

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

FLÁVIA CAROLINE BEDIN

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE QUELATOS DE Mn E DE Co COM 8-QUINOLINOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

FLÁVIA CAROLINE BEDIN

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA
DE QUELATOS DE Mn E DE Co COM 8-QUINOLINOL**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Henrique Emilio Zorel Júnior
Co-orientador: Cristiane R. B. Fukamachi

Pato Branco – PR
2011

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE QUELATO DE Mn E Co COM 8-QUINOLINOL** foi considerado APROVADO pela banca examinadora N°26B2 de 2011.

Fizeram parte da banca os Professores:

Henrique Emilio Zorel Junior

Cristiane Regina Budziack Fuchamaki

Elidia Aparecida Vetter Ferri

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmã que sempre me acompanharam e acreditaram em mim todos esses anos, nunca me deixando desistir e me ajudando em cada etapa da minha vida com muito amor e dedicação. Aos meus amigos que fizeram parte desta jornada e que tornaram melhores e mais alegres todos esses anos. À Deus por ter possibilitado a realização deste trabalho como forma de crescimento e amadurecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Henrique Emilio Zorel Junior e a Professora Dra. Cristiane R. Budziak Fuchamachi pela orientação, dedicação e incentivo a este trabalho.

Aos meus pais e irmã pelo apoio e compreensão durante toda esta jornada, sempre acreditando em mim e nunca me deixando desistir.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes fazendo com que eu jamais desistisse de meus objetivos e que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

À Deus por ter possibilitado realizar mais esta etapa da minha vida com muita força e fé.

"Crê em ti mesmo, age e verá os resultados. Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar." Chico Xavier

RESUMO

BEDIN, Flavia C. Obtenção e Caracterização Espectrofotométrica de quelatos de Mn e Co com 8-quinolinol . 2011. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Os íons de metais de transição, como o Mn e o Co, geralmente formam vários complexos estáveis devido ao fato de não possuírem o orbital *d* totalmente preenchido. Quando estes metais ligam-se a compostos polidentados, como a 8-quinolinol, formam estruturas mais estáveis que os complexos, denominadas quelatos. A técnica de espectrofotometria é comumente utilizada para determinar concentrações de íons metálicos presentes em diversas soluções, fornecendo informações sobre as estruturas dos complexos e as energias dos orbitais. Este trabalho tem como objetivo estudar a obtenção e caracterização de quelatos de Mn e Co com 8-quinolinol através da espectrofotometria na região do visível. Com a concretização deste trabalho, verificou-se que houve uma provável complexação do cobalto com o ligante, fato que não pode ser observado para o manganês.

Palavras-chave: metais, quelatos, bandas.

ABSTRACTS

BEDIN, Flavia C. Obtaining and characterization spectrophotometric of chelates of Mn e Co with 8-quinolinol.2011.42p. End of Course Work – Graduation in Industrial Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2011.

The transition metal ions, as Mn and Co, generally forms many stable complexes due to the fact they don't have the completely filled d orbital. When these metals bind to compounds polydentate, as the 8-quinolinol, form structures more stable than the complex, designations of chelates. The technique of spectrophotometry is commonly used to determine concentrations of metal ions present in different solutions, providing information about the structures of the complexes and the energies of the orbital. This work aims to study obtaining and characterization of Mn e Co chelates with 8-quinolinol by the spectrophotometry in the visible region. With the completion of this work, it was found that there was a probable complexation of cobalt with the ligand, fact that can't be observed for manganese.

