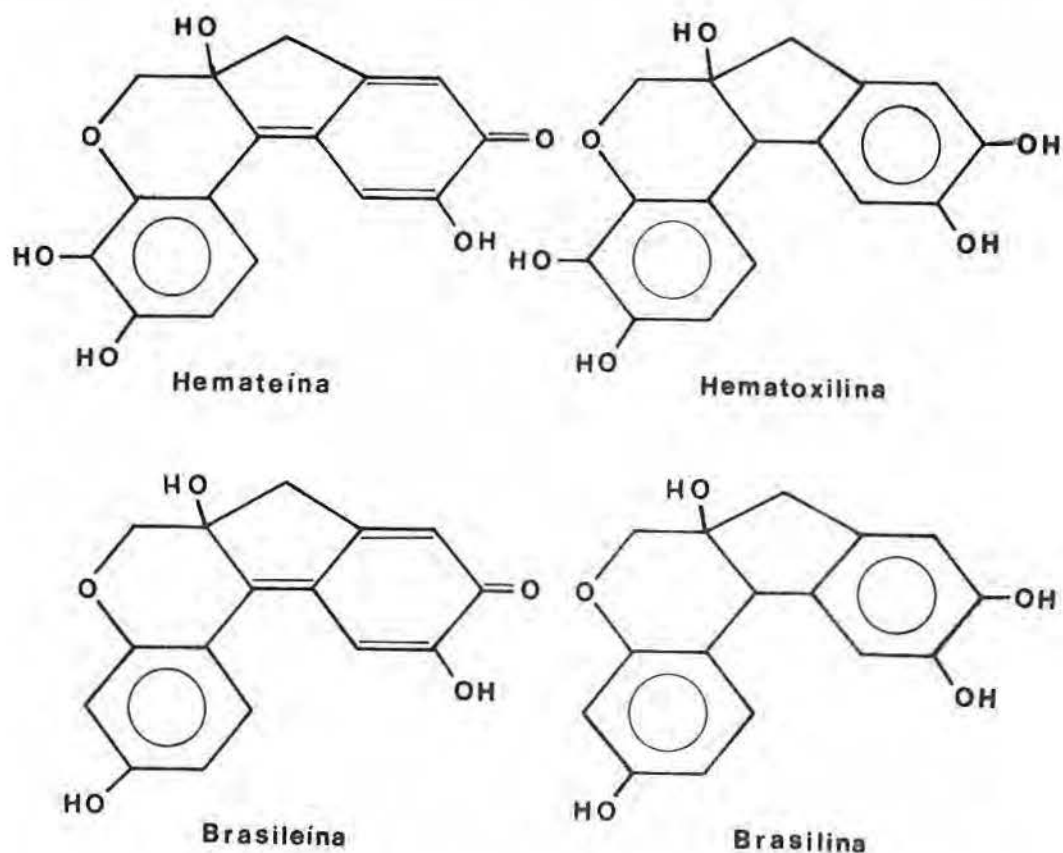


Figura 1. Fórmulas Estruturais da Hemateína, Hematoxilina, Brasileína e Brasilina.

A elucidação destas estruturas, por processos de análise orgânica reacional, foi um trabalho extremamente longo, assinalando-se um período de 35 anos, com pelo menos 45 trabalhos publicados apenas em torno desta questão.

A Hemateína ($C_{16}H_{12}O_6$) junto à Hematoxilina ($C_{16}H_{14}O_6$) tem seus maiores usos como corantes, principalmente em histologia¹⁴⁻¹⁶, como indicadores em determinações quantitativas de metais¹⁷⁻¹⁸, e como agentes complexantes na determinação espectrofotométrica de metais¹⁹⁻²¹ e de não metais²².

A princípio houve grande interesse no estudo da Hematoxilina, a qual eram atribuídas as propriedades corantes mais importantes. Posteriormente, após 1950, MacNULTY²³ e ASMUS e colaboradores²⁰, dentre outros, mostraram que durante o processo de envelhecimento deste composto, natural ou forçado²⁴, ocorria sua oxidação até Hemateína. Assim ficou demonstrado que o agente complexante de real interesse para o estudo de complexação era a Hemateína.

A verificação da complexação da Hemateína com diversos metais foi apresentada, na literatura, para pelo menos 17 metais diferentes, podendo-se citar os trabalhos com Germânio²⁵, Tório, Urânio e Zircônio²⁶ e Háfnio²⁷.

A estrutura de tais compostos, provavelmente devido à natureza do trabalho desenvolvido, foi muito pouco estudada, limitando-se, geralmente, à determinação da estequiometria dos compostos formados, levantamento de suas características de absorção ótica e condições de estabilidade em solução.

Complexos de Hemateína com Estanho foram sintetizados por ASMUS e colaboradores²⁰, em 1966, apresentado espectros de absorção no visível extremamente semelhantes, quer se tratasse de complexos de Estanho II ou de Estanho IV. Tratando-se de metal pós-transição, com estrutura eletrônica |Kr|5s²5p², o Estanho não apresenta possibilidade de transições eletrônicas "d", ficando as características de absorção ótica determinadas pelo ligante orgânico.

A estrutura espacial da Hemateína, apresentada na figura 2, mostra uma seqüência de Carbonos sp², constituindo

uma estrutura praticamente plana.

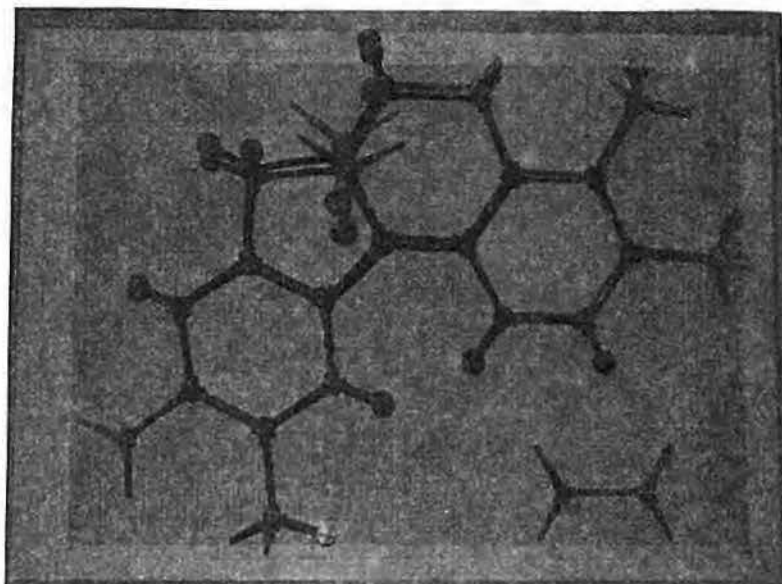


Figura 2. Estrutura Espacial da Hemateína

Com base no modelo estrutural foi determinado que somente um dos sítios complexantes, quais sejam, ortohidroxi-quinônico ou dihidroxibenzênico, pode participar ao mesmo tempo da ligação com o metal. Devido a estrutura praticamente plana, a distância que separa tais grupamentos é de 10 \AA , enquanto a distância entre os oxigênios dos grupamentos é $1,5 \text{ \AA}$ e $1,4 \text{ \AA}$, respectivamente.

Desta forma os dois sítios são, potencialmente, independentemente, complexantes, mas LALOR e MARTIN determinaram que o pK do próton da hidroxila ortohidroxiquinônica é 6,3, enquanto o pK das hidroxilas do grupamento hidroxibenzênio é acima de 10. Estes valores de pK indicaram o grupamento ortohidroxiquinônico como o potencial centro quelante na molécula.

1.2. RESUMO E OBJETIVO

A partir das controvertidas questões quanto ao processo de ligação dos metais com Hemateína, foram estabelecidas algumas questões fundamentais, objetivos do presente estudo:

- determinação de características de absorção UV-Visível dos complexos de Estanho com Hemateína, visando obter sua estequiometria em solução e parâmetros termodinâmicos de formação, fornecendo dados para possíveis usos em química analítica;
- verificação das características de espectro vibracional da Hemateína e de seus complexos, visando confirmar a estrutura proposta para o quelante e obter informações quanto ao tipo de complexação ocorrido;
- determinação do estado de oxidação do íon metálico central, via espectroscopia Mössbauer, procurando esclarecer a similaridade nos espectros de visível dos complexos sintetizados por ASMUS²⁰;
- determinação de dados estruturais dos complexos sólidos, visando obter informações sobre composição, número de coordenação e simetria em torno do metal.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram de qualidade analítica, sendo as soluções preparadas com água bidestilada.

As origens dos reagentes foram:

Hematoxilina: p.a. Merck nº 1376; p.a. Sigma Chemical Co. nº H 9627.

Estanho Metálico: granulado 0,1-0,8mm - 99,98%, art. 7800 Merck.

Ácido Iodídrico: p.a. Merck, 57%.

Ácido Bromídrico: p.a. Riedel-De Haën nº905488, 48%.

Ácido Clorídrico: p.a. Merck, 37%.

Peridrol: p.a. Merck, 30% H₂O₂.

Dioxana: para cromatografia, Riedel-De Haën.

Ácido Acético: p.a. Merck nº 050169, 96%.

Os demais reagentes, de uso comum, normalmente foram de procedência Merck.

Nitrogênio gasoso, UP, foi de procedência White Martins Cia. Ltda.

2.2. EQUIPAMENTO

Espectrofotômetros Ultra-Violeta - Visível:

Zeiss, modelo PM2A, precisão máxima $\pm 0,3\%$ Trans-
mitância; Specord, precisão máxima $\pm 1\%$ Transmítan-
cia.

Espectrofotômetros de Infravermelho:

Perkin Elmer, modelos 180, 390 e 600
Shimadzu, IR 408

Banhos Termostáticos:

M1W, tipo U15, precisão $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$
Biomatic, tipo 1, precisão $\pm 5^{\circ}\text{C}$

Medidor de pH: Metrohm Herisau, modelo E520, prec.
 $\pm 1\%$

Centrífuga: Janetzki, modelo T32A, limite 6400 rpm.

Bombas de Vácuo: Primar, modelo 141.

Estufa: Fabbe, nº 0980, limite 300°C .

Forno de Mufla: Elektron, mod. RST 1, lim. 1000°C ,
prec. $\pm 5\%$.

Computadores: Burroughs B-6700, do CPD/UFRGS.

HP 2100A, do Instituto de Física/UFRGS.

Analisador Multicanal NS-900, Northen, 512 canais.

Controlador de Velocidade: MWE.

Fotomultiplicadora (Cristal de NaI(Tl)): N559B - Ekco
Eletronics Ltda.

2.3. MÉTODOS DE PURIFICAÇÃO

Purificação de Hematoxilina

Hematoxilina foi purificada por sucessivas recristalizações¹. 25,9 gramas do reagente foram dissolvidas em 350 ml de água bidestilada a 70°C, filtradas e recristalizadas em banho de gelo. Os cristais obtidos foram lavados com pequenas porções de água bidestilada e álcool etílico redestilado, gelados.

Dependendo da qualidade do reagente de partida, repetiu-se a recristalização.

O produto obtido foi colocado em dessecador sob vácuo, sobre sílica-gel. A secagem foi completada com P_2O_5 , até peso constante. O produto foi triturado, pesado e guardado ao abrigo da luz, em atmosfera de nitrogênio.

Purificação de Dioxano^{2,9,30}

Adicionaram-se 13 ml de Ácido Clorídrico concentrado e 100 ml de água bidestilada a 1 litro de Dioxano. Deixou-se ferver em refluxo durante 7 a 12 horas, para retirar o acetaldeído formado pela hidrólise do acetal.

Em seguida agitou-se com NaOH sólido, adicionando-se até passar o limite de solubilidade. Separou-se a camada de Dioxano e adicionou-se mais uma vez NaOH sólido. Separou-se novamente a camada de Dioxano e adicionou-se Sódio Metálico.

Deixou-se ferver em refluxo por 7 horas em contato com sódio metálico.

Finalmente, destilou-se o produto, verificando-se a pureza pelo ponto de congelamento (11,8°C), ou pelo índice de refração.

2.4. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

2.4.1. *Preparação da Hemateína*

A Hemateína foi obtida por oxidação em meio básico da Hematoxilina, conforme método proposto por ARSHID¹.

Uma massa de 100 gramas de Hematoxilina previamente purificada foi dissolvida em 250 ml de água bidestilada a 70°C. Adicionaram-se 140 ml de solução de NaOH (400 gramas por litro) sob agitação, mantendo-se sempre a temperatura abaixo de 25°C. Seguiu-se, então, a adição lenta de 7 ml de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (peridrol a 30% H₂O₂), diluídos em 50 ml de água bidestilada.

Após 5 minutos, a solução foi neutralizada com HCl (10% v/v) e acidificada com Ácido Acético (25% v/v). Neste momento separou-se um precipitado grumoso de cor marrom, de Hemateína, o qual foi filtrado e lavado com uma mistura água/etanol até que o efluente mostrasse teste de cloretos negativos (teste com Nitrato de Prata).

O precipitado foi levado a dessecador onde secou sobre sílica-gel. Quando houve resíduo de ácido acético, colocou-se sob vácuo junto com NaOH em lentilhas.

O produto foi triturado e a secagem completada com P₂O₅, após o que foi armazenado ao abrigo de luz, em atmosfera inerte.

2.4.2. *Preparação de Quelatos*

Os complexos de Hemateína com Estanho foram preparados em pH 1,1 - 1,2, onde mostrou-se ocorrer a máxima formação de produto.

Tal faixa de pH foi limitada pela estabilidade das soluções do metal, pois o Estanho dissolvido em ácido clorí-

drico formou um aducto que hidrolisou com muita facilidade, dando uma série de compostos insolúveis^{31, 32}, acima de pH 1,5.

A determinação das condições ideais de complexação foi feita pelo controle da quantidade de complexo formado, através de medidas espectrofotométricas. O sistema Estanho-Hemateína mostrou-se particularmente sujeito a tal análise pela acentuada modificação de espectro de visível devida à complexação.

As soluções de Estanho foram preparadas por dissolução do Estanho Metálico em ácido halogenídrico^{33, 34}, sob aquecimento (80°C), com posterior ajuste de pH com KOH, enquanto que as soluções de Hemateína foram obtidas por dissolução do reagente puro em até 2% v/v de dioxano, e o volume restante foi completado com o tampão adequado (pH 1,1).

Os complexos foram formados pela mistura das quantidades apropriadas das soluções dos reatantes, em temperatura ambiente.

Quando foram empregadas soluções dos reatantes em concentrações suficientemente altas, o complexo precipitou, sendo retirado do meio reacional por centrifugação.

A purificação destes compostos foi feita por sucessivas lavagens, inicialmente com tampão, para retirada do complexo Estanho-cloreto não reagido e após com água bidestilada e álcool etílico frios, para retirada de complexante não reagido e impurezas com sais inorgânicos.

A síntese de complexos em atmosfera inerte, para estudos comparativos de estado de oxidação do íon metálico, foi executada em equipamento especialmente montado, mostrado na figura 3.

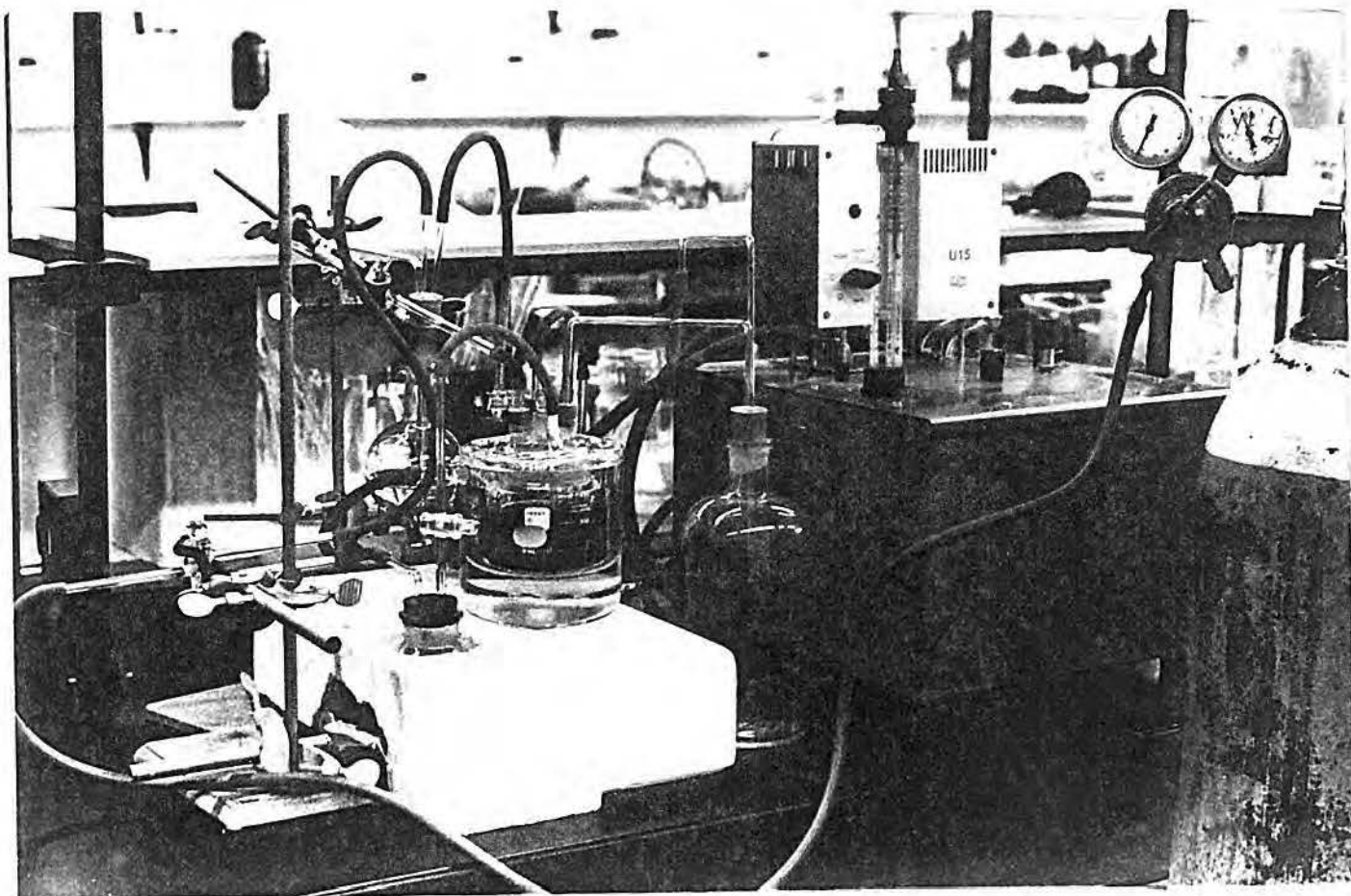


Figura 3. Equipamento para Precipitação de Complexos em Atmosfera Inerte.

Neste equipamento o ambiente foi isento de Oxigênio pela passagem de fluxo de Nitrogênio pelas soluções, continuamente. As soluções de reatantes foram convenientemente deslocadas pela ação da pressão do Nitrogênio.

2.5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CONSTANTE DE ESTABILIDADE

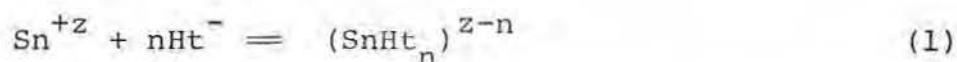
A modificação intensa do espectro de UV-visível dos complexos de Estanho-Hemateína em relação ao ligante permitiu a aplicação de uma série de métodos clássicos de determinação da Constante de Estabilidade.

Foram feitas determinações de Constantes Condicionais ou Estequiométricas de Estabilidade, usando-se estudos que forneceram a estequiometria dos compostos formados em solução.

2.5.1. Método da Variação Contínua

O Método da Variação Contínua foi introduzido por P. Job^{35, 36}, em 1928, tornando-se clássica a sua aplicação, podendo-se citar os trabalhos de MUKERJII e DEY³⁷ e sua aplicação por VOSBURG e COOPER^{38, 39}.

O método aplicável a íons complexos, baseou-se na reação de formação representada esquematicamente por:



Onde Sn^{+z} é o íon metálico central, Ht^{-} é a molécula de ligante orgânico e $(\text{SnHt}_n)^{z-n}$ é o quelato de Estanho com Hemateína.

Para determinar n , soluções equimoleculares de Sn e Ht foram misturadas em proporções variáveis, e a absorção óptica das soluções resultantes foi medida.

A diferença de absorbância entre cada valor obtido e o correspondente valor da absorbância calculada para a hipótese de não ter ocorrido reação, ou descontada por zeraagem do equipamento, foi graficada contra a composição da mistura.

A curva resultante mostrou um máximo, já que a absortividade molar do complexo é maior que a do ligante livre. Tal máximo, conforme já foi demonstrado³⁶, ocorre em uma relação simples do valor n .

Se ambas as soluções foram constituídas de N mols por litro, e as misturas foram feitas pela adição de x litros de solução do ligante a $1-x$ litros do metal ($x \leq 1$), com insignificante variação de volume devida à mistura, obteve-se:

$$|L| = N(x) - n|Q| \quad (2)$$

Onde $|L|$ é a concentração de ligante no equilíbrio, $|Q|$ a concentração de quelato no equilíbrio e $N(x)$ a concentração inicial de ligante (C_L).

Similarmente:

$$|M| = N(1-x) - |Q| \quad (3)$$

Onde $|M|$ é a concentração de Metal no equilíbrio e $N(1-x)$ a concentração inicial de metal (C_M).

$$|Q| = K|M||L|^n \quad (4)$$

Onde K é a Constante Termodinâmica de Equilíbrio ou Constante de Estabilidade.

Num gráfico de $|Q|$ contra x ou contra a razão C_M por C_T , ou C_L por C_T , onde C_T é a concentração total, a condição de máximo é:

$$d|Q|/dx = 0 \quad (5)$$

A diferenciação das equações (2), (3) e (4) em relação a x e a combinação das três equações diferenciais resultantes com as equações (2) a (4) produz:

$$n = x/1-x \quad (6)$$

Também foi simples demonstrar que um máximo de absorbância é atingido quando x varia atingindo um máximo em $|Q|$.

A absorbância total, pela Lei de Lambert-Beer, é dada por:

$$A = \epsilon_L b |L| + \epsilon_Q b |Q| \quad (7)$$

Onde ϵ_i é a absortividade molar das substâncias indicadas, b o caminho ótico (1 cm) e A é a absorbância total, definida como o logaritmo do quociente ente a intensidade incidente e a intensidade emergente da célula de medida.

Se não ocorresse reação, a absorvância seria dada por:

$$A' = \epsilon_L b M x = \epsilon_L b C_L \quad (8)$$

Então a diferença $A-A'$ será dada por:

$$A-A' = b\epsilon_L (|L| - C_L) - \epsilon_Q |Q| \quad (9)$$

A condição de máximo ou mínimo, na curva $A-A'$ contra C_L ou x , é:

$$d(A-A')/dx = 0 \quad (10)$$

Pode-se mostrar, pela diferenciação da equação (9), que $(A-A')$ passa por um máximo quando $\epsilon_Q > \epsilon_L$, ou por um mínimo na situação inversa, quando $|Q|$ for um máximo.

Portanto o valor de \underline{n} é obtido graficando-se as absorvâncias das diferentes misturas, contra os valores correspondentes de $x/(1-x)$ ou C_M/C_T ou C_L/C_T .

Pelo valor máximo da curva, deste modo, obtem-se a estequiometria do sistema, primeira informação essencial para a determinação da Constante de Estabilidade.

Construídas diversas curvas de $|Q|$ contra x , ou $(A-A')$ contra x , para diversos níveis de concentração total, C_T , pode-se calcular facilmente a Constante de Estabilidade.

Para curvas como aquelas apresentadas na figura 4, para um mesmo valor de $(A-A')$, em curvas distintas, temos a mesma quantidade de quelato formado, conforme demonstraram MUKERJII e DEY³⁷.

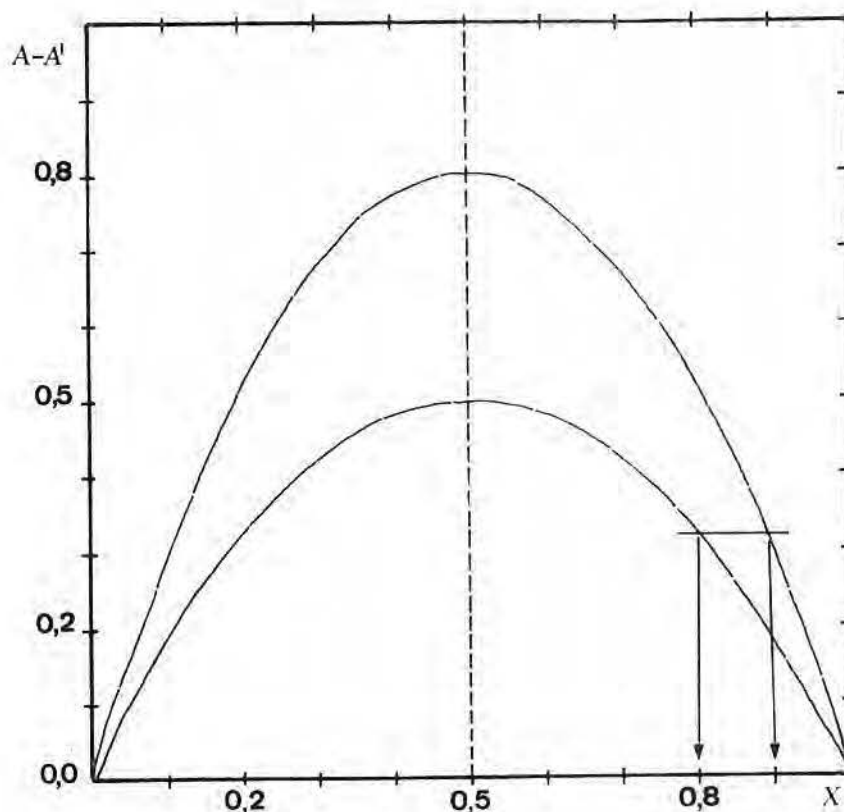


Figura 4. Curvas de Variação Contínua:
Absorbância \times Composição.

