

## CARTAS AO EDITOR

Em 28 de outubro de 1980

Senhor Editor,

"Acabo de receber o número de abril de *Química Nova*, juntamente com o questionário a respeito da fundação de uma nova revista. A propósito disto, gostaria de salientar alguns aspectos:

1. Sou inteiramente a favor de uma revista científica séria para a publicação de artigos e comunicações de pesquisa química original, a ser publicada no Brasil. No entanto, condiciono este apoio às circunstâncias abaixo.
2. Não concordo de maneira alguma em se permitir a publicação de artigos em português. O Inglês, deve ser a única língua permitida, a exemplo do que ocorre em vários países. Isto não tem nada a ver com patriotismos, mas sim com um desejo de ver nossa futura revista penetrar no meio científico internacional. Em português continuaremos falando para nós mesmos.
3. Sei de todas as dificuldades para se editar uma revista no Brasil, mas uma revista nos moldes propostos só tem sentido se se garantir que saia em dia e sem os lamentáveis atrasos que pesseguem *Química Nova*.
4. A revisão tipográfica de *Química Nova* é extremamente precária, e os artigos vêm peçados de erros. Isto aconteceu agora pela segunda vez comigo, no número de abril de 1980, em que um artigo meu trouxe sete erros não constantes do original, inclusive troca de legendas de figuras. Oras se o número de abril sai em outubro, não entendo a recusa de *Química Nova* em submeter as provas tipográficas dos autores, o que é feito rotineiramente no mundo todo. Este tipo de coisa seria inconcebível em qualquer revista internacional.

Bem, estas são apenas algumas idéias que me surgiram e que resolvi comunicar-lhe como entusiasta que sou de SBQ.

Quanto ao empastelamento que meu artigo sofreu, a maioria dos erros é aparente no texto. Pediria, no entanto, que isto fosse mencionado, a bem da verdade, no próximo número, e que fosse feito a correção, em forma de errata, com a troca das legendas das duas figuras da pág. 105 do número de abril. Acredito que isto fosse ser feito facilmente e assim o espero, agradecendo-lhe antecipadamente a atenção.

Durante minha estada aqui em Cambridge até agosto de 1981, ponho-me à sua disposição e da SBQ."

Atenciosamente,

Carlos A. Filgueiras

University Chemical Laboratory  
Lensfield Road,  
Cambridge CB2 1ew  
Inglaterra

Prezado Dr. Filgueiras:

Agradeço a atenção que V. Sa. dedica à *Química Nova* e informo, também a todos os sócios da SBQ, que a partir do número de julho 1980 a nossa revista já conta com os serviços de um revisor profissional, especialmente contratado para eliminar algumas das nossas deficiências.

Atenciosamente,

O Editor.

### NOTA SOCIAL

#### 2º ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA

(Regional Araraquara - Ribeirão Preto - São Carlos)

Instituto de Química de Araraquara - UNESP

6, 7 e 8 de novembro de 1979

#### COMISSÃO ORGANIZADORA:

- Antonio Carlos Massabni - Coordenador
- Miguel Jafelicci Júnior - Secretário
- Marian Rosaly Davolos
- Maria Lúcia Ribeiro
- Romeu Cardoso Rocha Filho
- Douglas Wagner Franco

#### PATROCÍNIO:

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

#### COLABORAÇÃO:

- IMBRACRIOS - Indústria Brasileira de Crios Ltda.
- VEMARA - Veículos e Máquinas Araraquara Ltda.

ÍNDICE		
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	1	1
Sessão de Comunicação	1A	1
Sessão de Comunicação	1B	5
Sessão de Comunicação	1C	8
Sessão de Comunicação	1D	13
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	2	17
Sessão de Comunicação	2A	17
Sessão de Comunicação	2B	22
Sessão de Comunicação	2C	28
Sessão de Comunicação	2D	31
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	3	36
Sessão de Comunicação	3A	36
Sessão de Comunicação	3B	41
Sessão de Comunicação	3C	45
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	4	50
Sessão de Comunicação	4A	50
Sessão de Comunicação	4B	54
Sessão de Comunicação	4C	57
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	5	61
Sessão de Comunicação	5A	61
Sessão de Comunicação	5B	65
Sessão de Comunicação	5C	70
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	6	74
Sessão de Comunicação	6A	74
Sessão de Comunicação	6B	76

S.C. 1A - 2 ESTUDO TEÓRICO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS R INORGÂNICOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO. Milan Trsic (Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP) e William G. Laidlaw (Departamento de Química, Universidade de Calgary, Canadá).

Aplica-se um método de cálculo Hartree-Fock-Slater ao início do estudo das propriedades eletrônicas e conformações de compostos de enxofre e nitrogênio recentemente sintetizados (ions tipo catxa  $S_2N_2^+$  e  $S_2N_2^-$  (Fig. 1), ions planos  $S_2N_2^+$  e  $S_2N_2^-$  ou precursores de sólidos "quidimensionalis" ( $S_2N_2^+$ , tetra trefluoreno (Fig. 2)). A formação e estrutura dos ions  $S_2N_2^+$  e  $S_2N_2^-$  se relacionam com a molécula bem conhecida  $S_2N_2$  mediante a adição hipotética de  $H^+$  ou  $H^-$  a ela. Os cambios de estrutura são relacionados a evolução dos orbitais ligantes para enéufre-enxofre em  $S_2N_2$ . Se p põe a simetria  $2F^- \rightarrow 2A_2^-$  ( $\sigma^* \rightarrow \sigma^*$ ) para a banda UV medida para  $S_2N_2^+$  em 360 nm. A distribuição da densidade eletrônica em  $S_2N_2$  se relaciona com o início da reação para formar o polímero (SN) $_x$ . Se discute o cambio da estrutura eletrônica em tetratrefluoreno por mono e dinitação.

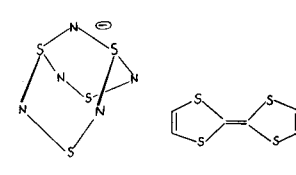


Fig. 1 Fig. 2

S.C. 1B - 3 DA OXIDAÇÃO DE TRANS-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F(OEt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, II (M. C. Martins (UFV), Douglas W. Franco (IFQSC))

Por meio de eletrólise a potencial controlado, (E=0,58V vs E.C.S.,  $C_0=10^{-3}M$ ), obtém-se quantitativamente o complexo trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F(OEt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> no correspondente complexo de Ru(III). O espectro eletrônico da solução altera-se durante a eletrólise. Observa-se decréscimo de absorvência a 316 nm ( $\epsilon=7,4 \times 10^3$ ) concomitante aumento a 285 nm ( $\epsilon=8,1 \times 10^3$ ). Nota-se a presença de um posto isosbáctico a 320 nm. Por redução do complexo de Ru(III) com amônia de níquel regenera-se o correspondente complexo de Ru(II). Levando-se em conta as características do espectro eletrônico e pg terográfico de solução de trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F(OEt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, sua  $\lambda_{max}$  dá ser superior a 3.

Realizou-se o complexo de Ru(III) com las observa-se o desenvolvimento de banda de absorção a 436 nm. Com o passar do tempo esta banda de transferência de carga diminui originando o espectro característico de trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F(OEt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, notando-se a presença de um posto isosbáctico a 402 nm

CPM, PAPER

Sessão de Comunicação	6C	82
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	7	85
Sessão de Comunicação	7A	85
Sessão de Comunicação	7B	86
Sessão de Comunicação	7C	82
SESSÕES DE COMUNICAÇÕES	8	87
Sessão de Comunicação	8A	87
Sessão de Comunicação	8B	100
Sessão de Comunicação	8C	103

S.C. 1A - 3 RECEBIMENTO FOTOFÍSICO DO  $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ , DOPADO COM  $^{51}Cr$ , NO ESTADO SÓLIDO: Fernando N. Lanchas (Instituto de Física e Química de São Carlos, UFV-USP) e Carol H. Collins (Instituto de Química da Unicamp).

Nossos estudos anteriores com o sistema  $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$  avaliaram o ocorrência de efeitos indesejáveis, para nossos propósitos, induzidos pela luz existente em nosso laboratório (ver, por exemplo, Química Nova vol. 2(1)pp.48,1980 e Supl. de Ciência e Cultura vol. 32, (7)pp.430,1980). Decidimos, a partir destas observações, que seria de interesse conhecer melhor a influência da luz nas reações químicas do complexo  $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ , dopado com  $^{51}Cr$ , no estado sólido. Para tal, o complexo foi submetido à ação de uma lâmpada de vapor de mercúrio, a alta pressão, por diferentes tempos e a diferentes distâncias da fonte. O complexo assim obtido é dissolvido em água e as espécies formadas, da fórmula geral  $Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$  são analisadas por uma conjugação de cromatografia de troca catiônica e troca aniônica. (Supl. de Ciência e Cultura vol.30(7)pp.275,1978).

Os resultados obtidos demonstram um acentuado efeito da luz sobre as espécies de fórmula geral  $Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$ , com pre dominância das espécies  $Cr(CNS)_2(H_2O)_2^{3-}$  e  $Cr(CNS)_3(H_2O)_3^{2-}$ . Estes resultados são consistentes com aquelas encontrados em trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório, por ativação do complexo com outras fontes, tais como calor e/ou irradiação neutrálica.

Os dados obtidos nesse trabalho são de grande importância no entendimento do mecanismo das reações que ocorrem no  $K_2Cr(CNS)_6$  dopado com  $^{51}Cr$ , no estado sólido.

CNPQ-UNICAMP-IFQSC/UFV.

S.C. 1B - 2 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS NA ELETRÓLISE DO 1,4-NAFTOQUINONA EM MEIOS ÁCIDOS: Ermes Rafael Gonçalves e Luis Alberto Avaca (IFQSC-USP); Rosa Maria Boré Rodrigues (Grupo de Eletroquímica - IQ-USP)

A formação de pares iônicos entre radicais ânion e/ou cations gerados por redução catódica e os cations do eletrólito suporte tem grande influência tanto no mecanismo quanto na cinética do processo eletrolítico. Essas associações são particularmente importantes entre moléculas poteres e cations metálicos (catíons e átomos terrosos) e particularmente envolvem várias espécies em equilíbrio. As constantes de associação entre o ânion da 1,4-naftoquinona ( $1,4-NQ^-$ ), formado por redução sobre mercúrio em soluções de  $N,N$ -Dimetilformamida contendo um eletrólito suporte inerte (parclorato da tetracétilamônio) e ions  $Na^+$  foram determinadas através de voltametria cíclica.

Os deslocamentos progressivos no potencial de pico para o segundo processo de redução de 1,4-NQ com o aumento da concentração de  $Na^+$ , a taxa iônica constante, evidenciam a existência de até quatro equilíbrios de associação iônica.

O método simples de múltiplas de resultados, baseado na variação do potencial de pico com o  $\log[M^+]$ , mostrou-se inadequado no presente caso, pois não evidencia todas as etapas em equilíbrio.

A utilização do conhecido método gráfico de Ledon<sup>(1)</sup> devidamente adaptado para o sistema em estudo, permitiu estabelecer a existência de quatro espécies iônicas e calcular a primeira aproximação as respectivas constantes de associação. Um refinamento dessas espécies pelo método matricial por nivelamento das equações simultâneas<sup>(2)</sup> mostrou valores ligeiramente diferentes das constantes, confirmando o número e a distribuição das espécies iônicas encontradas pelo método anterior. Os valores finais das constantes de associação para as diferentes espécies iônicas, obtidos por solução matricial são:

Espécie	Assoc. ( $10^3$ )
$1,4-NQ \cdots Na^+$	411
$1,4-NQ \cdots (Na^+)_2$	69,8
$1,4-NQ \cdots (Na^+)_3$	60,7
$1,4-NQ \cdots (Na^+)_4$	4,83

A utilidade dos diferentes métodos de cálculo 2 analisada em função de posterior utilização dos resultados experimentais.

- Rosotti F.J.C. e Rosotti N., "The Determination of Stability Constants" Mc. Graw-Hill, New York, 1961.
- Mitchell, N.C., "Nova Sistemática de Cálculo de Constante de Formação de Complexos Sucessivos Monomoleculares, por Solução de Equações Simultâneas", U. S. orientada por E.A. NEVES, Instituto de Química - USP - São Paulo (1977).

S.C. 1A - 4 ESTABILIDADE DOS HETEROCÍCLOS NITROGENADOS. Jean Pierre Gauthier e Osvaldo Trau (Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

No contexto da teoria de Índices de estabilidade (I.S.) (Tetraedron 22, 2205 (1977)) aplicamos esta teoria ao caso dos heterocíclios nitrogenados. As energias de decomposição foram reveladas usando a lei de proporcionalidade de Mulliken. Essas energias, em termos de HMO, são obtidas pela equação:

$$\Delta E = \sum_{i,j} 0,4 \lambda_i \lambda_j$$

Além da decomposição por via radicalica, os heterocíclios sofrem frequentemente decomposição por via iônica em meio polar. Por isso calculamos também os Índices de processos de decomposição do tipo:

$$C_1 + C_2 \rightarrow C_3 + C_4$$

Comparando os Índices (I.S.) com os valores de REPE (tetraedron 21, 295 (1975)), podemos tirar as conclusões seguintes:

- para os heterocíclios monocíclicos os resultados obtidos pelo IS são bem superiores aos resultados do REPE, principalmente quando a decomposição é processo por via iônica: caso de pirimidina, triazina, etc., e dos azoílovenos.
- para os heterocíclios policíclicos, os resultados do IS e do REPE são coerentes entre si, com exceção dos azoílovenos. Para o IS, esses compostos seriam geralmente instáveis enquanto que o REPE os prevê de estabilidade igual à do anilino.

S.C. 1A - 4 PARÂMETROS CINÉTICOS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ADUTOS DE CLORETO DE BROMO DO CATIONE COM N,N-DIMETILFORMAMIDA. José Amelino de Oliveira (Departamento de Química - CLE - Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Cláudio Airolde e Afonso Pereira Chagas (Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas).

Utilizando-se o método de Rogers e Smith (3) foram calculados os parâmetros cinéticos da reação de decomposição:

$$Cd(DMF)_2(n) \rightarrow Cd(DMF)_{2-n}(n) + nDMF(g)$$

sendo  $n = Cl$  ou  $Br$  e  $n = 1$  ou  $2$ . Para estes cálculos foram usados dados de calorimetria exploratória diferencial e os resultados obtidos foram os seguintes:

Composto	E/A, mol <sup>-1</sup>	n	A/A <sup>1/2</sup>	Temperatura inicial de decomposição / °C	Velocidade de decomposição / °C.min <sup>-1</sup>
$Cd(DMF)_2Cl_2$	84	0,23	$1,80 \times 10^6$	66	2,5
$Cd(DMF)_2Br_2$	176	0,50	$2,34 \times 10^6$	152	5,0
$Cd(DMF)_2Cl_2$	176	0,25	$1,89 \times 10^6$	122	2,5
$Cd(DMF)_2Br_2$	101	0,17	$1,07 \times 10^6$	114	2,5

(\*)  $Cd(DMF)_2$  produzido pela reação  $Cd(DMF)_2Cl_2 \rightarrow Cd(DMF)Cl_2 + DMF(g)$

Os valores das energias de ativação (E) indicam que a estabilidade cinética dos adutos aumenta na sequência  $Cd(DMF)_2Cl_2 < Cd(DMF)Br_2 < Cd(DMF)_2Cl_2 < Cd(DMF)_2Br_2$ . Estes valores provavelmente são causados pela ruptura da ligação C-Cl ou C-Br, que deve ser o passo determinante da velocidade de decomposição. A ordem de reação (n) e o fator pré-exponencial (A) estão relacionados à macro e micro-estruturas das amostras e como estas foram purificadas (1-4). Portanto, valores diferentes nos valores destes parâmetros se devem então às diferenças nas micro-estruturas dos adutos. Estas diferenças estruturais parecem existir inclusive entre o  $Cd(DMF)Cl_2$  preparado em solução e o  $Cd(DMF)_2Cl_2$  produzido pela decomposição parcial do  $Cd(DMF)_2Cl_2$ , pois a ordem de reação, o fator pré-exponencial e mesmo a temperatura inicial de decomposição são diferentes para estes adutos. CAPES/FINEP.