Keywords:metals, chelates, bands.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Entalpia de Hidratação conforme o número atômico	17
Figura 2 - Fórmula Estrutural da 8-hidroxiquinolina.....	21
Figura 3 - Esquema dos componentes principais do espectrofotômetro	23
Figura 4 - Funcionamento interno de um espectrofotômetro.....	24
Figura 5: Gráfico da varredura do Cobalto 0,01mol L ⁻¹	27
Figura 6: Gráfico da varredura do Cobalto 0,02mol L ⁻¹	28
Figura 7: Gráfico da varredura do Cobalto 0,04mol L ⁻¹	28
Figura 8: Gráfico da varredura do Cobalto 0,06mol L ⁻¹	28
Figura 9: Gráfico da varredura do Cobalto 0,08mol L ⁻¹	29
Figura 10: Gráfico da varredura do Cobalto 0,1mol L ⁻¹	29
Figura 11: Gráfico da varredura da água	30
Figura 12: Gráfico de varredura da 8-hidroxiquinolia	30
Figura 13: Espectro de absorvância do Co ²⁺ , 1:1	31
Figura 14: Espectro de absorvância do Co ²⁺ 1:2	32
Figura 15: Espectro de absorvância Co ²⁺ 1:3	33
Figura 16: Espectro de absorvância do Co ²⁺ 1:4	34
Figura 17: Gráfico da varredura do Manganês0,01mol L ⁻¹	35
Figura 18: Gráfico da varredura do Manganês 0,02mol L ⁻¹	35
Figura 19: Gráfico da varredura do Manganês0,04 mol L ⁻¹	35
Figura 20: Gráfico da varredura do Manganês0,06 mol L ⁻¹	36
Figura 21: Gráfico da varredura do Manganês0,08 mol L ⁻¹	36
Figura 22: Gráfico da varredura do Manganês 0,1mol L ⁻¹	36
Figura 23: Espectro de absorção do Mn ²⁺ 1:1	37
Figura 24: Espectro de absorção do Mn ²⁺ 1:2.....	38
Figura 25: Espectro de absorção do Mn ²⁺ 1:3.....	38
Figura 26: Espectro de absorção do Mn ²⁺ 1:4.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções para o preparo das soluções.....	26
Tabela 2: Interpretação dos resultado Co^{2+} 1:1.....	31
Tabela 3: Interpretação dos resultados Co^{2+} 1:2.....	32
Tabela 4: Interpretação dos resultados do Co^{2+} 1:3.....	33
Tabela 5: Interpretação de resultados do Co^{2+} 1:4.....	34
Tabela 6: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:1	37
Tabela 7: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:3	38
Tabela 8: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:4	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 MANGANÊS	14
3.1.1 Estados de oxidação e estruturas do Mn	14
3.2 COBALTO	14
3.2.1 Estados de oxidação e estruturas do Co	15
3.4 FORMAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAL-QUELATO	16
3.4.1 Reações de complexos	16
3.4.2 Equilíbrio de coordenação	17
3.5 DIAGRAMA DE TANABE-SUGANO	19
3.6 BANDAS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	19
3.6.1 Transições TCLM	20
3.6.2 Transições TCML	20
3.7 REGRAS DE SELEÇÃO DE INTENSIDADES	20
3.7.1 Regras de Seleção de spin	20
3.7.2. Regra de Seleção de Laporte	21
3.8 8-QUINOLINOL	21
3.9 ESPECTROFOTOMETRIA	22
4 METODOLOGIA	25
4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES	25
4.2 CURVA DA CALIBRAÇÃO	25
4.3 TESTE DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 COBALTO	27
5.2 MANGANÊS	34
CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

A técnica da espectrofotometria é muito utilizada na área química para diversas análises, devido ao seu baixo custo e ao diverso número de áreas que a mesma pode atender. É muito utilizada para determinações físico-químicas, bem como para determinar as velocidades de reações e constantes de equilíbrio (ROCHA et. al, 2004). Também é comumente utilizada para determinar concentrações de íons metálicos presentes em diversas soluções, fornecendo informações sobre as estruturas dos complexos e as energias dos orbitais.

Os metais são o maior grupo da tabela periódica. Os metais do bloco *d* são considerados os mais importantes, devido ao fato de serem muito utilizados pelas indústrias, serem contemplados no ramo das pesquisas e por este bloco conter os metais mais importantes para a sociedade moderna.

A química dos íons metálicos em solução é essencialmente a química de seus complexos. Os íons de metais de transição, geralmente formam vários complexos estáveis, como é o caso do Mn e do Co, por não apresentarem o orbital *d* totalmente preenchido (LEE, 2008)

Quando estes metais ligam-se a compostos polidentados, como a 8-quinolinol, formam estruturas mais estáveis que os complexos, denominadas de quelatos.

Este Trabalho de Conclusão de Curso tem como o objetivo estudar a obtenção e caracterização de quelatos de Mn e Co com 8-quinolinol por espectrofotometria na região do visível.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver estudos de obtenção e caracterização de quelatos de Mn e Co com 8-quinolinol por espectrofotometria na região do visível.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o comprimento de onda de máxima absorbância para os quelatos de Mn e de Co com 8-quinolinol;
- Construir a curva de absorbância para os referidos quelatos;
- Testar o método construindo curvas padrões e determinação de concentrações de espécies conhecidas;
- Determinar a estequiometria dos quelatos (M:L) em solução.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MANGANÊS

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre. Está situado no grupo 7B da tabela periódica. É um elemento mais reativo do que seus vizinhos na tabela periódica. Reage lentamente com água, liberando H_2 , se dissolvendo em ácidos não-oxidantes diluídos devido ao seu caráter eletropositivo. (LEE, 2008)

3.1.1 Estados de oxidação e estruturas do Mn

O manganês apresenta uma coloração cinzenta, não é tão resistente a corrosão e em contato com o ar envolve-se por uma fina camada marrom de óxido. Fica localizado próximo ao centro de sua linha (Grupo 7), e ocorre em vários estados de oxidação, é o elemento que possui maior faixa de estados de oxidação, indo do (-3) ao (+7). O estado +2 é o mais estável, mas os estados +4, +7 e +3, são mais comuns. (LEE, 2008) O composto mais importante é o comumente chamado de dióxido de manganês, MnO_2 (ATKINS, 2006).