Aplicando-se o conceito de Constante Estequiométrica de Estabilidade, tem-se

$$K = \frac{|Q|}{(|M| \quad |L|)} \quad (4')$$

Aplicada para estequiometria 1:1 (metal:ligante), Utilizando as expressões (2) e (3) tem-se:

$$K = \frac{|Q|}{\{N(1-x) + |Q|\} \{Nx - |Q|\}} = \frac{|Q|}{(C_L - |Q|)(C_M - |Q|)} \quad (11)$$

Dispondo-se de duas ou mais curvas, constituídas a partir de diferentes concentrações, N , conforme a figura 4, tem-se:

$$K = \frac{|Q|}{\{N(1-x) + |Q|\}\{Nx + |Q|\}} = \frac{|Q|}{\{N'(1-x') + |Q|\}\{N'x' + |Q|\}} \quad (12)$$

Resolvendo a equação (12) para Q, único termo des- conhecido, obtem-se:

$$Q = \frac{N(1-x)Nx - N'(1-x')N'x'}{(N(1-x)+Nx) - (N'(1-x')+N'x')} \quad (13)$$

então:

$$Q = \frac{N^2x(1-x) - N'^2x'(1-x')}{N - N'} \quad (14)$$

Conhecido o valor de $|Q|$, a Constante Condicional de Estabilidade é imediatamente calculada, utilizando a expressão (11).

A obtenção destas curvas de variação contínua a diversos comprimentos de onda de medida, foi salientada por TURNER E ANDERSON . Eles mostraram que a manutenção do mesmo espectro de UV-Visível era condição necessária para que somente um tipo de complexo fosse formado em solução, conseguindo, inclusive, separar complexos executando medidas em diferentes energias, diferentes comprimentos de onda, identificando-os em separado.

Tratamentos mais rigorosos das Curvas de Variação Contínua foram desenvolvidos por SHAEPPY e TREADWELLS⁴² e SCHWARZENBACH⁴², mostrando que, se não houvesse dissociação do complexo formado, obter-se-iam duas linhas retas que se interceptariam no ponto de abcissa correspondente à relação estequiométrica.

A aplicação do método para o caso de dois ou mais complexos formados em solução foi feita por VOSBURG e COOPER^{38, 39} e KATZIN e GEBERT⁴³.

2.5.2. Método da Razão Molar

YOE e JONES⁴⁴, em 1944, desenvolveram o método que, para complexos muito estáveis, mostra que o gráfico de

absorbância contra a razão molar de reatantes adicionados, com a quantidade de um deles mantida constante, começa na origem como uma linha reta, que sofre inflexão tornando-se horizontal, na razão molar dos componentes do complexo.

No entanto, conforme diminui a estabilidade do complexo, isto é, aumenta sua dissociação em solução, tem-se a formação de uma curva contínua, que se torna paralela ao eixo da razão molar quando um dos reatantes for adicionado em suficiente excesso.

A figura 5 apresenta curvas de variação de absorbância com razão molar dos reatantes, simuladas computacionalmente (ver apêndice 1). Observa-se facilmente o efeito de diminuição da Constante de Estabilidade, que, para baixos valores, impede a obtenção do ponto de inflexão, mesmo quando se usa extrapolação.

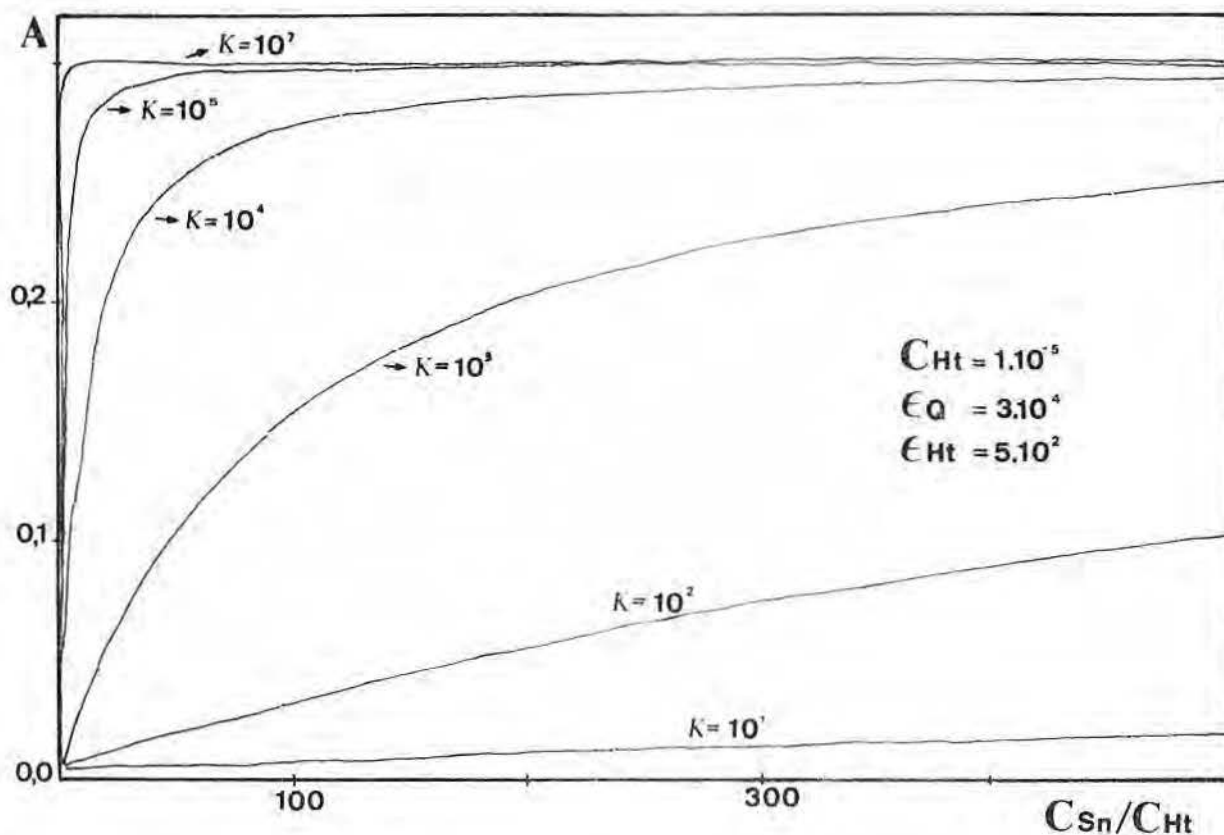
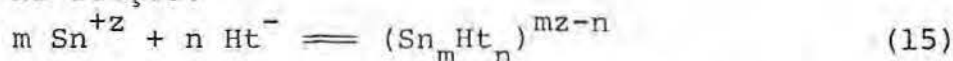


Figura 5. Curva de Absorbância versus Razão Molar - simulação.

No caso da reação Estanho-Hemateína, a estabilidade não é muito elevada, mas a informação obtida destas curvas de formação pode ser aproveitada com muita facilidade.

Na reação:



A concentração do ligante foi mantida constante e adicionou-se metal em excesso suficiente para que o equilíbrio esteja completamente deslocado no sentido de formação do complexo.

A quantidade de complexo obtido relaciona-se com a concentração de ligante por:

$$|Q| = C_L/n \quad (16)$$

Aplicando-se a Lei de Lambert e Beer:

$$A_{\text{Ht}} = \epsilon_Q b |Q| \quad *(17)$$

Combinando (16) e (17) temos:

$$A_{\text{Ht}} = \epsilon_Q b C_L/n \quad (18)$$

Similarmente, trabalhando-se com concentração de metal constante e ligante em excesso:

$$A_{\text{Sn}} = \epsilon_Q b C_M/m - \epsilon_L b C_L \quad *(19)$$

onde foi desprezada a quantidade de ligante consumida na formação de complexo em relação à quantidade inicial.

Como a absorvância devida ao ligante ($A' = \epsilon_L b C_L$) pode ser descontada por cálculo ou por zeragem do equipamento, (19) reduz-se a:

$$A'_{\text{Sn}} = \epsilon_Q b C_M/m \quad (20)$$

Se a absorvância molar dos complexos for a mesma, tanto em excesso de metal quanto de ligante, (18) e (20) podem ser comparadas, dando:

$$\frac{A'_{\text{Sn}} \cdot m}{C_M} = \frac{A_{\text{Ht}} \cdot n}{C_L} \quad (21)$$

* A_{Ht} e A_{Sn} indicam absorvâncias obtidas de soluções com os reagentes indicados em quantidade fixa e pequena.

A equação (21) pode ser rearranjada, dando:

$$\frac{n}{m} = \frac{A'_{Sn} C_L}{A_{Ht} C_M} \quad (22)$$

Deste modo, a proporção estequiométrica entre ligante e metal é facilmente obtida.

Fundamentalmente, tais modificações do método original, proposto por YOE e JONES⁴⁴, foram introduzidas por HARVEY E MANNING⁴⁵.

As mesmas curvas de formação permitiram a determinação da Constante de Estabilidade do complexo, como é mostrado a seguir.

Para um ponto qualquer da parte ascendente das curvas da figura 5, a absorvância é dada por:

$$A = \epsilon_Q b |Q| - \epsilon_L b |L| \quad (7)$$

Através de considerações de equilíbrio, é fácil mostrar que:

$$|L| = C_L - n |Q| \quad (23)$$

então:

$$A = \epsilon_Q b Q - \epsilon_L b C_L - n \epsilon_L b |Q| \quad (24)$$

Lembrando que $\epsilon_L b C_L$ é a absorvância devida ao ligante, descontável por cálculo ou por compensação, têm-se:

$$A - A' = (\epsilon_Q - n \epsilon_L) b |Q| \quad (25)$$

Mas a absorvância molar do agente quelante é conhecida e a absorvância molar do complexo é determinada pela expressão (18), que combinada com (25) permite obter-se:

$$|Q| = (A - A') / nb (A_{Ht} / b C_L - \epsilon_L) \quad (26)$$

Calculando-se a concentração de complexo é imediata a determinação da Constante Estequiométrica de Estabilidade.

2.5.3. Método de Ramette

RICHARD RAMETTE^{4,6}, em 1967, apresentou um processo gráfico para determinação de Constante de Estabilidade para sistemas de relação estequiométrica entre reatantes 1:1 (metal:quelante). Tal método inclui sugestões de correção iterativa dos resultados e de processo de programação para o método.

Usando dados espectrofotométricos, num sistema onde somente o agente quelante e o complexo absorvam, podem-se deduzir as seguintes expressões, aplicadas diretamente ao sistema Estanho-Hemateína:

$$A = \epsilon_Q b |Q| + \epsilon_L b |L| \quad (7)$$

Define-se uma Absortividade Aparente, :

$$A = \epsilon b C_L \quad (27)$$

então:

$$C_L = \{\epsilon_Q |Q| + \epsilon_L |L|\} / \epsilon \quad (28)$$

Mas lembrando que:

$$C_L = |L| + |Q| \quad (29)$$

$$C_M = |M| + |Q| \quad (30)$$

Usando (29) e (30) em (28), tem-se:

$$|Q| = C_L \frac{\epsilon - \epsilon_L}{\epsilon_Q - \epsilon_L} \quad (31)$$

$$|L| = C_L \frac{\epsilon_Q - \epsilon}{\epsilon_Q - \epsilon_L} \quad (32)$$

O quociente (31) por (32) é parte fundamental do cálculo da Constante de Estabilidade:

$$\frac{|Q|}{|L|} = \frac{\epsilon - \epsilon_L}{\epsilon_Q - \epsilon} \quad (33)$$

A partir da qual a Constante Estequiométrica de Estabilidade se torna:

$$K = \frac{1}{|M|} \frac{\epsilon - \epsilon_L}{\epsilon_Q - \epsilon} \quad (34)$$

Sendo a concentração de Estanho, M , dada por:

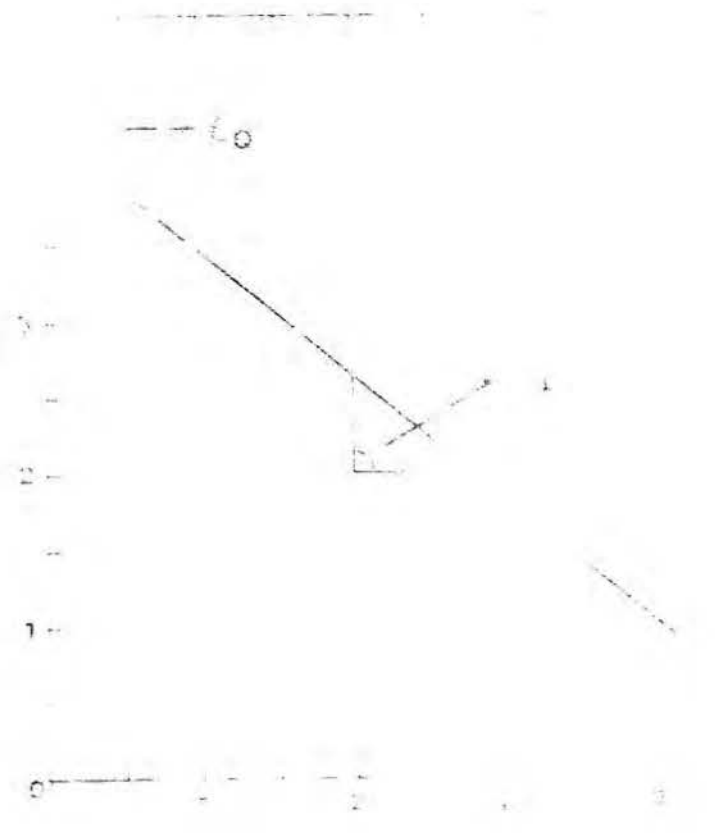
$$|M| = C_M - C_L \frac{\epsilon - \epsilon_L}{\epsilon_Q - \epsilon_L} \quad (35)$$

Conforme salientado por RAMETTE, existem quatro situações experimentais:

- i. ϵ_L e ϵ_Q conhecidas: então a Constante Estequiométrica de Estabilidade é diretamente calculável a partir de medidas de absorvância de soluções nas quais existe excesso de Estanho em relação à Hemateína.
- ii. somente ϵ_Q conhecida.
- iii. somente ϵ_L conhecida: então a expressão (34) pode ser rearranjada, dando:

$$\epsilon = \epsilon_Q - \frac{1}{K} \frac{\epsilon - \epsilon_L}{|M|} \quad (36)$$

Um gráfico de ϵ contra $(\epsilon - \epsilon_L)/|M|$, como o da figura 6, fornece uma reta cujo coeficiente linear é ϵ_Q e cujo coeficiente angular é $(-1/K)$.



1000
 2000
 3000
 4000
 5000
 6000
 7000
 8000
 9000
 10000
 11000
 12000
 13000
 14000
 15000
 16000
 17000
 18000
 19000
 20000
 21000
 22000
 23000
 24000
 25000
 26000
 27000
 28000
 29000
 30000
 31000
 32000
 33000
 34000
 35000
 36000
 37000
 38000
 39000
 40000
 41000
 42000
 43000
 44000
 45000
 46000
 47000
 48000
 49000
 50000
 51000
 52000
 53000
 54000
 55000
 56000
 57000
 58000
 59000
 60000
 61000
 62000
 63000
 64000
 65000
 66000
 67000
 68000
 69000
 70000
 71000
 72000
 73000
 74000
 75000
 76000
 77000
 78000
 79000
 80000
 81000
 82000
 83000
 84000
 85000
 86000
 87000
 88000
 89000
 90000
 91000
 92000
 93000
 94000
 95000
 96000
 97000
 98000
 99000
 100000
 101000
 102000
 103000
 104000
 105000
 106000
 107000
 108000
 109000
 110000
 111000
 112000
 113000
 114000
 115000
 116000
 117000
 118000
 119000
 120000
 121000
 122000
 123000
 124000
 125000
 126000
 127000
 128000
 129000
 130000
 131000
 132000
 133000
 134000
 135000
 136000
 137000
 138000
 139000
 140000
 141000
 142000
 143000
 144000
 145000
 146000
 147000
 148000
 149000
 150000
 151000
 152000
 153000
 154000
 155000
 156000
 157000
 158000
 159000
 160000
 161000
 162000
 163000
 164000
 165000
 166000
 167000
 168000
 169000
 170000
 171000
 172000
 173000
 174000
 175000
 176000
 177000
 178000
 179000
 180000
 181000
 182000
 183000
 184000
 185000
 186000
 187000
 188000
 189000
 190000
 191000
 192000
 193000
 194000
 195000
 196000
 197000
 198000
 199000
 200000
 201000
 202000
 203000
 204000
 205000
 206000
 207000
 208000
 209000
 210000
 211000
 212000
 213000
 214000
 215000
 216000
 217000
 218000
 219000
 220000
 221000
 222000
 223000
 224000
 225000
 226000
 227000
 228000
 229000
 230000
 231000
 232000
 233000
 234000
 235000
 236000
 237000
 238000
 239000
 240000
 241000
 242000
 243000
 244000
 245000
 246000
 247000
 248000
 249000
 250000
 251000
 252000
 253000
 254000
 255000
 256000
 257000
 258000
 259000
 260000
 261000
 262000
 263000
 264000
 265000
 266000
 267000
 268000
 269000
 270000
 271000
 272000
 273000
 274000
 275000
 276000
 277000
 278000
 279000
 280000
 281000
 282000
 283000
 284000
 285000
 286000
 287000
 288000
 289000
 290000
 291000
 292000
 293000
 294000
 295000
 296000
 297000
 298000
 299000
 300000
 301000
 302000
 303000
 304000
 305000
 306000
 307000
 308000
 309000
 310000
 311000
 312000
 313000
 314000
 315000
 316000
 317000
 318000
 319000
 320000
 321000
 322000
 323000
 324000
 325000
 326000
 327000
 328000
 329000
 330000
 331000
 332000
 333000
 334000
 335000
 336000
 337000
 338000
 339000
 340000
 341000
 342000
 343000
 344000
 345000
 346000
 347000
 348000
 349000
 350000
 351000
 352000
 353000
 354000
 355000
 356000
 357000
 358000
 359000
 360000
 361000
 362000
 363000
 364000
 365000
 366000
 367000
 368000
 369000
 370000
 371000
 372000
 373000
 374000
 375000
 376000
 377000
 378000
 379000
 380000
 381000
 382000
 383000
 384000
 385000
 386000
 387000
 388000
 389000
 390000
 391000
 392000
 393000
 394000
 395000
 396000
 397000
 398000
 399000
 400000
 401000
 402000
 403000
 404000
 405000
 406000
 407000
 408000
 409000
 410000
 411000
 412000
 413000
 414000
 415000
 416000
 417000
 418000
 419000
 420000
 421000
 422000
 423000
 424000
 425000
 426000
 427000
 428000
 429000
 430000
 431000
 432000
 433000
 434000
 435000
 436000
 437000
 438000
 439000
 440000
 441000
 442000
 443000
 444000
 445000
 446000
 447000
 448000
 449000
 450000
 451000
 452000
 453000
 454000
 455000
 456000
 457000
 458000
 459000
 460000
 461000
 462000
 463000
 464000
 465000
 466000
 467000
 468000
 469000
 470000
 471000
 472000
 473000
 474000
 475000
 476000
 477000
 478000
 479000
 480000
 481000
 482000
 483000
 484000
 485000
 486000
 487000
 488000
 489000
 490000
 491000
 492000
 493000
 494000
 495000
 496000
 497000
 498000
 499000
 500000
 501000
 502000
 503000
 504000
 505000
 506000
 507000
 508000
 509000
 510000
 511000
 512000
 513000
 514000
 515000
 516000
 517000
 518000
 519000
 520000
 521000
 522000
 523000
 524000
 525000
 526000
 527000
 528000
 529000
 530000
 531000
 532000
 533000
 534000
 535000
 536000
 537000
 538000
 539000
 540000
 541000
 542000
 543000
 544000
 545000
 546000
 547000
 548000
 549000
 550000
 551000
 552000
 553000
 554000
 555000
 556000
 557000
 558000
 559000
 560000
 561000
 562000
 563000
 564000
 565000
 566000
 567000
 568000
 569000
 570000
 571000
 572000
 573000
 574000
 575000
 576000
 577000
 578000
 579000
 580000
 581000
 582000
 583000
 584000
 585000
 586000
 587000
 588000
 589000
 590000
 591000
 592000
 593000
 594000
 595000
 596000
 597000
 598000
 599000
 600000
 601000
 602000
 603000
 604000
 605000
 606000
 607000
 608000
 609000
 610000
 611000
 612000
 613000
 614000
 615000
 616000
 617000
 618000
 619000
 620000
 621000
 622000
 623000
 624000
 625000
 626000
 627000
 628000
 629000
 630000
 631000
 632000
 633000
 634000
 635000
 636000
 637000
 638000
 639000
 640000
 641000
 642000
 643000
 644000
 645000
 646000
 647000
 648000
 649000
 650000
 651000
 652000
 653000
 654000
 655000
 656000
 657000
 658000
 659000
 660000
 661000
 662000
 663000
 664000
 665000
 666000
 667000
 668000
 669000
 670000
 671000
 672000
 673000
 674000
 675000
 676000
 677000
 678000
 679000
 680000
 681000
 682000
 683000
 684000
 685000
 686000
 687000
 688000
 689000
 690000
 691000
 692000
 693000
 694000
 695000
 696000
 697000
 698000
 699000
 700000
 701000
 702000
 703000
 704000
 705000
 706000
 707000
 708000
 709000
 710000
 711000
 712000
 713000
 714000
 715000
 716000
 717000
 718000
 719000
 720000
 721000
 722000
 723000
 724000
 725000
 726000
 727000
 728000
 729000
 730000
 731000
 732000
 733000
 734000
 735000
 736000
 737000
 738000
 739000
 740000
 741000
 742000
 743000
 744000
 745000
 746000
 747000
 748000
 749000
 750000
 751000
 752000
 753000
 754000
 755000
 756000
 757000
 758000
 759000
 760000
 761000
 762000
 763000
 764000
 765000
 766000
 767000
 768000
 769000
 770000
 771000
 772000
 773000
 774000
 775000
 776000
 777000
 778000
 779000
 780000
 781000
 782000
 783000
 784000
 785000
 786000
 787000
 788000
 789000
 790000
 791000
 792000
 793000
 794000
 795000
 796000
 797000
 798000
 799000
 800000
 801000
 802000
 803000
 804000
 805000
 806000
 807000
 808000
 809000
 810000
 811000
 812000
 813000
 814000
 815000
 816000
 817000
 818000
 819000
 820000
 821000
 822000
 823000
 824000
 825000
 826000
 827000
 828000
 829000
 830000
 831000
 832000
 833000
 834000
 835000
 836000
 837000
 838000
 839000
 840000
 841000
 842000
 843000
 844000
 845000
 846000
 847000
 848000
 849000
 850000
 851000
 852000
 853000
 854000
 855000
 856000
 857000
 858000
 859000
 860000
 861000
 862000
 863000
 864000
 865000
 866000
 867000
 868000
 869000
 870000
 871000
 872000
 873000
 874000
 875000
 876000
 877000
 878000
 879000
 880000
 881000
 882000
 883000
 884000
 885000
 886000
 887000
 888000
 889000
 890000
 891000
 892000
 893000
 894000
 895000
 896000
 897000
 898000
 899000
 900000
 901000
 902000
 903000
 904000
 905000
 906000
 907000
 908000
 909000
 910000
 911000
 912000
 913000
 914000
 915000
 916000
 917000
 918000
 919000
 920000
 921000
 922000
 923000
 924000
 925000
 926000
 927000
 928000
 929000
 930000
 931000
 932000
 933000
 934000
 935000
 936000
 937000
 938000
 939000
 940000
 941000
 942000
 943000
 944000
 945000
 946000
 947000
 948000
 949000
 950000
 951000
 952000
 953000
 954000
 955000
 956000
 957000
 958000
 959000
 960000
 961000
 962000
 963000
 964000
 965000
 966000
 967000
 968000
 969000
 970000
 971000
 972000
 973000
 974000
 975000
 976000
 977000
 978000
 979000
 980000
 981000
 982000
 983000
 984000
 985000
 986000
 987000
 988000
 989000
 990000
 991000
 992000
 993000
 994000
 995000
 996000
 997000
 998000
 999000
 1000000
 1001000
 1002000
 1003000
 1004000
 1005000
 1006000
 1007000
 1008000
 1009000
 1010000
 1011000
 1012000
 1013000
 1014000
 1015000
 1016000
 1017000
 1018000
 1019000
 1020000
 1021000
 1022000
 1023000
 1024000
 1025000
 1026000
 1027000
 1028000
 1029000
 1030000
 1031000
 1032000
 1033000
 1034000
 1035000
 1036000
 1037000
 1038000
 1039000
 1040000
 1041000
 1042000
 1043000
 1044000
 1045000
 1046000
 1047000
 1048000
 1049000
 1050000
 1051000
 1052000
 1053000
 1054000
 1055000
 1056000
 1057000
 1058000
 1059000
 1060000
 1061000
 1062000
 1063000
 1064000
 1065000
 1066000
 1067000
 1068000
 1069000
 1070000
 1071000
 1072000
 1073000
 1074000
 1075000
 1076000
 1077000
 1078000
 1079000
 1080000
 1081000
 1082000
 1083000
 1084000
 1085000
 1086000
 1087000
 1088000
 1089000
 1090000
 1091000
 1092000
 1093000
 1094000
 1095000
 1096000
 1097000
 1098000
 1099000
 1100000
 1101000
 1102000
 1103000
 1104000
 1105000
 1106000
 1107000
 1108000
 1109000
 11

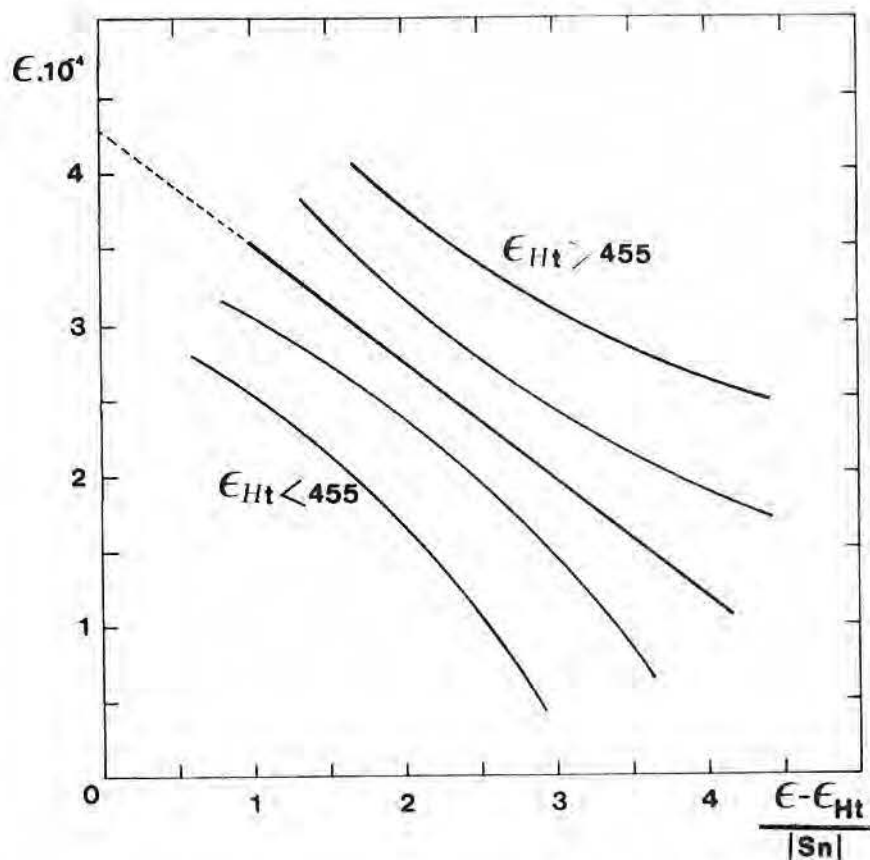


Figura 7. Método de Ramette, Caso IV. Efeito de variação de Absortividade do Li^+ gante na forma da curva.