1. R.N. Rogers e L.C. Smith, Thermochimica Acta, 1, 1 (1970).

S.C. 1B - 3 COMPARSO DO AÇO AISI 304 EM ETANOLO. PARTE I. RESULTADOS VOLTAMÉTRICOS - M. K. COMBA e C. V. D'ALKEINE (Grupo de Eletroquímica - IQ - UFSCar)

O presente trabalho analisa os resultados da voltametria cíclica de um eletrodo AISI 304 em etanol.

O eletrólito suporte usado foi  $NaClO_4$  0,1 M. O eletrodo de referência foi Ag em solução de  $CaCl_2$  0,1 M.

A desoxigenação foi feita com  $H_2$  livre de  $O_2$  durante 15' e a cela usada era composta de três compartimentos.

Os resultados voltamétricos de soluções desoxigenadas partindo de  $-0,9$  Volt apresentaram 4 picos anódicos entre da região de transpassividade ( $+0,9$  Volt) e 3 picos catódicos na varredura catódica. Os potenciais dos picos anódicos mostraram certa irreprodutibilidade, o que não aconteceu com os picos catódicos.

Em soluções oxigenadas os picos anódicos apresentaram deslocamentos que mostram que o oxigênio participa no processo de formação do filme. Na varredura catódica de soluções oxigenadas apareceu um quarto pico, que demonstram ser devido à redução do oxigênio o que está de acordo com a alta concentração de oxigênio em etanol<sup>(1)</sup>. Esta redução, à velocidades da varredura muito baixas (0,2 mV/s), dá lugar, a uma rede de Tafel, em concordância com resultados prévios<sup>(2,3)</sup>, mostrando que o processo é controlado pela reação eletroquímica.

As técnicas voltamétricas realizadas sobre eletrodos previamente envelhecidos mostram que este processo volta a corrente de dissolução transpassiva. Em conclusão, as medidas voltamétricas permitem demonstrar que a reação catódica de corrosão do AISI 304 em etanol é a redução do oxigênio controlada por ativação e que o oxigênio participa na formação do filme passivante.

Referências

- M.K. Comba, C.V. D'Alkeine, Relatório do Serviço Química I (IV semestre 1980, IQ-USP).
- C.V. D'Alkeine, A. Ambrósio, Revista Iberoamericana de Corrosion y Protección (Espana) 5, (1978).
- C.V. D'Alkeine, A. Ambrósio, Revista Iberoamericana de Corrosion y Protección (Espana) 10, (1979) 15.



S.C. 2A - 4 Extração de Radionuclídeos Através de Trituração das Ftaloclatinas Irradiadas. Isabel Cristina Sales Fontes, Kenneth E. Collins e Carol H. Collins (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Uma das técnicas usadas para a separação de rádio-nuclídeos com alta atividade específica, do composto sólido irradiado, é a extração com solventes (tais como: tolueno, butila fina ou água). Através deste método os nuclídeos zinco-65, cobalto-60 e cobalto-60 são facilmente extraídos das suas respectivas ftaloclatinas na forma cristalina de, após irradiação com neutrons térmicos. Entretanto, a extração destes radionuclídeos de suas respectivas ftaloclatinas, na forma cristalina, não havia sido observada no passado. Devido a isto, foi sugerido que o mecanismo de extração depende da transformação das ftaloclatinas, provocada pelo contato com os solventes de extração.

Observou-se recentemente a extração dos radionuclídeos zinco-65, cobalto-60 e cobalto-60 de suas respectivas ftaloclatinas irradiadas, trituradas com clorato de sódio, na presença ou não dos solventes cristalizantes, e extraídas de ácidos diluídos ou misturas de ácidos diluídos e solventes de cristalização tais como tolueno, benzeno ou tetracloreto de carbono.

Porcentagens altas dos nuclídeos zinco-65 e cobalto-60 também foram obtidas, triturando as suas respectivas ftaloclatinas irradiadas com clorato de sódio e tetracloreto de carbono e lavando-as com água ou ácido, até atingir o clorato de sódio. Nota-se que praticamente não ocorre extração de cobalto-60, quando se lava a ftaloclatina de cobalto em água, por um período de duas horas, à temperatura ambiente. Portanto, a trituração prévia do composto sólido, com clorato de sódio, constitui um novo método importante para a extração das ftaloclatinas irradiadas, talvez por aumentar a área de superfície dos sólidos, facilitando assim a extração, uma vez que a distância de difusão do radionuclídeo dentro de massa sólida é diminuída, antes que o radioisótopo fique em contato com o solvente de extração.

(FAPESP, UNICAMP)

S.C. 2A - 3 CONSTRUÇÃO DE UM CALORÍMETRO PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES. Nércio Ciliane, Assis Vianca Benedetti (Instituto de Química de Araraquara - UNESP); Carlos Alberto Magalhães (Aluno de Iniciação a Pesquisa Científica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

Descreve-se a construção e teste de um calorímetro utilizando componentes encontrados facilmente no comércio, com a finalidade de obter propriedades termodinâmicas de soluções. Como parte inicial do programa de estudo, fizeram-se medidas de entalpia de neutralização dos ácidos bórico e clorídrico com hidróxido de potássio. As amostras de neutralização determinadas para os ácidos clorídrico e bórico a 25,000, 25°C foram -13,400, 03 e -10,210, 05 kcal/mol, respectivamente. Pelos resultados obtidos verificamos que o calorímetro se presta satisfatoriamente para estudo termodinâmico de reações que envolvam quantidades razoáveis de energia. Prosseguem os testes, no momento, envolvendo sistemas que desenvolvam pequenas quantidades de calor.

S.C. 2A - 3 UM SISTEMA DE SUBLIMAÇÃO FRACTIONADA, A VÁCUO, COM GRADIENTE DE TEMPERATURA. (Luiz Fernando L. Guimarães-Departamento de Física e Química da FOPRP-USP e Kenneth E. Collins - Instituto de Química de UNICAMP).

A sublimação é um dos métodos mais usados para a purificação de reagentes ou padrões analíticos, para a separação dos constituintes de uma mistura sólida e para concentração de impurezas de uma substância sólida em efeitos de traço. Recentemente, vários materiais metálicos são isolados e purificados com a utilização da sublimação fractionada.

Este estudo teve como principal objetivo a obtenção de um sistema de sublimação fractionada, para podermos obter os ftaloclatinas com um alto grau de pureza.

O sistema de sublimação consiste em um tubo de vidro colocado dentro de um forno, com controle automático de temperatura, e fixado na posição vertical sobre um suporte móvel. Na extremidade superior do tubo temos a tampa de vácuo e na inferior temos a entrada do fluxo de gás inerte gasoso no lado da entrada do termopar, que determina a temperatura no tubo de amostra dentro do tubo, na região de maior temperatura do sistema. É colocado um pequeno tubo de ensaio (com um pequeno orifício no fundo) contendo a mistura homogênea da amostra e lá de quartzo. Acima do tubo de amostra temos um outro tubo de vidro onde crescem os diferentes cristais da amostra devido as regiões com diferentes temperaturas.

Determinamos o gradiente de temperatura do tubo de recristalização através de um termopar. Este gradiente foi conseguido isolando o tubo de vidro da parede do forno com fitas de amianto de diferentes espessuras.

A eficiência deste sistema tornou-se evidente quando nos conseguimos a purificação de ftaloclatina de cobre.

(CNPq - UNICAMP - FOPRP)

S.C. 2A - 4 O MÉTODO DA MOLÉCULA ISOLADA NO ESTUDO DE INTENSIDADES DE INFRAVermelho. M.N. Ramos, J.G.R. Torres e R.E. Nunes (Instituto de Química, UNICAMP).

O método da molécula isolada foi aplicado ao estudo de intensidade vibracional no infravermelho de estiracóis com diferentes monômeros substituídos. A intensidade de uma banda fundamental no infravermelho é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar molecular em relação à coordenação normal correspondente a essa banda (du/dQ).

Os índices eletrônicos propostos por Fukui para a molécula isolada foram estendidos do método de Wilson para o CNDO/2. Por uma análise de regressão, os índices mais significativos foram determinados em relação às diversas parcelas da variação do momento dipolar para o estiracóis CN.

A análise das coordenadas normais disponíveis na literatura para o estiracóis CN em estiracóis monosubstituídos, levamos a pensar numa íntima relação linear entre du/dQ e a coordenação interna de ligação CN. A análise de correlação revelou que os mesmos índices que foram mais significativos para as parcelas de du/dQ apresentaram altos coeficientes de correlação com du/dQ e a análise de regressão forneceu a relação funcional. De cerca forma tão próxima a nossa suposição, um vez que du/dQ é obtido pela contribuição de todas as parcelas de du/dQ previstas, mediante a relação linear da análise de regressão, está dentro do erro experimental.

As equações obtidas pelas análises de regressão refletem o grau de rigidez da ligação dupla e a mudança de hibridização de sp<sup>2</sup> para sp<sup>3</sup>, que acompanha as reações de adição à ligação dupla.

S.C. 2A - 5 PREPARAÇÃO DE CROMO-51 LIVRE DE CARRÉADOR POR IRRADIAÇÃO DE VÂNDIO EM CICLOTRON (José Félix Manfredi, Carol H. Collins e Kenneth E. Collins, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Foi desenvolvido um método de produção de cromo-51 livre de carregador, pela irradiação de vândio metálico de alta pureza com prótons de 19 MeV, em ciclotron. O vândio irradiado foi dissolvido em ácido nítrico e o cromo-51 removido por coprecipitação com hidróxido de zinco, submetido a filtração forçada em sistema "Millipore".

O zinco foi removido por cromatografia de troca aniônica, em meio clorídrico, enquanto o sódio, adicionado durante a precipitação do hidróxido de zinco, pode ser eliminado, em função da destinação do produto, por troca catiônica.

O produto final, cromo-51 na forma cloreto de cromo (III) em solução clorídrica, foi analisado espectrofotometricamente para determinação de contaminantes inativos, tendo sido submetido à análise radioquímica, em analisador multicanal, para identificação de eventuais contaminantes ativos, formados na irradiação e não eliminados durante o processamento químico. Os resultados obtidos revelaram a boa eficiência do método, permitindo bom rendimento e alto grau de pureza química e radioquímica, partindo de equipamento e material disponíveis no país.

Apoio financeiro - FAPESP

S.C. 2B - 3 OBTIDAÇÃO ELETRORRÉGICA DO FERROSO EM DINITROFORMAMIDA E CARBONATO DE PROPILENO. Assis V. Benedetti (Instituto de Química de Araraquara - UNESP), Tibor Baboček (Instituto de Química da USP - São Paulo) Luis Otávio de S. Bulhões (Departamento de Química - UFACAR).

Foi estudada a influência da concentração do eletrólito de suporte (perclorato de tetraetilamônio) no processo de oxidação eletroquímica do ferroso em solventes apróticos utilizando o método da voltametria cíclica.

Em concentração de eletrólito de suporte abaixo de 0,2M observamos acentuada diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE<sub>p</sub> ≈ 0,75 V) com o aumento da velocidade da varredura de potencial (até 0,75 V.s<sup>-1</sup>). Entretanto, em concentrações de eletrólito de suporte de ordem de 0,2M o sistema se mostra reversível, com ΔE<sub>p</sub> próximo de 0,05V mesmo a altas velocidades de varredura de potencial (0,75 V.s<sup>-1</sup>).

Na sequência, analisamos a influência da água adicionada nos sistemas (até 10% em DMF e 25 em CP). Estes resultados foram interpretados com base nos dados de solubilidade e potencial de redução.

S.C. 2B - 2 REDUÇÃO ELETRORRÉGICA DO MANGANÊS (II) EM MEIO NÃO COMPLEXANTE. Issem Jossani e Luis Otávio de S. Bulhões (Grupo de Eletroquímica - IQ - UFACAR).

Este trabalho é um estudo sistemático da redução eletroquímica do Mn(II) em meio aquoso glicérol em meio não complexante (EM em perclorato de sódio), variando o pH entre 3,6 e 7,8.

Utilizaram-se polarografia convencional e voltametria cíclica, sendo as medidas executadas no polarógrafo PARC modelo 174 A. O perclorato de sódio (Merck, p.a.) e os potenciais foram medidos com um eletrodo de referência de calomelanos com 1M de NaCl.

O potencial de meia-onda polarográfico (E<sub>1/2</sub>) foi de -1,54V para 100% de Mn(II), variando de ordem de 12 ao aumentar a concentração da espécie eletroativa até 10 mM.

Observar-se, com o aumento da concentração de Mn(II) de 500 a 1000 μ, a ocorrência de um máximo de primeira espécie, sendo que a corrente de máximo não apresenta uma dependência linear com a concentração. Esta dependência é representada através da relação i<sub>max</sub> = k C<sup>1,29</sup>.

Concluiu-se através das experiências de voltametria cíclica, que o processo de redução é quase-reversível e bipotencial.

A variação da corrente limite de difusão com a concentração de manganês, de mostra a existência de um fenômeno de adsorção, que foi confirmado através de medidas do potencial de máximo eletroquímico.

S.C. 2B - 3 CORROSÃO DE ESTANHO EM SUCO DE LARANJA. PARTE I. S.R. RIZZO, C.V. D'Alkaine (Grupo de Eletroquímica - IQ - USP/USP).

No presente trabalho estudamos o mecanismo de corrosão de estanho 99,92 em suco de laranja concentrado e diluído, estabelecendo-se qual é a reação catódica que controla a corrosão.

O suco de laranja utilizado é de produção nacional e todos os potenciais são dados com relação ao eletrodo de referência Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> em solução 1 M de NaCl. A temperatura de trabalho foi de 24 °C e o dado que as experiências mostram tem que o suco de laranja concentrado estava desoxigenado, todos os resultados com suco de laranja diluído referem-se a soluções desoxigenadas. O equipamento utilizado foi um sistema eletroquímico PAR (Princeton Applied Research - 173) e a técnica utilizada foi a voltametria, partindo de potenciais catódicos, usando uma velocidade de varredura de 1 mV/seg.

Recorde-se que, em presença de oxigênio, este dí ligar à parte fundamental da corrente catódica. Na ausência de oxigênio, a reação catódica é a redução de H<sup>+</sup>, dando lugar a uma reta de Tafel com inclinação igual a -174 mV, para todos os intervalos de diluição estudados (70% a 0% de H<sub>2</sub>O). Esta inclinação difere de resultados anteriores<sup>(1)</sup> e mostra que os problemas de corrosão em meios alimentícios devem ser estudados nas condições mais próximas do real. Demonstramos também que o sistema real tem capacidade tampão.

A extrapolação das curvas de Tafel ao potencial de repouso permitiu determinar que a corrente de corrosão aumenta linearmente com a diluição de diluição do suco (diluição = 70%, 0,4 mA/cm<sup>2</sup>, suco concentrado, 0,4 mA/cm<sup>2</sup>).

As varreduras anódicas mostraram dois picos: o primeiro só aparece quando as alcanças zonas anódicas e corresponde à redução do Sn<sup>2+</sup> previamente formado; o segundo pico corresponde à redução do óxido de estanho de acordo com trabalhos já realizados<sup>(2)</sup>. A quantidade de carga envolvida no segundo pico corresponde a uma espessura de óxido entre uma e três camadas, de acordo com o fator de rugosidade utilizado.