O íon Mn^{2+} tem uma configuração $3d^5$, assim ele se torna mais estável que outros íons divalentes de metais de transição e a maioria desses complexos são octaédricos, de spin alto, campo fraco e cinco elétrons desemparelhados, levando a uma energia de estabilização do campo cristalino igual a zero. São apenas estáveis em solução ou complexados a ligantes quelantes, podendo ser isolados como sólidos. O único complexo de Mn comum, de spin baixo é o $[Mn(CN)_6]^{4-}$.

Os complexos de Mn (+3) são estáveis em meio aquoso e sua maioria apresentam conformação octaédrica de spin alto (LEE, 2008).

3.2 COBALTO

O cobalto é um metal de transição, de número atômico 27. Está situado no grupo VIIIB da tabela periódica. O cobalto é formador de ligas metálicas importantes.

É relativamente inerte e não reage com água, hidrogênio e nitrogênio, mas reage com vapor de água formando o CoO.

Ao ser aquecido ao ar é oxidado, emitindo uma luz branca, formando Co_3O_4 . Dissolve-se lentamente em ácidos diluídos e reage facilmente com halogênios (LEE,2008).

3.2.1 Estados de oxidação e estruturas do Co

Os estados de oxidação do Co considerados mais importantes, por serem geralmente os mais estáveis, são o (+2) e o (+3), os estados (-1), (+1) e (+3) são considerados mais instáveis, enquanto que o estado (0) é estável, porém o menos importante (LEE, 2008) (MEDEIROS, 2004).

Os compostos de Co (+1) foram mais bem estudados que qualquer outro elemento de transição neste estado de oxidação da primeira série, exceto o Cu. Geralmente os complexos formados por este têm estrutura bipirâmide trigonal ou tetraédrica.

Co (+2) tem configuração d^7 , spin alto e forma complexos octaédricos ou tetraédricos. Como a diferença de estabilidade entre estas duas formas é muito pequena, elas podem coexistir em equilíbrio. Os complexos tetraédricos apresentam colorações mais intensas que os octaédricos. Os íons Co^{2+} são muito estáveis e dificilmente oxidados. Este íon também forma complexos tetraédricos com ligantes de campo fraco (Correa, 2007).

O Co (+3) é formador de muitos complexos, mais do que qualquer outro elemento, todos de estrutura octaédrica. Os íons de Co^{3+} são menos estáveis e podem ser reduzidos pela água. São estabilizados com oxocomplexos em soluções básicas (SHRIVER et. al, 2008). Apresenta uma configuração d^6 e seus ligantes geralmente são suficientemente fortes para que haja um emparelhamento de elétrons, levando a uma energia de estabilização do campo cristalino muito grande.

O estado (+4) é o mais elevado número de oxidação deste elemento, apresenta configuração d^6 de spin baixo e um elétron desemparelhado.

Os compostos formados pelo Co (+5) não pode ser obtido em condições normais (LEE, 2008).

3.4 FORMAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAL-QUELATO

Os íons metálicos podem ser ácidos de Lewis, por serem receptores de pares de elétrons, de um ligante doador de elétrons, que será uma base de Lewis (HARRIS, 2001). Íons metálicos são usados para reunir estruturas polinucleares, orientar as estruturas dos ligantes e, possivelmente, ativar estes ligantes para que sofram reações (JONES, 2002).

Os complexos onde os ligantes estão ligados diretamente ao íon metálico central, são considerados de esfera interna, onde o número de ligantes depende do tamanho do metal, da identidade do ligante e das interações eletrônicas. Os ligantes constituem a esfera de coordenação primária do complexo e o número de ligantes é denominado número de coordenação do átomo metálico central. Pode-se ter uma grande variedade de números de coordenação, da mesma forma que nos sólidos, e a origem da riqueza estrutural e da diversidade química dos complexos vem da possibilidade do número de coordenação variar até 12 (SHRIVER et. al, 2008).

Aqueles que se ligam a íons metálicos através de apenas um átomo são denominados ligantes monodentados. Um ligante que se liga a um íon metálico valendo-se de mais de um átomo ligante é denominado ligante multidentado (polidentado) ou ligante quelante (HARRIS, 2001). Devido a alguns fatores entrópicos, estes são mais estáveis do que seus equivalentes com ligantes monodentados (OLIVEIRA, 2009).