Trata-se então, o caso IV, de um processo de cálculo iterativo bastante extenso. O conjunto de soluções preparadas como anteriormente descrito, tem suas absorvâncias medidas. A concentração de Estanho é calculada pela equação (35), sendo traçados gráficos de ϵ contra $(\epsilon - \epsilon_L)/|M|$. Através do coeficiente linear, ϵ_Q , corrige-se $|M|$, e pelo coeficiente de dispersão dos dados em torno da reta aproximada, corrige-se a absorvidade molar do agente complexante (conforme mostra a figura 8).

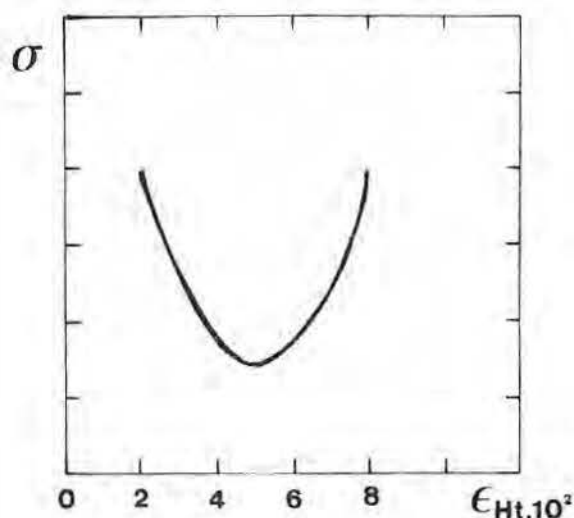


Figura 8. Determinação da Absortividade da Hemateína pelo Coeficiente de Dispersão dos Dados em Torno da Reta. Método de Ramette, caso IV.

Tal trabalho de correção iterativa foi viabilizado pela utilização de programa computacional, fazendo-se aproximações de retas pelo método dos mínimos quadrados.

Este programa foi desenvolvido em nosso laboratório⁴⁷, utilizando-se as facilidades do computador Bourroughs B-6700 do CPD-UFRGS, trabalhando em linguagem BASIC, inicialmente (programa ASCODE I) e finalmente ALGOL (programa ASCODE II), apresentados no apêndice II.

O Programa ASCODE II utiliza os seguintes dados: Concentração de Agente Quelante inicialmente adicionada, Concentração de metal utilizada em cada sistema, absorvância medida para cada sistema. Com tais dados, traça os gráficos do Caso IV (apresentado), fazendo as correções iterativas de concentrações, dentro de limites especificados de precisão.

2.6. RESSONÂNCIA NUCLEAR γ - EFEITO MÖSSBAUER⁴⁸⁻⁵²

A emissão e absorção ressonantes de raios γ pelo núcleo, sem recuo, foi observada por Rudolf Mössbauer, em 1957, em Heidelberg, tendo-se revelado como uma técnica extremamente poderosa na obtenção de informações sobre a estrutura de uma série muito grande de substâncias.

A correta interpretação de experiências^{48, 49} com Irídio valeu a Mössbauer o prêmio Nobel de 1961, pela descoberta do efeito que, hoje, leva o seu nome: Efeito Mössbauer.

Dentre as características do método, destacam-se seu caráter não destrutivo, em relação a amostra analisada, seletividade para o elemento Mössbauer em estudo e possibilidade de medir interações núcleo-elétrons bastante fracas, da ordem de 10^{-9} - 10^{-8} eV.

O processo é análogo ao eletrônico. Um átomo, em estado eletrônico excitado pode decair ao seu estado fundamental pela emissão de um fóton, para expulsar o excesso de energia. Este fóton pode ser absorvido por um segundo átomo, do mesmo tipo, por excitação eletrônica, conforme mostra a figura 9.

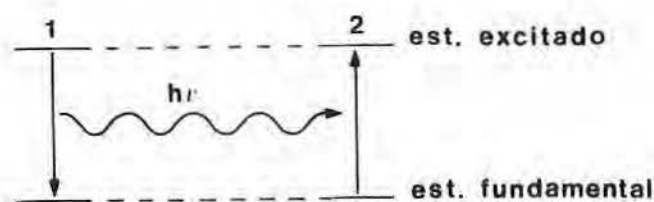


Figura 9. Diagrama de Emissão e Absorção Eletrônica Ressonantes.

Subseqüentemente este átomo deverá decair reemitindo o fóton, mas não necessariamente na direção inicial, ocorrendo então dispersão ou fluorescência, ou outros processos de degradação de energia.

A mesma espécie de efeito ocorre a nível nuclear. A desintegração primária da maior dos nuclídeos radiativos produz núcleos-mãe, em estados altamente excitados. Estes se desexcitam pela emissão de fótons, indo até o estado fundamental. O raio γ produzido, incidindo sobre núcleo do mesmo tipo, irá levá-lo a um estado excitado, numa absorção nuclear ressonante de radiação.

Este processo já havia sido previsto por KUHN^{5 3}, em 1929, mas o retardamento na verificação experimental deveu-se a não inclusão, na teoria, de mecanismos que podem degradar a energia do raio γ , particularmente o recuo e a energia de agitação térmica.

Largura Natural de Linha

A incerteza em energia, caracterizada pela largura natural de linha Γ e a incerteza em tempo, caracterizada pela vida média \bar{T} do nível, estão relacionadas pelo Princípio da Incerteza de Heisenberg, que estabelece a relação:

$$\Gamma \bar{T} = n\hbar \quad (37)$$

Onde \hbar é a razão entre a Constante de Plank e 2π . Ou seja, não é possível conhecer, simultaneamente e com precisão absoluta, as duas grandezas.

A consequência direta é que a probabilidade de excitação ou desexcitação de um nível será descrita pela relação de Breit-Wigner^{4 6}:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (38)$$

Onde Γ é a largura de linha a meia altura, E_0 é a energia mais provável e $W(E)$ é a probabilidade de excitação ou desexcitação. Tal distribuição de probabilidade é mais conhecida como linha de absorção ou emissão da transição (figura 10), numa forma tipicamente Lorentziana.

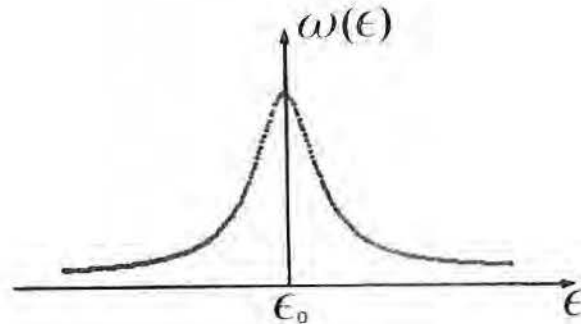


Figura 10. Distribuição Lorentziana de Probabilidade de Emissão ou Absorção

Energia de Recuo

A perda de energia por recuo que um átomo sofre ao emitir o raio γ é dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma}{2Mc^2} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (39)$$

Onde E_R é a energia do recuo, E_γ é a energia do raio γ emitido (aproximadamente igual à energia mais provável da transição, E_0), M é a massa do átomo e c é a velocidade da luz.

Logo a energia do raio γ emitido não será igual à energia E_0 de transição, mas sim $E_0 - E_R$; similarmente em absorção teremos $E_0 + E_R$. Conseqüentemente as linhas de absorção e emissão aparecem separadas por $2 E_R$, conforme a figura 11.

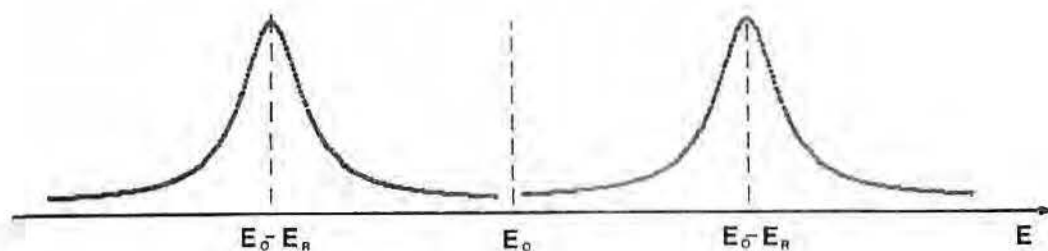


Figura 11. Diagramas de Linhas de Emissão e Absorção separadas por Recuo.

É claro que a superposição das linhas é condição para que haja ressonância, o que significa $2E_R < \Gamma$.

Na verdade pode-se mostrar que a energia do recuo, para núcleos livres, é muito grande, impedindo a ressonância nuclear γ .

Energia Térmica

Um sólido pode ser descrito, como sistema quanti mecânico, pelo modelo de Einstein, admitindo cada átomo vibrando, como oscilador harmônico simples, em torno de sua posição de equilíbrio. Assim sendo, ele não pode absorver qualquer quantidade de energia mas somente energias múltiplas de $h\nu$, onde ν é a frequência de vibração dos átomos na rede.

Se a energia de recuo for maior que a energia de ligação, o átomo será deslocado de seu sítio na rede ao interagir com o raio γ ; se a energia de recuo for maior que a energia mínima de vibração, mas menor que a energia de ligação, o átomo permanecerá em seu sítio, mas dissipará a energia de recuo por aquecimento da rede; no entanto, se a energia de recuo for menor que a energia mínima de vibração, a energia de

recuo não poderá ser dissipada por aquecimento da rede, já que esta não pode absorver energia menor que a energia mínima de vibração.

Estando o átomo numa rede, neste último caso, ela deverá recuar como um todo, sendo a energia do recuo dividida por um fator proporcional à razão massa total da rede/massa de um átomo ($10^{17} - 10^{23}$).

R. Mössbauer utilizou átomos colocados em rede cristalina, em temperatura bastante baixa, de tal modo que os raios γ eram emitidos ou absorvidos sem perda de energia por recuo.

Fator F

Foi visto que, quando a energia de recuo for menor que a energia mínima de vibração, o sólido se comportará como um todo recuando, mas tratando-se de descrição quântica, existe pequena probabilidade de que parte da energia envolvida na transição seja utilizada para excitar o sólido.

A probabilidade de emissão (ou absorção) sem perda da energia por recuo pode ser expressa por:

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (40)$$

Onde k é dado por $2\pi/\lambda$, λ é o comprimento de onda do raio γ emitido e $\langle x^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio de vibração do núcleo do sólido. Nesta forma vê-se que o fator f será tanto maior quanto menor for $\langle x^2 \rangle$, o que significa que os átomos estão mais rigidamente ligados. Portanto medidas de fator f fornecem informações a respeito do grau de rigidez das ligações no sólido.

Pelo modelo de Debye para um sólido temos:

$$f = \exp \left\{ -E_R/k\theta_D \left[3/2 + \pi^2 T^2/\theta_D^2 \right] \right\} \quad (41)$$

Onde k é a Constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta do sólido e θ_D é a temperatura de Debye.

De onde se observa que o fator f cresce com o abaixamento da temperatura.

Para o limite de baixas temperaturas, f só depende da razão entre a energia do recuo e a temperatura de Debye:

$$f = \exp(-3E_R/2k\theta_D) = \exp(-3E^2/4Mc^2k\theta_D) \quad (42)$$

Medida Mössbauer

Estando os núcleos na fonte e no absorvedor em diferentes estruturas haverá uma diferença entre as energias de ressonância dos dois compostos, podendo haver superposição pequena ou mesmo nula entre as linhas de emissão e absorção.

Para o efeito Mössbauer é possível introduzir alterações na energia do raio γ por efeito Doppler, mediante um movimento relativo entre fonte e absorvedor.

Assim, supondo o absorvedor fixo e a fonte se movendo com velocidade v , na direção e na mesma linha do absorvedor, os raios γ de energia terão suas energias acrescidas, devido ao efeito Doppler, de:

$$\Delta E = (v/c)E_0 \quad (43)$$

Onde c é a velocidade da luz.

Desta forma a energia do raio γ é convenientemente modificada de forma que a condição de ressonância seja satisfeita.

A geometria típica de uma experiência Mössbauer por transmissão pode ser vista na figura 12.

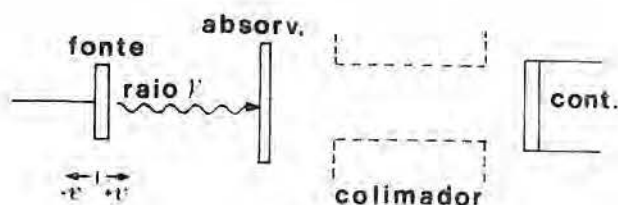


Figura 12. Diagrama da Geometria de Experiência Mössbauer por Transmissão.

Quando a velocidade relativa, entre fonte e absorvedor for tal que a energia do raio γ emitido for igual à energia de ressonância do absorvedor, a absorção será máxima, e quando a velocidade relativa for tal que a energia do raio γ emitido for muito diferente da energia de ressonância do absorvedor, a absorção será mínima, conforme mostra a figura 13.

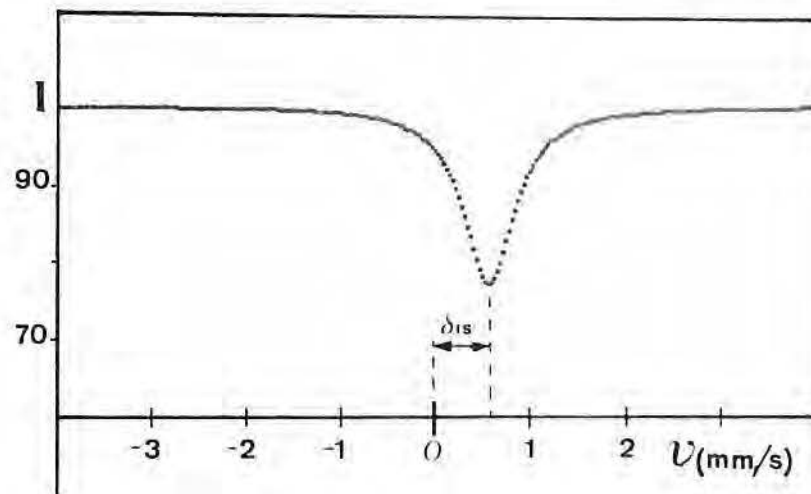


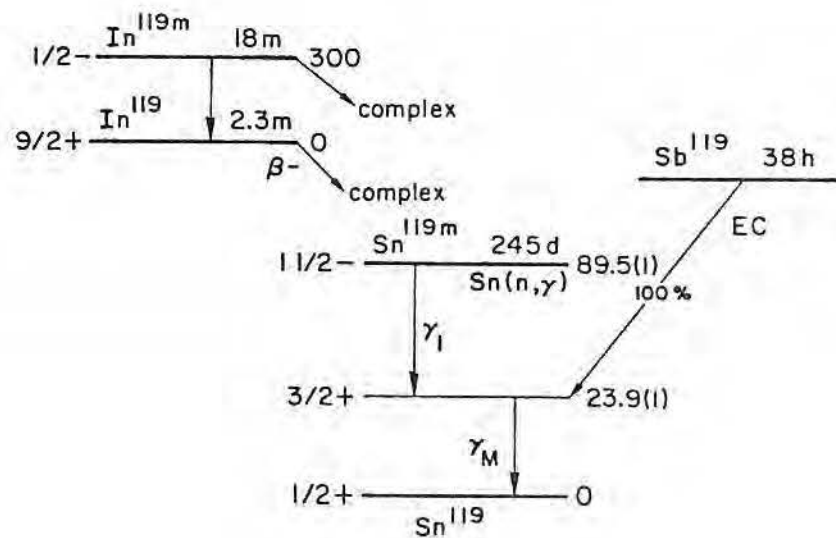
Figura 13. O Espectro Mössbauer

Características do Núcleo de Estanho

A Tabela I reúne as principais características que permitem a aplicação do Efeito Mössbauer ao estudo do ^{119m}Sn .

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS DO NÚCLEO ^{119}Sn SEGUNDO MOSSBAUER EFFECT DATA INDEX⁹⁹ E DRAGO⁹⁶

$^{50}\text{Sn}^{119}$ (23.9 keV)



Energia dos Raios Gama	23.875 keV
Meia-Vida do Precursor	245 dias
Abundância Natural	8,58%
Largura de Linha	$2,480 \cdot 10^{-11}$ eV ou 0,6227mm/s
Spin	1/2 \rightarrow 3/2
Momento de Quadrupolo Nuclear	-0,07 Barns
$\Delta R/R \cdot 10^4$	3,3
Secção de Choque (σ_0)	$1,321 \cdot 10^{-18}$ cm ²
Energia do Recuo	$2,572 \cdot 10^{-3}$ eV

Interações Hiperfinas

A interação entre as propriedades eletromagnéticas nucleares e suas redondezas gera a estrutura hiperfina do espectro Mössbauer, sendo as mais importantes:

- Deslocamento Isomérico, Deslocamento Químico - IS ou δ_{IS}
- Acoplamento Quadrupolar ou Desdobramento Quadrupolar - QS ou ΔE_Q
- Interação Hiperfina Magnética

Tais interações, quando possuem maior energia que a largura de linha do raio γ , podem ser observadas no espectro Mössbauer. A sua análise permite a obtenção de dados sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo em estudo.

Tanto o Deslocamento Isomérico quanto o Desdobramento Quadrupolar, costumam ser expressos em unidade de velocidade Doppler (mm/s), sendo facilmente convertidas para unidades diretas de energia, através da equação:

$$E = E_0 (1 + v/c) \quad (43')$$

Deslocamento Isomérico ou Deslocamento Químico

O núcleo atômico pode ser considerado como uma esfera carregada, cujo raio depende de seu estado energético. O deslocamento Isomérico é a modificação energética resultante da interação eletrostática da carga nuclear com a carga eletrônica dos elétrons que tem probabilidade não nula de serem encontrados na região do núcleo. Estes são os elétrons "s", cuja densidade de probabilidade é determinada pela estrutura química do composto: tipo de ligação, natureza dos ligantes e estado de oxidação do íon metálico.

O Estanho apresenta dois estados de valência estáveis: Sn IV ($Kr 5s^0$) e Sn II ($Kr 5s^2$), cuja identificação é simples, baseada no fato de que a passagem $5s^2 \rightarrow 5s^0$ (Sn II \rightarrow

Sn IV), devido à perda de dois elétrons s, diminui o potencial coulombiano atrativo entre o núcleo e elétrons, tendo como consequência a diminuição do Deslocamento Isomérico.

No espectro Mössbauer, o Deslocamento Isomérico aparece como deslocamento do centróide dos picos de absorção em relação ao zero de velocidade, conforme mostra a figura 14.

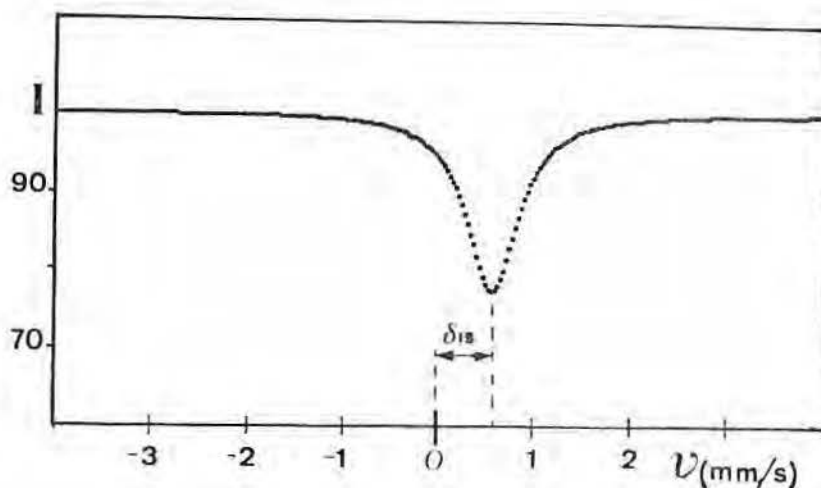


Figura 14. O Deslocamento Isomérico no Espectro Mössbauer.

LESS e FLINN⁵⁴ estudaram uma série de compostos de Estanho, demonstrando que Deslocamentos Isoméricos acima do valor característico do Estanho metálico caracterizam compostos de Sn II enquanto valores abaixo destes, caracterizam compostos de Sn IV (figura 15).

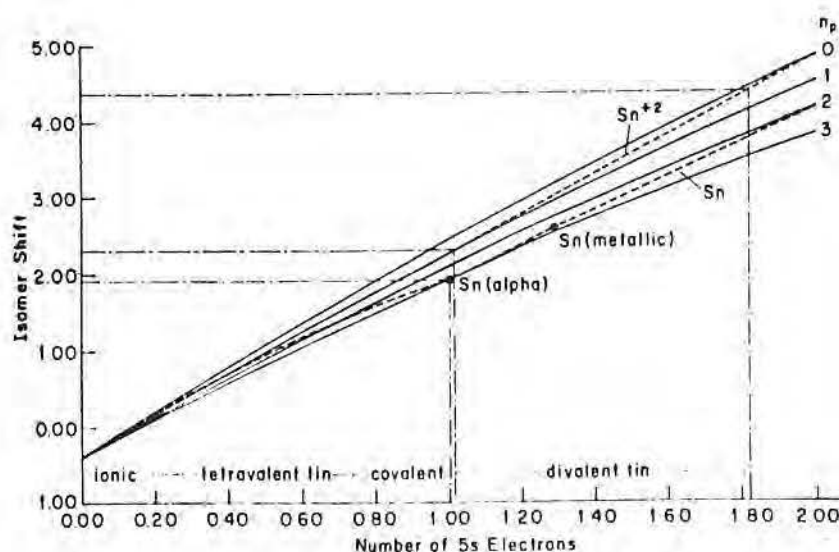


Figura 15. Relação entre o Deslocamento Isomérico de ^{119m}Sn e o Estado de Oxidação, segundo LESS e FLINN⁵⁴.

A medida de Deslocamento Isomérico fornece sempre valores comparativos entre as densidades eletrônicas na fonte e absorvedor⁵², o que pode ser visto na relação:

$$IS = \frac{4}{5} Ze^2 R^2 \{ (\Delta R/R) (\psi_a(0))^2 - (\psi_f(0))^2 \} \quad (44)$$

Onde Z é a carga nuclear, e é a carga do elétron, R é o raio nuclear, $\Delta R/R$ é a variação de raio nuclear durante a transição, $(\psi_a(0))^2$ e $(\psi_f(0))^2$ são as densidades eletrônicas "s" na região do núcleo, do absorvedor e fonte, respectivamente.

Acoplamento Quadrupolar ou Desdobramento Quadrupolar

A distribuição de carga no núcleo não é necessariamente esférica, sendo o momento de quadruplo nuclear uma medida de sua distorção a partir desta simetria esférica.

Estados nucleares com spin $I < 1/2$ são esféricos, tendo então $Q = 0$, enquanto aqueles cujo spin $I > 1/2$ apresentam $Q \neq 0$, tendo distribuição de carga achatada ou alongada.

Quando a distribuição de ligantes ao redor do íon metálico for cúbica, a distribuição de carga eletrônica deste átomo é esférica e a interação total do momento de quadrupolo do núcleo com os átomos que o rodeiam é nula. Se a distribuição de ligantes for diferente da cúbica, existirá um gradiente de campo elétrico agindo no sítio em que o átomo em análise se encontra, ocorrendo o Acoplamento Quadrupolar (QS ou E_Q).

A consequência de tal acoplamento é o levantamento parcial da degenerescência, de ordem $2I + 1$, cujo resultado para um espectro Mössbauer em ^{119}Sn vemos na figura 16.

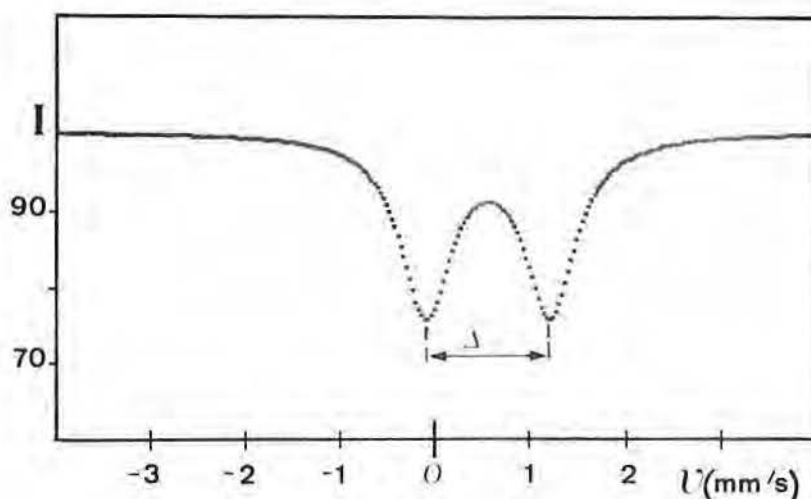


Figura 16. O Desdobramento Quadrupolar no Espectro Mössbauer.