De conclusão, a reação catódica no suco de laranja é a redução de H<sup>+</sup> e é possível determinar as velocidades de corrosão a partir de extrapoladas da reta de Tafel no intervalo de -1200 a +1000 mV.

Referências

- (1) C.V. D'Alkaine, S. Esteves - Documentos do 3º Congresso Latinoamericano de Eletroquímica e Corrosão, p. 483, 1977.
(2) C.V. D'Alkaine, S. Esteves - Proceedings of the 7th International Congress on Metallic Corrosion, p. 188/200, 1978.

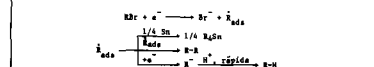
S.C. 2B - 4 SÍNTESE ELETRORÉGICA DO TETRAESTANHO. Milton D. Capelato (Depo. de Química da Universidade Federal de São Carlos), Renato R. González e Luis A. Auzan (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

Embora uma série de métodos químicos para a preparação de compostos organostênicos de estanho tem sido empregada há vários anos, apenas recentemente os métodos eletrolíticos de síntese vem despertando interesse uma vez que, através do ajuste adequado dos parâmetros envolvidos no processo eletroanalítico, se pode obter rendimentos elevados e um alto grau de seletividade.

Um crescente interesse em relação aos compostos alifáticos de estanho tem sido observado uma vez que os mesmos encontram vários campos de aplicações tecnológicas. Até o presente momento, a preparação por meios eletrolíticos dessas classes de compostos de estanho não foi devidamente abordada. Assim, o objetivo geral do presente trabalho foi o de formular um estudo detalhado da síntese eletroquímica do tetraestanho através da redução do brometo de alila sobre catodos de estanho em meios apróticos. Mediante a análise dos efeitos que os diversos parâmetros eletrolíticos envolvidos exerceram sobre o rendimento e a distribuição dos produtos eletroanalíticos, o curso geral da reação eletroquímica foi postulada e a partir do mecanismo, foram fixadas as condições de otimização do processo eletroanalítico.

Empregando uma célula eletrolítica de três compartimentos, foram realizados experimentos de polarização e eletrolíticos a potencial controlado de soluções de brometo de alila (Br) em acetoneitrila (AN) e N,N-dimetilformamida (DMF) empregando o brometo de tetraetilamônio (BrEA) como eletrólito de suporte. Os potenciais do estanho foram medidos com relação a um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl em AN. As análises químicas das soluções eletrolíticas foram feitas por cromatografia em fase gasosa.

A maioria das eletrólises do Br em AN e DMF produziu reproduzivelmente três produtos principais: tetraestanho (St), 1,3-hexadieno (H-H) e o propeno (H-H) cujos rendimentos coulômbicos foram diretamente influenciados pelos parâmetros eletrolíticos tais como: (i) potencial do estanho, (ii) natureza do solvente, (iii) natureza e concentração do eletrólito de suporte e (iv) concentração da espécie eletroativa. Fixando-se adequadamente as condições experimentais, obtiveram-se rendimentos coulômbicos de St de ordem de 100%. Com base nos resultados obtidos, o mecanismo geral da redução do Br sobre catodos de estanho nos diversos meios estudados pode ser postulado:

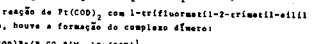




S.C. 20 - 3 REAÇÃO DO SIS (CICLOCTA-1,3-DIENIL) PLATINA COM ACETILenos. Gilsona Hebert M. Dias (IQ-UNICAMP), J.L. Spencer e P.C. A. Stora (Universidade da Bristol - Inglaterra)

O complexo Pt(COD)<sub>2</sub> (COD = cicloocta-1,3-dienil) é um dos complexos organometálicos da platina (O) mais importantes, em virtude de sua grande reatividade com moléculas orgânicas como acetilenos e alifáticos.

Reagido este complexo com dimetilacetilenoacrilato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>) resultou no composto:



Na reação de Pt(COD)<sub>2</sub> com 1-trifluoracetil-2-trimetil-silil acetileno, houve a formação do complexo difero:

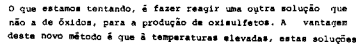


A análise dos espectros de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F) e infravermelho permitiu determinar as estruturas desses complexos.

S.C. 3A - 1 UM NOVO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE OXALFETOS DE LANTANÍO DOPADO COM EUROPIUM (La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub>). Fernando T.P. Lellis e Osvaldo Antonio Serra (Depto. de Química - FFLC-UFSP)

Os oxalfetos de terras raras dopados com Európio, p.ex. (La<sub>0,99</sub>Pu<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub>), apresentam uma intensa propriedade fluorescente sob luz ultravioleta. Além disso, possuem um alto brilho, em um curto tempo de acúmulo e possuem uma grande estabilidade quando impregnados em polivinil álcool; por isto são usados como o componente vermelho nas telas de TV a cores.

Industrialmente os Oxalfetos de terras raras são preparados fazendo-se reagir os óxidos com H<sub>2</sub>S (geralmente diluído em um gás inerte, como argônio, na proporção de 5:95); à uma temperatura em torno de 1100°C -



O que estamos tentando, é fazer reagir uma outra solução que não é de óxidos, para a produção de oxalfetos. A vantagem deste novo método é que à temperaturas elevadas, estas soluções sólidas podem se decompor produzindo a de óxidos, por ex: a solução sólida de oxalato se ar aquecida produz a solução sólida de óxidos.

Como trabalhamos sempre em uma atmosfera inerte, tivemos que construir um forno adequado, que atinja temperaturas entre 1100°C - 1200°C e fosse de baixo custo.

Basicamente realizamos dois tipos de síntese: a) vapor de S acrescentado por Ar passando sobre a mistura de S + oxalato no interior do forno. b) idem a) sem o vapor de S.

Variamos a temperatura e o tempo de aquecimento. Através da espectroscopia de infra-vermelho, pode-se constatar a formação, ou não, de oxalfetos juntamente com os óxidos.

Análises químicas foram feitas a composição das misturas. Dentre os vários materiais sintetizados, alguns correspondem à formulação de oxalfeto e possuem fluorescência, por excitação no ultra-violeta, bastante intensa. O estudo para melhorar as condições de síntese prossegue em nossos laboratórios.

S.C. 3A - 2 COMPLEXOS DE LANTANÍDIOS COM OXO ETILPENTILFOSFONO-RIDO COMO LIGANTE. A.M. Galindo Mesabib, E. Berberth Stuechi, M. Sousa\* (Instituto de Química de Araraquara-UNESP)

O estudo sistemático de complexos de terras raras, com ligantes oxigenados tem sido extensivamente desenvolvido nos últimos 20 anos e em consequência o comportamento químico destes metais parece estar bem determinado.

Quanto aos complexos de lantanídeos com ligantes oxigenados, de síntese mais recente, os métodos geralmente disponíveis não permitem acompanhar satisfatoriamente sua formação. Devido a isso há necessidade de desenvolver métodos que permitam acompanhar a formação dos complexos de lantanídeos com ligantes oxigenados.

A obtenção dos percloratos é feita através da mistura de soluções metálicas do sal e do ligante, obtendo-se imediatamente precipitação dos cristais. Mas nem sempre obtemos cristais devido a complexos insolúveis devido a maior solubilidade destes com o perclorato.

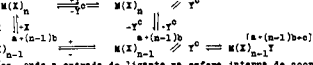
Os ácidos são obtidos em diversos solventes a obtenção dos cloratos é mais fácil usando dimax, mas com dificuldades, pois se constata a separação de ligante em algumas destas tentativas. A obtenção dos nitratos é feita pelo método de Coorfilia de deslocamento da ordem de até 40 cm<sup>-1</sup>.

O perclorato se comporta como eletrólito 1:1 enquanto os cloratos como não-estritórios, se solúveis no nitroetano.

\* FAPESP

S.C. 3A - 3 UTILIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE SLOVSKOROSKI E BLOOM-FUGRO. Almir A. Batista (UFSCar) e Henrique R. Tomaz (USP)

Mecanismos de reações envolvendo espécies carregadas podem ser representados como:



Na reação, onde a entrada do ligante na esfera interna de coordenação do metal é governada por difusão, as constantes de velocidade podem ser descritas pela equação de Slonkowski, corrigida pelos efeitos intermoleculares:

k<sub>dir</sub> = k<sub>dir</sub> \* (1 - U) / (1 + U) ... (2)

No caso de formação de complexo de esfera externa, a constante de formação do complexo pode ser avaliada pela equação de Eigen-Plesner:

k<sub>o.s.</sub> = k<sub>o.s.</sub> \* U / (1 + U) ... (4)

onde U(a) é o potencial de interação de Debye-Hückel (eq. 2), numa tentativa de verificar a aplicabilidade das equações (1) e (4) na identificação do mecanismo de substituição para ligantes que apresentam assimetria de carga foram estudadas as reações de formação de complexos de cisplatina com aminoácidos (leucina, serina, glicina, alanina, metionina, lisina e bifenilamino) tais como triptofano, fenilalanina, leucina, glicina, serina, alanina, lisina e bifenilamino) como tirosina, cistina e ion glutamato.

Os dados obtidos indicam que a velocidade de formação depende da localização da carga em relação ao ponto de coordenação com o íon metálico, em maior extensão que a carga total do ligante e que o mecanismo por íonico dissociativo ajusta-se melhor ao processo de substituição nas reações dos aminoácidos com o íon platínico hexa-aquo (Pt(II)).

S.C. 3A - 4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Ru(cyclam)(py)<sub>2</sub> (R<sub>4</sub>N<sub>4</sub>). Elia Tromb, Sônia Maria Peres (Dep. Química de Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP), e Peter C. Ford (University of California, San Jose)

Os complexos de fórmula trans-Ru(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(L)<sup>2+</sup>, onde L e L' são ligantes aromáticos heterocíclicos nitrogenados, do tipo piridina, quando submetidos à irradiação em solução aquosa na região de banda de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), sofrem reações de fotossubstituição, de uma das sendo a reação da amônia. A presença de uma amina cíclica saturada, o 1,4,1,4,8,11-tetraazabicyclo [tridecano (cyclam)], situado na mesma região de amônia na série espectroquímica, em substituição às outras amônias, favorece as reações de fotossubstituição. A ocorrência com os ligantes aromáticos heterocíclicos, face à baixa labilidade do grupo Ru(cyclam).

Para a síntese do trans-Ru(cyclam)(py)<sub>2</sub>, partiu-se de trans-Ru(cyclam)(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (P.K.Chen, D.A. Ishiyev and S.K.Poon, Inorg. Chem., 1975, 14, 2479) obtido através da reação de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> com cyclam que resulta na formação de cis e trans Ru(cyclam)Cl<sub>2</sub> (S.S. Isted, Inorg. Chem., 1980, 19, 911-914) com predominância do isômero trans (80% de cis e 20% de cis). A separação dos dois isômeros foi feita por means de troca iônica e as identificações efetuadas por espectroscopia de UV-visível.

A reação do transdichlororru(cyclam)(py)<sub>2</sub> resultou na formação de transdichlororru(cyclam)(py)<sub>2</sub>, com excesso de piridina origina trans-Ru(cyclam)(py)<sub>2</sub> precipitado na forma de tetrafluoroborato. O espectro do complexo apresenta bandas a 410 e 256 nm, e foi analisado em comparação com tetraetraminas correspondentes. A banda a 410 nm pode ser atribuída a uma banda de MLCT Ru-py, enquanto que a banda a 256 nm seria uma transição interna do ligante piridina (π → π\*).

\* FAPESP, CNPq.

S.C. 3A - 5 COMPLEXOS HEXACOORDENADOS DE CRÔMIO(III) COM LIGANTES NITROGENADOS E ORGANIZADOS MONOMERIZADOS. Vânia Martins Nogueira\* e Vera Lúcia Lourenço\*, Antonio Carlos Mesabib, Maria Ríndia da Conceição e Maria Rosaly Derocis (Instituto de Química de Araraquara-UNESP)

Em comunicações anteriores (19 ERO e 32\* SBC) foram relatados os métodos de preparação e algumas propriedades de complexos de Cr(III) com ligantes nitrogenados; foram utilizados clorato de cianato e nitrato de Cr(III) e os ligantes tppa (trifluoracetilpiridina), tpa (trifluoracetilpiridina), tpa (trifluoracetilpiridina), tpa (trifluoracetilpiridina), tpa (trifluoracetilpiridina) e py (piridina), 3,5-dmp (3,5-dimetilpiridina) e dmp (2-amidomethylpiridina).

Os complexos foram preparados em solventes anidros sob aquecimento, utilizando-se proparginas metálicas convenientes. Todos foram obtidos sob estado sólido, apresentando de modo geral, cor laranja verde ou vermelha.

As análises dos complexos foram feitas através de determinação espectrofotométrica do Cr(III), sob a forma de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e de Ni<sup>2+</sup> em solução onde Lactina e Fe<sup>3+</sup> com variando de 1 e 1 dependendo do ligante e do ânion coordenado.

\* Bol. de Inq. Quím. (55-G) e Bol. de Inq. Quím. (55-G)

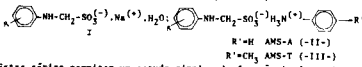
S.C. 3B - 1 DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE "AMILIN" E "BUTIRILAMONÍACO". Timothy J. Brookes e J. Sérgio B. Ferreira (IQ-UFSCar)

As lactonas sequitricarboxílicas possuem alta atividade biológica e seu isolamento, elucidação de estrutura e síntese parcial ou total são bastante estudadas na última década. A estrutura geral destas terpenos apresenta uma pentileno-butirilactona fundada em um anel carbocíclico de 6, 7 ou 10 carbonos, em duas possíveis modificações (cis ou trans). A determinação desta configuração relativa tem sido feita por vários métodos físicos e químicos geralmente laboriosos ou de baixa sensibilidade. Sugere-se um método simples para tal determinação usando espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-13C) quando a lactona é fundida a um sal de 6 carbonos.

- 1. As lactonas trans tem hidrogênios alifáticos que apresentam sinais em δ 3,35 ± 0,20, com acoplamentos grandes (anisotropia de 12-18 Hz) claramente definidos.
2. As lactonas cis tem hidrogênios alifáticos que apresentam sinais em δ 2,55 ± 0,05, ou não se destacam fora do envelope alifático abstrato de δ 2,4.
3. As lactonas cis tem hidrogênios carbônicos equatoriais que apresentam sinais em δ 4,55 ± 0,15 como multipletas não definidas de acoplamentos pequenos.
4. As lactonas cis tem hidrogênios alifáticos que apresentam sinais em δ 3,00 ± 0,25 como multipletas largas (anisotropia de ~ 30Hz).

S.C. 3B - 2 ANÁLISE DOS DERIVADOS AMS; AMS-A E AMS-T POR ESPECTROMETRIA DE MASSA E CROMATOGRAFIA GÁSICA. Robert A.M.C. de Castro; Miguel G. Neumann (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP)

Foram sintetizadas as séries AMS(I); AMS-A(II) e AMS-T(III) devido ao interesse de suas características espectroscópicas.



Estas séries permitem o estudo simples da frequência de estiramento da amina secundária na região do infra-vermelho em contraste com as dificuldades encontradas na série parental (AMS. I), na qual se observam bandas de estiramento O-H na mesma região de frequência por Espectrometria de Massa dos derivados AMS; AMS-A e AMS-T apresentam um esquema de fragmentação comum sendo que as rupturas principais correspondem à quebra de ligação N-C levando, a amônia(II) primária(s) e a ruptura de ligação C-levando à base de Schiff.