Segundo Harris (2001), o efeito quelante é a habilidade de ligantes multidentados de formar complexos metálicos mais estáveis que os formados por ligantes monodentados similares. Este efeito pode estar relacionado com as diferenças na entropia de reação entre complexos quelatos e não-quelatos em soluções. Esta reação resulta em um aumento do número de moléculas independentes nestas soluções. (SHRIVER et. al, 2008)

3.4.1 Reações de complexos

A formação de complexos de metais d geralmente é estudada em solução. As moléculas do solvente irão competir com o íon metálico central, e a formação de um complexo com outro ligante é considerada uma *reação de substituição*. Nesta reação, o grupo que acaba deslocando o ligante, que em solução é a molécula do

solvente, que já está presente. Este grupo que entra é chamado de *grupo admitido* e o ligante que, por sua vez é deslocado, é chamado de *grupo abandonador*, conforme ilustra a Equação 1 abaixo, onde X é o grupo abandonador, Y o grupo admitido e M o metal (SHRIVER, 2003).



3.4.2 Equilíbrio de coordenação

A formação de complexos metálicos pode ser quantificada através da termodinâmica e relacioná-lo ao potencial de eletrodo no qual o complexo sofre oxidação e redução. As sínteses dos complexos de metais de transição, como o Mn e Co, comumente são realizadas em solução, frequentemente em meio aquoso, envolvendo assim, íons metálicos solvatados. Quando moléculas de um solvente se associam a íons metálicos não solvatados, há liberação de energia. No caso de soluções aquosas, está relacionada a este processo a entalpia de hidratação. Para os cátions metálicos divalentes do primeiro período do bloco d, a entalpia de hidratação aumenta conforme o aumento do número atômico e com a diminuição do raio iônico, conforme a Figura 1 (JONES, 2002).

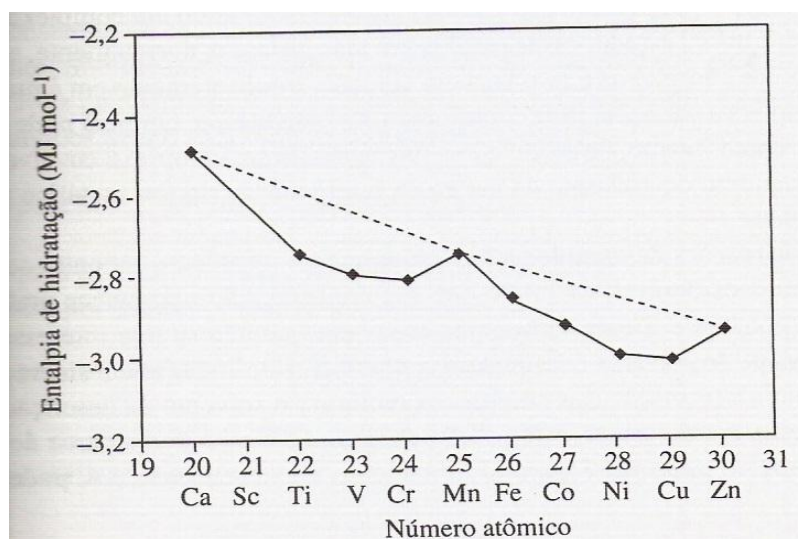


Figura 1 - Entalpia de Hidratação conforme o número atômico
Fonte: Jones (2002)

A vantagem entrópica da quelação não é apenas para ligantes bidentados, mas sim, para qualquer ligante polidentado. Quando um grupo ligante de um composto polidentado liga-se a um íon metálico, aumenta-se a probabilidade dos outros grupos ligantes se ligarem, já que agora os mesmos são obrigados a uma proximidade maior do íon metálico, deste modo, os complexos quelatos também são favorecidos cineticamente (SHRIVER et. al, 2008).

“A formação de um complexo metálico a partir de um íon metálico e um conjunto de pré-ligantes pode ser descrita por uma constante de equilíbrio” (JONES, 2002).

Como as formações de complexos são estudadas em soluções, como a água, o solvente pode funcionar também como ligante ao metal, assim, a formação do complexo envolverá o deslocamento do solvente da esfera de coordenação do íon metálico pelo pré – ligante. Nestas reações, o solvente normalmente está em excesso, de modo que sua concentração permanece praticamente constante.

A constante de equilíbrio também pode ser denominada constante de estabilidade, e pode ser descrita segundo a equação 2.1, onde M é a concentração do metal, L do ligante.



Esta constante pode ser definida através das concentrações, assumindo-se que os coeficientes das atividades são iguais à unidade, como está descrito pela equação 2.2, onde K é a constante de estabilidade (JONES, 2002).

$$K= [ML]/[M][L] \quad (2.2)$$

Quando o K apresentar um valor elevado, isto significa que o ligante de entrada se liga mais firmemente do que a água. Já quando o K é pequeno, não quer dizer absolutamente que o ligante de entrada é fraco, mas levemente mais fraco que a água (SHRIVER, 2003).