Como se vê, o Desdobramento Quadrupolar implica em formação de dubleto, cujo centróide permanecerá na posição do

Deslocamento Isomérico, mas cuja separação será determinada pelo valor do Desdobramento Quadrupolar, estando diretamente relacionado com a distribuição e quantidade de ligante ao redor do núcleo metálico.

Interação Hiperfina Magnética

Se a rede constituída pelos átomos em análise formar composto magneticamente ordenado, será levantada completamente a degenerescência nuclear. Os níveis caracterizados pelo spin nuclear I desdobrar-se-ão em $2I + 1$ subníveis conforme as orientações de spin nuclear em relação ao campo (figura 17).

Desta forma aparecem no espectro Mössbauer uma série de ressonâncias, determinadas pelas regras de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$. Assim constituem-se 6 linhas distintas, para o caso de ^{119}Sn ($1/2 \rightarrow 3/2$).

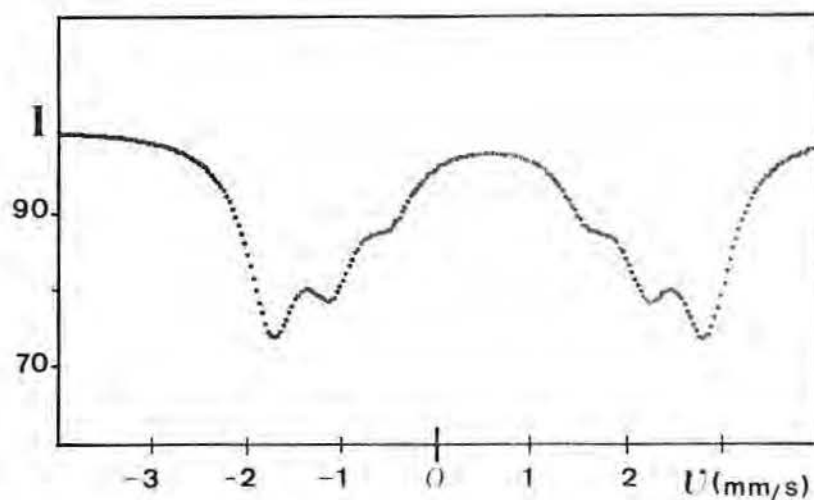


Figura 17. A Interação Hiperfina Magnética no Espectro Mössbauer.

Os Espectros Mössbauer foram obtidos por medidas em duas temperaturas diferentes ($81\text{K} \pm 1\text{K}$ e $298\text{K} \pm 1\text{K}$), num espectrômetro convencional operando em modo de aceleração constante.

A fonte de raios γ utilizada foi $^{119\text{m}}\text{Sn}$ em BaSnO_3 .

Os dados acumulados no multicanal, em 512 canais, foram tratados computacionalmente. Uma vez que os espectros originalmente encontram-se simetricamente divididos, faz-se sua sobreposição em torno do centro de simetria, conhecido por "folding point". Após são ajustadas as ressonâncias, com linhas de forma Lorentziana, obtendo-se a redução dos parâmetros Mössbauer. O equipamento foi constantemente calibrado usando-se uma fonte de ^{57}Co em Ródio e uma lâmina de Ferro metálico. Assim obteve-se a correspondência entre canais e velocidade, ou energia, bem como o deslocamento isomérico, inicialmente em relação ao Ferro metálico e após transposto, por cálculo, para relação ao Estanato de Bário.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ESPECTROSCOPIA DE ULTRA-VIOLETA E VISÍVEL

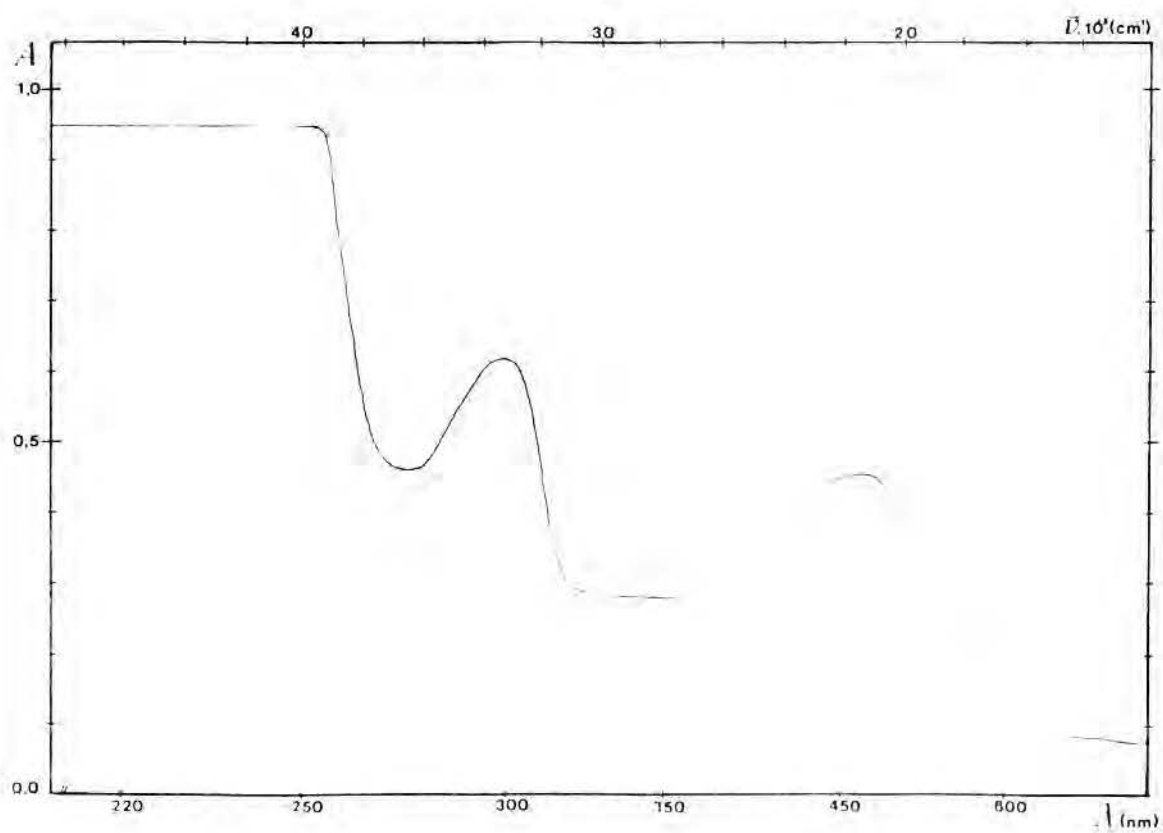
A grande maioria das aplicações do agente complexante Hemateína foram consequência de suas características de absorção ótica, determinante de seus usos como corante⁵⁵, como indicador¹⁷ e como agente complexante na determinação espectrofotométrica de metais²².

O espectro de UV-Visível da Hemateína foi muito utilizado para controle de sua pureza⁵⁶ e mesmo para determinação quantitativa do complexante em presença de Hematoxilina⁵⁷. Espectro típico da Hemateína em meio ácido pode ser visto na figura 18.

Tais absorções, em meio ácido, podem ser atribuídas a:

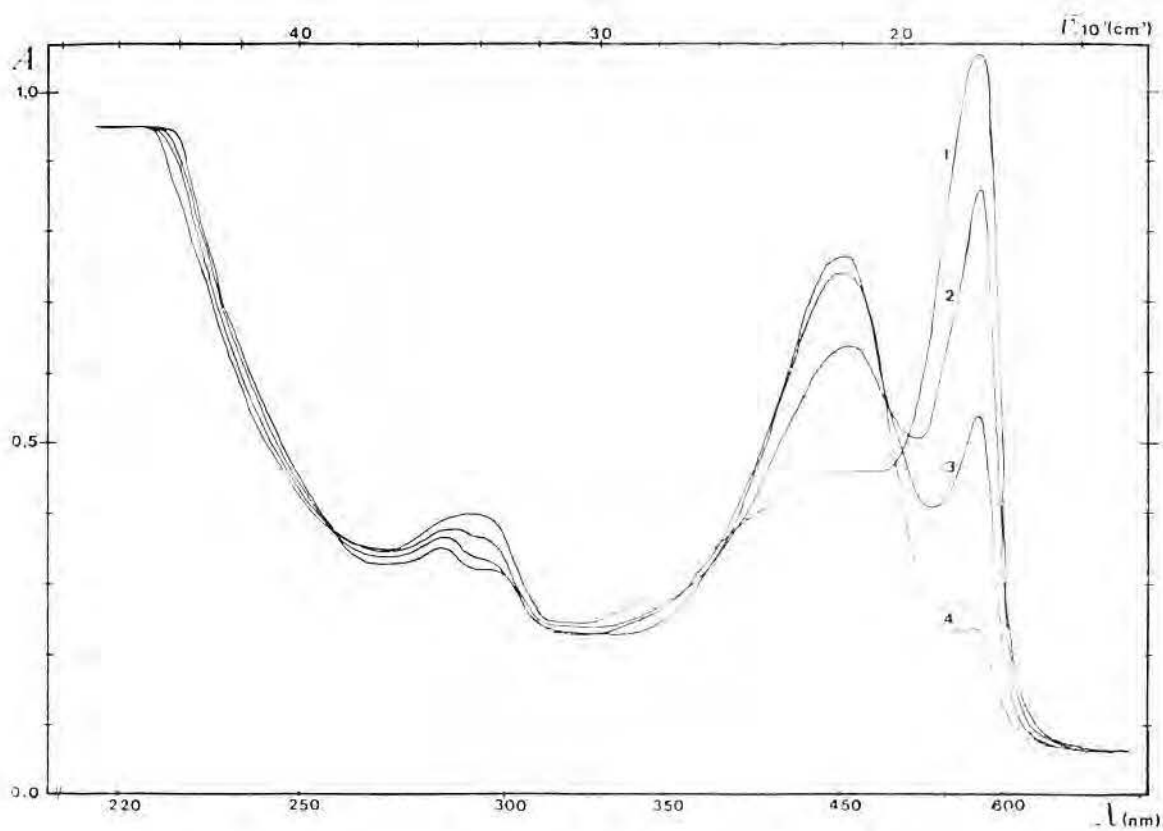
- transição $\Pi \rightarrow \Pi^*$: 290 nm (34483 cm^{-1}), $\epsilon = 4700 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, características de deslocalização eletrônica de compostos aromáticos⁵⁸.
- transição $n \rightarrow \Pi^*$: 445 nm (22472 cm^{-1}), $\epsilon = 3720 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, característica de carbonilas altamente conjugadas, como apresenta a p-Benzoquina⁵⁹.

Conforme foi determinado por LALOR e MARTIN²⁸ e por este laboratório confirmado⁶⁰, o espectro da Hemateína apresenta forte dependência do pH. No estudo de variação do espectro com o pH do meio, apresentado na figura 19, ao aumenta-se o pH, no intervalo de saída do primeiro próton ($pK = 6,3$), ocorreram fortes modificações espectrais.



Conc.: $2,54 \cdot 10^{-4}$ M

Figura 18. Espectro de UltraVioleta-Visível da Hemateína (pH = 1,1).



Conc.: $1,9 \cdot 10^{-4}$

4 pH 6,0

3 pH 6,5

2 pH 7,0

1 pH 7,5

Figura 19. Características Espectrais (UV-Visível) da Hemateína em função do pH do meio.

O aparecimento da banda em 560 nm (17857 cm^{-1}), $\epsilon = 7350 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, pode ser atribuída à nova transição $n \rightarrow \Pi^*$, possivelmente devido à liberação do par eletrônico do oxigênio durante a dissociação do próton da hidroxila do grupo o-hidroxiquinônico.

A disponibilidade destes elétrons permite estabilização do orbital Π^* por ressonância com a carbonila, similar à estabilização enólica⁶¹, diminuindo a energia da nova transição (figura 20).

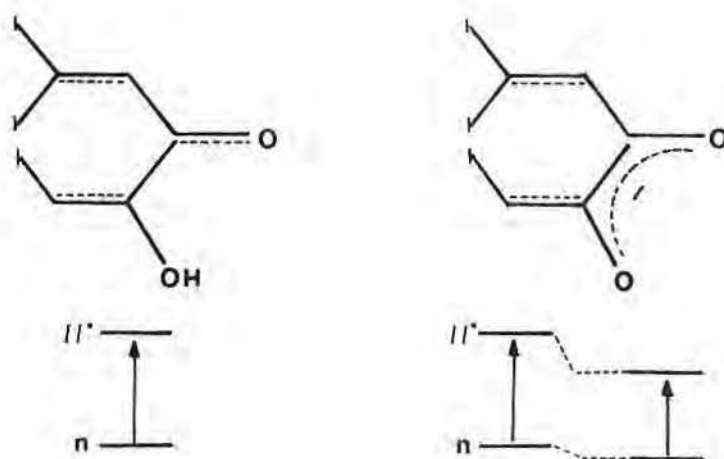
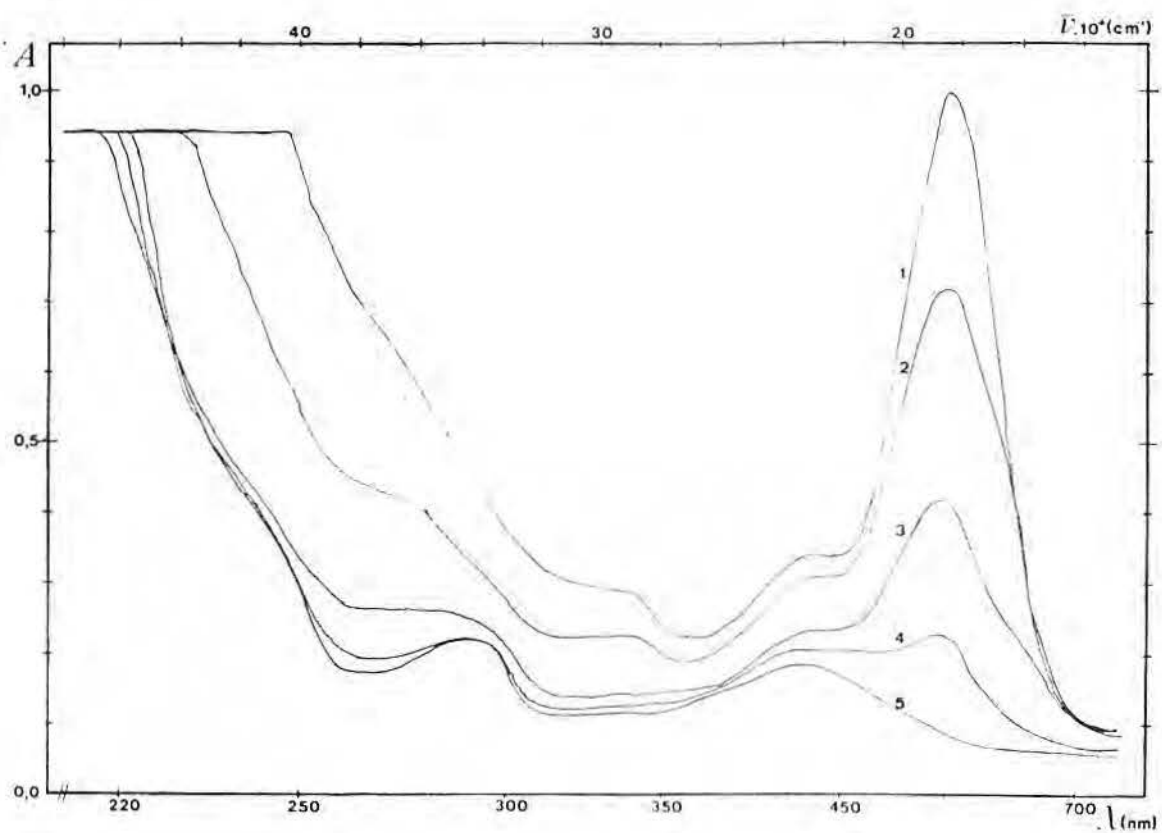


Figura 20. Diagrama de Transições Eletrônicas no Grupamento O-Hidroxiquinônico da Hemeína, em função do pH.

Em pH superior a 9 ocorrem modificações de espectro que podem ser atribuídas a alterações estruturais na Hemeína.

Conforme ASMUS e colaboradores²⁰ apresentaram, os complexos de Estanho com Hemeína, preparados em meio ácido, são compostos altamente corados.

A figura 21 apresenta os espectros UV-Visível do Sistema Estanho-Hemeína, nas condições ideais de complexação, para diversas quantidades de metal adicionadas a uma mesma quantidade de ligante.



Conc. Ht: $10 \cdot 10^{-4}$

Rel. Sn/Ht: 1 10

2- 5,0

3- 2,0

4- 1,0

5- 0,0

Figura 21. Espectros UV-Visível do Sistema Estanho-Hemateína.

Pode-se observar na banda de 550 nm (18182 cm^{-1}) um efeito hipercrômico de pelo menos 8 vezes, em relação à absorção máxima do complexante puro, porquanto o quelato possui intensa banda de absorção na mesma região do espectro ($1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon = 30200 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), além disso ocorre a atenuação da absorção $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila.

Comparando os espectros do complexante e do quelato, observou-se que a forte absorção do último possui aproximadamente a mesma energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ no oxigênio da hidroxila desprotonada, o que levou a confirmação da formação do anel do quelato, conforme a figura 22 mostra.

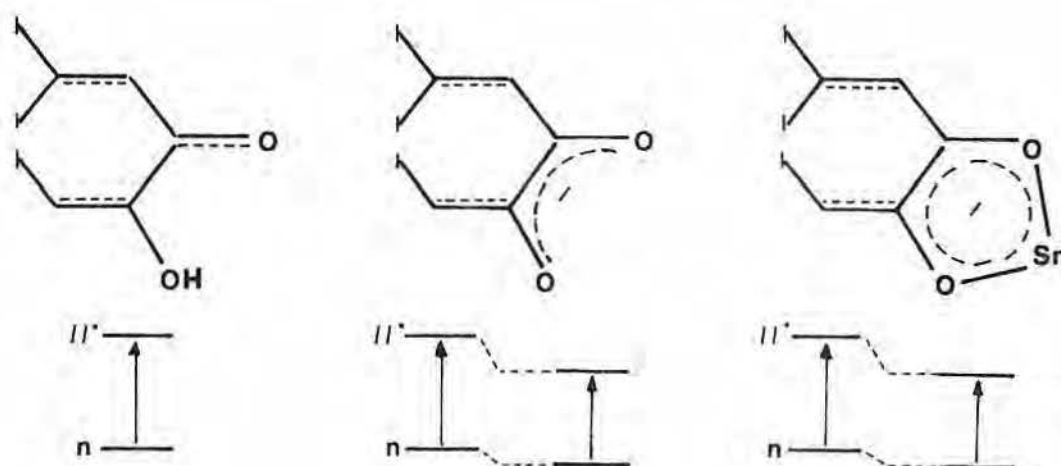


Figura 22. Diagrama de Absorção Eletrônica: Ligante, Ligante Desprotonado e Complexo SnHt.

Tais efeitos não seriam observáveis se a complexação se desse através de ligação frontal ao anel.

Transformações muito similares foram determinadas nas complexações de Hemateína com Háfânio²⁷ e com Zircônio^{62, 63}, enquanto que com Ferro⁶⁴, espectros muito mais complicados foram obtidos, provavelmente apresentando transições "d" do metal superpostas as do quelante.

A formação de quelato de alta absorção ótica é propriedade de grande valia em análise espectrofotométrica, possibilitando seu uso para obtenção de informações estruturais importantes do sistema.

3.1.1. Método de Turner e Anderson⁴⁰

A manutenção do mesmo espectro de UV-Visível, empregando diversas proporções de reatantes, segundo TURNER e ANDERSON⁴⁰, indica que somente um tipo de complexo é formado pelo sistema reatante.

No sistema Estanho-Hemateína, conforme se pode ver na figura 21, o espectro é mantido para todas as proporções de reatantes, indicando a formação de apenas um único tipo de quelato.

3.1.2. Método da Variação Contínua

A aplicação do Método de Variação Contínua³⁵ permitiu a determinação da relação estequiométrica entre os reatantes na formação do complexo em solução.

Curvas típicas, obtidas para o sistema Estanho-Hemateína podem ser vistas na figura 23.

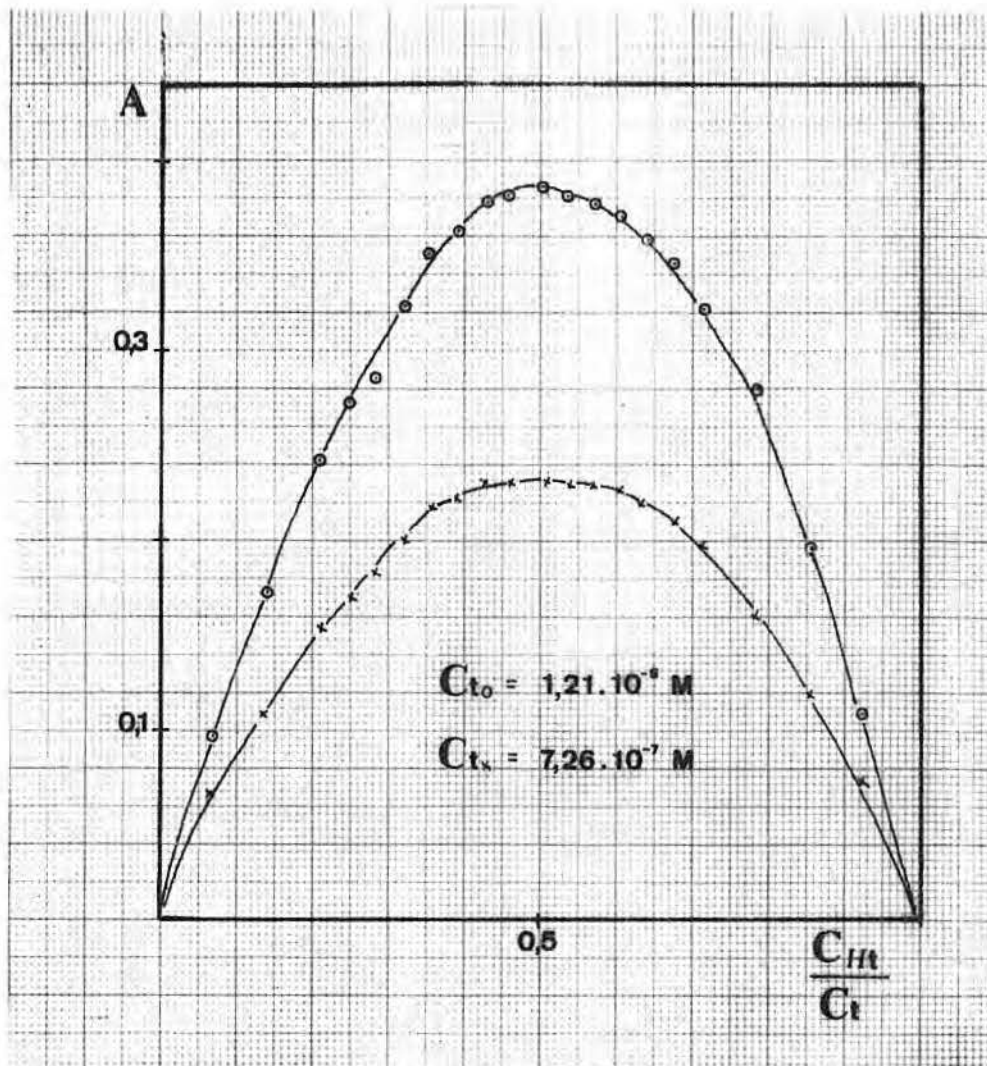


Figura 23. Curvas de Variação Contínua:
Sistema Estanho-Hemateína.

Através destas curvas, localizaram-se os máximos de formação do complexo em relações de concentração de $0,51 \pm 0,02$ (concentração de Estanho em relação à concentração total). Tal valor caracteriza complexo do tipo 1:1 (relação Estanho:Hemateína), apesar de apresentar imprecisão relativamente elevada. Esta imprecisão, mesmo utilizando-se uma média de 19 determinações diferentes, é conseqüência da Constante de Estabilidade relativamente baixa, que torna as curvas com máximos arredondados, que prejudicam a determinação da relação estequiométrica Metal:Ligante.

As mesmas curvas da figura 23 foram utilizadas na determinação do valor da Constante de Estabilidade, como mostra a seção 3.1.4.

3.1.3. Método da Razão Molar

As curvas de formação de um complexo a partir de quantidades constantes de um reagente e progressivamente crescentes do outro, podem ser utilizadas para a determinação da estequiometria do composto, conforme método proposto por YOE e JONES⁴⁴ e HARVEY e MANNING⁴⁵, conhecido geralmente como Método da Razão Molar⁶⁵.

A Constante de Estabilidade relativamente baixa do sistema Hemateína-Estanho não permitiu o emprego da informação obtida da inflexão das curvas de formação, uma vez que se apresentaram com crescimento extremamente suave, a ponto de ser necessário o uso de excesso acima de 100 vezes para deslocar completamente o equilíbrio.

A figura 24 apresenta as curvas de formação do sistema Estanho-Hemateína.

A relação entre as absorvâncias máximas obtidas pelas duas curvas (eq. 22), mostrou relação estequiométrica de 0,99:1 (+1%), mas em outras determinações, não se apresentou como conclusiva, provavelmente devido a variações na absorvância de molar do quelato quando sintetizado em excesso de Estanho ou em excesso de Hemateína.