No caso dos derivados AMS-A e AMS-T o processamento de amostra por espectrometria de massa deve ser efetuada a temperatura baixa (40-80°C) uma vez que perto ou acima do ponto de fusão (120-140°C) ocorre uma decomposição prévia das moléculas o que é demonstrado pelo aparecimento de fragmentos correspondentes a dímeros da base de Schiff resultante da ruptura da ligação C-S. De outro lado um estudo por Cromatografia Gásica dos derivados AMS, AMS-A e AMS-T mostra que os compostos sofrem uma degradação na coluna (180°C) ou no injetor levando à(s) amônia(s) e aos produtos decorrentes da formação de base de Schiff.

FINEP/79
CNPq 30.0270/78-QU-7

S.C. 3B - 3 EXTRAÇÃO RÁPIDA E ECONÔMICA DE PESTICIDAS ORGANOCLO-RADOS EM LEITE. A. De Azevedo, M.L. Ribeiro, L.N.V. Travençolo, M. Carqueiro e M.A. Frollini (Instituto de Química de Araraquara - UNESP)

Densificações envolvendo contaminação de alimentos por agrotóxicos têm levado as publicações científicas para os meios de comunicação de massa tais como jornais, revistas e televisão. Como consequência, há um problema que está sendo amplamente discutido no aspecto que envolve os métodos que pode causar o mesmo.

Os alimentos contaminados em Araraquara, sobretudo os produzidos em pequena escala (para consumo local) jamais foram analisados no que concerne aos resíduos organoclorados. O estudo de resíduos de pesticidas organoclorados nos leite consumido pela população de Araraquara, por cromatografia em fase gasosa, é o método usado (1) possibilita efetuar análises com rapidez e economia, além de fornecer resultados comparáveis com os do método oficial (2). As análises efetuadas segundo o método oficial são onerosas e extremamente trabalhosas por envolverem operações muito grandes quantidade de solventes, aditivos e destrutivos, os pesticidas organoclorados são extraídos do leite em um funil de separação com adição de ácido sulfúrico concentrado a uma porção de leite em pó. O extrato obtido é então concentrado em Kuderna - Danah e injetado no cromatógrafo. Os resultados qualitativos indicam a presença dos isômeros DDT (incluindo o lindano), Dieldrin, e de outros pesticidas no leite pasteurizado tipo B "Espalho" de diferentes marcas, no leite em pó "Espalho" e em leite em pó "Espalho" de diferentes marcas. A identificação dos pesticidas presentes nestas amostras está sendo concluída.

O objetivo deste trabalho é a busca de metodologia adequada à realidade técnico-econômica brasileira e não apenas a realização de análises rotineiras de alimentos.

- (1) Valerov, D. e Anderson, M., "Economic Method for Analysis of Pesticides in Milk by Gas-liquid Chromatography", J. Assoc. Off. Anal. Chem., 53, 532 (1980)
(2) Lere, W.M., "Determinação de Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Alimentos", Rev. Inst. Adolfo Lutz, 23, 125 (1971)

S.C. 38 - 4

CONCENTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO DA POPULAÇÃO DE SÃO CARLOS E ARARAQUARA

Osvaldo A.M. Castellano, Maria Pereira e Odécio Glezer (UNICAMP)

Com a finalidade de avaliar o grau de contaminação das águas consumidas pela população das cidades de São Carlos e Araraquara, quanto a resíduos de pesticidas organoclorados, foram analisadas amostras de diversos rios e em diferentes épocas do ano. Para a cidade de São Carlos foi feita uma amostragem em outubro de 1979 e três nos meses de maio, julho e agosto de 1980 respectivamente. Para a cidade de Araraquara houve apenas uma amostragem no mês agosto de 1980. As análises de inseticidas (DDE, DDT, Dieldrin, Aldrin, Dieldrin, Dieldrin, Endrin e Endosulfam) foram realizadas com extração direta dos resíduos com solvente orgânico, seguida de separação em colunas de sílica ativa, com o uso de reagentes e determinação por cromatografia gasosa, com detector de captura eletrônica em cromatógrafo a gás CG, modelo 370. Os resultados mostram que para a cidade de São Carlos a concentração de resíduos de DDE variava de 0,09 a 0,3 ppb apresentando 0,2 ppb em média no mês de outubro de 1979. A amostragem de julho de 1980 apresentou uma variação de 0,6 a 1,1 ppb e 0,8 ppb em média. Amostragens feitas no nível dos tanques de água de Estação de Tratamento antes e após 3 decantações e filtração mostraram momento da contaminação de certos resíduos após cada etapa de tratamento. A análise de água de um dos filtros mostrou alta concentração de DDT. A amostragem dos rios de Araraquara mostraram menor nível de concentração de resíduos de pesticidas que as de São Carlos. Em ambos os casos as concentrações desses resíduos estão abaixo dos níveis de tolerância permitidos pela legislação em vigor, havendo apenas duas exceções em São Carlos, mas que considerando o pequeno número de amostragem é irrelevante.

S.C. 38 - 1

ESTUDOS CONFORMACIONAIS DE DNA UTILIZANDO-SE SONDAS DE FLUORESCÊNCIA

Lúcia Andreu Gullio e Nelson Durán (Instituto de Química-UNICAMP)

Têm-se utilizado numerosas sondas de fluorescência para o estudo conformacional de DNA, por exemplo, acridina orange, proflavina, brometo de etídio, azul de Toluidil, etc (Burns, Photochem. / Photochem. Rev., 2, 88 (1980)). Tais sondas são diferentes informações que são fornecidas por estudo de difração circular (Vielgel e col., Photochem. Photochem., 2, 199 (1979)), pode-se obter informações das modificações ocorridas no DNA. Foram estudados os efeitos de cálcio bivalentes (Clayton, Photochem. Photochem., 2, 199 (1980)), como sistema triplicado (Durán e col., Photochem. Photochem., 2, 113 (1980)), sobre DNA. Um método de detecção de quebras de fitas simples no DNA, por moléculas bivalentes, foi desenvolvido. Frações de DNA desnaturado podem ser estabilizadas usando uma curva de calibração que se obtém com base em que acridina orange ligada ao DNA tem uma absorção/fraca a 530 nm e uma forte a 640 nm comparando a do corante com o DNA nativo. Este método de fluorescência mostrou-se mais prático e informativo no estudo de modificações no DNA quando comparado com gradientes de densidade e estudo de conformação por difração circular.

Financiamento CNPq (BRASIL)

S.C. 38 - 2

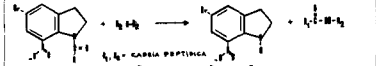
DESORÇEM DE TRANSMIRASE. ANNA LÚCIA LYRA, ALFIRIO DE OLIVEIRA E CECÍLIA LALUCE (Instituto de Química de Araraquara - UNESP)

Foi desenvolvido um meio de cultura que permite o crescimento de *Streptococcus aureus*, resultando em meio rico em atividade de transmirase. O meio foi desenvolvido em 1974. Os parâmetros críticos de atividade do extrato bruto foram apresentados no 19 Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, realizado em São Carlos, em 1979. A atividade crítica no meio congelado é estável durante dois anos pelo menos. O extrato liofilizado é, na presença de bismuto 0,1, estável por sete dias à temperatura ambiente a dois meses a 3°C. O extrato em gelado tem atividade crítica e perde atividade depois de um mês a 30°C. A determinação de COT (12-oxo-2-oxo-3-oxo-4-oxo-5-oxo-6-oxo-7-oxo-8-oxo-9-oxo-10-oxo-11-oxo-12-oxo) por método ultravioleta usando desidrogenase específica de coração de porco com ensaio indicadora é rotina em laboratório de análises clínicas. Em nossos estudos utilizamos o método de Karmali (Karmali, A. J. Clin. Invest., 34, 131, 1955) modificado por Henry (Henry, J. B., Clinical Chemistry, Technol. Manual, 1964). Verificamos que o extrato liofilizado de *S. aureus* pode ser utilizado, nas condições do método, diretamente como ensaio indicadora sem necessidade de purificação. O extrato obtido com 400 U/ml de atividade pode ser diluído até 10 vezes para ser utilizado 0,6 ml de diluição em cada determinação. A curva de desorção de COT utilizada em cada paciente com hepatite mostrou-se linear para variações de 4 a 340 µg/ml até 0,290. Cloroxo de sódio 0,9% não interfere na determinação quando utilizado para diluir amostras de pacientes com essas alterações de hepatite. O extrato analítico substituído a análise desidrogenase de Merckcat 60332, de Merck, com rigorosa reprodução de resultados para uma mesma amostra de soro de paciente com hepatite ou entera. A 3 ml de solução tampão do kit Merck adicionais 0,05 ml do extrato bacteriano no lugar de ensaio fornecido pelo kit e a solução tampão-enzima microbiana não perdura a atividade durante um mês a 5°C.

S.C. 38 - 3

FOTOCATÁLISE DE AMINOCÍDIO-O-METIL ESTERES COM 1-ACETIL-3-BROMO-7-NITROINDOLINA. ANA LÚCIA LYRA, ALFIRIO DE OLIVEIRA E CECÍLIA LALUCE (Inst. de Quím. São Carlos - USP)

Os trabalhos anteriores mostraram o uso de 3-bromo-7-nitroindolína (N-Bnl) como proteção de α-carbônios de aminoácidos na síntese de peptídeos protegidos, via fotólise. Mostramos também que a fase de cura da reação é caracterizada pela presença de um intermediário bastante reativo com propriedades ácidas. Os acoplamentos em α-ésteres de peptídeos (-COOH-NH- -C-NH-) são reativos por ciclohexil-α-carbocilindolína ou ésteres ativos, que são um último intermediário ácidos acilados. É nossa intenção estudar a aplicação de 1-acetil-3-bromo-7-nitroindolína como agente simultâneo de desproteção e acoplamento de α-ésteres com o seguinte:

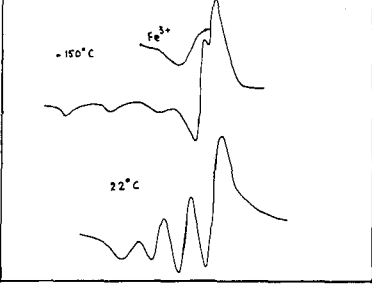


Os estudos iniciais estão dirigidos às reações mais simples de acilação de ésteres metílicos de aminoácidos. As fotólises foram realizadas em tubos de pirax, com lâmpada alta de mercúrio, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Dioxano contendo 0,03 molar de fenilalanina ou glicina metil éster e 0,04 molar de Acetil-Nbl, após reação negativa para ninhidrina. N-metilserina foi utilizada em várias concentrações para neutralização do excesso de ester. Os produtos finais de fotólise (N-Bnl, Ac-Nbl em excesso e N-acetil-α-amino-β-O-metil ésteres) foram separados por cromatografia de coluna em sílica-gel, eluída com Hexano/Acetona/Ácido Acético (95:5:5). A fração contendo Ac-Nbl e ésteres acilados (apresentam o mesmo Rf de 0,47; Rf=0 para os ésteres) foi recolhida e hidrolisada por 24 h em HCl 6N a 110°C. Cromatografia de camada delgada dos hidrolisados mostrou a presença de glicina e fenilalanina (deslocamento relativo de 100). Nenhuma alteração foi observada nos compostos estudados quando submetidos à fotólise, na ausência de Ac-Nbl. A concentração de base ideal foi a estequiométrica ao ester. A reação negativa à ninhidrina e a presença do respectivo aminoácido no hidrolisado da fração com Rf igual ao dos seus respectivos N-acetil-O-metil ésteres mostra o caráter acilado da reação fotocatalítica, abrindo boas perspectivas com relação ao estudo de sua aplicação com o agente simultâneo de desproteção e acoplamento na síntese de polipeptídeos. Condição PHER e PAPER.

S.C. 38 - 4

INTERAÇÕES DE HEMOGLOBINA DE APLEZIA BRASILEIRA COM O ION DE CO. M. T. B. DE OLIVEIRA, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP e J. C. S. DE OLIVEIRA, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP

A molécula de hemoglobina (Hb) de aplesia brasileira difere em muitos aspectos da hemoglobina (Hb) de baleta. Especificamente, o aumento do fator de que por um lado o conteúdo de resíduos de histidina nestas moléculas é bem diferente e por outro o resultado de que o H-terminus da Hb de aplesia está bloqueado. Ambos estes fatos podem ter um influência considerável no comportamento desta molécula. A metodologia de método de transição de proteínas e o estudo do complexo por RFE constitui um método eficaz para obter informações sobre os centros vestíveis destas proteínas e de possíveis mudanças conformacionais induzidas por diferentes processos e agentes. No presente trabalho os complexos de Co com Hb de baleta e de aplesia foram comparados a temperatura ambiente e a 150°C. No caso de Hb de baleta o complexo foi preparado utilizando-se de proteína e a proporção de Co/Hb de 1:1. Para Hb de aplesia usamos íons de Co/Hb a concentração de proteína de 1,3M. Os espectros de RFE dos complexos puro e dos complexos com Hb de baleta e de aplesia foram comparados com o complexo de Co com Hb de baleta. No caso de Hb de baleta, há evidência de participação de nitrogênio (espectro a 150°C). Este resultado está de acordo com a presença de resíduos de histidina e possivelmente com o bloqueio do H-terminus. O espectro do complexo a temperatura ambiente mostra um grau considerável de movimento do Co sugerindo a ligação através de um único resíduo proteico, o que nos leva a crer que os outros ligandos do Co possam ser moléculas de água. Este resultado também é bem diferente do caso de Hb de baleta.



S.C. 38 - 5

INATIVAÇÃO DE XANTINA-OXIDASE PELOS CATALISADORES DO ÁCIDO PÍCICO EM CÉLULAS CANCEROSAS. GASTÃO GLEZER (IQ-UNICAMP), LÚCIA M. INOCENCINI (IQ-UNICAMP) e NELSON DURÁN (IQ-UNICAMP)

Em casos de câncer aderem diversos catalisadores (pirazin-6-aldeído, 6-hidroxi-pirazin-6-aldeído, 6-hidroxi-pirazin-6-carboxilol). Paralelamente encontra-se baixa atividade de xantina oxidase em caso de câncer (Innocentini e col., IX Reunião An. Soc. Bras. Bioquím., Abstr. C-16 (1980)). O método de detecção de estas dos enzimas está sendo utilizado com bastante êxito (De Toledo, Anal. Biochem., 125, 36 (1980)). Foi determinada a inativação de xantina-oxidase na reação quimiluminescente presença de acetaldeído e bicarbonato pelo método (10% de inativação), pirazin-6-aldeído (70% de inativação) e pirazin-6-carboxilol (15% de inativação). A diferentes períodos de inativação de xantina-oxidase com pirazin-6-aldeído mostrou-se que a inibição é distinta. Demonstramos extremamente sensível à baixas concentrações de catalisadores. Não discutimos os dados relacionados como método analítico na detecção destas catalisadores em fluidos biológicos. (CNPq).

S.C. 44 - 1

ESTUDOS ESTRUTURAIS DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO DE LANTANÍDEOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS I: ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DE HEXAFLUOROFOSFATO DE ÉRBITO E SAMÁRIO E N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-TETRAMETILMALONAMIDA. E. C. Castellano (Instituto de Física e Química de São Carlos-USP) e R. V. Becker (Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná)

As estruturas cristalinas dos compostos do título, de fórmula Ln<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> com Ln=Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, foram determinadas por métodos difratométricos de raios-X e refinadas anisotropicamente até os valores R=0,088 e 0,054 respectivamente.