A reação de equilíbrio pode ser influenciada pelo pH, pois o agente quelante não está totalmente na forma de íon livre, sendo assim, os íons de hidrogênio livre competem com o íon metálico na quelação.

3.5 DIAGRAMA DE TANABE-SUGANO

A versão mais amplamente usada para correlacionar os termos para qualquer simetria e força do campo ligante é chamado de diagramas de *Tanabe-Sugano*. Neste diagrama, as energias do termo, E , são expressas como E/B e são representadas graficamente em função de Δ_0/B , sendo que B é um parâmetro de Racah. Algumas linhas no diagrama de Tanabe-Sugano são curvas devido à mistura dos termos do mesmo tipo de simetria. Os termos que possuem a mesma simetria obedecem à regra de não-interseção, onde o aumento do campo ligante gera dois termos de campo fraco da mesma simetria. Estes não se cruzam mas se curvam longe um do outro (SHRIVER, 2003).

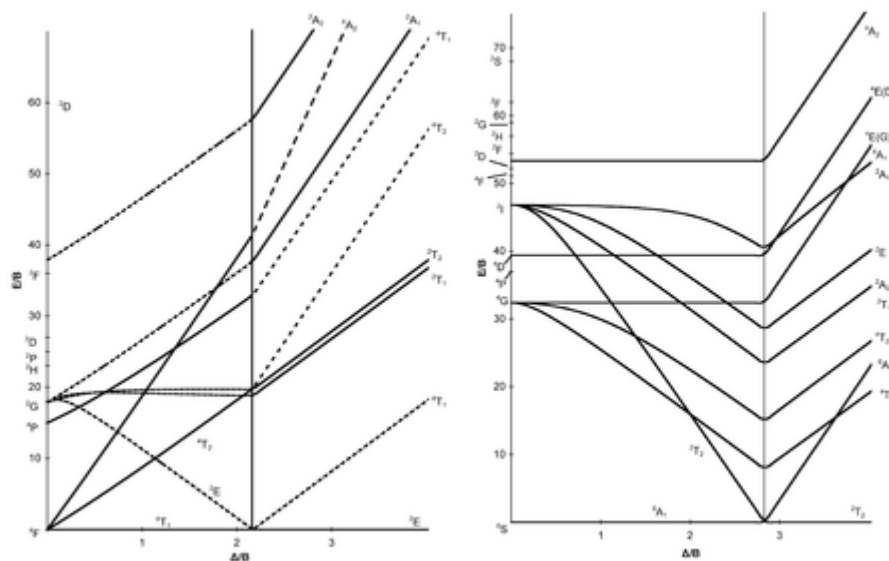


Figura 2 – Diagrama de Tanabe Sugano d^5 e d^7
Fonte: SHRIVER, 2003

3.6 BANDAS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

As transições de transferência de carga (TC) ocorrem quando um elétron é movido entre orbitais que são predominantemente ligantes para orbitais que são predominantemente metálicos. Esta transição é caracterizada como transição de transferência de ligante para o metal (TCLM), ou seja, sua migração ocorre do ligante para o metal. Em alguns complexos esta migração ocorre na direção

contrária, ou seja, o elétron migra do metal para o ligante, classificado como transição de transferência de carga do metal para o ligante (TCML).

Um meio de se identificar essas transições de transferência de carga é através da sua intensidade alta e a sensibilidade de suas energias à polaridade do solvente (SHRIVER, 2003).

3.6.1 Transições TCLM

Estas transições geralmente são intensas se comparadas com as transições de campo ligante. As transições de transferências de carga na região do visível do espectro, que dão às colorações intensas aos complexos, podem ocorrer se os ligantes tiverem pares solitários com energias relativamente altas. Em alguns casos pode ocorrer se o metal possuir orbitais semipreenchidos (SHRIVER, 2003).

3.6.2 Transições TCML

As transições de transferência de carga metal ligante, geralmente podem ser observadas em complexos cujos ligantes possuem orbitais π^* semipreenchidos, em especial, os ligantes aromáticos.

Esta transição ocorrerá em baixa energia se o íon metálico possuir um baixo número de oxidação e seus orbitais d apresentarem alta energia (SHRIVER, 2003).

3.7 REGRAS DE SELEÇÃO DE INTENSIDADES

Uma regra de seleção espectroscópica pode descrever quais são as transições permitidas e proibidas. Aquelas que por sua vez são permitidas apresentam um momento de dipolo de transição diferente de zero, tendo assim, sua intensidade de formação também diferente de zero. Já as transições que são proibidas, o momento de dipolo é considerado zero.