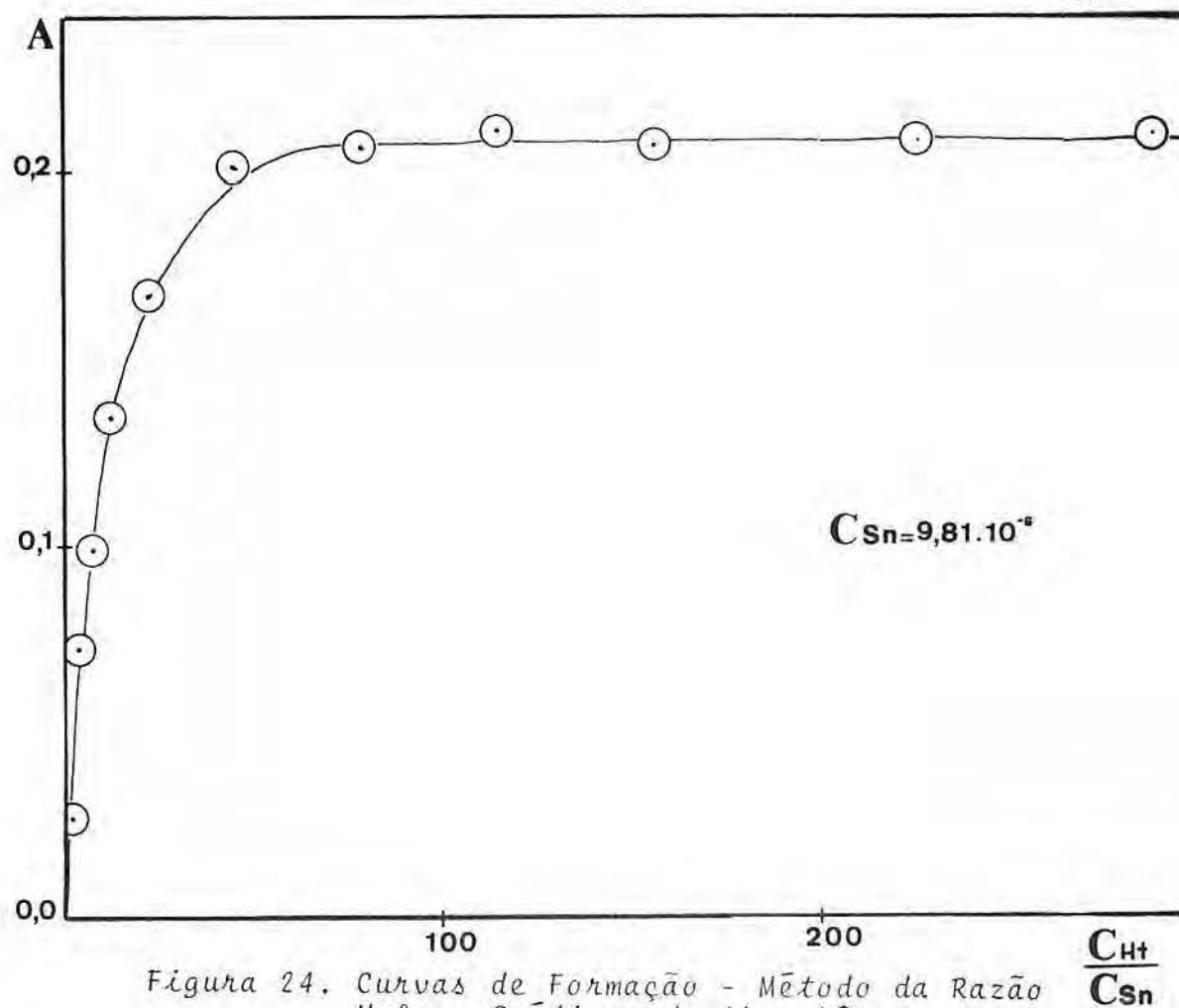
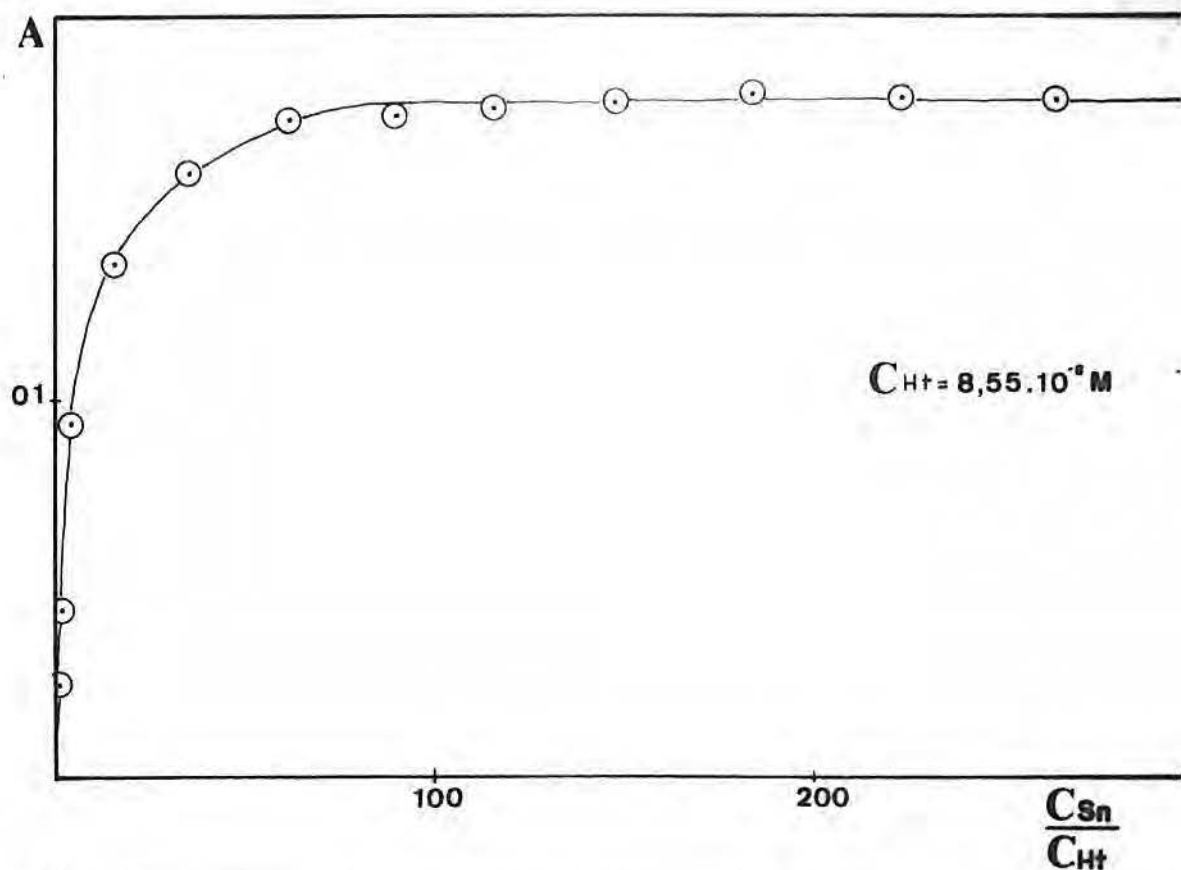


Figura 24. Curvas de Formação - Método da Razão Molar. Gráficos de Absorbância x Razão Molar de Reagentes.

3.1.4. Determinação de Parâmetros Termodinâmicos de Complexação

As Constantes de Estabilidade dos complexos de Estanho-Hemateína foram calculadas utilizando os métodos anteriormente propostos:

- Método da Variação Contínua, secção 2.5.1.
- Método da Razão Molar, secção 2.5.2.
- Método de Ramette, secção 2.5.3., utilizando correção iterativa de concentração e aproximações de curvas por método de mínimos quadrados (Programa ASCODE III).

Estes resultados, incluindo determinações em temperatura variável, são apresentados na tabela 2.

TABELA 2. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE COMPLEXAÇÃO

Método	T(K) ± 1K	log K ± 0,2	-ΔH° ± 7% (kcal.mol ⁻¹)
Variação Contínua	298	4,02	5,48
Razão Molar	298	3,99	5,44
Ramette	283	3,72	4,82
	288	3,68	4,78
	293	3,74	5,02
	298	3,95	5,29
	308	4,06	5,72

* O apêndice 5.2. apresenta exemplos de dados utilizados para os cálculos de Constantes de Estabilidade.

Observações:

- ΔG° = $-RT \ln K$
- Como a Constante de Estabilidade obtida, K , não é a Constante Termodinâmica de Estabilidade, ΔG° , não se refere às condições padrões normalmente empregadas em Físico-Química (atividade unitária), mas é referido a um meio aquoso de força iônica constante, igual a: $I = 0,16$.
- Igualmente, os valores obtidos para ΔH° e ΔS° , são na realidade ΔH° e ΔS° , referentes às condições anteriormente fixadas.

A determinação da Constante de Estabilidade em temperatura variável permitiu a obtenção dos demais parâmetros termodinâmicos, tendo em vista a equação de Van't Hoff:

$$\ln K = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + C$$

Pela qual a inclinação da reta obtida pela correlação entre o logaritmo de K contra o recíproco da temperatura absoluta é $-\Delta H^{\circ}$.

A figura 25 mostra tal correlação e o valor obtido:

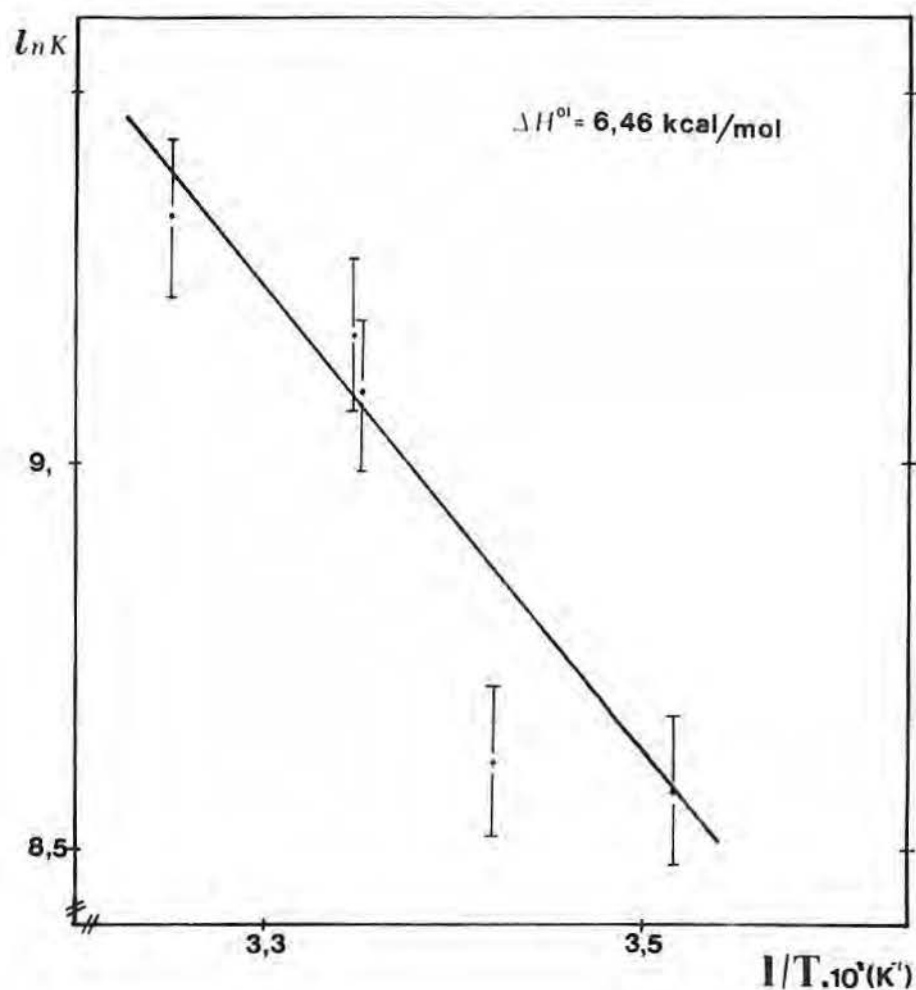


Figura 25. Variação do Logaritmo de K com $1/T$.
Determinação de $\Delta H^{0'}$.

Conseqüentemente, lembrando que os parâmetros termodinâmicos são relacionados por:

$$\Delta G^{0'} = \Delta H^{0'} - T\Delta S^{0'} \quad (45)$$

$$\text{Determina-se } \Delta S^{0'}: \Delta S^{0'} = (\Delta H^{0'} - \Delta G^{0'})/T \quad \therefore$$

$$\Delta S^{0'} = 39,8 \text{ ue}$$

Tais valores de $\Delta G^{0'}$, $\Delta H^{0'}$ e $\Delta S^{0'}$ permitem que se façam as seguintes observações:

- i. Os valores da constante condicional de estabilidade não são muito elevados, caracterizando a relativamente baixa estabilidade do complexo formado em solução.

- ii. A espontaneidade da complexação provém de fatores entrópicos, uma vez que a variação de entalpia que acompanha a complexação é positiva ($\Delta H^{\circ} = 6,46 \text{ .. kcal/mol}$).
- iii. O aumento da entropia que acompanha a reação de complexação é compatível com os valores obtidos para o sistema ZrHt. O valor positivo, aparentemente incoerente com o fenômeno de formação de quelato, segundo BASOLO e colaboradores⁹¹, pode ser entendido como resultante do aumento global de entropia resultante da formação de espécies menos carregadas, portanto menos solvatadas, que os reatantes. Apesar do composto ter uma diminuição de entropia inerente a sua estrutura em relação aos reatantes, o meio sofre grande aumento de entropia, de modo a termos balanço positivo.

3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A caracterização estrutural da Hemateína por espectroscopia vibracional foi realizada, pela primeira vez, neste trabalho.

A literatura apresenta um único caso de análise de espectro de infravermelho, para caracterização de complexos de Hemateína com argilas^{6,7}, pela observação da variação do estiramento metal-oxigênio (ν M-O).

A figura 26 apresenta o espectro do complexante puro.

Apesar da complexidade do espectro, as seguintes bandas foram identificadas:

3442cm⁻¹ muito estiramento O-H (ν O-H).
 larga a banda extremamente deformada e larga pode incluir desde hidroxilas fenólicas, com pontes de hidrogênio intramoleculares até hidroxilas alcoólicas.
 Hidroxilas fenólicas similares foram encontradas nas hidroxiacetofenonas^{6,8}, com absorção em 3300 cm⁻¹.
 RICHARDS e THOMPSON^{6,9,70} assinalaram a faixa desde 3250 cm⁻¹ até 3593 cm⁻¹ para absorção deste tipo de hidroxila, desde associadas por pontes de hidrogênio, até livres de associação, respectivamente.

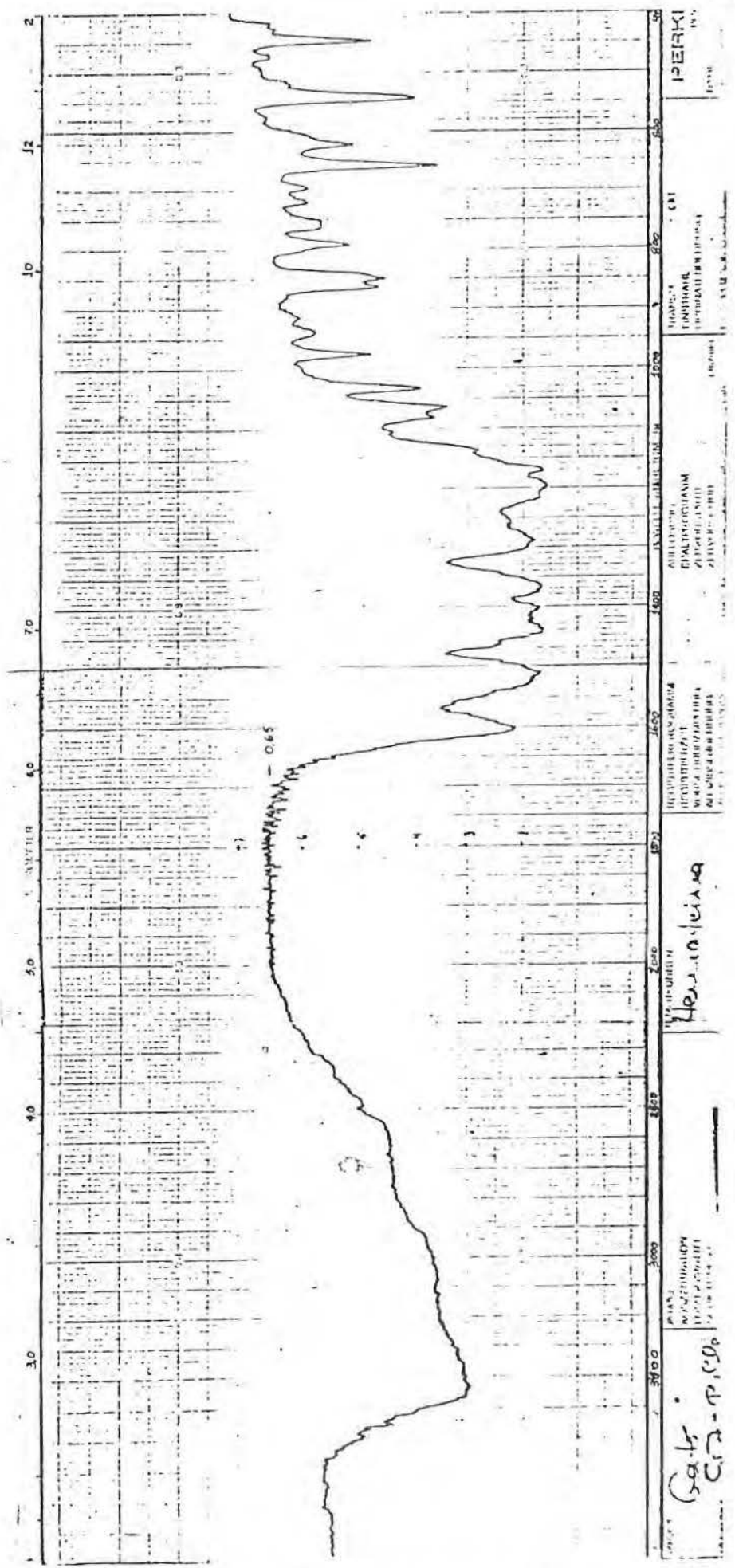


Figura 26. Espectro de Infravermelho da Hemateína.

2915cm ⁻¹	fraca	estiramentos C-H alifático (ν C-H)
2845cm ⁻¹	fraca	o duplete, com separação de 70cm ⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento C-H de grupamentos CH ₂ , similarmente ao indicado por COLTHUP ⁷¹ , para tal absorção.
1605cm ⁻¹	forte	estiramento C=O (ν C=O) o estiramento de carbonila em número de onda tão baixo é característico de quinonas altamente conjugadas, conforme LEITHEISER ⁷² COLTHUP ⁷¹ mostrou que tal frequência de vibração é característica da estabilização pela forma enólica de 1,3 dicetonas, com mesomerismo extremamente evidenciado. Estudos de β -dicetonas executados por RASMUSSEN e colaboradores ⁷³ , MECKE e FUNK ⁷⁴ e HAMMOND e colaboradores ⁷⁵ , mostraram que tais compostos, na sua forma enólica, apresentam estiramento de carbonila entre 1640 cm ⁻¹ e 1580cm ⁻¹ . NAKAMOTO ⁷⁶ discutiu amplamente tal absorção, facilmente confundível com estiramento C=C, concluindo que, nos hidroxifulvenos e nas tropolonas ⁷⁷ , tal absorção tem caráter predominantemente de estiramento de carbonila.
1583cm ⁻¹	ombro	estiramento C=C (ν C=C)
1512cm ⁻¹	forte	tais estiramentos C=C, segundo COLTHUP ⁷¹ , podem tanto serem atribuídos a ligações duplas do anel aromático quanto na estrutura quinônica conjugada. NAKAMOTO ⁷⁶ também mostrou que tais bandas contêm certo caráter de estiramento de carbonila mas são predominantemente estiramento C=C.

Anéis aromáticos como dos hidroxifulvalenos foram assinalados com estiramentos C=C na região de 1520cm^{-1} , segundo KULKARNI⁷⁸.

1441cm^{-1}	forte	deformação CH_2 tesoura (δCH_2) Os indóis, segundo COLTHUP ⁷¹ , apresentam deformação CH_2 tesoura entre 1400cm^{-1} e 1500cm^{-1} . Na Hemateína, além do pico em 1441cm^{-1} foi observado um ombro em 1460cm^{-1} , ambos passíveis desta atribuição.
1367cm^{-1}	forte	deformação O-H ($\delta \text{O-H}$) No estudo de RICHARDS e THOMPSON ^{69,70} , supracitado, foi identificada deformação (O-H) na região de 1370cm^{-1} , similarmente ao observado na Hemateína.
1290cm^{-1}	forte	estiramento C-O ($\nu \text{C-O}$) Estruturas fenólicas apresentando ressonância, erijecendo a ligação C-O, segundo COLTHUP ⁷¹ , apresentam estiramento C-O em número de onda 1300cm^{-1} , aproximadamente.
1199cm^{-1}	forte	deformação CH_2 fora do plano ($\Pi \text{C-H}$).
1173cm^{-1}	forte	Segundo COLTHUP ⁷¹ , a região de 1150cm^{-1} até 1200cm^{-1} define região de energias onde ocorrem as deformações C-H de CH_2 fora do plano (conhecidas como vibrações "wag").
1082cm^{-1}	média	estiramento C-O-C antissimétrico.
1066cm^{-1}	média	Tal absorção é característica de éteres cíclicos, como foi atribuídos por COLTHUP ⁷¹ , no caso do pentanetiloxide.
978cm^{-1}	média	deformação CH fora do plano ($\Pi \text{C-H}$). Estruturas olefínicas, segundo COLTHUP ⁷¹ , apresentam vibração CH "wag", abaixo de 1000cm^{-1} .

860 cm^{-1}	média	deformação C-H fora do plano (Π C-H)
850 cm^{-1}	média	Assim como para as estruturas olefínicas, COLTHUP ⁷¹ indica a vibração "wag" de estruturas aromáticas em frequência inferior às primeiras.
794 cm^{-1}	fraca	estiramento C-O-C simétrico correspondente ao estiramento antissimétrico supracitado.

Muitas outras absorções certamente estão presentes no espectro de infravermelho da Hemateína, mas a complexidade do espectro não permite sua assinalação conclusiva.

Exemplos típicos de absorções certamente superpostas com aquelas apresentadas são as das diferentes hidroxilas, fenólicas e alcoólicas, diversas absorções do anel aromático que se superpõem com grupamentos específicos assim como bandas resultantes de somas e diferenças de outras primárias. Tais atribuições seriam por demais infundadas.

As atribuições apresentadas confirmam a estrutura molecular proposta, já no início do século, para a Hemateína, por via puramente química, e que até então não havia sido comprovada por métodos espectroscópicos.

O complexo Estanho-Hemateína-Cloreto, preparado conforme a secção 2.4.2., mostrou, para qualquer relação estequiométrica utilizada na síntese, sempre o mesmo espectro, que pode ser visto na figura 27.

Fundamentalmente o espectro permanece sendo do mesmo tipo daquele do agente complexante puro, havendo porém as seguintes modificações importantes:

* Obs.: todos os espectros apresentados tem seus valores de número de onda referidos a padrão de poliestireno (1601 cm^{-1} ; cm^{-1} e cm^{-1}).

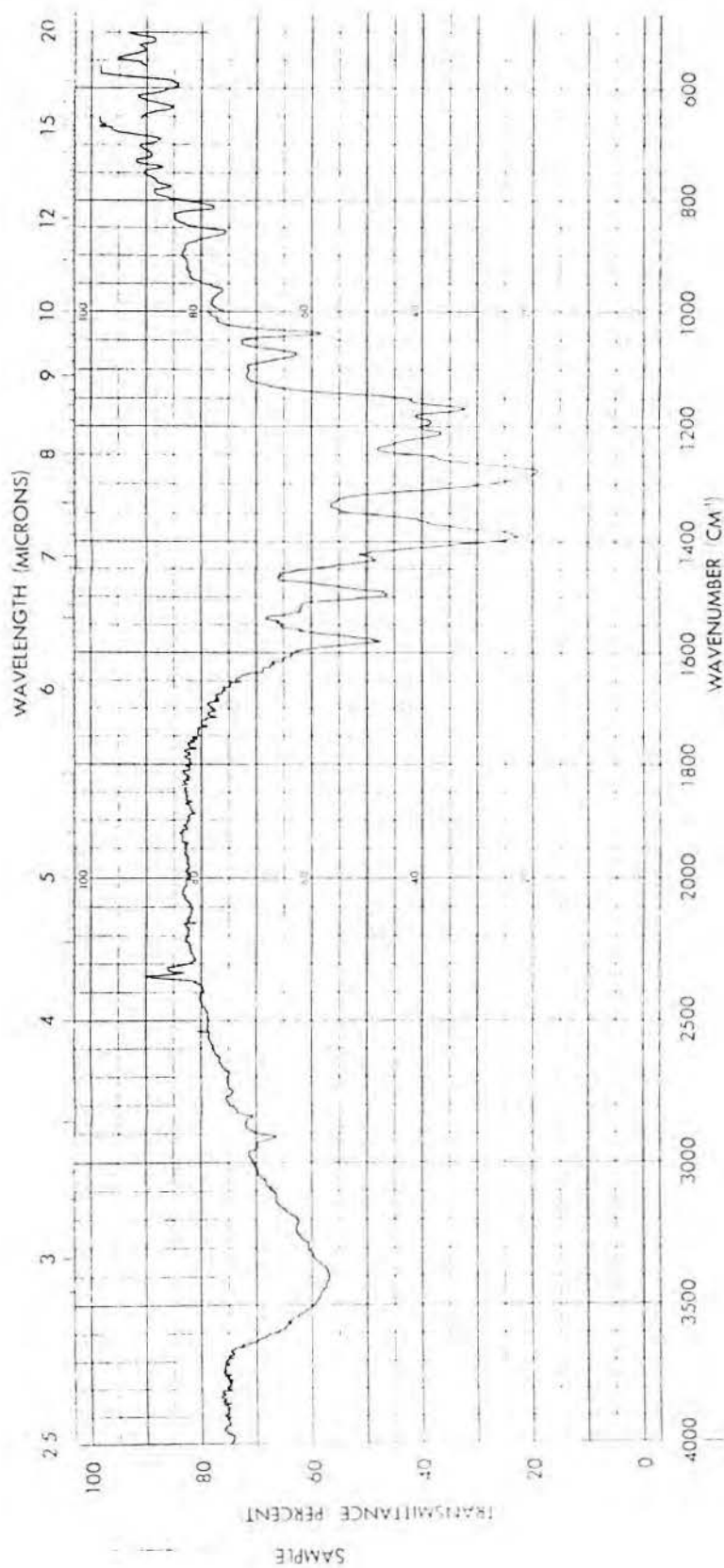


Figura 27. Espectro de Infravermelho do Quelato Estanho-Hemateina-Cloreto.

grupamento	Hemateína	Quelato	Obs.
v O-H fenólico	3442cm ⁻¹	3388cm ⁻¹	definição do pico
v C=O quinônica	1605cm ⁻¹	1577cm ⁻¹	atenuação
v C-O fenólico	1290cm ⁻¹	1279cm ⁻¹	-

Estas modicações podem ser interpretadas como com provadoras da formação do anel do quelato no grupo ortohidroxi quinônico, cujas conseqüências foram:

- maior definição da banda de estiramento hidroxila (v O-H), pois com a complexação ocorreu a saída do próton da hidroxila ortohidroxiquinônica, restando somente as hidroxilas orto-difenólicas e a hidroxila alcoólica na banda de 3388cm⁻¹ do complexo.
- diminuição da freqüência de absorção do estiramento da carbonila, porquanto ela faz parte de a nel de quelato, com deslocalização eletrônica accentuada - efeito de complexação⁷¹ de 23 cm⁻¹.
- diminuição da freqüência de absorção do estiramento C-O fenólico uma vez que o grupamento C-O ortohidroxiquinônico faz parte, também, do anel de quelato supracitado - efeito de complexação⁷¹ de 11 cm⁻¹. A banda aparece distorcida devido a presença de estiramentos C-O na freqüência de vi bração original, não complexados.