Os grupos espaciais e as dimensões das células unitárias são a) Sm<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, b) Er<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·4C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> para a primeira e P2<sub>1</sub>/c, a=10,555(1), b=17,085(1), c=16,372(2) Å, d=102,1(2)° para a segunda.

Amos cations estão octaédricamente coordenados aos átomos de oxigênio dos grupos carbonílo de quatro ligantes N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-tetra metilmalonamida, formando um antiprisma de Arquimedes aproximado de simetria ideal S<sub>24</sub> (D<sub>4d</sub>). Os complexos são essencialmente diferentes em que para o caso do samário as ligações dos ligantes abrangem apenas arestas ao longo das faces quadradas do antiprisma enquanto que na estrutura do érbio os ligantes abrangem também arestas.

Evidências espectroscópicas e estruturais parecem indicar a possibilidade de um amorfismo 4e2 (D<sub>2d</sub>) - 8e2 (D<sub>4d</sub>) no composto de samário.

FAPESP - BID-FINEP - CNPq

S.C. 44 - 2

DADOS CRISTALOGRAFICOS DO DIBROMOHEXAMETILBIS(PIRIMIDINO)MANGANESE(II) - [Mn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] E DITETRAFLUOROBIS(PIRIMIDINO)MANGANESE(II) - [Mn(CH<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. SILVIA A. ANTUNES, ROYCE TULLA e MARIA R. DAVOLOS (Instituto de Química de Araraquara - UNESP)

Com o objetivo de determinar a estrutura cristalina destes complexos por difração de raios-X, decidimos, numa primeira etapa, obter os dados cristalográficos, empregando-se para isto uma câmara de pressão.

Foiz as análises das fotografias de nível concluídas, que os cristais de ambos os complexos pertencem ao sistema ortorrômbico. Por outro lado, as análises sistemáticas (Tabela 1) permitiu definir os grupos espaciais P2<sub>1</sub>/c, e Pbc<sub>2</sub>, respectivamente. A tabela 2 dá as constantes da célula de dois complexos estudados.

	[Mn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	[Mn(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
a (Å)	13,84	10,87
b (Å)	15,47	22,13
c (Å)	16,79	27,81
V (Å <sup>3</sup> )	4114	6642
Z	4	8
d <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,37	1,37
d <sub>exp</sub> /cm <sup>3</sup>	1,38	1,45

Tabela 2. Constantes de célula. Já foram coletados os dados da intensidade do complexo [Mn(CH<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] no difratômetro automático CAD-4 do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, estando atualmente na fase de resolução da sua estrutura.

CNPq

S.C. 44 - 3

UM NOVO DISPOSITIVO PARA PESAGEM "EXTERNA" DE OBJETOS EM BALANÇA ANALÍTICA - APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA PELO MÉTODO DE BOM. MENEZES E. FOM, A. MURTA DE COSTA FERREIRA e VÍTORIA K. LAMOTZ OROZIO (I.Q. - U.S.P. - SÃO PAULO)

Nos cursos de graduação e mesmo de pós-graduação, a abordagem de tópicos estruturais, especialmente os referentes a compostos de metais de transição, costuma ser ilustrada por meio de determinação de susceptibilidade magnética. Um método muito conveniente para experimentos de alunos é o método de Bom, sendo necessário um feixe de uma balança analítica. A maneira do comento, cuja susceptibilidade magnética se vai determinar, é colocada em um tubo de vidro, que deve ser pesado estando a amostra no campo magnético do feixe no zero da balança, e a variação de peso de amostra produzida pelo campo magnético. Tais pesagens requerem uma adequação de balanceço, que se geral é feita de recipientes especiais produzidos no prato de balanceço com o mesmo peso e mesma forma de tubo de vidro. A massa de balanceço deve ter sido perfurada, sob o prato, para permitir a passagem de corrente. O feixe é colocado sob o tubo de vidro. Entretanto, nos modelos de balanceço em que o mecanismo de trava se situa sob o prato, esta adequação é dificultada. Reconhecendo isto e os inconvenientes de "desviar" do seu uso normal uma balança analítica, que costuma ser muito solicitada, estamos propondo um novo dispositivo, dimensionado para ser colocado sobre o prato de balanceço, no momento de pesagem, e que permite a determinação de massa de corpos suscepcionais fora do compartimento de balanceço. A reprodutibilidade e exatidão de medida, na ausência de circulação de ar, são comparáveis às de pesagem direta do corpo sobre o prato. Desta maneira, a determinação de susceptibilidade magnética fica sujeita apenas aos fatores inerentes ao método (homogeneidade de empacotamento de amostra, posição do tubo no campo magnético). O sistema proposto é indubitavelmente mais versátil do que o recomendado por Eaton & Eaton (J. Chem. Educ., 26, 270 (1979)), pois pode ser usado em estudos com variação de temperatura. Além disso, constitui um recurso vantajoso em todos os experimentos que exigem pesagem "externa" (por ex.: estudos termogravimétricos, determinação de densidade de corpos pelo empuro, etc.).





S.C. 5A - 2 ESTUDO POTENCIOMÉTRICO SOBRE A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NO SISTEMA FERRO(III)/AZOTETO. Eduardo F.A. Neves (Instituto de Química, São Paulo, USP) e José Fernando de Andrade (Departamento de Química, FFLUX-UFSP)

Dentro de uma linha de pesquisas que se desenvolve no setor de Química Analítica do Instituto de Química da USP, a reação entre cátions de ferro(III) com Tons azoteto (N<sub>3</sub><sup>-</sup>) havia sido objeto, apenas, de pequeno estudo preliminar. Verificou-se, naquela oportunidade, através de medidas potenciométricas e polarográficas, que os complexos que se formam sucessivamente chegam preferencialmente à espécie neutra com três ligantes, Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, com pequena tendência a formar espécies aniônicas.

Na literatura, vários autores estudaram apenas a formação de primeira espécie [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], visando a elaboração de novos métodos analíticos e a determinação da constante de formação (via espectrofotométrica ou condutimétrica).

No presente trabalho, estudou-se potenciométricamente, em força iônica 0,1M (meio perclorato), o sistema em questão. Trata-se de um método competitivo em que se mede o consumo de Tons azoteto, por ferro(III), pela variação de pH do meio tamponado (N<sub>3</sub><sup>-</sup>/HN<sub>3</sub>). A adição de metal à solução possibilita a formação de complexos do tipo [Fe(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, o que provoca um consumo de ligante.

As medidas foram efetuadas utilizando-se um potenciômetro da Orion-Digital Iona-Typer-modelo 901 A, uma célula fechada (termoestabilizada) e um eletrodo de vidro padronizado de Hachon (modelo EA-121). Realizaram-se os cálculos através de um calculador programável Hewlett-Packard (HP-97).

O tratamento gráfico de Leden forneceu o número das diferentes espécies formadas no sistema, assim como, os valores das respectivas constantes globais de formação e de equilíbrio. Esses valores foram também obtidos por resolução de matrizes, método baseado no princípio dos mínimos quadrados.

Nas condições de estudo, foram encontradas três espécies, mononucleares, cujos valores das respectivas constantes, em primeira aproximação, são:

K <sub>1</sub> = 2,40.10 <sup>5</sup>	K <sub>2</sub> = 40,15
K <sub>3</sub> = 1,38.10 <sup>8</sup>	K <sub>4</sub> = 5,75.10 <sup>2</sup>
K <sub>5</sub> = 1,78.10 <sup>10</sup>	K <sub>6</sub> = 1,29.10 <sup>2</sup>
K <sub>7</sub> = 2,93.10 <sup>11</sup>	K <sub>8</sub> = 1,65.10 <sup>1</sup>
K <sub>9</sub> = 3,13.10 <sup>12</sup>	K <sub>10</sub> = 1,07.10 <sup>1</sup>

FAFESP e CNPq

S.C. 5A - 3 ESTUDO DE NUCLEAÇÃO DE NÍQUEL EM AÇO 1020 - PARTE II. V.S. BAGATO e C.V. D'ALMEIDA (Grupo de Eletroquímica - IQ - UFSCar)

Como continuação de parte I (1), o presente trabalho descreve os resultados das observações microscópicas da deposição de níquel sobre aço 1020 e a partir de um banho de Watts, à distintas potenciais de deposição, correlacionando-as as observações com resultados cronopotenciométricos.

Foi utilizado um equipamento PAR para controle dos potenciais de crescimento e a cronopotenciometria, um microscópio Olympus até 1000x, para observação das formas de depósito.

A determinação galvanostática de uma curva I vs E, no banho de Watts em condições reais de trabalho, foi ligada à uma taxa de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Esta curva que apresenta efeitos dos fenômenos difusionais justo para as cor. (densidade de trabalho - 0,75 mA/cm<sup>2</sup>, 21 mA/cm<sup>2</sup>).

Salto potenciométrico, seguidos de cronopotenciometria, de -600 mV à potenciais até -2200 mV, e observando a superfície do eletrodo do microscópio, permitiu detectar já para -900 mV e 20s, o aparecimento da área de deposição que apresenta crescimento com o tempo.

Para correntes a -300 mV (20s), se observa depósito em forma de pequenos núcleos, crescendo preferencialmente em direção à solução. Estes resultados mostram que no caso do banho de Watts é necessário considerar não só o crescimento lateral dos núcleos, mas também o crescimento perpendicular à superfície da deposição. Isso se traduz em que para baixos potenciais e curtos tempos, a cronopotenciometria mostra um decréscimo da corrente tendendo à pequena valores estáveis. Para potenciais maiores (onde se observam filamentos depositados), a corrente passa por um mínimo, e o aumento em longo tempo é devido ao crescimento do depósito perpendicular à superfície de deposição, e o decréscimo é devido ao aparecimento de regiões de concentração, como é possível demonstrar variando múltiplas camadas observáveis ao microscópio.

Para potenciais maiores (que os normais de deposição no banho Watts) observamos um depósito pulverulento, típico de condições difusionais e a cronopotenciometria, mostra um mínimo de corrente. O acréscimo só devido ao crescimento do depósito perpendicular à superfície de deposição, e o decréscimo é devido ao aparecimento de regiões de concentração, como é possível demonstrar variando múltiplas camadas observáveis ao microscópio.

Referências  
(1) C.V. D'Almeida e V.S. Bagato. Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, pag. 130/138 (1980).

S.C. 5A - 4 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS EM ELETRODOS DE TUNGSTÊNIO. Paulo T.A. Sumegi (Instituto de Química da USP), Humberto Testagrossa (Instituto de Química da USP) e Tibor Rabotai (Instituto de Química da USP)

Com o fim de estudar o tungstênio como eletrocatalisador da oxidação do etanol em meio ácido, foram realizados ensaios potenciométricos do eletrodo.

Para Experimental: Preparou-se a voltmétrica cíclica com técnica de perturbação, utilizando o instrumento PAR, modelo 170. De célula convencional de três eletrodos, o de calomelano saturado (ECS) serviu de referência, contra eletrodo de platina, e um fio de tungstênio policrostalizado, purificado espectroscópicamente, área geométrica 50 mm<sup>2</sup>, previamente polido com lixa d'água e alumínio 0,25µ, finalmente tratado com ácido clorídrico, serviu como eletrodo de trabalho. As soluções foram preparadas a partir de água bi-deionizada, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH análico.

Uma série de ensaios foi procedida de uma catódica do eletrodo de trabalho em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,15 M e potencial constante de -1000 mV (ECS) durante 30 segundos.

As superfícies foram realizadas em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 0,5 M e potencial inicial fixo de -100 mV (ECS) e potencial de inversão variável de 0 a -1000 mV (ECS) e velocidade de 50 mV/s.

Foram efetuadas ainda experimentos variando-se o tempo de repouso entre uma varredura e outra, no intervalo de -100 mV, 1000 mV, a velocidade de 50 mV/s.

Resultados: O ciclo voltamétrico não apresenta diferenças sensíveis entre o comportamento da superfície H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH e o de interface H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para um determinado tempo de repouso no potencial de inversão. De fato, a resposta catódica não muito bem caracterizada ocorre a cerca de -100 mV.

A inversão na resposta catódica com o potencial de inversão modificada pelo diminuição da corrente de pico anódico e deslocamento para potenciais mais catódicos do potencial de inversão correspondente, quando o potencial de inversão é levado a valores mais catódicos.

Verificamos também que há um aumento da corrente de pico anódico quando o tempo de repouso é aumentado, mantendo-se inalterada a resposta catódica.

Conclusões:  
1- A adsorção do etanol no meio ácido sobre a superfície do tungstênio é bastante desfavorável devido à formação de filmes de óxido pouco condutor.  
2- A cinética da adsorção do etanol, em primeiro estágio, sobre a superfície do metal o qual, aparentemente, favorece a adsorção do álcool.  
3- A formação de óxido de tungstênio passa a predominar a partir do potencial anódico de +100 mV desfavoravelmente assim a adsorção do etanol.  
4- A adsorção do etanol depende do tempo de contato entre o eletrodo e a solução.

CNPq

S.C. 5B - 1 SÍNTESE DE DERIVADOS INDOLÍDICOS BIOLÓGICAMENTE ATIVOS. Paulo R.R. Costa<sup>(a)</sup>, Eliseu J. Barreiro<sup>(b)</sup>, Néria R.V.R. Barrocas<sup>(c)</sup>

(a) Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.  
(b) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, S.P.

O núcleo indólico substituído está presente como parte integrante da estrutura de diversas moléculas biologicamente ativas. Entre os produtos naturais e indolídicos encontrados a morfotina, substância de atividade neuro-hormonal, a reserpina, um agente hipotensor largamente usado em terapêutica, o ácido indolídico, substância de ação fito-hormonal. Entre as drogas indolídicas sintéticas terapêuticamente úteis encontram-se, entre outras, a indometacina, substância amplamente utilizada como agente anti-inflamatório em clínica médica.

Neste trabalho descrevem-se a síntese de ácidos indolídicos e carbocilicos 1 e 2, potenciais agentes anti-inflamatórios, utilizando como matéria prima o etanol, substância natural abundante no Brasil. A partir de 3, que explorando a presença do grupo metil benzênico preparou-se a compostos 2 e 4, que substituídos nas condições de reação de hidrogenação catalítica, com solvente apropriado, fornecem com elevado rendimento global os compostos 1 e 2. Enquanto que a hidrogenação catalítica, com solvente apropriado na forma de etanol, substituído com compostos 3 e 4, fornece agentes anti-inflamatórios não-esteroidais, o composto 5, que não é usado atualmente, enquanto que outros derivados indolídicos de interesse terapêutico potencial estão sendo sintetizados no laboratório utilizando o etanol como produto de partida.

1. R<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>  
2. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H  
3. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>  
4. R<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, R<sup>2</sup>=H  
5. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CO<sub>2</sub>Et  
6. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=H

1. Parte VI de série: Utilização de Produtos Naturais Abundantes como Sítios na Preparação de Compostos Biologicamente Ativos; Parte IV (J. Barreiro, Paulo R. Costa e Paulo S. Barrocas), trabalho precedente.  
2. A indometacina é comercializada com o nome fantasia de "Indocid" Merck-Sharp Dohme Co.  
3. Alfred Burger Ed., "Medicinal Chemistry", Wiley-Interscience, London, 1970.  
4. Este trabalho recebeu apoio financeiro da FINEP/CNPq-UFRJ e CNPq (1111/53/76, 2222/79/78).

S.C. 5B - 2 A ADIÇÃO DE "DILIOCARBENOS" A CARVONA. Timothy J. Brockman e Yusuf B. Awad (IQ-UFSCar)

Estamos estudando a síntese de acetarpenos biologicamente ativos a partir de monoterpênicos simples encontrados em óleos essenciais brasileiros. Por exemplo, propomo a síntese de gualmidos a pseudo-gualmidos a partir de "pseudocamphor", onde é necessário efetuar um rearranjo do mal diclorocarbene a um mal ciclopropano. Dentro dos métodos disponíveis para tal seqüência de reação, decidimos estudar a adição de "diliocarbano" a pseudocamphor por um rearranjo catalítico.