3.7.1 Regras de Seleção de spin

São apenas permitidas transições entre estados que apresentam a mesma multiplicidade de spin.

As transições consideradas proibidas por spin, normalmente são mais fracas do que as que são permitidas por spin. A intensidade destas bandas proibidas aumentam conforme aumenta-se o número atômico, devido a força do acoplamento spin-órbita ser maior para átomos mais pesados.

Estas intensidades de transições proibidas por spin são maiores para complexos de metais 4d e 5d do que para complexos 3d (SHRIVER, 2003).

3.7.2. Regra de Seleção de Laporte

Esta regra é referente à mudança na paridade de uma transição, ou seja, as únicas transições permitidas são aquelas que são acompanhadas por uma mudança em sua paridade. Um termo *g* não pode ser combinado com outro termo *g*, mas pode ser combinado com um termo *u*.

“As transições eletrônicas devem envolver uma mudança do momento de dipolo elétrico para absorver luz; assim, as transições entre orbitais *d* são proibidas. Entretanto, vibrações assimétricas relaxam essa restrição ” (SHRIVER, 2003).

3.8 8-QUINOLINOL

A 8 – quinolinol, também comumente conhecida como 8 – hidroxiquinolína, possui a fórmula estrutural C_9H_7ON e também é conhecida como oxina. É comumente usada como precipitante, e é conhecida por suas propriedades quelantes, já que a mesma é um composto bidentado.

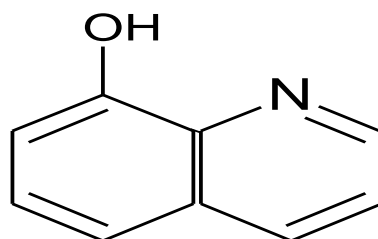


Figura 3 - Fórmula Estrutural da 8-hidroxiquinolína
Fonte: ACD/3D (2008)

Berg foi o primeiro a introduzir a oxina e seus derivados simples, na prática analítica para determinação de vários metais. Com isso, descobriu que a 8-quinolinol

além de precipitante de íons metálicos em soluções aquosas muito diluídas, fazia isto de modo seletivo conforme o pH destas soluções. (MATOS, 1989)

Com os metais de número de coordenação quatro (magnésio, zinco, cobre, entre outros) forma compostos pouco solúveis (VOGUEL, 1992).

Alguns autores já realizaram estudos sobre a determinação de complexos metálicos, óxidos metálicos complexados com a 8-hidróxiquinolina. Matos (1989) determinou através do calorímetro de combustão em bomba estática os valores de diversas entalpias de formação padrão, no estado cristalino, de diferentes hidroxiquinolinas complexadas a diferentes metais.

O acadêmico Eduardo Santos de Almeida e seu orientador Sebastião de Paula Eiras, do instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, analisaram através da prática espectrofotométrica a 8-hidroxiquinolina em mistura homogênea dos solventes água-etanol-clorofórmio para a determinação de íons Al^{3+} .

3.9 ESPECTROFOTOMETRIA

Uma molécula ao absorver um fóton, aumenta sua energia, promovendo-se para um estado excitado. No caso de a molécula emitir um fóton, sua energia diminui, voltando para seu estado de menor energia, chamado de estado fundamental. “A radiação infravermelha estimula as vibrações das moléculas, e a luz visível e a radiação ultravioleta provocam a promoção dos elétrons para orbitais de maior energia” (HARRIS,2001). Estes raios quebram as ligações químicas entre as moléculas e as ionizam.

“Espectrofotometria é qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas.” (HARRIS, 2001) É um processo onde são medidas as propriedades dos átomos em absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

Segundo Cienfuegos e Vaitsman (2000), a radiação infravermelha é a parte do espectro eletromagnético situado nas regiões do visível. A parte mais utilizada quimicamente está localizada na faixa entre 4000 e 666 cm^{-1} . O objetivo desta técnica é determinar grupos funcionais de um dado material.

“Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica de radiação no IV. Desta forma, um gráfico de intensidade de radiação *versus* frequência, o espectro IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido.” (CIENFUEGOS;VAITSMAN; 2000)

Existem cinco componentes principais de um espectrofotômetro: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções (cubetas), detectores e indicadores de sinal; Figura 3.