Espectro de Infravermelho Remoto

A análise dos Espectros de infravermelho Remoto, região de números de onda de 600cm^{-1} - 150cm^{-1} , permitiu a identificação de bandas devido aos estiramentos Sn-O, Sn-Cl e Sn-Br, além de uma série de bandas comuns ao ligante e complexos.

As seguintes atribuições podem ser feitas:

512cm^{-1}	média v Sn-O	CORCOUVAIS e colaboradores ⁷² assinallaram a região 400cm^{-1} - 700cm^{-1} como possível a se encontrar tal estiramento. NAKAMOTO ⁷⁶ apresenta diversos compostos com estiramento Sn-O entre 400cm^{-1} e 500cm^{-1} . Nos complexos SnHt, além da banda a 512cm^{-1} , atribuível a este estiramento, existe outra banda a 594cm^{-1} de difícil atribuição.
340cm^{-1}	forte v Sn-Cl	HARRISON e ZUCKERMANN ⁸⁵ mostraram que os estiramentos estanho-cloreto, com o halogênio formando uma única ligação, ou seja, não formando ponte, situam-se entre 350cm^{-1} e 280cm^{-1} .
278cm^{-1}	média v Sn-Br	HARRISON e ZUCKERMANN ⁸⁵ mostraram que os estiramentos estanho-brometo, com o halogênio formando uma única ligação, situam-se entre 300cm^{-1} e 230cm^{-1} .
	v Sn-I	O estiramento estanho-iodeto deve encontrar-se abaixo de 180cm^{-1} , região na qual o espectro de infravermelho não foi obtido.

3.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

ASMUS e colaboradores²⁰, em 1966, apresentaram a síntese de complexos de Estanho com Hemateína. Estes autores identificaram, com base nos espectros de visível, quatro tipos distintos de complexos, correspondendo a duas estequiometrias diferentes para cada um dos estados de oxidação, II e IV. Tais estados de oxidação foram atribuídos, na época, somente com base no estado de oxidação do reagente de partida para a síntese, que poderia ser Cloreto Estanhoso ou Cloreto Estânico.

O estudo dos complexos precipitados, neste trabalho, visou ampliar a análise dos complexos, caracterizando-os por diversas técnicas espectroscópicas. Do ponto de vista de determinação de estado de oxidação de íons metálicos "pós transição", a espectrometria Mössbauer constitui-se em técnicas extremamente valiosa, talvez a única disponível até o momento a fornecer tais informações.

Conforme mostramos, pelo método de TURNER e ANDERSON⁴⁰, somente um tipo de complexo é formado em solução, resultado contrário à literatura, restando comprovar a questão relativa ao estado de oxidação.

3.3.1. Estado de Oxidação do Íon Metálico

O complexo de ligante misto Estanho-Hemateína-Cloreto foi sintetizado a partir do composto formado pela ação do ácido clorídrico sobre o Estanho metálico, o que garante o estado inicial de oxidação II para o Estanho⁷⁹.

O espectro Mössbauer do composto assim obtido, realizado de sua solução congelada, é apresentado na figura 28.

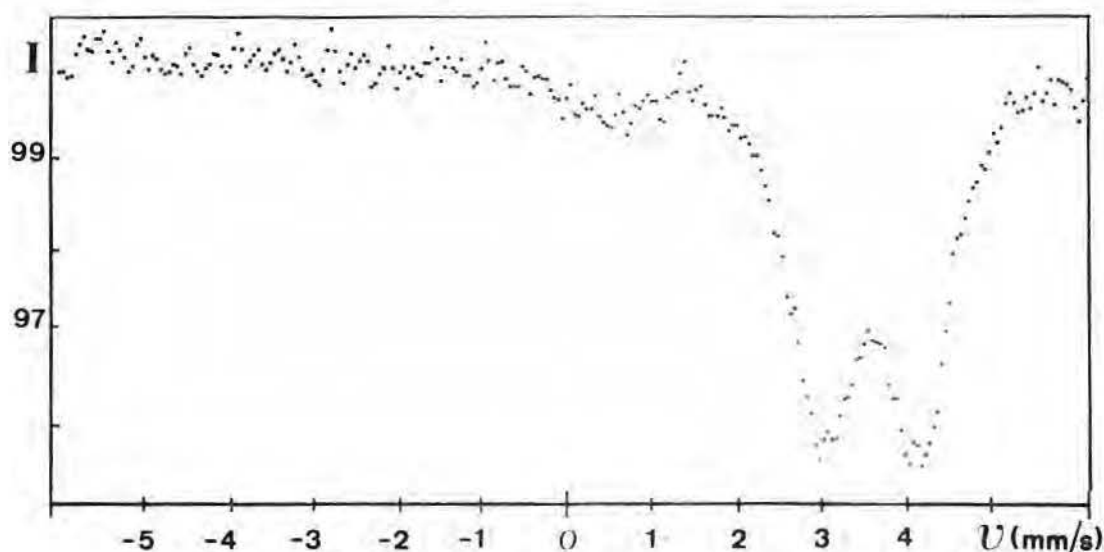


Figura 28. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho II-Cloreto, em solução congelada, pH 1,1, HCl/KCl.

Este complexo caracterizou-se por deslocamento isomérico de $3,74 \pm 0,01$ mm/s, característico de estado de oxidação II do metal.

Os quelatos obtidos pela reação do complexo Estanho-Cloreto com Hemateína, sintetizados conforme a secção 2.4.2., apresentaram os espectros Mössbauer mostrados na Figura 29.

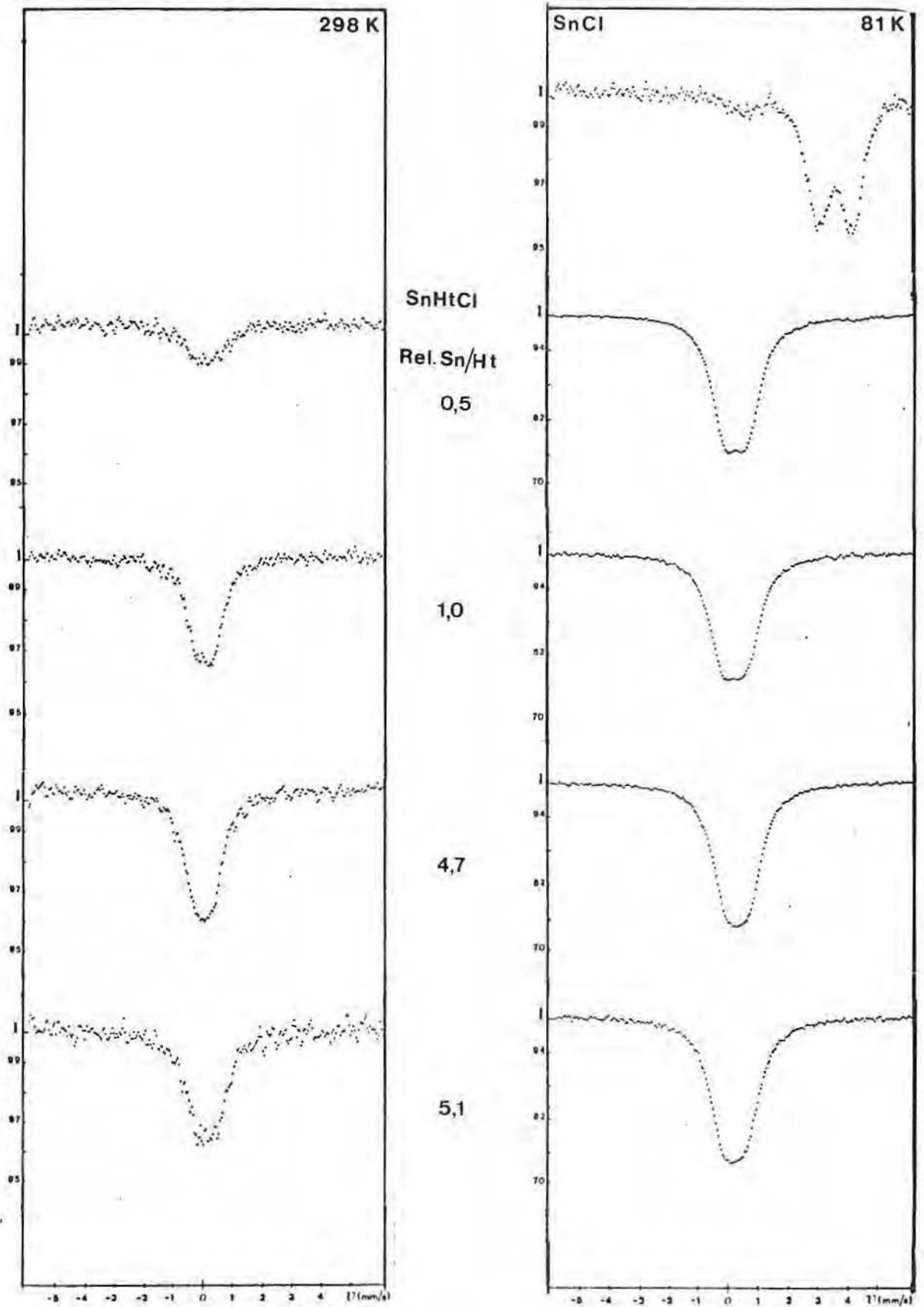


Figura 29. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho-Cloreto e do Quelato Estanho-Hemateína-Cloreto.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros Mössbauer destes complexos:

TABELA 3. PARÂMETROS MÖSSBAUER DOS COMPLEXOS ESTANHO-CLORETO E ESTANHO-HEMATEÍNA-CLORETO

Tabela Composto ⁽¹⁾	Parâmetros Mössbauer dos Complexos Estanho-Hemateína-Halogênio T (K)	δ_{IS} (mm/s) ⁽²⁾	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A ⁽³⁾
Estanho-Cl	81 \pm 2	3,74 \pm 0,01	1,12 \pm 0,01	0,88 \pm 0,02	-
SnHtCl-0,5	298 \pm 2	0,26 \pm 0,11	0,68 \pm 0,16	1,0 \pm 0,2	0,28 \pm 0,10
	81 \pm 2	0,29 \pm 0,01	0,72 \pm 0,01	1,04 \pm 0,02	6,09 \pm 0,06
SnHtCl-1,0	298 \pm 2	0,11 \pm 0,03	0,64 \pm 0,04	0,90 \pm 0,07	0,66 \pm 0,07
	81 \pm 2	0,25 \pm 0,01	0,75 \pm 0,01	1,18 \pm 0,02	6,03 \pm 0,12
SnHtCl-4,7	298 \pm 2	0,27 \pm 0,07	0,63 \pm 0,09	1,00 \pm 0,15	0,83 \pm 0,20
	81 \pm 2	0,31 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	1,10 \pm 0,01	6,42 \pm 0,11
SnHtCl-5,1	298 \pm 2	0,15 \pm 0,04	0,54 \pm 0,06	0,93 \pm 0,08	0,83 \pm 0,12
	81 \pm 2	0,24 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	1,11 \pm 0,02	6,65 \pm 0,16

(1) Complexos indicados pela razão molar metal:ligante utilizada na síntese

(2) Deslocamento Isomérico medido em relação ao BaSnO₃

(3) Área do pico normalizada em relação á massa de amostra analisada

(4) Parâmetro mantido constante para cálculo da área

Exceptuando-se o complexo Estanho-Cloreto, as características destes espectros são:

- todos são formados por dubletos pobremente resolvidos:

298K: $\Delta = 0,62^{+0,06}$ mm/s; $\Gamma = 1,0^{+0,2}$ mm/s

81K: $\Delta = 0,71^{+0,04}$ mm/s; $\Gamma = 1,07^{+0,03}$ mm/s

- todos são centrados em baixos deslocamentos isoméricos:

$$298\text{K: } \delta_{\text{IS}} = 0,22 \pm 0,07 \text{ mm/s}$$

$$81\text{K: } \delta_{\text{IS}} = 0,27 \pm 0,03 \text{ mm/s}$$

- os espectros são muito pouco definidos em temperatura ambiente, apresentando variação do efeito bastante acentuada com a temperatura.

Assim ficou evidenciado que o íon metálico central encontra-se em estado de oxidação IV, tendo portanto sofrido uma oxidação durante o processo de síntese ou purificação.

Para investigar o ponto do processo em que ocorreu a oxidação, e se esta teria sido consequência do Oxigênio do ar ou do processo de incorporação, foi efetuada síntese em equipamento que garantia a atmosfera inerte nas soluções e no ambiente (secção 2.4.2.).

O produto obtido em atmosfera inerte, lavado somente com tampão HCl/KCl, pH 1,1, para retirar o excesso de complexo Estanho-Cloreto, foi analisado, apresentado espectro Mössbauer do mesmo tipo daquele dos complexos supracitados, isto é, baixo δ_{IS} , característico do estado de oxidação IV do Estanho.

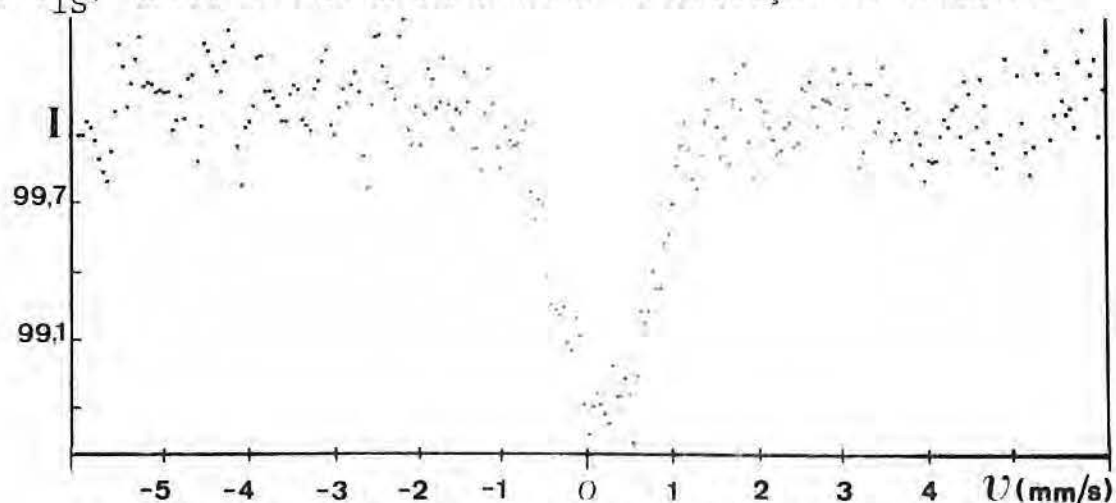


Figura 30. Espectro Mössbauer do Complexo Estanho-Hemateína-Cloreto obtido em Atmosfera I nerte, solução congelada.

Com esta experiência comprovou-se que a oxidação o correu durante o processo de incorporação do agente complexante ao metal e não por ação do Oxigênio atmosférico.

ZUCKERMANN⁸⁰ identificou o mesmo tipo de processo oxidativo na incorporação de Estanho II em porfirinas, cujos complexos mostraram ser de Estanho IV.

A primeira hipótese de processo no qual ocorre oxi dação, seria um processo espontâneo, com concomitante redução de alguma espécie no meio reacional.

Realizando-se síntese em equipamento adequado, com volume livre sobre a solução muito restrito, procurou-se anali sar o gás em equilíbrio com a solução, por cromatografia gasosa. No caso de ter ocorrido redução do hidrogênio (prótons do meio ácido) até hidrogênio gasoso, o gás, pouco solúvel em meio ácido, concentrar-se-ia no espaço sobre a solução.

A análise cromatográfica gasosa, por condutividade térmica, foi incapaz de mostrar sequer traços de hidrogênio molecular. Uma vez que não parecem existir, em solução, outras espécies passíveis de redução, tal processo de oxidação parece insustentado.

A secção 4 apresenta discussão mais detalhada dos possíveis processos de oxidação.

Com a finalidade de estudar o efeito da natureza do halogênio ligado ao Estanho nos complexos, foram feitas sín teses dos quelatos Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateí na-Iodeto, cujos espectros Mössbauer são apresentados na figura 31.

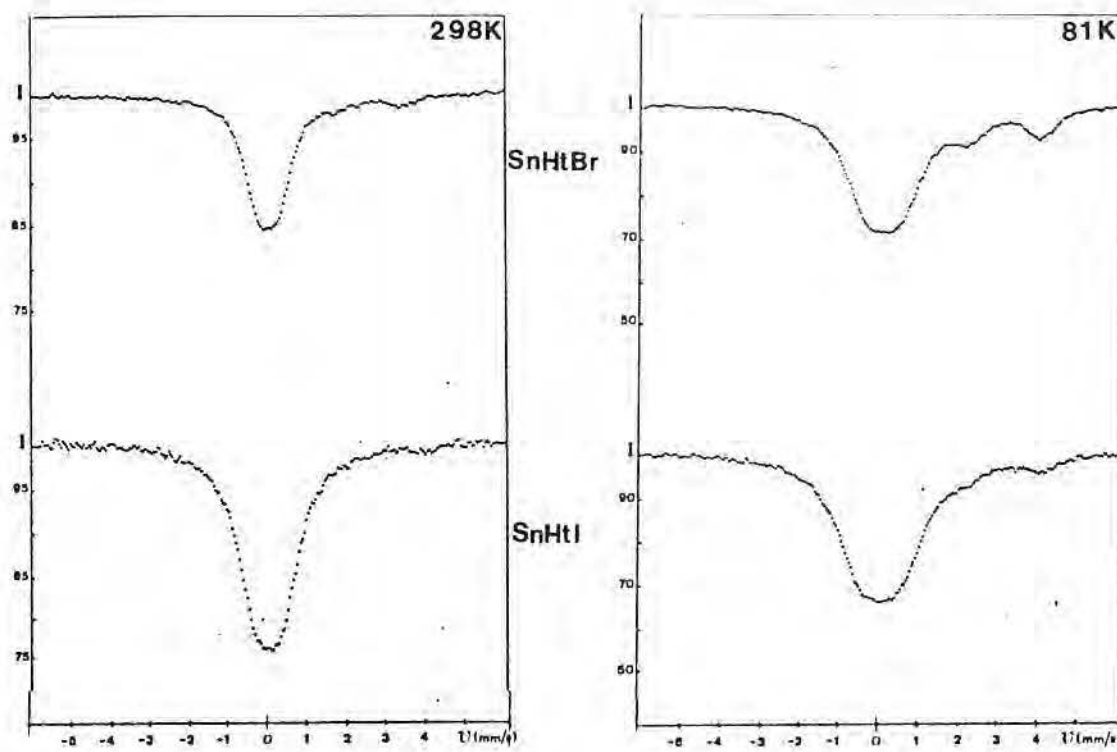


Figura 30. Espectros Mössbauer dos Complexos Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateína-Iodeto.

Tais complexos são caracterizados pelos parâmetros Mössbauer da Tabela 4.

TABELA 4. PARÂMETROS MÖSSBAUER DOS COMPLEXOS ESTANHO-HEMATEÍNA-BROMETO E ESTANHO-HEMATEÍNA-IODETO.

Tabela	Parâmetros Mössbauer dos Complexos Estanho-Hemateína-Halogênio				
Composto ⁽¹⁾	T (K)	δ_{IS} (mm/s) ⁽²⁾	Δ (mm/s)	I' (mm/s)	A ⁽³⁾
SnHtBr-5,0	298± 2	0,15±0,01	0,57±0,02	0,97±0,03	3,01±0,11
		3,06±0,07	1,77±0,06	0,93±0,10	0,29±0,01
	81± 2	0,17±0,01	0,83±0,03	1,39±0,03	8,93±0,21
		3,27±0,02	1,80±0,02	0,97±0,04	1,88±0,01
SnHtI -5,0	298± 2	0,06±0,03	0,65±0,03	1,12±0,05	6,14±0,41
		(4)3,06	1,77	0,90	0,17±0,11
	81± 2	0,14±0,03	0,91±0,04	1,58±0,06	11,87±0,81
		3,31±0,05	1,82±0,06	0,90±0,20	0,87±0,11

(1) Complexos indicados pela razão molar metal:ligante utilizada na síntese

(2) Deslocamento Isomérico medido em relação ao $BaSnO_3$

(3) Área do pico normalizada em relação á massa de amostra analisada

(4) Parâmetro mantido constante para cálculo da área

As principais características observáveis nestes complexos são:

- tanto nos complexos com Brometo quanto naqueles com Iodeto observam-se dois sítios distintos, o primeiro de baixo deslocamento isomérico, característico de Estanho IV, no qual se encontra a maior parte do material da amostra e o segundo, de alto deslocamento isomérico, característico de Estanho II.
- os sítios de estanho II são caracterizados por deslocamento isomérico de $3,06 \pm 0,09$ mm/s (temperatura ambiente) ou $3,29 \pm 0,05$ mm/s (temperatura de Nitrogênio líquido) e desdobramento quadrupolar de $1,8 \pm 0,1$ mm/s ou $1,81 \pm 0,06$ mm/s, correspondentemente. A coincidência de parâmetros, independentemente do halogênio presente na amostra, parece indicar que o halogênio não é diretamente ligado ao íon estanoso.
- os sítios de Estanho IV, cujos parâmetros são dependentes da natureza do halogênio, em mistura com os sítios de estanho II, podem ser entendidos com base no caráter duro-mole^{81, 82} dos reagentes. Ocorre que o Estanho no estado de oxidação II é classificado como intermediário entre duro e mole. Os halogênios, por sua vez, constituem uma série de dureza decrescente com o aumento de massa (e de volume): Cloreto, Brometo e Iodeto. Cloreto é uma base de Lewis dura, Brometo é Intermediária e Iodeto é mole.

Partindo do princípio de que semelhantes caracteres tendem a reagir melhor conduzindo à mútua estabilização, o estado IV do Estanho é sempre totalmente alcançado nos complexos deste metal com Hemateína e Cloreto. Já no caso de bases de Lewis mais moles, como Brometo e Iodeto, ambos os

estados de oxidação são estabilizados. A maior quantidade relativa de amostra no estado IV é compatível tanto com a tendência de oxidação do estado II, cuja estabilidade provém do efeito do par inerte $5s^2$, quanto com o efeito dos demais ligantes, oxigênios da Hemateína, no metal.

3.3.2. Associação Intermolecular

A natureza da associação intermolecular em compostos organoestânicos, principalmente tendo em vista a variedade de tipos de compostos formados pelo Estanho⁸³, tem sido bastante pesquisada.

A posição intermediária do Estanho na classificação periódica tornou-o capaz de formar desde redes poliméricas tridimensionais⁸³, como faz o Carbono, até compostos iônicos⁸³, como ocorre com o Chumbo.

O coeficiente de variação do efeito da Espectroscopia Mössbauer, definido como:

$$a = \ln(A(T_1)/A(T_2)) / (T_1 - T_2) \quad (46)$$

é proveniente da expressão do fator f (equação 42), sendo diretamente relacionado com a Temperatura de Debye:

$$a = -3E_R/2k\theta_D = -3E^2/4Mc^2k\theta_D \quad (47)$$

Esta grandeza nos fornece uma medida da rigidez de ligação do íon de Estanho no composto em análise, tendo sido utilizado por HARRISON e colaboradores⁸³, FILGUEIRAS⁸⁴ e outros, para obtenção de informações estruturais de complexos de Estanho.

Os coeficientes de variação do efeito para os complexos sintetizados neste trabalho, bem como de outros conhecidos, cujas estruturas tenham sido determinadas, são apresentados na tabela 5:

TABELA 5. COEFICIENTES DE VARIAÇÃO DO EFEITO COM A TEMPERATURA DE COMPLEXOS DE ESTANHO.

Composto	Coeficientes de Variação do Efeito com a Temperatura $-a \cdot 10^3 (K^{-1})$	classificação
SnO	2,3	rede iônica
Sn(O ₂ CH) ₂	8,4	polimérico 2-D
Me ₂ SnO	8,7	polimérico
Me ₂ SnONC ₆ H ₅	9,7	polimérico 1-D
Me ₃ SnO ₂ CCl ₂ Ph ₂ N ₂ H ₂ O	12,7	pontes de Hidrogênio 3-D
Me ₃ SnO ₂ Ph ₂ COPh	17,4	monomérico
SnHtCl-0,5	14,4±5,6	oligomérico ou telomérico
SnHtCl-1,0	9,5±1,0	"
SnHtCl-4,7	9,5±3,3	"
SnHtCl-5,1	9,6±1,7	"
SnHtBr-5,0	4,6±0,3	rede
	7,8±1,3 (II)	polimérico
SnHtI -5,0	3,2±0,3	rede
	7,7±0,9	polimérico

Obs: complexos Estanho-Hemateína-Halogênio indicados junto à relação estequiométrica metal:ligante utilizada na síntese

Comparando os valores destes coeficientes entre os complexos Estanho-Hemateína-Cloreto e a literatura, observa-se que nestes compostos deve existir estruturas polimerizadas ou pelo menos oligomerizadas, pois $a = -10^{-1} \cdot 10^{-3}$. A atribuição de oligomerização foi possível com base em dados de Espectroscopia Mössbauer (secção 3.3.3.) e Análise Elementar (secção 3.5).