Investigamos a adição de "diliocarbano", gerado de clorofórmio e NaOH nas condições de transferência de fase, o tetraetilamônio, licoano e carvona. As reações 1 e 2 respectivamente demonstraram que "diliocarbano" gerado nas condições 1 e 2, adiciona-se a pseudocamphor, gerando os compostos 3 e 4. Quando se adiciona "diliocarbano" gerado nas condições 1 e 2, demonstramos que "diliocarbano" reage com nucleófilos. Conseqüentemente as espécies reativas envolvidas nestas duas reações não podem ser ambas "diliocarbano". É concluído que "diliocarbano" reage normalmente com nucleófilos e devemos supor que a reação de "diliocarbano" é anômala.

Em tempo de mecanismo proposto para geração de reação de "diliocarbano" por transferência de fase, concluímos que carvona adiciona normalmente a "diliocarbano" mas a reação envolvendo bromo processo com uma espécie nucleofílica (provavelmente o carbaníon tribromometílico).

S.C. 5B - 3 PRINCÍPIOS FITOQUÍMICOS DE PLANTAS MEDICINAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SILVANO, R. L. D'ALMEIDA, A. TAVELAN, L. M. L. HORA, J. C. FORRER, R. A. (Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

Com o objetivo de conseguir informações sobre a ocorrência em plantas usadas como medicinais pela população da região central do Estado de São Paulo, de substâncias orgânicas pertencentes às principais classes de substâncias naturais, está sendo desenvolvido trabalho de triagem em extratos benzenolíticos alcohólicos e hidroalcohólicos obtidos a partir de 20 das seguintes plantas: *Echinodorus macrophyllus* Lam. Alismaceae (1); *Struthanthus flexicaulis* (L.) Lam. Loranthaceae; *Cassia aff. sp.* Leguminosae (11); *Cassia aff. occidentalis* L. (IV) Lam. Leguminosae; *Hibiscus sp.* Lam. Compositae; *Mimosa lewisii* (V) Lam. Leguminosae; *Eugenia uniflora* (VII) Lam. Myrtaceae e *Antipathus sp.* (VIII) Fam. Rutaceae.

Para os extratos foi investigada a presença de alcalóides através de testes com reagentes de Meyer, Dragendorff, Wagner, Nagai entre outros (1) e por cromatografia em camada delgada de Silica Gel G, usando como solvente butanol, ácido acético e água (4:1:5, v/v, fase superior) e metanol:H<sub>2</sub>O (20:1 v/v). Flavonóides foram detectados segundo procedimentos descritos por Domingos (2) e Harborne (3) e glicosídeos cianogênicos foram investigados por reação com água clorídrica sob agitação mecânica, após sendo desacetilados com testes para coumarinas e saponinas. Os resultados obtidos até agora indicam que alcalóides estão presentes em (1), (IV) e (VII) e flavonóides se apresentam em VI, VII e VIII. Em nenhuma das plantas estudadas foi verificada a presença de glicosídeos cianogênicos.

1. Parlati, G.J., Quilley, R.W. - J. Pharmac. Sci. 56, 1312, 1967.  
2. Domingos, R.Z. - Métodos de Investigação Fitocímica, Ed. Síntese, 1973.  
3. Harborne, J.B. - Phytochemical Methods, Chapman and Hall, 1973.

S.C. 5B - 4 QUIMIOESTERIFICAÇÃO DE APOCINACAS. Vanderlan G. de Silva (FAPESP), Maria Fátima de Silva (IQ-UFSCar) e Otto R. Gottlieb (IQ-UFSP)

Alcalóides indolo-monoterpênicos ocorrem em três famílias vegetais: Apocynaceae, Loganiaceae e Rubiaceae. Distribuídos o uso desses alcalóides, como marcadores sistêmicos, apenas em Apocynaceae, subfamília Flacourtiaceae. Biogêneticamente, cristofano e mevalonato, os precursores primários dos alcalóides indolídicos, produzem um número muito grande de esqueletos, tornando, assim, a classe de marcadores mais complexa de via química. Essas esqueletos foram agrupados de acordo com a disposição dos átomos de carbono originado de mevalonato, onde eles podem ter preservado a disposição original (Corymbane) ou sofrido nas espécies de rearranjo (Apocynane e Iboag). A evolução desses alcalóides nas tribos de Flacourtiaceae pode ser resumido no dendrograma abaixo:

As distâncias taxonômicas entre essas tribos e seus respectivos gêneros foram calculadas considerando a probabilidade relativa de ocorrência e o índice de origem para cada alcalóide [1]. A correspondência dessas distâncias com o dendrograma acima e as classificações morfológicas é bastante satisfatória. (CNPq)

1. Cagan, M.A. and Gottlieb, O.R. (1978) *Biochem. Syst. Ecol.* 6, 225.

S.C. 5B - 5 ESTUDO QUÍMICO DA ARNICA DO BRASIL (SOLIDAGO MICROGLOSA D.C.). Lúcio M.B. Torres (Universidade Federal do Maranhão), Nidia F. Roque e Maria A. Kiseu (Universidade de São Paulo)

Este trabalho tem como objetivo o estudo da composição química de uma espécie de família Compositae, *Solidago microglosa* D.C., que é utilizada na medicina popular na substituição de *Arnica montana* L. e por isto conhecida como Arnica do Brasil. O principal emprego da infusão das partes aéreas da arnica é no tratamento de contusões, feridas e derrames sanguíneos.

Do extrato hexânico de *S. microglosa* isolou-se, por processos cromatográficos, hidrocarbonetos alifáticos, ésteres graxos, um sesquiterpeno não identificado e um triterpeno de p.f. 155° e fórmula molecular C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O.

O extrato etanólico foi submetido a partição. De fração polar foram isolados 3-rainosil queretina (queretrolin), um glicosídeo esteroidal e uma substância altamente polar provavelmente uma saponina. A fração apolar foi cromatografada em coluna e forneceu fitol em pequena quantidade e ésteres graxos. A queretina é o principal componente do extrato etanólico na proporção de 35%.

A atividade medicinal de infusão de arnica é atribuída a flavonóides do tipo queretina. A existência de grande quantidade de queretina na *Solidago microglosa* justifica sua utilização como sucedâneo de arnica verdadeira. (CAPES, FAPESP, CNPq)

S.C. 5C - 1 MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DA REPRESA DO LAGO (RHOA) MATIQUÊ (OC-UPCAR), MATIQUÊ (OC-UPCAR).

Foi determinado o teor de matéria orgânica nos sedimentos de Represa do Lago e suas tributárias, dentro do projeto de caracterização química dos mesmos.

As amostras foram coletadas com draga de Khan, e com secaridade nos lugares pouco profundos e com muito resíduo de plantas aquáticas, em vários pontos de Represa e em todos os seus tributários nos totais de 21 amostras em junho de 1978 (Inverno) e outras 21 em dezembro de 1978 (Verão).

A determinação da matéria orgânica foi feita por perda de massa por ignição das amostras secas ao ar. Jackson, 1962, recomendou para solos 350-400°, no entanto, neste trabalho adotamos ignição a 350° por 6 horas pois constatamos por ATG perdas de matéria orgânica a temperaturas superiores a 400°.

Em vista de considerável diversidade de fontes de matéria orgânica (MO) alóctona, mesmo em bacias não sujeitas a contaminação pelo homem, e também pelo fato de que a MO autóctona varia de lago para lago, há toda razão em se esperar considerável diversidade na composição como na quantidade de MO total e da atividade nas águas dos lagos (Hutchinson, 1975), acontecendo o mesmo em relação aos sedimentos.

Desse modo, observamos que de modo geral, houve um aumento considerável na porcentagem de MO dos rios para a represa, continuando o rio Itaquari (colares de inverno e verão).

No que concerne as amostras da represa houve um aumento de barragem para a direita com 15% na barragem, 3% na região média e 4% na cabeceira, o que está relacionado de acordo com o fato de existir uma enorme quantidade de corificas aquáticas na cabeceira.

Nossos resultados mostraram também:

- existe relação entre teor MO e unidade hidrográfica
- CTC está relacionada com teor MO
- MO é inversamente proporcional a densidade aparente
- parece contribuir dos rios para teor MO
- parece existir relação entre MO e teor NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

-71-

**S.C. 5C - 2** TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO DE ARGILAS. Alípio de Carvalho, Teresa Cristina Costa Vial, Maria de Lourdes Barial e Milsa Baralli (Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

Argilas com teor de ferro superior a 1% apresentam problemas na utilização industrial para a obtenção de refratários. Assim, estudou-se a possibilidade da aplicação do tratamento microbiológico em argilas contendo teor elevado de ferro objetivando-se a diminuição do mesmo e a alteração da sua estrutura. A atividade microbiana foi acompanhada através de análises químicas.

A redução obtida foi superior a 30% após 7 dias de crescimento microbiano se as argilas com teor inicial de ferro de 36% em frascos sem agitação. Se o crescimento for feito em frascos agitados (250 rpm) a redução no teor de ferro da argila usada será superior a 60%.

Quando se usa argila com teor inicial de ferro de 21% a redução passa a ser de 50% se os frascos são agitados.

Entre os microorganismos utilizados o *Aerobacterium aerogenes* mostrou-se o mais eficiente nos dois processos, quando se usa um frasco de Erlenmeyer de 250 ml contendo 150 ml de meio Sabouraud-Dextrose, 5 g de argila e 1 ml de inóculo. Se o crescimento microbiano for inferior a sete dias a redução obtida será menor, mas não será maior se aumentarmos este tempo.

Quando a argila é submetida a mais de um tratamento (tratamento múltiplo) observou-se que a redução obtida em uma etapa é sempre inferior à de etapas anteriores.

-72-

**S.C. 5C - 3** DETERMINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS FENÓLICAS COM O REAGENTE DE FOLIN-DENIS. Irizem Simchani Jr. (USFscar) e Adalberto P.P. Toledo (UFSCar).

As substâncias fenólicas estão largamente distribuídas no reino vegetal, de desempenhando múltiplas funções, algumas das quais ainda são convenientemente estudadas.

O primeiro problema no estudo de compostos fenólicos de plantas é a sua extração do tecido vegetal com um mínimo de alteração na estrutura de dosagem e caracterização de componentes individuais. A essa respeito, os diversos compostos fenólicos tem sido determinados por cromatografia e espectroscopia e os testes de fentol total tem sido usado o método de Folin-Denis e o índice de armazenamento.

Este trabalho tem por objetivo comparar a influência de alguns parâmetros do método de Folin-Denis, visando uma padronização da metodologia. Assim, foi estudada a influência do tempo decorrido, entre a reação com o reagente de Folin-Denis e a leitura da cor desenvolvida, bem como do comprimento de onda utilizado para a leitura dos resultados.

Os resultados obtidos nos permitem concluir que até 6 horas de tempo decorrido entre a introdução do reagente e a leitura de absorbância não há alteração alguma e com 15 horas há uma alteração bastante grande.

Quanto ao comprimento de onda nos resultados mostraram claramente que 660 nm é a melhor faixa de 550 a 800 nm, sendo 650 nm o comprimento de onda ideal.

FAPESP 79/0826

-73-

**S.C. 5C - 4** ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS BODIVIZADOS COM CAL. OSBEVA - CIO DA FORMAÇÃO DE UMA NOVA FASE CRISTALLINA. Milsa Baralli (Departamento de Química Tecnológica e de Aplicações - Instituto de Química - C.P. 174 - 14.800 - Araraquara - S.P.).

De solos argilosos na Engenharia de Rodovias são considerados como problemáticos em virtude de suas características de expansão e contração, assim como de sua plasticidade frequentemente elevada.

A estabilização destes materiais com aditivos argilosos à sua utilização no local, substituído os transportes, portanto de elevado custo de construção.

A estabilização de solos com sal é técnica dominada nos Estados Unidos. Na prática, como a Alemanha, França e União Soviética, a cal é adicionada para compensar os efeitos do solo.

No Brasil esta técnica começou a ser implantada modestamente em alguns trechos experimentais, como por exemplo, no Km 202 de Br 116/MG, Rio - Bahia e a ligação Doca Cofrege 1 e 2 de SP 233-SP. Estas experiências são feitas diretamente na pista, estudando o comportamento mecânico das bases estabilizadas.

Do ponto de vista químico, físico-químico e cristalográfico observamos que existe uma reação de cal com o solo e a aparência de uma nova fase cristalina.

Estado Financiado pelo CNPq - Proc. 30.0204/79-00-07

-74-

**S.C. 5A - 1** SOBRE A REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. II. Maria Fátima F.L. Marzotto, Milton D. Capelato (Dep. de Química de Universidade Federal de São Carlos) e Douglas W. Farnoc (Instituto de Física e Química - São Carlos - USP).

O estudo das reações de transferência de elétrons envolvendo o 1,2,3,4-tetraoxo-5-hidroxi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, revestiu-se de considerável importância devido às possíveis aplicações envolvidas no conhecimento de química dos tetraóxos assim como em sistemas correlatos tais como: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>.

Em seqüência a trabalhos anteriores sobre a eletrorredução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H. Nitto, M.R. Stronetto e G.M. Ferraz, Anais do 1º Simpósio Brasileiro de Eletrodoq. e Eletroanal., 105 (1978), foi investigada em detalhes a redução eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio ácido (HClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub>) em diversos potenciais, a fim de se determinar o mecanismo geral de reação eletrodo.

As eletrorreduções a potencial controlado foram levadas a efeito em uma célula eletrolítica de um compartimento. O eletrodo de trabalho consistiu de um pedaço de mercúrio purificado com uma área superficial de 10 cm<sup>2</sup>. O eletrodo auxiliar, de chapa de platina (1,0 cm<sup>2</sup>), foi colocado em um compartimento adjacente contendo na extremidade uma placa de vidro de porosidade média. Os potenciais do eletrodo de trabalho foram medidos com relação ao sistema de referência Ag|AgCl|NaCl(aq.). Os reagentes utilizados foram de pureza analítica ou elevada. Os experimentos foram conduzidos na ausência de luz para evitar a decomposição fotoquímica do oxidante. As análises dos produtos obtidos e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram feitas por espectrometria e espectrofotometria.

As eletrólises a potencial controlado de soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HClO<sub>4</sub> (0,1M)/NaClO<sub>4</sub>(0,1M) conduzidas em vários potenciais escolhidos sobre a curva de polarização, revelou que o número de elétrons envolvidos por mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variou com o potencial do eletrodo n = 2 ± 0,320V, n = 4 ± 0,400V. A análise qualitativa e quantitativa dos produtos gerados durante a eletrorredução revelou a presença de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>N sugerindo que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi reduzido eletroquimicamente em duas etapas eletrodoicas e duas redox, o mecanismo geral pode ser postulado:

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O + H_2O$$

$$H_2O + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2 + H_2O$$

-75-

**S.C. 5A - 2** AGREGAÇÃO DO ION BENZIDATO EM MEIO AQUOSO. Eduardo Almeida Neves(Instituto de Química de Universidade de São Paulo) e João Olímpio Tognelli (Instituto de Química de Araraquara-UNESP).

O fenômeno da agregação de moléculas e íons de detergentes e moléculas orgânicas tem sido bastante estudado ultimamente (FAMG, L.M. et al., Biophysical Chemistry 7 (1977), 121-133).