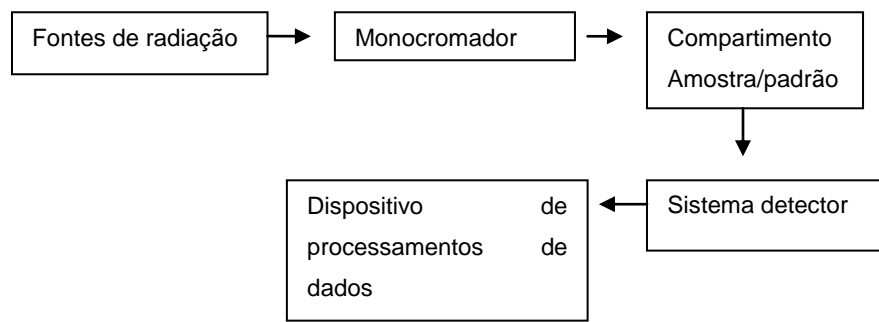


Figura 4 - Esquema dos componentes principais do espectrofotômetro
 Fonte: Espectroscopia visível e ultravioleta (2009)

Através de um prisma, o aparelho separa o feixe de luz em diferentes comprimentos de onda, passando assim, um feixe de luz monocromática (com um único comprimento de onda), através da solução que será analisada e observando a quantidade de luz que a mesma absorverá.

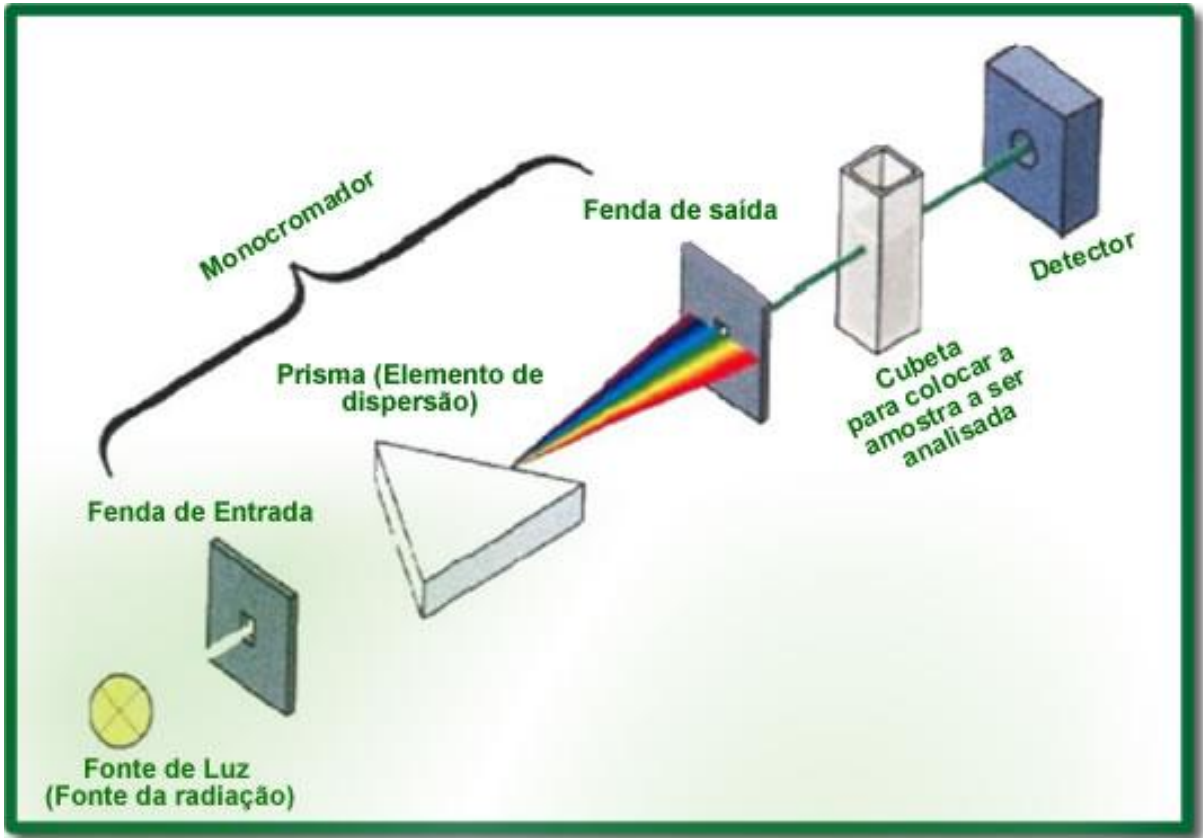


Figura 5 - Funcionamento interno de um espectrofotômetro
 Fonte: Infoescola, 2010

No espectrofotômetro de feixe duplo,

“... a luz passa alternadamente pelas cubetas da amostra e de referência, direcionada por um motor que gira e um espelho para dentro e para fora do caminho da luz. Quando o divisor rotatório não está desviando o feixe, a luz passa pela amostra, e o detector mede a energia radiante.” (HARRIS, 2001)

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Primeiramente foram preparadas as soluções dos metais, Co e Mn. Pesaram-se 6,276g do sal $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para o preparo da solução com uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta quantidade do sal foi dissolvida em 50mL de água e posteriormente transferida a um balão volumétrico de 100mL, completando até o menisco com água.