Já no caso dos complexos Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateína-Iodeto, os sítios de Estanho II devem tratar-se de estruturas poliméricas, pois são caracterizados por $a = -8 \cdot 10^{-3}$, enquanto os sítios de Estanho IV apresentam $a = -4,6 \cdot 10^{-3}$ e $-3,2 \cdot 10^{-3}$, o que os caracteriza como redes (iônicas ou cristalinas) muito mais definidas, com rigidez bastante maior que seus análogos de Cloreto.

3.3.3. Informações Estruturais

A comparação dos espectros Mössbauer dos complexos sintetizados neste trabalho, com outros compostos com estruturas similares, cujas estruturas tenham sido comprovadas, dos quais dispõem-se de dados espectrais na literatura, pode ser bastante útil na obtenção de informações estruturais.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros Mössbauer de uma série destes compostos:

TABELA 6. PARÂMETROS MOSSBAUER DE COMPLEXOS DE ESTANHO

	Composto	δ_{IS} (mm/s)	Δ (mm/s)	
1	SnCl_4	0,80	--	(93)
2	$n\text{-BuSnCl}_3$	1,31	1,83	(93)
3	$\text{SnCl}_4 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_2$	0,31	1,57	(85)
4	$\text{SnCl}_4 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO}_2$	0,75	1,37	(85)
5	$\text{SnCl}_4 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SO}_2$	0,42	1,51	(85)
6	SnCl_2	3,38	1,46	(80)
7	$\text{Sn}(\text{Porf})$	0,47	0,84	(80)
8		2,95	1,50	(86)
9	$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}_2\text{Sn}$	2,12	1,98	(86)
10	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Sn}$	2,08	1,82	(86)
11	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Sn}$	3,09	1,89	(86)
12	$\text{Sn}(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl})\text{Cl}_2$	0,16	0,67	(78)
13	$\text{Sn}(\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2)\text{Cl}_2$	0,13	0,65	(78)
14	$\text{Sn}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl})\text{Cl}$	0,17	0,60	(78)
15	$\text{Sn}(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl})\text{Cl}_2$	0,27	0,60	(78)

Os complexos com PO, AsO e SO (números 3, 4 e 5), apresentam ligações Oxigênio-Estanho, que tem sido responsabilizadas pelos baixos deslocamentos isoméricos observados^{8 5}; os complexos Estanho-Hemateína também apresentam baixos deslocamentos isoméricos, o que é coerente com a complexação pelos oxigênios do grupamento orto-hidroxiquinônico ao Estanho.

Os complexos com o mesmo tipo de anel de quelato, como os complexos de Estanho II sintetizados por ZUCKERMAN^{8 6} - (números 4 a 10), apresentam desdobramentos quadrupolares variando entre 1,5 a 2 mm/s e deslocamentos isoméricos da ordem de 3 mm/s. Os sítios de Estanho II dos complexos Estanho-Hemateína apresentam desdobramento quadrupolar de 1,8 mm/s e deslocamento isomérico de 3,0 a 3,3 mm/s, o que é compatível com a estrutura proposta para o anel de quelato formado, análogo aos citados compostos.

Também as calconas^{7 8} (números 12 a 15) apresentam anel de quelato similar àquele formado pela Hemateína nos seus complexos e apresentam, como estes, baixos deslocamentos isoméricos e baixos desdobramentos quadrupolares, 0,2 a 0,6 mm/s respectivamente.

Além disso, o baixo valor do desdobramento quadrupolar dos complexos Estanho-Hemateína, no sítio de Estanho IV, segundo é indicativo de oligomerização^{8 5}.

A série constituída pelos complexos Estanho-Hemateína com os diversos halogênios permite que se façam as seguintes observações:

- conforme aumenta o volume do halogênio ligado ao metal aumenta o desdobramento quadrupolar observado.
- conforme aumenta a eletronegatividade do halogênio aumenta o desdobramento isomérico (observável a 81K).

O aumento de desdobramento quadrupolar, com o aumento de volume do halogênio, pode ser muito bem entendido em termos da maior deformação em torno do metal, causada pelo maior

halogênio.

O inesperado resultado de aumento de deslocamento isomérico, com o aumento de eletronegatividade do halogênio, corresponde a um aumento de densidade eletrônica "s" no núcleo, o que é contrário ao comportamento geral. Neste caso a maior eletronegatividade do halogênio induziu aumento de densidade eletrônica "s" no núcleo, similarmente ao observado nos oxihalatos de Estanho, o que, conforme CHENG e HERBER^{8,9}, pode ser atribuído a ligação via orbital p puro, induzindo população dos orbitais s, possivelmente em hibridização sp^2 . Neste caso a transferência de carga é fundamentalmente de caráter p, induzindo transferência por compensação, de caráter contrário, no caráter s da ligação Sn-O.

3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O agente complexante Hemateína permanece com sua estrutura cristalina até hoje não completamente elucidada, apesar de seu difratograma ter sido obtido por DICK e NORTFLEET NETO⁹⁰, o que possibilitou seu uso no controle de pureza do reagente sintetizado.

Os complexos de Estanho com Hemateína, apesar de todas as tentativas, não apresentaram formação de estrutura cristalina.

Conforme mostra a figura 32, nos compostos sintetizados em meio de Brometo e Iodeto ocorreu uma maior definição da rede cristalina.

Estes resultados vem corroborar as indicações da análise por espectroscopia Mössbauer, onde concluiu-se que nos complexos com Brometo e Iodeto o Estanho estaria constituindo alguma forma de rede, conferindo-lhe rigidez maior que nos compostos com Cloreto.

A grande dificuldade de cristalização, que é observada também nos demais complexos de Hemateína com Zircônio, Ferro e Háfênio pode estar aliada, além da grande massa molar do ligante, a associação oligomérica dos compostos.

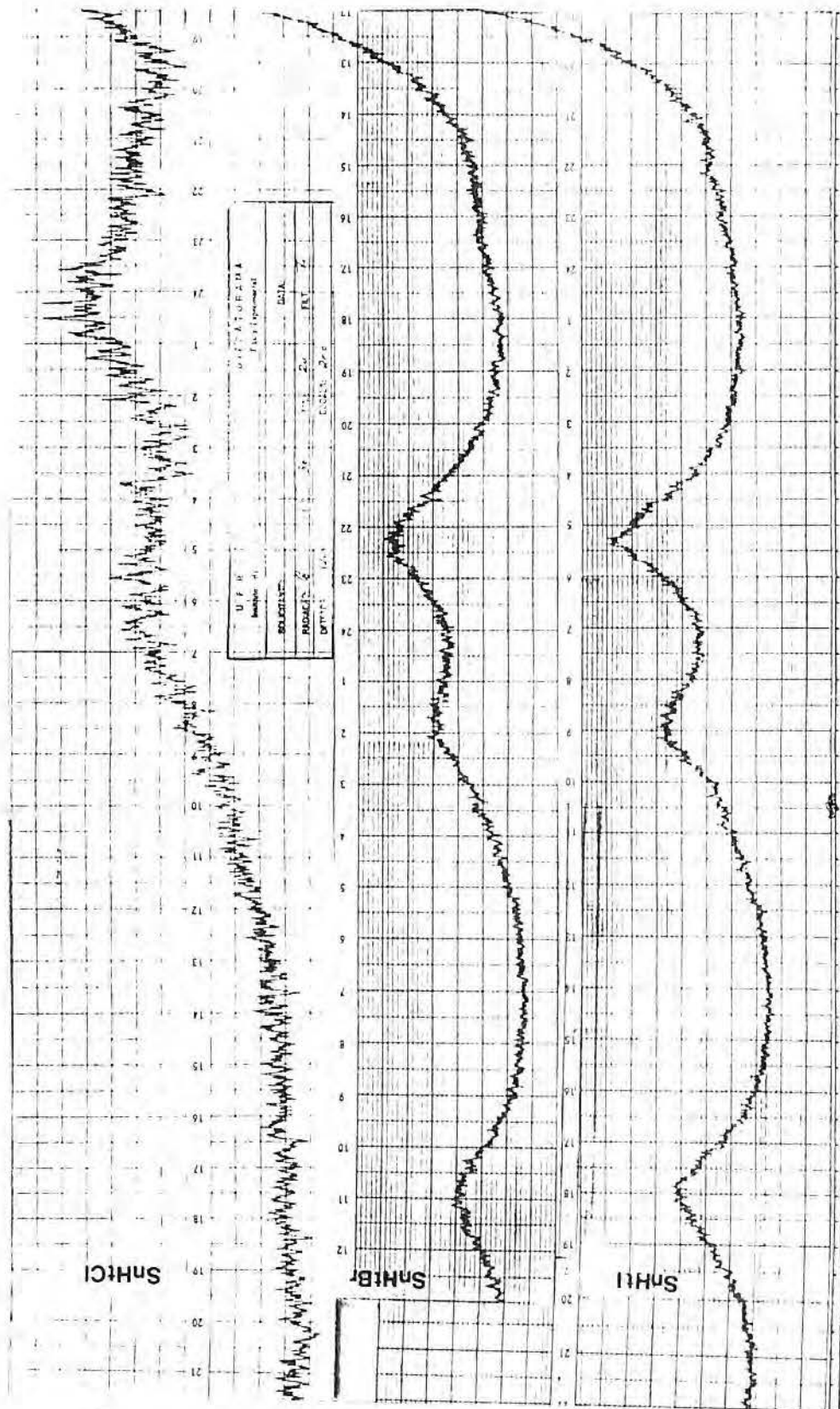


Figura 32. Difração de Raios X dos Complexos Estanho-Hemateína-Cloreto, Estanho-Hemateína-Brometo e Estanho-Hemateína-Iodeto.

3.5. ANÁLISE ELEMENTAR

Os diversos complexos, precipitados e purificados, foram analisados visando-se determinar suas fórmulas mínimas.

As determinações de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Cloreto, Brometo e Iodeto, foram realizadas por diversos laboratórios*, empregando-se métodos clássicos de análise. Estanho foi determinado gravimetricamente, por calcinação das amostras e ação de ácido nítrico.

Os resultados foram reunidos na tabela 7.

TABELA 7. ANÁLISES ELEMENTARES

Composto	%Determinada(calculada)				
	C	H	N	Sn	X
SnHtCl	42,7 (42,9)	3,71 (3,70)	- (0)	17,5 (17,7)	2,90 (2,64)
SnHtBr	20,9	1,90	-	-	6,60

A síntese da Hemateína a partir da Hematoxilina foi verificada por espectrometria de massa, conforme mostra a figura 33, mostrando-se a diminuição de massa de 302 g.mol^{-1} para 300 g.mol^{-1} , resultado da oxidação executada.

* Os laboratórios que realizaram as análises elementares apresentadas neste trabalho são:

- Franz Pascher/Ellen Pascher - Mikroanalytisches Laboratorium - Bonn - Alemanha.
- Instituto Militar de Engenharia - IME - Rio de Janeiro - Brasil.
- Universidade de Colônia - Colônia - Alemanha.
- Laboratórios Rhodia - Campinas - SP - Brasil.

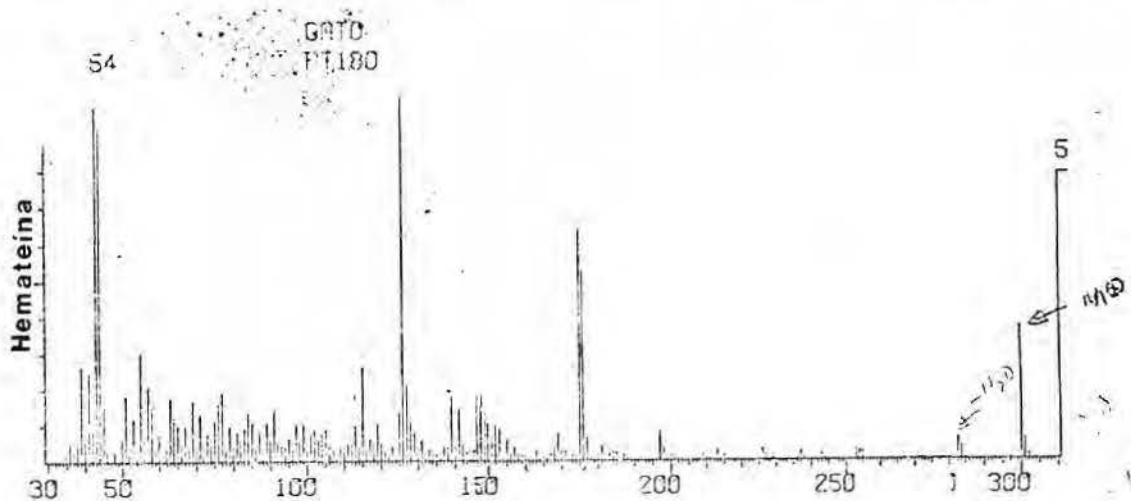
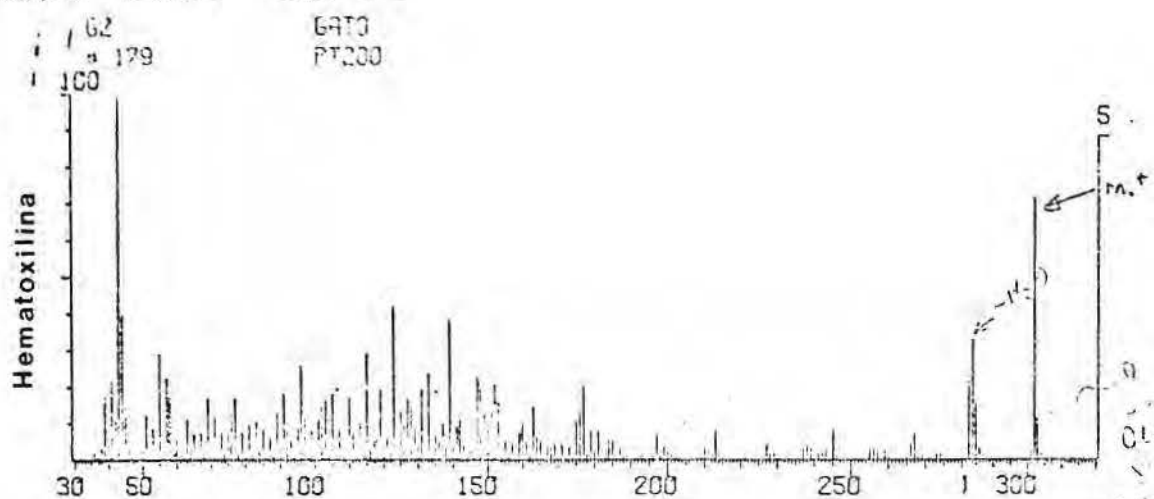


Figura 33. Espectros de Massa da Hematoxilina e Hemateína.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram sintetizados os complexos Estanho-Hemateína-Halogênio, os quais foram caracterizados via Espectroscopia de UV-Visível, infravermelho e Mössbauer além de análise elementar e outras técnicas auxiliares.

O complexo Estanho-Hemateína-Cloreto havia sido sintetizado por ASMUS e colaboradores²⁰, em 1966, com finalidade de seu uso para determinações quantitativas do metal. Neste estudo foram identificados quatro tipos diferentes de complexos, quais sejam: duas estequiometrias diferentes (relação metal ligante 1:1 e 1:2) e dois estados de oxidação diferentes (Estanho II e Estanho IV).

Mostrou-se que tal atribuição foi incorreta, uma vez que existe um único tipo de complexo em solução (em meio de Cloreto) que é de estequiometria 1:1, Estanho IV.

A análise dos dados apresentados na secção 3 permitiu que se fizessem as seguintes constatações:

Espectroscopia UV-Visível

- i) a complexação do agente quelante Hemateína é acompanhada por formação de intensa coloração roxa (λ máx: 550 nm; $\epsilon = 30200 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$); tal banda, principalmente devido a sua alta intensidade, sugere tratar-se de transferência de carga metal-ligante.
- ii) a comparação dos espectros de UV-Visível do ligante em vários pH's permite observar que durante a complexação ocorre a saída do próton o-hidroquinônico, identificando-se assim o sítio de complexação da Hemateína.
- iii) demonstrou-se, por diversos métodos, que nas condições ideais de complexação, forma-se apenas um quelato, de estequiometria 1:1 (relação molar metal:

ligante), cuja estabilidade não é muito elevada.

$$\log K = 3,99 \pm 0,3 \quad (298K)$$

$$\Delta G^{\circ} = -5,44 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \pm 7\%$$

$$\Delta H^{\circ} = 6,46 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \pm 7\%$$

$$\Delta S^{\circ} = 39,8 \text{ u.e.} \quad \pm 9\%$$

Mostrou-se que a estabilidade provém de fatores entrópicos, uma vez que a variação de entalpia é positiva. O aumento de entropia que acompanhou o processo foi explicado com base na diminuição de carga global, devido a complexação, implicando em menor solvatação das espécies resultantes.

Espectroscopia de infravermelho

iv) o agente complexante Hemateína foi, pela primeira vez, caracterizado completamente por espectroscopia de infravermelho, fazendo-se a tentativa de atribuição de bandas dos diversos grupamentos constituintes. Através deste estudo foram identificadas todos os grupamentos existentes na estrutura proposta desde o início do século por PERKIN e ROBINSON⁷, não se encontrando dados que contrariassem tal estrutura.

v) também original foi a comprovação da complexação de Estanho com Hemateína via espectroscopia de infravermelho, observando-se os seguintes efeitos:

$$\Delta(\nu(C=O)) = -23\text{cm}^{-1}$$

$$\Delta(\nu(C-O)) = -11\text{cm}^{-1}$$

melhor definição da banca $\nu(OH)$.

Assim, mostrou-se que o estiramento C=O foi enfraquecido, quando passou a fazer parte do anel do quelato, uma vez que neste existem a coordenação do oxigênio com o metal e a forte deslocalização de carga; o estiramento C-O foi afetado através do mesmo processo, porém as absorções restantes, estiramentos C-O fenólicas, não permitem a clara identificação do

fenômeno; já a definição da banda de estiramento O-H pode ser claramente entendida como resultado da perda do próton o-hidroquinônico, originalmente gerador da banca deformada devido à associação intramolecular por ponte de hidrogênio.

vi) o espectro de infravermelho remoto permitiu identificação de bandas atribuíveis aos estiramentos:

v Sn-O	512 cm^{-1}
v Sn-Cl	314 cm^{-1}
v Sn-Br	278 cm^{-1}
v Sn-I	abaixo de 180 cm^{-1}

comprovando-se assim a existência dos halogênios ligados diretamente ao metal e não na segunda esfera de coordenação.

Espectroscopia Mössbauer

vii) os baixos deslocamentos isoméricos obtidos nos espectros dos complexos SnHtCl mostram a oxidação a que foi submetido o metal; a verificação do mesmo efeito em solução congelada (síntese em atmosfera inerte) permite que se conclua pela mudança de estado de oxidação ocorrendo na etapa de incorporação do estanho à Hemateína.

Tal resultado contradiz ASMUS e colaboradores²⁰.

Processos de mudança de estado de oxidação na etapa de incorporação do Estanho a ligantes orgânicos já foram relatados por ZUCKERMANN⁸⁰ e BEREMAN e colaboradores⁹², no caso da ciclopentadienilditio carboxilato.

As explicações propostas até o momento eram:

- possibilidade de oxidação do metal com a concomitante redução do hidrogênio ácido do meio até hidrogênio molecular. Tal hipótese não foi comprovada no nosso caso SnHt via determinação por cromato

grafia em fase gasosa, na qual foi impossível identificar hidrogênio molecular expulso da solução ácida por sua baixa solubilidade.

- ligação metal-metal, o que segundo BEREMAN^{9,2}, ZUCKERMAN^{8,5} e outros, induziria a diminuição de deslocamento isomérico por facilitar a saída dos elétrons de valência para os orbitais e eventuais bandas formadas. No caso SnHt, apesar da dificuldade de obtenção de dados sobre tal ligação (vibracionalidade serie ativa apenas no Raman, provavelmente^{7,1}), parece pouco provável a sua formação.

Levando-se em consideração a alta deslocalização eletrônica dos ligantes em que tais processos de mudança de estado de oxidação ocorrem, pode-se propor uma terceira explicação:

- o íon metálico, ao ser incorporado no anel de quelato doaria densidade de carga à deslocalização, num processo de transferência de carga metal-ligante.

Tal processo não implica em redução concomitante, e é muito bem conhecido de diversos sistemas bio-inorgânicos, onde as estruturas eletrônicas deslocalizadas drenam carga, alterando o estado de oxidação do metal que faz parte da estrutura.

A explicação parece ser corroborada, no caso SnHt, pela espectroscopia de UV-Visível.

A hipótese de ter ocorrido adição oxidativa do ligante no complexo Estanho-Cloreto foi descartada, apesar do metal ser potencialmente capaz de apresentar o fenômeno, pois a análise elementar mostrou que não houve simples adição mas, pelo menos, substituição parcial do ligante cloreto.

- viii) com base nos coeficientes de variação do efeito Mössbauer com a temperatura concluiu-se pela associação no estado sólido, a nível de oligomerização, no complexo SnHtCl.

Tal conclusão foi corroborada pela análise elementar do complexo.

Nos complexos SnHtBr e SnHtI observaram-se maiores definições de redes cristalinas, o que foi comprovado por difração de raios-X.

Nos complexos SnHtBr e SnHtI foram identificados dois estados de oxidação diferentes, de forma coerente com o caráter duro-mole dos constituintes dos complexos.

ix) os parâmetros Mössbauer de diversos complexos organoestânicos, permitiram comparações que corroboraram as seguintes conclusões:

- a complexação via oxigênio da carbonila e da hidroxila (desprotonada) são compatíveis com os deslocamentos isoméricos extremamente baixos.
- o anel de quelato proposto é compatível com uma variedade de compostos com anéis similares, tanto em deslocamento isomérico quanto no baixo valor do desdobramento quadrupolar.

x) a série constituída pelos complexos SnHtX: X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ apresentam as variações de parâmetros:

- δ_s : contrário a variação de eletronegatividade, ou seja: $\delta_{\text{SnHtCl}} > \delta_{\text{SnHtBr}} > \delta_{\text{SnHtI}}$, o que sugere a ligação de halogênio via orbital sem caráter "s".
- Δ : aumentando conforme aumenta o volume do halogênio substituinte.

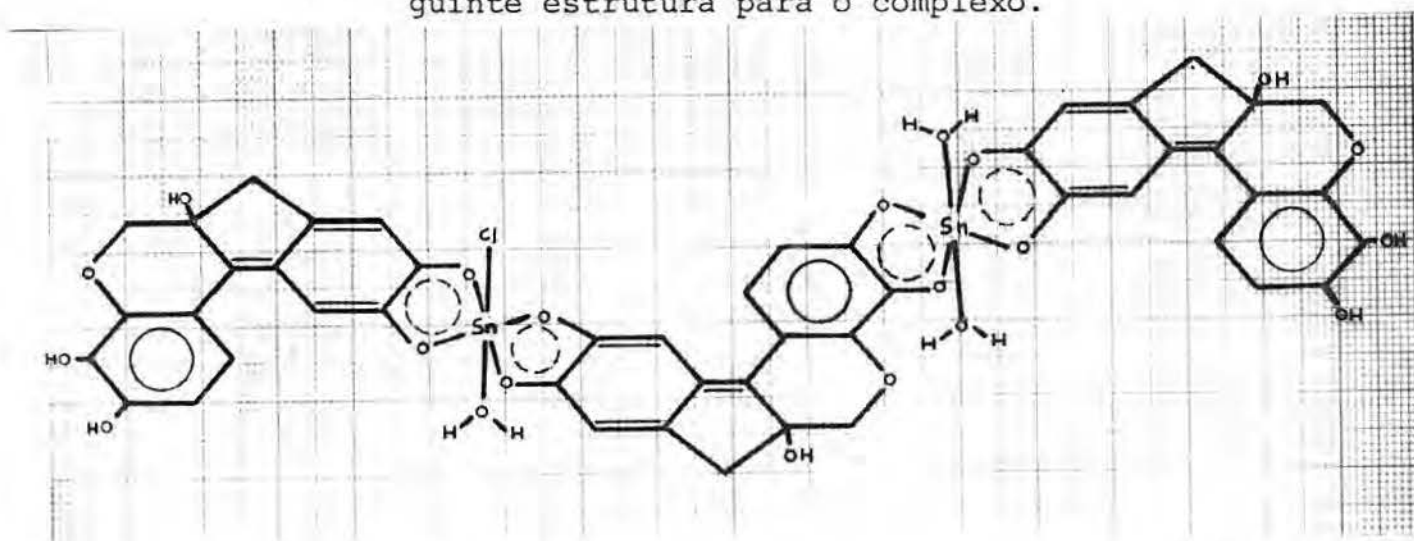
Análise Elementar e Espectrometria de Massa

xi) A espectrometria de Massa do agente complexante Hemateína e de seu precursor Hematoxilina permitiram comprovar suas estruturas e, mais importante, comprovar a síntese e identidade do agente complexante usado ao longo do trabalho.

xii) A análise elementar dos complexos SnHtBr e SnHtI não pode ser mais amplamente aproveitada tendo em vista dois fatores:

- a presença de dois tipos distintos de estado de oxidação, então, provavelmente, dois tipos distintos de complexos na amostra, cuja proporção real é de difícil determinação.
- modificações no espectro de infravermelho remoto do complexo SnHtI sugerem modificações pouco entendidas.

xiii) A análise elementar do complexo SnHtCl sugere a seguinte estrutura para o complexo.