Na investigação dos complexos de benzato de cálcio (II) foram estudados no sentido de comprovar se a variação do potencial de junção (E<sub>j</sub>) resultante de traços de íons perclorato por benzoato (força iônica 2,0 M com os sais orgânicos) era controlado com o que se espera de ausência de hidratação, baseada na diferença de mobilidade iônica dos dois ânions. As medidas de suscetibilidade foram feitas por determinação do ΔE<sub>j</sub> do benzoato de prata em cinco soluções de concentração variável de benzoato. Os resultados de ΔE<sub>j</sub> diferiram significativamente dos ΔE<sub>j</sub> esperados, indicando uma agregação acentuada de atividades ou concentração dos íons benzoato. Esta diminuição tratada por procedimentos típicos de todos os complexos (funções de Fronzael) permitiu analisar o sistema em termos de autoassociação infinita (agregação dos íons benzoato):

$$2 C_6H_5O_2^- + (C_6H_5O_2^-)_2 \rightleftharpoons (C_6H_5O_2^-)_3 \dots$$

O número z e a espécie agregada contornada, nas formas-se tem em outras espécies conforme as constantes de equilíbrio abaixo e o diagrama de distribuição respectivo.

$$K_{12} = \frac{[C_6H_5O_2^-]_2}{[C_6H_5O_2^-]^2} = 0,381 \quad K_{13} = \frac{[(C_6H_5O_2^-)_3]}{[C_6H_5O_2^-]^3} = 0,141$$

$$K_{23} = \frac{K_{13}}{K_{12}} = 0,368 = K_{(n-1)n}$$

As constantes de formação dos complexos de cálcio(II) com benzoato pareciam ser afetadas pelo fenômeno da agregação, visto que há considerável tendência a entrada do 2º ligante, dada tendência a entrada do 3º e reforçamento de formação do 4º complexos: K<sub>1</sub> = 4,45; K<sub>2</sub> = 10,34; K<sub>3</sub> = 0,28 e K<sub>4</sub> = 1,02.

FAPESP, FINEP, CAPES e CNPq.

-76-

**S.C. 5A - 3** INIBIDORES DE CORROSÃO PARA AÇO 1020. PARTE I. BENZOTRIAZOLAS EM SOLUÇÕES DE SULFATO - J.A. CARLOS, C.V. D'ALMEIDA (Grupo de Eletroquímica - PQ, USFcar)

O presente trabalho tem por objetivo a preparação de estudos de inibidores de corrosão localizada, para aço 1020 em águas naturais. São que um dos componentes das águas naturais são os sulfatos, a derivação do íon que entra pouco literatura com respeito ao mesmo, conseqüentemente o estudo em aço 1020 usando benzotriazol como inibidor pelo este tem sido objeto de algumas pesquisas nos últimos anos. O objetivo do programa geral é a compreensão dos mecanismos de ataque localizado dos filmes superficiais passivantes.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano 1 M em NaCl, e as soluções eram estabilizadas em pH 6,0 com ácido acético e acetato de sódio. O estudo de curvas potenciométricas a 1 mV/seg, permitiu a obtenção de potenciais suficientemente estáveis. As águas naturais foram representadas por soluções de NaHCO<sub>3</sub> 0,25 M.

É conhecido o fato de que aço 1020 não se passiva em soluções ácidas, mas sim em soluções neutras ou alcalinas. A técnica potenciométrica mostrou a existência de dois picos anódicos seguidos de uma zona de passividade, sendo o primeiro atribuído a 19 pico e o mecanismo de dissolução-precipitação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provavelmente hidratado, e o 2º pico, a formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> passivante. As experiências com as diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostraram que a presença deste em alta concentração aumenta a corrente de ataque de passivação e o desaparecimento do 2º pico anódico e dando lugar a ataque localizado em forma de "pitting".

De potenciais de repouso mostraram para eletrodos envelhecidos, encontrar-se na zona do 2º pico, onde o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é agressivo.

A presença de cloreto de benzotriazol (CIBT) para baixas concentrações de 10<sup>-2</sup> (1000 ppm) levou a reação anódica na zona de 19 pico, mas aumentou a corrente na zona do 2º pico e portanto no intervalo de potencial de produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> altas concentrações de 10<sup>-1</sup> (10.000 ppm) o CIBT tem o mesmo efeito sobre o 19 pico, reduz as correntes de passivação para altas potenciais e não variou fundamentalmente a corrente na zona do potencial de repouso.

Assim, os resultados potenciométricos dos eletrodos envelhecidos mostra que o CIBT reduz o ataque localizado, reduzindo a velocidade de evolução dos potenciais em direção a valores mais catódicos (tanto mais quanto mais benzotriazol).

Concluiu-se que a presença de CIBT, embora aumente a corrente de corrosão generalizada, diminui o ataque localizado.

Referências  
1) F. Decker, C.V. D'Almeida. Trabalho em redação.

-77-

**S.C. 6A - 4** COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO SISTEMA Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ETILENO GLÍCOL. Estelinda Simões Gonçalves, Vera Sória e Tibor Babočka (IQUSP)

Os solventes não aquosos tem sido empregados cada vez mais na eletroquímica com várias finalidades como o estudo da interação íon-solvente, influência da viscosidade na transferência de material, facilitação de reações eletrodoicas não aquecidas em 10 lugares aquecidos, e assim por diante. O presente trabalho se refere a parte do trabalho que vem sendo realizado em nosso laboratório com um solvente sob vários aspectos importantes, que é o etileno glicol. É relatado o estudo do comportamento do sistema Fe(III)/Fe(II) em soluções contendo percentagens variadas do solvente não aquoso sobre o eletrodo de platina hidretada.

Os métodos experimentais empregados foram a potenciometria com inversão de corrente e a voltametria cíclica. As eletrólises foram realizadas com os eletrólitos polifuncionais H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M e PAR 100 e intervalo de temperatura estudado entre 20 e 45 °C. A concentração de etileno glicol na solução foi variada de 0 a 80%. A célula eletroquímica é convencional, de 3 eletrodos, sendo sido empregados como eletrodos de trabalho, alternadamente, um disco horizontal e um fio vertical de área geométrica igual a 24 mm<sup>2</sup> e 9 mm<sup>2</sup>, respectivamente.

Independentemente da temperatura ou da concentração de etileno glicol a diferença entre os potenciais de pico e de vale-onda é de 28 mV, em média. O coeficiente angular da reta que representa a relação E = E<sub>1/2</sub>(log([Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]) + 0,06, valor que coincide satisfatoriamente com o valor teórico de 29,5 mV para n = 1. Foram determinadas, ainda, as reações eletrodoicas da espécie eletroativa e os tempos de transição lineares nas diversas condições. O fator velocidade número de elétrons transferidos e a viscosidade do etileno glicol crescem. Os tempos de transição lineares variam de 20 a 783 e no caso do eletrodo de disco de 8 a 136 e no caso do eletrodo de fio, sendo dependente da temperatura e da concentração de etileno glicol.

Os dados experimentais permitem concluir que: (1) o sistema Fe(III)/Fe(II) comporta-se reversivelmente sobre o eletrodo de Pt (dos pontos de vista cinético e termodinâmico); (2) ocorre interação entre os íons de ferro e as moléculas de etileno glicol; (3) os tempos de transição lineares (conhecidos de correlação) estabelecidos nas literaturas, são sucessivamente rigorosos para eletrodos horizontais; (4) os eletrodos de fio são muito desfavoráveis para se manter a alta taxa de voltagem e eletrólise, exceto a viscosidades muito altas.

CNPq - FAPESP

-78-

**S.C. 6B - 1** CALINA CURSIFOLIA. Tania O. Lourenço, Milda F. Roque e Gokthe Akisue (Instituto de Química e Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo).

Em continuação às investigações fitoquímicas do gênero *Calina* (Compositae) relatamos agora o estudo químico completo da espécie *Calina cursifolia* DC.

Do extrato hexânico do altopéido isolamos ácido acetilacetaracínico, sitosterol, 6-hidroxi-1,2-dimetilcromano-4-ona, 2-nonenal e 4-(1-hidroxiestil)-fenol e cinco novos derivados desta última substância. Este é o primeiro relato de isolamento do acetilacetaracínico como ácido livre em plantas.

O extrato hexânico das partes aéreas formouo ainda de derivados de acetofenona reduzida - presentes no altopéido - duas lactonas sesquiterpênicas, especificamente e desacetiloumbonellolide. Do extrato etílico isolamos uma chalcona e uma flavanona, liquiritigenina, além de esteres etílicos de ácidos insaturados. Estes estão também presentes em quantidade no extrato hidroalcolólico. A esterificação deve ocorrer durante o processo de extração.

Os isolamentos são efetuados através de técnicas cromatográficas e as determinações estruturais ou identificações por meio de métodos espectroscópicos.

Acetofenonas isopreniladas são comuns em espécies da família Compositae. Acetofenonas reduzidas, como as que ocorrem em *Calina cursifolia*, são encontradas em espécies de tribo Inuleae, Heliantheae e Eupatorieae. (FAPESP, CNPq)

-79-

**S.C. 6B - 2** LIOFILIZAÇÃO DE BÍOMASSAS NÃO ARQUEOTIPIFICADAS POR BOMBADEIO (INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP, C.P. 1170, 13.100 CAMPINAS, S.P.).

O Brasil encontra-se apresentando um grande potencial energético para o país, no sentido de substituir produção industrial e energia, atualmente importada. Os processos industriais de produção de álcool a partir da cana de açúcar ou de produção de celulose a partir de madeira, formam produtos laterais tais como bagaço de cana ou lúxiva negra, já sempre tratados, que até agora não tem qualquer valor comercial. Tornar-se assim necessário aproveitar-se ao máximo no aproveitamento destas biomassas.

Em uma autoclave de alta pressão foram reagidas, em 100 ml de água, 10 g de bagaço de cana com formiato de sódio sob pressão de argônio, sob um montante de carbono na presença de uma base. São as condições de 100-300 bar de pressão de água a 250°C foram obtidos líos de peso molecular médio de 100 que apresentam uma relação N/C de cerca de 1,3, e rendimento observado foi de 80%, calculado através do conteúdo de carbono de matéria prima e do produto obtido. Foi verificado ainda que a hidrólise alcalina de bagaço de cana sob as mesmas condições fornece líos que apresentam a relação N/C de cerca de 1,1-1,3, com rendimentos inferiores a 80%, e que mostra a ação redutora do formiato. Por outro lado, a lúxiva negra resultante do processo Kraft pode ser hidrolizada com base resultando em líos; hidrolizando o lío resultante sob as condições, sob 100 bar de pressão, líos com conteúdo cerca de 118 de carbono e 108 de hidrogênio (relação N/C em torno de 1,7), com peso molecular médio de 100. O valor sólido-líquido estimado desta lío é 38000 kJ/g.

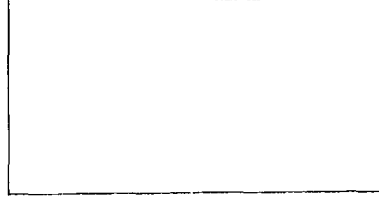
Os resultados obtidos mostram que estas biomassas não aproveitadas podem ser transformadas em compostos de elevado valor comercial. Deve-se então estudar os parâmetros técnico-econômicos bem como as aplicações de utilização desta lío, para implantação de uma planta piloto de conversão destas biomassas (CNPq - FAPESP).

S.C. 88 - 3 QUIMIOSSISTEMÁTICA DE UREOLIFERAS

Esmeralda L. Arakaki (Instituto de Química), Maria Fátima das G.F. de Silva (UFSCar) e Otto R. Gottlieb (IQ-USP).

As cianuras contêm uma classe de substâncias que, praticamente, caracterizam as famílias Sulfonamidas e Ureoliferas. A comunicação de respeito, com todo, ao seu uso como marcador atômico apenas as Ureoliferas. Biogeneticamente, todas as cianuras de Ureoliferas parecem ser derivadas de Ureoliferas. Cianuras não substituídas é sintetizada por uma rota diferente e, portanto, não pertencem ao mesmo grupo biogenético.

O mapa do grupo biogenético, codificado, constitui a base que possibilita a composição de diagramas Van-Valer de afinidades químicas e a construção de gráficos bidimensionais onde se pode visualizar as afinidades químicas entre espécies e as suas relações evolutivas. A aplicação desse mapa ao grupo biogenético das cianuras revelou, na família Ureoliferas, as relações evolutivas entre as fibras e seus respectivos elementos. A correlação entre essas triplas, resumida na figura abaixo, está em excelente concordância com a evidência morfológica. (CNPq)



S.C. 87 - 2 UM EXEMPLO EXPERIMENTAL DE APLICABILIDADE DA QUÍMICA NA ESCOLA DE 2º GRAU - MEDIDA DE DÍOXIDO DE ENXOFRE COMO POLUENTE ATMOSFÉRICO.

Claudio Darvian Alonso (UNESP) e Maria Eunice Ribeiro Narcondes (Instituto de Química, USP).

É uma característica do ensino de Química no Brasil a quase ausência de experimentação e quando ela existe, raras vezes é vinculada a uma aplicação mais objetiva do conhecimento a ser aprendido. Neste trabalho é apresentada uma experiência didática que possibilita o desenvolvimento do conhecimento químico relacionando-se os aspectos teóricos com problemas práticos atuais no caso, poluição atmosférica. Foi escolhida a medida de dióxido de enxofre no ar, pelo método do período de hidrófobo, por apresentar reações químicas simples e permitir a abordagem do conhecimento químico em vários níveis. Reações ácido-base e de oxidação-redução são adequadamente discutidas e a realização da experiência. Conceitos de concentração de soluções em fase líquida e gases são introduzidos através da manipulação dessas soluções. A técnica de titulação, desenvolvida a partir de um problema concreto, faz com que o aluno perceba a utilidade da aplicação de uma técnica como meio de conhecer melhor a natureza e não se esgota no aprendizado de técnicas em si.

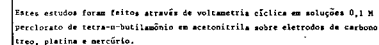
O método utilizado neste experimento baseia-se no descrito pela Organização Mundial da Saúde, que foi adaptado para tornar a experiência viável em escolas de 2º e 3º graus, utilizando materiais de baixo custo e facilmente encontrados no mercado. Os materiais necessários são: bomba de sucção, frasco lavador e tubo de PVC flexível. No sistema de coleta de amostra desenvolvido, a bomba de sucção foi substituída por uma bomba de vácuo com modificações simples e o frasco lavador, por um recipiente plástico adaptado com uma rolha de borracha e tubos de vidro. Os reagentes empregados são substâncias facilmente encontradas em laboratórios das mais simples. A estabilidade de várias soluções de reagente modificadas foi avaliada, obtendo-se bons resultados. O método que todo foi testado fazendo-se medidas para telas com o método descrito pela Organização Mundial da Saúde e os resultados obtidos foram.

Este trabalho foi desenvolvido no Instituto de Química da Universidade São Paulo, com a colaboração dos estudantes: Roberto Goto e Roberto Viana.

S.C. 74 - 2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE COMPLEXOS MACROCÍCLICOS DE NÍQUEL EM SOLUÇÕES DE SOLVENTES PRÓTIOS.

Ernesto Rafael González, Germano Treliuzzi P. e Luis Alberto Aveca (Inst. de Física e Química de São Carlos-USP).

Foram estudadas as características eletroquímicas de óxido-redução de complexos de Ni(II) com os ligantes macrocíclicos neutros, representados a seguir:



Estes estudos foram feitos através de voltametria cíclica em soluções 0,1 M de perclorato de tetra-n-butilamônio em acetonitrila sobre eletrodos de carbono vítreo, platina e mercúrio.

