

Edmar Pereira Marques* e Douglas Wagner Franco
 Instituto de Física e Química de São Carlos-USP, Cx. Postal
 369, 13560, São Carlos-USP
 *Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão,
 São Luis-MA

ABSTRACT

A kinetic study of the HSO_3^- catalytic oxidation to HSO_4^- , in the presence of oxygen and $CS_2N_3^-$ were carried out. The reaction was monitored by differential pulse polarography and the calculate rate constant agrees remarkably well with that calculated through spectrophotometric data. The electrochemical data clearly show the presence of $(CS_2N_3)_2$ in the series of reactions involved in the catalytic cycle.

INTRODUÇÃO

Com base na reação entre o íon bissulfito e oxigênio na presença do pseudo haleto 1,2,3,4-tiazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, foram propostos novos métodos para as determinações analíticas de sulfito^{1,2} e oxigênio dissolvido³.

Na presença de íons $CS_2N_3^-$ e O_2 , íons HSO_3^- são oxidados a HSO_4^- . Nestas condições esta reação catalisada por íons $CS_2N_3^-$ se processa com velocidade específica¹ cerca de cem vezes superior a reação não catalisada.

A formação do dissulfeto $(CS_2N_3)_2$ foi proposta como uma das etapas do ciclo catalítico elaborado¹.

Aproveitando-se das diferenças existentes entre os espectros polarográficos das diversas espécies HSO_3^- , HSO_4^- , $CS_2N_3^-$, $(CS_2N_3)_2$ e O_2 , efetuou-se estudo polarográfico do sistema $CS_2N_3^-/HSO_3^-/O_2$.

EXPERIMENTAL

Soluções de $NaCS_2N_3$ e $(CS_2N_3)_2$ foram preparadas e padronizadas de acordo com a literatura^{4,5}.

Os experimentos eletroquímicos foram efetuados empregando sistema EG&PARC modelo 174A equipado com registrador X-Y e sistema de três eletrodos (eletrodo de trabalho: mercúrio; eletrodo auxiliar: platina; eletrodo de referência: $Ag/AgCl$ saturado).

Foi utilizada célula termostatisada de capacidade de 10,0ml, nas seguintes condições: sensibilidade, 0,1mA; amplitude de pulso 50mV; filtro 0,3; tempo de gota 0,5s; velocidade de varredura 20mV/s; tamanho de gota, médio.

Nos experimentos cinéticos utilizou-se um volume de reagente de 5,00ml. Inicialmente, foram registrados os polarogramas da solução de $NaCS_2N_3$ na presença do tampão, sem prévia desoxigenação. A seguir a solução era mantida sob nitrogênio de modo a impedir variação na concentração de oxigênio dissolvido da solução. Por último era adicionada uma alíquota da solução padronizada de sulfito de sódio, com agitação. Logo em seguida os polarogramas eram registrados até o consumo total de oxigênio e/ou até um valor máximo da corrente de pico do produto formado.

As constantes de velocidade k_{obs} foram determinadas tanto pelo consumo de oxigênio como pela formação de $(CS_2N_3)_2$, por meio dos gráficos de $\ln(I_{\infty} - I_t)$ em função do tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram obtidos polarogramas visando a caracterização das espécies em solução. Assim, observou-se que o tampão não apresenta corrente de pico na faixa de potencial em estudo. O oxigênio, como esperado, apresentou dois picos. Nas mesmas condições experimentais, o íon $CS_2N_3^-$ apresentou um pico característico em -400mV muito próximo do pico mais anódico do oxigênio. Também o íon sulfito apresentou picos característicos em -140 e -800mV inviabilizando o acompanhamento de possíveis modificações nestes picos devido a sua proximidade com outros picos.

A forma oxidada do íon $CS_2N_3^-$, o dissulfeto $(CS_2N_3)_2$, nas mesmas condições experimentais apresentou pico característico cujo potencial demonstrou sofrer deslocamento em função do pH

($E_{pc} = 530, 580$ e $640mV$ para os pHs 5,0, 7,0 e 9,0, respectivamente).

A figura 1-A mostra a sobreposição dos polarogramas obtido em função do tempo, quando solução de sulfito de sódio é adicionada a uma solução aquosa contendo $CS_2N_3^-$ e oxigênio em presença de tampão fosfato. Inicialmente observa-se a diminuição nos picos correspondentes ao íon $CS_2N_3^-$ e ao oxigênio com a concomitante formação de um novo pico em -600mV, indicativo da presença da espécie $(CS_2N_3)_2$. Acompanhou-se a reação pelo aumento da corrente a -600mV e pelo decaimento da corrente a -1200mV.

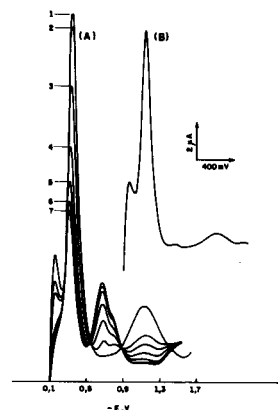


Figura 1. (A) Variação do espectro voltamétrico em função do tempo para uma solução de composição: $CS_2N_3^- = 4.0 \times 10^{-4}M$; $HSO_3^- = 1.0 \times 10^{-3}M$. $O_2 = 2.3 \times 10^{-4}M$; pH = 7,0; 25°C. (B) Espectro voltamétrico de (A) após o consumo de todo o oxigênio dissolvido.

A corrente de pico a -600mV atinge um máximo e em seguida decresce até desaparecer completamente. A corrente correspondente a redução do O_2 também decresce no decorrer da reação. No final do processo observa-se que o polarograma obtido apresenta características da solução inicial, (Figura 1-B).

Dois pontos de interseção na família de voltamogramas, também chamados de pontos isopotenciais, são observados a -540 e -880mV.

Uma série de experimentos foram efetuados e as constantes de velocidade k_{obs} calculadas com base no consumo de oxigênio e na formação de produto, (-1200 e -600mV respectivamente). Foram coincidentes dentro do erro experimental os valores de k_{obs} , $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2} s^{-1}$, ($[CS_2N_3^-] = 4.0 \times 10^{-4}M$; $[O_2] = 2.3 \times 10^{-4}M$; $[HSO_3^-] = 1.0 \times 10^{-3}M$, 25°C) calculados com base nas variações de corrente de pico a 1200 e 600mV, respectivamente. Este valor para k_{obs} está em muito boa concordância com os obtidos nas mesmas condições experimentais via espectrofotométrica¹, $(1.2 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1})$.

Para concentrações de sulfito acima de $1.1 \times 10^{-3}M$, a reação torna-se rápida para ser acompanhada por esta técnica.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) Marques, E.P. e Franco, D.W.; Anal. Chim. Acta, no prelo.
- 2) Marques, E.P. e Franco, D.W.; Anal. Lett. (1989), 22, 2381.
- 3) Marques, E.P. e Franco, D.W.; Analyst (1990), 1155, 795.
- 4) Neves, E.A. e Franco, D.W., Talanta (1979), 26, 81.
- 5) Browne, A.W., Smith, G.B.L. e Wilcoxon, F.; J. Am. Chem. Soc. (1923) 45, 2601.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro e a Dra. Aldalea Marques pelas discussões e auxílio no trabalho experimental.