Tal estrutura é compatível com todos os dados espectroscópicos apresentados, sendo particularmente sustentada pelos seguintes fatos:

- as linhas Mössbauer alargam com o abaixamento de temperatura, o que é incompatível com a teoria, a menos que hajam dois sítios distintos, cuja diferenciação aumenta diminuindo-se a temperatura.
- toda esta estrutura constitui uma única deslocalização eletrônica, com capacidade que sugere ser suficiente, para drenar carga do íon metálico a tal ponto de transferência que sause sua identificação como Sn IV.

Sugestões para futuros trabalhos:

Tendo em vista as conclusões obtidas no presente trabalho, pode-se sugerir que:

- sejam estudados processos de preparação de compostos derivados da Hemateína, cujas hidroxilas fenólicas hjam sido desativadas, via metilação, por exemplo. Os complexos obtidos deste agente quelante com um único sítio de coordenação poderiam ser extremamente elucidativos quanto ao processo de complexação.

- sejam estudados outros quelatos de Estanho, visando-se confirmar a generalidade do processo de oxidação induzido⁹⁵ e sua natureza.

- seja completada uma série de complexos metáli-
cos com Hemateína procurando-se correlacionar os parâmetros
termodinâmicos de complexação e as frequências de estiramen-
to das carbonilas entre si ou com outros parâmetros tais co-
mo o raio do metal, carga, ... Na mesma série poderia ser es
tudado o fenômeno de complexação acompanhado por aumento glo
bal de entropia, visando verificação de sua generalidade su-
gerida pelos estudos dos complexos com Zircônio e Estanho.

5. APÊNDICES

5.1. PROGRAMA DE SIMULAÇÃO - MÉTODO DA RAZÃO MOLAR

```

READ(5,1)C10,CF1,C20,E2,E3,PRE,K1,K2,VK
READ(5,2)N1,N2
2 FORMAT(A6,A3)
   N=C
   C=C10
   K=K1
5 C10=C
   N=N+1
   WRITE(6,15)N,C20,E3,E2,N1,N2,N1,N2
15 FORMAT('1',//,40X,'CURVA DE SATURACAO NUMERO',I3,/,30X,'CONCENTRAC
*AO INICIAL DE HEMATEINA=',E10,4,/,30X,'CONSTANTE DE ESTABILIDADE=
*',I11,/,30X,'ABSORTIVIDADE MOLAR DO QUELATO=',I6,/,30X,'ABSORTIV
*IDADE MOLAR DA HEMATEINA=',I4,/,4X,'CONCENTRACAO INICIAL',5X,'CON
*CENTRACAO DE',A6,A3,5X,'CONCENTRACAO DE HEMATEINA',5X,'CONCENTRACA
*O DO QUELATO',5X,'ABSORVANCIA',/,8X,'DE',A6,A3,15X,'NO EQUILIBRIO
*',I17X,'NO EQUILIBRIO',I6X,'NO EQUILIBRIO',/)
10   C3=K*C10*C20/(1+K*C10)
20   C31=K*C10*C20/(1+K*C10+K*C20-K*C3)
   CD3=C3-C31
   IF(CD3.LE.PRE) GO TO 30
   C3=C31
   GO TO 20

30   C2=C20-C3
   C1=C10-C3
   A=E3*C3+E2*C2
   WRITE(6,40)C10,C1,C2,C3,A
40   FORMAT(9X,E10,4,17X,E10,4,19X,E10,4,19X,E10,4,15X,F5,3)
   C10=C10*1.1
   IF(CF1.GT.C10) GO TO 10
   K=K*VK
   IF(K.LT.K2) GO TO 5
CALL EXIT

```

5.2. PROGRAMA PARA CÁLCULO - MÉTODO DE RAMETTE

BURROUGHS B6700 ALGOL COMPILER, VERSION 2.9.190,

MONDAY, 11/22/82,

```

A S C O D E I I I
= = = = =

```

BEGIN

```

%DECLARACDES

```

```

FILE LER(KIND=READER),SAI(KIND=PRINTER);

```

```

REAL CHT, %CONCENTRACAO INICIAL DE HEMATEINA
ABSAPA, %ABSORTIVIDADE APARENTE
SABSAPA, %SOMA DAS ABS. APAR. DE UMA EXPERIENCIA
SABSAP2, %SOMA DOS QUADRADOS DAS ABS. APARENTES
VARIANCA, %VARIANCA DA RETA
CME, %CONCENTRACAO INICIAL DO METAL
ABSB, %ABSORBANCIA
ERRO_AUX, %VARIAVEIS AUXILIARES
SOMAX, %SOMA DOS VALORES DE X
SOMAX2, %SOMA DE X AO QUADRADO
SOMAXY, %SOMA DE X VEZES Y
X, %ABSCISSA
B, %COEFICIENTE ANGULAR
A, %COEFICIENTE LINEAR
Y2, %Y CALCULADO
SDIE, %SOMA DOS QUADRADOS DAS DIFERENCAS
CONSTANTE, %CONSTANTE DE ESTABILIDADE
S, %DESVIO DA DETERMINACAO Y
SA, %DESVIO PADRAO DA INTERSECAO
SR, %DESVIO PADRAO DA INCLINACAO
INTEGER NUMEXP, %NUMERO TOTAL DE EXPERIENCIAS
EXPER, %NUMERO DA EXPERIENCIA
NPTOS, %NUMERO DE PONTOS
AMTO, %ABSORTIVIDADE INICIAL DE HEMATEINA
NSTEP, %TAMANHO DO ACRESCIMO
ATE, %VALOR MAXIMO DE ABSTHT

```

```

ABSTHT, %ABSORTIVIDADE DE HEMATEINA

```

```

I, J, K; %AUXILIARES

```

```

REAL ARRAY ME[1:4, 1:10];

```

```

%LEITURA DE DADOS

```

```

READ(LER, /, CHT, NUMEXP, NPTOS, AMTO, NSTEP, ATE);

```

```

%LOOP 1 EXPERIENCIAS

```

```

FOR EXPER:=1 STEP 1 UNTIL NUMEXP

```

```

DO BEGIN

```

```

WRITE(SAI, <///, X40, "EXPERIENCIA NUMERO", X1, I2, >>, EXPER);

```

```

WRITE(SAI, <///, X20, "CONCENTRACAO INICIAL DE HEMATEINA: ", E8.2>>,

```

```

CHT);

```

```

WRITE(SAI, <///, X20, "CONC. ME", X6, "ABSORBANCIA", X6,
"ABSORT. APARENTE", >>);

```

```

SABSAPA:=0 ;

```

1

2

%LOOP1,1 LEITURA E IMPRESSAO DOS PONTOS

```
FOR I:=1 STEP 1 UNTIL NPTOS
DO BEGIN
  READ(LER, /, CME, ABSB);
  ABSAPA:=ABSB/CHT; %CALCULO DA ABSORTIVIDADE APARENTE
  WRITE(SAI, <X20, E9.3, X6, F5.3, X11, F11.5>, CME, ABSB, ABSAPA);
  M[1, I]:=CME;
  M[2, I]:=ABSAPA;
  SABSAPA:=SABSAPA+ABSAPA;
  SABSAP2:=SABSAP2+ABSAPA*ABSAPA;
  M[3, I]:=M[1, I] %FINAL DO LOOP1,1
END;
```

%LOOP1,2 VARIACAL DA ABSORTIVIDADE DA HEMATEINA

```
FOR ABSTHT:=AHTD STEP NSTEP UNTIL ATE
DO BEGIN
  WRITE(SAI, <///, X20, "RETA EM RELACAO A ABSORTIVIDADE DE HT="
    , I4, ABSTHT);
  WRITE(SAI, <///, X20, "CONCENTRACOES CORRIGIDAS DO METAL" >);
  WRITE(SAI, <"ITERACAO" >, X4, "PONTO 1" >, X6, "PONTO 2" >, X6, "PONTO 3" >,
    X6, "PONTO 4" >, X6, "PONTO 5" >, X6, "PONTO 6" >, X6, "PONTO 7" >,
    X6, "PONTO 8" >, X3, "COEF. LINEAR" >);
  J:=0;
  FRRO:=ABS(M[3, I]-AUX);
  %LOOP1,2,1 ITERACUES (CORRIGIR CONC. ME)
  WHILE FRRO > 1e-11
  DO BEGIN
    J:=J+1;
    AUX:=M[3, I];
    SOMAX:=0;
    SOMAX2:=0;
    SOMAXY:=0;
    %LOOP1,2,1,1 CALCULO DA ABCISSA
    FOR I:=1 STEP 1 UNTIL NPTOS
    DO BEGIN
      X:=(M[2, I]-ABSTHT)/M[3, I];
      SOMAX:=SOMAX+X;
      SOMAX2:=SOMAX2+X*X;
      SOMAXY:=SOMAXY+X*M[2, I];
    END; %FINAL DO LOOP1,2,1,1
    %CALCULO DA INCLINACAO E INTERSECAO
    B:=(NPTOS*SOMAXY-SOMAX*SABSAPA)/(NPTOS*SOMAX2-SOMAX**2);
    A:=(SABSAPA-B*SOMAX)/NPTOS;
    %LOOP1,2,1,2 CALCULO DA CONC. ME CORRIGIDA
    FOR I:=1 STEP 1 UNTIL NPTOS
    DO M[3, I]:=M[1, I]-CHT*(M[2, I]-ABSTHT)/(A-ABSTHT);
```



```

WRITE(SAI, <X3, I2, X3, 8(E11.4, X2), F9.2>, J, FOR K1=1 STEP 1
                                     UNTIL 8
                                     DO M[3, K], A);
ERRO:=ABS(M[3, 1]-AUX);
END;                                     %FINAL DO LOOP1, 2, 1

%LOOP1, 2, 2 CALCULO DE Y
FOR I:=1 STEP 1 UNTIL NPTOS
DO BEGIN
  M[3, I]:=M[1, I];
  Y:=A+B*M[4, I];
  S2DIF:=S2DIF+(M[2, I]-Y)**2
END;                                     %FINAL DO LOOP1, 2, 2

%CALCULO DA CONSTANTE E DOS DESVIOS
CONSTANTE:=1/B;
S:=SQRT(S2DIF/(NPTOS-2));
SA:=S*SQRT(SOMAX2/(NPTOS*SOMAX2-SOMAX**2));
SE:=S/SQRT(SOMAX2-SOMAX**2/NPTOS);
VARIANCA:=((SABSAP2-SABSAPA**2/NPTOS)-B*(SOMAXY-SOMAX*
SABSAPA/NPTOS))/(NPTOS-2);

%IMPRESSAO
WRITE(SAI, <///, X20, "DESVIDO DA DETERMINACAO=">, E15.8, >>, S);
WRITE(SAI, <///, X20, "DESVIDO PADRAO DA INTERSECAO=">, E15.8, >>, SA);
WRITE(SAI, <///, X20, "DESVIDO PADRAO DA INCLINACAO=">, E15.8, >>,
      SB);
WRITE(SAI, <///, X20, "CONSTANTE DE ESTABILIDADE=">, E15.8, >>,
      CONSTANTE);
WRITE(SAI, <///, X20, "VARIANCA DA RETA=">, E15.8, >>, VARIANCA);
S2DIF:=0;

END;                                     %FINAL DO LOOP1, 2
END;                                     %FINAL DO LOOP1
END.

```

```

=====

```

EXP 7/82/1
 completa

CUNCENTRACAO INICIAL DE HEMATEINA: 2.22E-05

CUNC.ME	ABSORBANCIA	ABSURT.APARENTE
5.516E-05 ✓	0.133 ✓	5997.20431
1.103E-04 ✓	0.231 ✓	10416.19696
2.206E-04 ✓	0.316 ✓	14248.99671
3.310E-04 ✓	0.360 ✓	16233.03422
4.413E-04 ✓	0.389 ✓	17540.69532
6.068E-04 ✓	0.411 ✓	18532.71407
8.274E-04 ✓	0.418 ✓	18848.35641

RETA EM RELACAO A ABSORTIVIDADE DE HT= 450

CUNCENTRACOES CORRIGIDAS DO METAL

ITERACAO	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4	PUNTO 5	PUNTO 6	PUNTO 7	COEF. LINEAR
4	4.9766E-05	1.0063E-04	2.0722E-04	3.1562E-04	4.2467E-04	5.8918E-04	8.0952E-04	23253.36
4	4.9690E-05	1.0044E-04	2.0695E-04	3.1532E-04	4.2434E-04	5.8884E-04	8.0916E-04	22811.44
4	4.9657E-05	1.0043E-04	2.0695E-04	3.1531E-04	4.2433E-04	5.8883E-04	8.0916E-04	22802.57
4	4.9657E-05	1.0043E-04	2.0695E-04	3.1531E-04	4.2433E-04	5.8883E-04	8.0916E-04	22802.38
4	4.9657E-05	1.0043E-04	2.0695E-04	3.1531E-04	4.2433E-04	5.8883E-04	8.0916E-04	22802.38

DESVIDO DA DETERMINACAO= 1.10787883E+04

DESVIDO PADRAO DA INTERSECAO= 9.00854425E+03

DESVIDO PADRAO DA INCLINACAO= 1.32494731E-04

CUNSTANTE DE ESTABILIDADE= 7.29073463E+03

VARIANCA DA RETA= 0.81520410E+05

EXPERIENCIA NUMERO 2

CUNCENTRACAO INICIAL DE HEMATEINA: 2.16E-05

CUNC. ME	ABSORBANCIA	ABSORT. APARENTE
1.779E-04	0.249	11502.21729
3.559E-04	0.302	13950.48041
5.338E-04	0.316	14597.19143
7.118E-04	0.321	14828.15965
8.897E-04	0.322	14874.35329
1.157E-03	0.323	14920.54693

RETA EM RELACAO A ABSORTIVIDADE DE HT= 450

CUNCENTRAOES CORRIGIDAS DO METAL

ITERACAO	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4	PUNTO 5	PUNTO 6	COEF. LINEAR
2	1.0271E-04	3.3720E-04	5.1433E-04	6.9195E-04	8.6983E-04	1.1367E-03	16156.01
3	1.0235E-04	3.3717E-04	5.1421E-04	6.9183E-04	8.6971E-04	1.1365E-03	16061.87
4	1.0201E-04	3.3717E-04	5.1421E-04	6.9183E-04	8.6971E-04	1.1365E-03	16061.29
4	1.0201E-04	3.3717E-04	5.1421E-04	6.9183E-04	8.6971E-04	1.1365E-03	16061.29

DESVIO DA DETERMINACAO= 2.81135099E+03

DESVIO PADRAO DA INTERSECAO= 2.21556056E+03

DESVIO PADRAO DA INCLINACAO= 0.12578141E-05

CONSTANTE DE ESTABILIDADE= 1.58719749E+04

VARIANCA DA RETA= 3.49836264E+08

EXPERIENCIA NUMERO 3

CONCENTRACAO INICIAL DE HEMATEINA: 2.16E-05

CONC.ME	ABSORBANCIA	ABSORT.APARENTE
1.779E-04	0.261	12056.54102
3.559E-04	0.307	14181.44863
5.338E-04	0.318	14689.57871
7.118E-04	0.322	14874.35329
8.897E-04	0.322	14874.35329
1.157E-03	0.324	14966.74058

RETA EM RELACAO A ABSORTIVIDADE DE HT= 450

CONCENTRAOES CORRIGIDAS DO METAL

ITERACAO	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4	PUNTO 5	PUNTO 6	COEF.LINEAR
1	1.0172E-04	3.3670E-04	5.1393E-04	6.9101E-04	8.6955E-04	1.1363E-03	15937.77
2	1.0109E-04	3.3660E-04	5.1382E-04	6.9150E-04	8.6944E-04	1.1362E-03	15856.41
3	1.0103E-04	3.3659E-04	5.1382E-04	6.9150E-04	8.6944E-04	1.1362E-03	15855.97
4	1.0103E-04	3.3659E-04	5.1382E-04	6.9150E-04	8.6944E-04	1.1362E-03	15855.97

DESVIDO DA DETERMINACAO= 2.30837007E+03

DESVIDO PADRAO DA INTERSECAO= 1.70560522E+03

DESVIDO PADRAO DA INCLINACAO= 4.70135254E-05

CONSTANTE DE ESTABILIDADE= 2.00724536E+04

6. REFERÊNCIAS

1. F.M.Arshid et al, J.S.D.C., 70, 391-401 (1954).
2. H.J.Conn, Stain Tech., 4, 37-48 (1929).
3. W.H.Perkin & R.Robinson, J.chem.soc., 91, 1073-103 (1908).
4. W.H.Perkin & R.Robinson, J.chem.soc., 93-4, 1085-114 (1908).
5. W.H.Perkin & R.Robinson, J.chem.soc., 51, 235-46 (1902).
6. W.H.Perkin Jr., J.N.Rây & R.Robinson, J.chem.soc., 941-53 (1926).
7. W.H.Perkin Jr. & R.Robinson, J.chem.soc., 93-4, 989 (1908).
8. P.Pfeiffer & H.J.Emmer, Ber., 53:B, 945-53 (1920).
9. P.Pfeiffer & H.Oberlin, Ber., 60:B, 2142-8 (1927).
10. P.Pfeiffer et al, Ber., 61:B, 839-43 (1928).
11. P.Pfeiffer, K.Quekl & F.Japperman, Ber., 63:B, 1301-8 (1930).
12. P.Pfeiffer & H.Hoyer, J.Prakt.chem., 138, 69-80 (1930).
13. P.Pfeiffer & P.Schreider, J.Prakt.chem., 140, 9-28 (1934).
14. S.J.Konhauser, Stain Techn., 5, 13-5 (1930).
15. A.Stenens, Teory Pract.Histol.Techn., 85-94 (1977).
16. J.R.Baker, School Sci.Rev., 45(156), 400-1 (1964).
17. G.Gattow & O.Schott, Z.Anal.chem., 188, 10-22 (1962).
18. O.Tomicek & V.Suk, Chemist Listy, 46, 139-44 (1952).
19. J.J.R. Frausto da Silva, J.G.Calado & M.L.Moura, Rev.Port. Quim., 5(2), 65-71 (1963).
20. E.Asmus, H.J.Ahmann & E.Thomaz, Z.Anal.chem., 216(1), 3-13 (1966).
21. O.Monnier et al, Helv.chim.Acta, 46(3), 1047-52 (1963).
22. G.V.Moughton, The Analyst, 68, 208-11 (1943).
23. G.J.Hunter, B.J.MacNulty & E.A.Terry, Anal.chim.Acta, 8, 351-67 (1953).
24. K.H.Fromming e V.Heinrichs, Auch.Pharm., 298(9), 566-72 (1965).
25. H.New Combe at al, Anal.chem., 23(7), 1023-5 (1951).
26. K.Srinivasulu, O.Purushottam & Bh.S.V.R.Rav, Z.Anal.chem., 159, 406-9 (1958).
27. Y.P.Dick e N.Vesely, Anal.chim.Acta, 73, 377-83 (1973).
28. G.C.Lalor & S.L.Martin, J.S.O.C., 75(11), 519-7 (1959).
29. Houben-Weyl, 4 Aufl, I e II, 1958.

30. E.Eigenberger, *J.Prakt.chem.*, 2, 130, 75 (1931).
31. R.S.Tobias, *Acta chem.Scand.*, 12(2), 198-223 (1958).
32. K.D.Asmus et al, *J.chem.Soc., Faraday Trans. 1*, 74(7), 1820-6 (1978).
33. Z.Szabó e E.Sugar, *Anal.chem.*, 22, 361 (1950).
Anal.chem.Acta 6, 315 (1952).
34. H.Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1956.
35. P.Job, *C.R.Acad.Sci*, 180, 928 (1925).
36. P.Job., *Ann.chim.*, 10(9), 113 (1928).
Ann.chim., 11(6), 97 (1936).
37. A.K.Mukherji & A.K.Dey, *J.Inorg. Nucl.chem.*, 6, 314-8 (1958).
Anal.chim.Acta, 18, 324-9 (1958).
38. W.C.Vosburg & G.R.Cooper, *J.Am.chem.Soc.*, 63, 437-42 (1941).
39. W.C.Vosburg & R.K.Gould, *J.Am.chem.Soc.*, 64, 1630-4 (1942).
40. S.E.Turner & R.C.Anderson, *J.Am.chem.Soc.*, 71, 912 (1949).
41. Y.Scheppi & W.D.Treadwells, *Helv.chim.Acta*, 31, 577 (1948).
42. G.Schwarzenbach, *Helv.chim.Acta*, 32, 839 (1945).
43. L.I.Katzin & E.Gebert, *J.Am.chem.Soc.*, 72, 5455 (1950).
44. J.H.Yoe & A.L.Jones, *Ind.Eng.chem.Anal.Ed.*, 16, 111 (1944).
45. A.E.Harrey Jr. & D.L.Manning, *J.Am.chem.Soc.*, 72, 4488-93 (1950).
46. R.W.Ramette, *J.Chem.Ed.*, 44(11), 647-54 (1967).
47. Y.P.Dick, H.O.Stumpf & R.F.Souza, *II Semana Universitária Gaúcha de Química e Engenharia Química (SUGQEQ)*, 1980.
48. R.L.Mössbauer, *Z.Physik*, 151, 124 (1958).
Naturwissenschaften, 45, 538 (1958).
49. R.L.Mössbauer, *Z.Naturforsch*, 14a, 211 (1959).
50. G.K.Werthein, "Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York, 1965
51. T.C.Gibb, "Principles of Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, London, 1976.
52. M.T.X.Silva, "Aplicação do Efeito Mössbauer à Análise de Amostras de Basalto", *Dissertação de Mestrado, Ins. Física - UFRGS*, 1977.

53. J.Danon, "Many-Body Probl. and other Selected Topics in theor. Phys.", Gordon and Breach, New York, 813 (1966).
54. J.K.Less & P.A.Flinn, J.chem.Phys., 48, 882 (1968).
55. D.J.Off, Dyer, 103, 271-3 (1950).
56. G.C.LaLor & S.L.Martin, J.S.D.C., 75(11), 517-21 (1959).
57. P.N.Marshall & R.W.Morobin, Stain Techn., 49(31), 137-42 (1974).
58. C.N.R.Rao, "Ultra-violet and visible spectroscopy - Chemical Applications", 3^a ed., Butterworths, London, 1975.
59. R.N.Jones et al, J.Am.chem.Soc., 74, 2828 (1952).
60. Y.P.Dick et al, XXIII Congresso Brasileiro de Química, 1982.
61. Y.P.Dick, H.O.Stumpf & R.F.Souza, II SUGQEQ, 1981.
62. Y.P.Dick et al, XXI Congresso Brasileiro de Química, 1980.
63. Y.P.Dick et al, 33^a Reunião Anual SBPC, 1981.
64. Y.P.Dick, H.D.Stumpf e R.F.Souza, IV SUGQEQ, 1982.
65. M.G.Mellon, "Analytical Absorption Spectroscopy", Wiley, New York, 1950.
66. F.Basolo & R.Johnson, "Química de los Compuestos de Coordinación", Reverté, Barcelona, 1976.
67. Z.Borovec, Acta Univ. Carot. Geol., 1-2, 129-45 (1973).
68. L.J.Bellany, Spectroschim.Acta, 13, 60 (1958).
69. R.E.Richards, J.chem.soc., 1248-60 (1947).
70. R.E.Richards, & H.W.Thompson, J.chem.soc., 1260-70 (1947).
71. N.B.Colthup, L.D.Daly & S.E.Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, 1964.
72. M.Leitheiser & D.Corcovvanis, Inorg.chem., 16(7), 1611-4 (1977).
73. R.S.Rasmussen, R.D.Tunnicliff & R.R.Brattain, J.Am.chem.Soc., 71, 1068 (1949).
74. R.Mecke E R.Funck, Z.Electrochem., 60, 1124 (1956).
75. G.S.Hammond, W.G.Bordium & G.A.Guter, J.Am.chem.soc., 81, 4682 (1959).
76. K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New Yoek, 1963.

77. W.E.Doering & L.H.Knox, *J.Am.chem.soc.*, 75, 297 (1953).
78. V.H.Kulkarni, B.R.Patil & B.K.Prabhakar, *J.Inorg.Nucl.chem.*, 43, 17-21 (1981).
79. J.M.Kolthoff & P.J.Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Part III, vol.3, Interscience, New York, 1961.
80. J.J.Zuckermann & B.F.Burnham, *J.Am.chem.soc.*, 92:6, 1547-50 (1970).
81. R.G.Pearson, *J.chem.Ed.*, 45(9), 581-9 (1968).
82. R.G.Pearson, *J.chem.Ed.*, 45(19), 643-8 (1968).
83. P.G.Harrison, R.C.Phillips & E.W.Thornton, *J.C.S.chem.Comm*, 603-4 (1977).
84. C.A.L.Filgueiras & J.E.Huheey, *J.org.chem.*, 41(1), 49-53 (1976).
85. P.G.Harrison, B.C.Lare & J.J.Zuckerman, *Inorg.chem.*, 11(7), 1537-43 (1972).
86. J.J.Zuckerman, "Application of Sn 119m Mössbauer Spectroscopy to chemical Problems" in J.J.Giuverman, Plenum Press, 5, 209 (1970).
87. M.Petersen, Dissertação de Doutorado, Inst. de Química-USP, 1976.
88. L.Pilla, "Físico-Química", vol.2, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1980.
89. H.S.Cheng & R.H.Herber, *Inorg.chem.*, 10, 1315 (1971)
90. Y.P.Dick & H.Nortflett Neto, 31.^a Reunião Anual SBPC, 1979.
91. O.A.Ohlweider, "Fundamentos de Análise Instrumental", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1981.
92. R.D.Bereman et al, *Polyedron*, 1(2), 187-90 (1982).
93. B.Y.K.Ho & J.J.Zuckerman, *Inorg.chem.*, 12(7), 1552-61 (1973).
94. W.D.Honnick & J.J.Zuckerman, *J.Organometal.chem.*, 178, 133-55 (1979).
95. B.Y.K.Ho & J.J.Zuckerman, *J.Organometal.chem.*, 49, 3-85 (1973).
96. R.S.Drago, "Physical Methods in Chemistry", Toronto, 1977.
97. Mössbauer Effect Data Index, J.C.Stevens & V.E.Stevens, Plenum, New York, 1971.