As reduções desses compostos sobre carbono vítreo apresentam dois processos de transferência de carga, sendo que, tanto os pares de janssens Ni(tda) e Ni(cda) como os Ni(tta) e Ni(cta) exibem comportamentos essencialmente semelhantes, entre si. Foram feitos diversos estudos focalizando cada um dos processos eletroquímicos separadamente. O primeiro processo de redução tem características reversíveis envolvendo a transferência de um elétron; 2) partir desses fatos foi possível calcular o coeficiente de difusão das espécies eletroativas. Já o segundo processo aparece a potenciais muito catódicos e em forma irreversível.

Para os eletrodos de platina e mercúrio os processos de redução dos complexos em estudo exibem um comportamento análogo àquele apresentado sobre carbono vítreo. Foi observado que tanto o Ni(tda) como o Ni(cta) apresentam sobre platina uma primeira redução, no primeiro processo, a qual não faz parte do redox do processo. É interessante mencionar que o primeiro processo de redução, foi independente do material eletrodo. A segunda redução apresentou características bastante complexas, e dependentes da história prévia do eletrodo de platina. Para os processos de oxidação dos complexos em questão somente os resultados sobre carbono vítreo permitem uma análise detalhada dos resultados. Neste caso, as oxidações apresentam um único conjunto de picos anódico e catódico. Estes processos também correspondem à transferência de um elétron nas oxidações dos potenciais de pico, bem maior que 60 mV, parece indicar que são processos "quase-reversíveis", ou seja, uma transferência eletrônica notadamente lenta. Foi estudado o efeito da velocidade de varredura sobre a separação dos potenciais de pico e que permitiu uma análise da cinética do processo. A partir deste estudo foram estimados os valores das constantes de velocidade de transferência de elétrons heterogêneas.

Os complexos macrocíclicos de Ni(II) foram gentilmente fornecidos pelo Prof. Juan Alberto Costagana da Universidade Técnica do Estado (Santiago, Chile). Os autores sinceros agradecem à FAPESP que possibilitou a execução deste trabalho.

S.C. 88 - 4 "ALGUNS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE ESPÉCIES DE MYRTICACAR".

L.M. Xavier Lopes, P.C. Vieira, M. Yoshida, O.R. Gottlieb (Universidade de São Paulo), H.F. Paulino Filho (Univ. Estadual Paulista) e T.J. Nagem (Universidade Federal de Minas Gerais).

Do extrato benzênico da semente de *Vivella sabifera* Aub. (Myrticaceae) isolaram-se, além de triglicérides, sete substâncias: (2S,3S,4R) 4-hidroxi-7,3-dimetil-5,6-metileno-10,4-piperoni-1-tetraolona; (2R,3S,4R) 4-hidroxi-2,3-dimetil-5,6-metileno-10,4-piperoni-1-tetraolona; (2R,3S,4R) 4-hidroxi-2,3-dimetil-6,7-dimetoxi-4-piperoni-1-tetraolona; (2R,3S,4R) 2,3-dimetil-6,7-dimetoxi-4-piperoni-1-tetraolona; ácido 3-metil-6,7-dimetoxi-4-piperoni-1-naftolol; 2,3-dimetil-4-piperoni-4-oxaratri-1-butanol; 11-fenil-1-(2,6-dihidroxi-11-undecan-1-ona). A configuração absoluta foi determinada pelo emprego de espectropolarimetria.

Do extrato benzênico dos frutos de *Iryanthera grandis* e da madeira de *Iryanthera jurupensis* foram isoladas substâncias lactônicas com o esqueleto 4-oxil-3-álquil-butanolídeo. A determinação estrutural de (2S,3S,4S) 3-hidroxi-4-metil-2-(15-fenil) pentadecil-butanolídeo e (2S,3R,4S) 3-hidroxi-4-metil-2-(15-piperoni)pentadecil-butanolídeo envolveu a análise das constantes de acoplamento de H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub> e H<sub>C</sub>; estudo de deslocamentos induzidos na RMP por lanthanídeos e derivatização para a determinação de configuração absoluta.

Financiadores: FAPESP e CNPq

S.C. 83 - 3 EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS NÚMERICAS - UMA COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA

A.P.F. Toledo, J.L. Carvalho e M.A. de Moraes - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

A matéria orgânica existente no solo, (e por extensão no sedimento), pode ser classificada em substâncias húmicas também chamadas húmus e substâncias húmicas, sendo que as primeiras constituem geralmente a parte mais importante. Vários são os métodos para a extração de substâncias húmicas de solos e sedimentos, o que tem sido discutido para se comparar os resultados obtidos pelos diversos pesquisadores, uma vez que os métodos de extração podem extrair outras substâncias e/ou alterar quimicamente as substâncias húmicas extraídas.

Este trabalho tem por objetivo comparar os resultados obtidos pelo emprego de vários solventes, citados na literatura, quanto a sua eficiência de extração bem como quanto as alterações provocadas no material, para otimizar os métodos de extração.

Analise log de sedimento coletado na Represa do Ibo (Ibo) foram extraídas com MeOH 0,5M, 0,1M, Me<sub>2</sub>SO, 0,1M pH 7; pH 4,5; Me<sub>2</sub>SO; EtOH 45 pH 7; Me<sub>2</sub>SO, 0,1M, MeOH 0,5M com pH extração por meio de tior acetil, acetona, etanol, HCl, benzeno-metanol-acetona (70-15-15).

Após extração foi feito o fracionamento em ácido húmico e fúlvico com HCl (pH) e as frações obtidas foram exaustivamente purificadas e estão sendo analisadas para determinação de ácidos carboxílicos e fenólicos, análises térmica e espectroscópica de infra-vermelho.

Os resultados obtidos até o momento mostram claramente um maior poder de extração com MeOH 0,5M o qual é aumentado pelo pré-tratamento com 5% tior acetil (2 meses para ácido húmico e nove para fúlvico). Os outros pré-tratamentos aumentaram a quantidade de ácido fúlvico extraído nos solos e de húmico.

CNPq - Proc. 100016-79

S.C. 74 - 3 ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS DERIVADOS DA BIOMASSA - 1. OXIDAÇÃO ANÓDICA DO GLICEROL

Tiber Sabatini e Reinaldo Simões Gonçalves (IQUSP)

Com a redução das reservas de combustíveis fósseis torna-se importante a busca de substitutos para os produtos petrolíferos e seus derivados. A estrutura prima destas substâncias deve ser de preferência continuamente renovável. A Biomassa desenvolvida na terra e no mar, e os seus derivados constituem-se em notável fonte renovável de matérias primas. A transformação dos derivados de biomassa em compostos economicamente importantes e eletroquímicos pode contribuir de maneira decisiva. Dentre estes fatos, estudamos o comportamento de vários alcoóis como o polihidroxilado, entre os quais se encontra o glicerol.

O método experimental empregado é o da voltametria cíclica, realizado por intermédio do aparelho potenciostático PAR 170. A célula empregada é convencional de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um fio de Pt platinizado. Os estudos foram realizados a 25°C. Todos os potenciais se referem ao eletrodo de hidrogênio.

Quando se adiciona glicerol a uma solução 1 M de ácido sulfúrico, observam-se, durante a varredura no sentido de potenciais mais positivos, o surgimento de um pico entre os potenciais de 0,64 a 0,84 V, com E<sub>p</sub> = 0,75 V. Inseguido o traço do voltamograma passa a coincidir com o traço do branco, para afastar-se da mesma a partir de 1,05 V.

Durante a varredura sentido oposto observam-se a pico correspondente à redução de óxido, ligeiramente deslocado relativamente ao branco. A partir de 0,50 V, aproximadamente, a corrente muda de sinal, e surge um terceiro pico, mal definido nas condições aos quais se refere o estudo.

A altura do primeiro pico, correspondente à oxidação do glicerol, é praticamente constante para tempos de adsorção de 1 a 20 min. Se a adsorção for feita em potenciais da região do hidrogênio, tanto o pico correspondente ao hidrogênio, quanto o do glicerol, tornam-se menores.

As observações acima descritas permitem concluir que (1) o glicerol é adsorvido rapidamente sobre o eletrodo de platina platinizado; (2) as adições de hidrogênio e de glicerol são fortemente competitivas; (3) a adsorção de oxigênio sobre a platina é apenas pouco inibida pelo glicerol; (4) as observações resultantes da oxidação do glicerol adsorvido são, presumivelmente, eletroquímicas.

FAPESP - CNPq

S.C. 82 - 1 PROBLEMAS DO ENSINO DE QUÍMICA NO SEGUNDO GRAU NA ESCOLA DE SÃO CARLOS

C.M. Bori (UFSCar) - J.C. Rogério (UFSCar) - R.R. de Silva (UFSCar) - M.C. Bal Fian (UFSCar) - D.R. Marçal (UFSCar) - M. Tavares (UFSCar) - L.C.C. De Rose (UFSCar) - R.C. Rocha Filho (UFSCar) - T.M.S. De Rose

Como não escasseia as informações sobre o desempenho de professores de Química do segundo grau, principalmente no Interior do Estado de São Paulo, o objetivo do presente trabalho foi o de levantar dados que permitissem uma descrição sistemática dos problemas de desempenho de um curso de Química, bem como um levantamento das variáveis relacionadas com os problemas identificados.

Os dados foram coletados durante de um curso de Extensão Universitária com total de 30 horas, oferecido aos professores de Química do Segundo Grau da região de São Carlos. Neste curso, os professores tiveram oportunidade de debater os problemas de ensino encontrados e relatar os seus desempenhos. Estes relatos foram registrados e analisados pelos pesquisadores.

Os relatos verbais foram categorizados, levando-se em conta os seguintes critérios: 1) relatos referentes a condições institucionais; 2) relatos referentes às decisões, ações e desempenhos gerais; 3) relatos referentes aos resultados relacionados às condições institucionais e às ações apresentadas pelo professor no exercício de suas funções.

Sobre os resultados sobre o ensino verificou-se uma situação bastante crítica, com relação à disciplina Química, assim podem ser ressumidos pelas afirmações seguintes: a) aprendizagem reduzida ou praticamente nula dos alunos; b) aprendizagem lenta dos alunos; c) aprendizagem restrita a objetivos de baixo nível cognitivo; os alunos não relacionam entre si os conteúdos estudados; d) pequena retenção do aprendido; e) interesse reduzido por parte dos alunos pela disciplina; f) altos índices de reprovação, abandono ou aprovação dos alunos sem aproveitamento suficiente.

Convênio FUSCAR - MEC - INEP 07/79.

S.C. 74 - 1 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO NO SISTEMA MISTO COBRE(II)/PIRIDINA/ÁZOTO

Eduardo P. A. Neves (USP), Mariana Pinto Castro (UNESP).

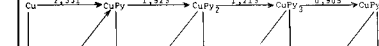
Relacionado, no 1º Encontro Regional de 1980 (Cidade de Roraima, p. 48), o estudo espectrofotométrico de constantes condicionais de formação de monômero complexo de cobre(II), coordenado com moléculas de piridina (Py), em diversos níveis de B.

$$K_{11} = \frac{[Cu(Py)_2^{2+}][N_3]}{[Cu(Py)_2^{2+}][N_3]}$$

Analisando as concentrações de equilíbrio  $[Cu(Py)_2^{2+}]$  e  $[Cu(Py)_2^{2+}]$  pode-se deduzir uma equação, que devidamente integrada da piridina o estudo das constantes  $K_{11}$  e  $K_{12}$ . Foram montadas 32 equações simultâneas, e agrupadas da seguinte forma:

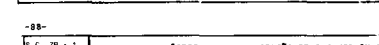
$$\frac{K_{11} - K_{12}K_{11}K_{12}}{K_{11}} = K_{11}^{(2)} \frac{1}{K_{11}} + K_{12}^{(2)} \frac{1}{K_{11}} + K_{13}^{(2)} \frac{1}{K_{11}} + K_{14}^{(2)} \frac{1}{K_{11}}$$

Com o termo dependente à esquerda e 0,04 (para de formação dos piridina) pode-se deduzir uma equação, que devidamente integrada da piridina, obtém as quatro incógnitas, ou seja, as quatro constantes  $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{13}$  e  $K_{14}$ ; correspondentes a seguinte equação de ajuste de um 11-ante de ajuste aos piridina complexos de cobre(II):



sendo  $K_{11}^{(2)} = 1,49 \cdot 10^3$ ;  $K_{12}^{(2)} = 1,39 \cdot 10^3$ ;  $K_{13}^{(2)} = 1,04 \cdot 10^3$ ;  $K_{14}^{(2)} = 1,19 \cdot 10^3$ .

De resultados anteriores que o 1º e 2º ligantes de piridina (devendo ao efeito "back-donation") aumentam a afinidade do íon acetato pelo níquel coordenando a sistematizada adotada permitiu obter de nos muito precisos, de considerável interesse teórico e prático em outros sistemas semelhantes. O diagrama abaixo (com log das constantes) mostra as tendências de formação das divérsas espécies.



(USP - UNESP - CAPES/PIED - CNPq - FINEP)

S.C. 78 - 1 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA DIMERIZAÇÃO DE 3-FENIL-2H-AZIRINA, EM METANOL.

P. Faria dos Santos Filho, U. Schuchardt e J. Augusto Rodrigues (UNICAMP-Instituto de Química)

Em 1965, Smolinsky e Fawc (J. Org. Chem., 31, 1421(1966)) descreveram a reação de 3-fenil-2H-azirina com vários álcoois substituídos; nestas reações a anilina é utilizada em grande excesso e a temperatura é em torno de 175°C; são formados os seguintes produtos: benzimidazóis, pirazinas, fenilacilaminas, indóis, pirróis e emediaminas, sendo que a 2,5-difenilpirazina é obtida com rendimento de apenas 2%. Mais tarde, em 1967, Haseman e Fowler (J. Am. Chem. Soc., 89, 2870(1967)) descreveram a reação de 3-fenil-2H-azirina e metanol, em presença de pequenas quantidades de metóxido, onde foi observada a formação do 1,1-dimetoxi-1-fenil-2-aminopropano. Nesta reação não é formada a pirazina correspondente, além disso os autores não citam a reação entre 3-fenil-2H-azirina e metanol.

Primeiro a reação de 3-fenil-2H-azirina e metanol em excesso, à temperatura ambiente e verificamos que, ao contrário do que foi por Haseman e Fowler, formam-se a 2,5-difenilpirazina com rendimento quantitativo. Repetimos então esta mesma reação em presença de metanol-<sup>d</sup> e observamos novamente a formação de 2,5-difenilpirazina, só que agora com um grau de deuteração do produto de cerca de 60%. Observamos ainda que o solvente, inicialmente CD<sub>3</sub>OD, apresentava na final uma grande proporção de CD<sub>2</sub>OD.

Mesmos autores, na proporção estequiométrica de 1:1, a 3-fenil-2H-azirina e metanol-<sup>d</sup> e observamos a formação lenta e gradativa de um produto cristalino que não se trata de 2,5-difenilpirazina. Este produto apresenta no espectro de ressonância magnética de próton um multiplete em 7,3-8,1 ppm, um singlete em 7,1 ppm, além de um singlete arredondado em 2,3 ppm. No espectro na região do infravermelho observamos a frequência de vibração das ligações N-H em 3.300 cm<sup>-1</sup> em 2350-2450 cm<sup>-1</sup> e C-N em 1640 cm<sup>-1</sup>. O produto obtido apresenta um ponto de fusão na faixa 157 - 158°C. Finalmente, verificamos que dissolvendo-se o produto obtido em metanol e aquecendo-se brandamente (40-50°C), o mesmo produto é quantitativamente na 2,5-difenilpirazina. Baseado nestes dados, acreditamos que o produto isolado deva constituir-se da N,N'-d,2-dihidropirazina, que é o intermediário envolvido na formação de 2,5-difenilpirazina a partir de 3-fenil-2H-azirina.

O mecanismo envolvido será discutido.