Este procedimento também foi utilizado para o preparo da solução do Co, porém, utilizando 7,288g do sal de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Para o preparo da solução de 500mL da 8-hidroxiquinolina, foram pesados 14,516g da mesma para uma solução com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foi então dissolvida esta quantidade em 250mL em um béquer e transferida para um balão volumétrico de 500mL, completando o restante do balão com água.

4.2 CURVA DA CALIBRAÇÃO

A partir das soluções do ligante e dos metais, obteve-se o espectro de absorvância para cada uma das soluções.

Estas soluções foram feitas através de uma diluição da solução inicial, e já preparada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para as concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; $0,06 \text{ mol L}^{-1}$; $0,08 \text{ mol L}^{-1}$.

Com todas estas as soluções foram realizadas varreduras para encontrar os comprimentos de onda máximos para cada um dos metais e para o ligante.

4.3 TESTE DE FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS

Para a realização deste teste, foram preparadas soluções dos metais, Mn e Co, conforme a proporção descrita pela Tabela 01 abaixo.

Tabela 1: Proporções para o preparo das soluções

Volume "metal"/mL	Volume ligante/mL	Volume água/mL	Volume total/mL
10	10	40	60
10	20	30	60
10	30	20	60
10	40	10	60

Após preparadas as soluções, foram realizadas as leituras de cada uma delas no espectrofotômetro Shimadzu UV-Visível, para observar se havia ou não ocorrido a complexação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram realizadas as curvas de calibração para identificação dos maiores picos de absorbância de cada um dos metais (Mn e Co), para que assim, auxiliasse na varredura. As concentrações utilizadas para este procedimento foram de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; $0,06 \text{ mol L}^{-1}$; $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

5.1 COBALTO

Através da realização das curvas de calibração, fazendo uma varredura através do espectrofotômetro, obteve-se o maior pico de absorção para cada um dos metais, Co e Mn, utilizando a água como ligante. O Co^{2+} é um d^7 e a partir desta configuração, pode-se distinguir através dos gráficos obtidos pela varredura, suas transições de campo ligante (permitidas ou proibidas) e de seu ligante, a água, que é um ligante campo fraco e observando através do diagrama de Tanabe Sugano podem ser observadas as seguintes transições.

Para o cobalto, observou-se que com o aumento da concentração do metal em solução e, respectivamente, com a diminuição da quantidade de água, a banda em 302 nm se tornava cada vez mais perceptível em relação aos demais, esta banda se refere à transição ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. Também vale destacar uma banda em 510 nm, onde se observa outra banda de absorção de um ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Este processo por ser observado a partir das figuras 5 a 10, onde está relacionada a concentração pelo comprimento de onda.

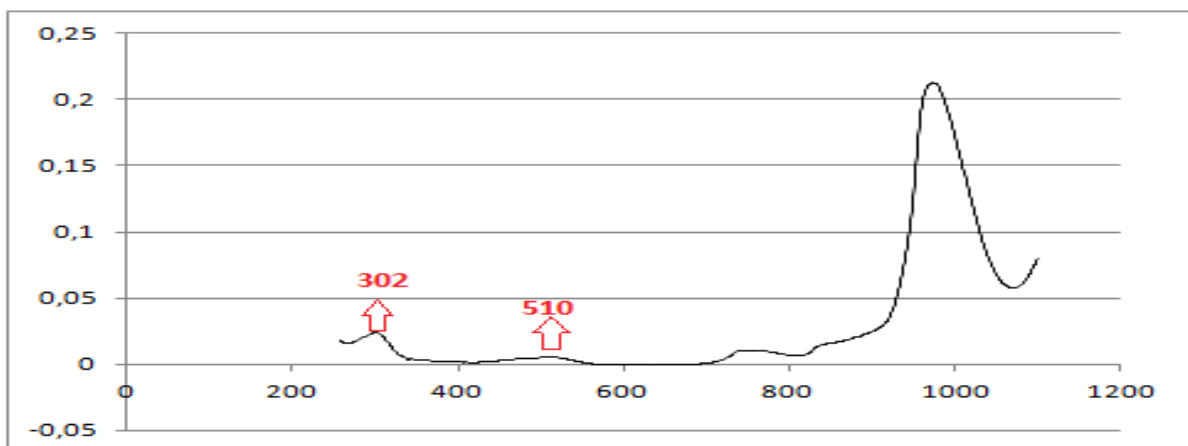


Figura 6: Gráfico da varredura do Cobalto $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

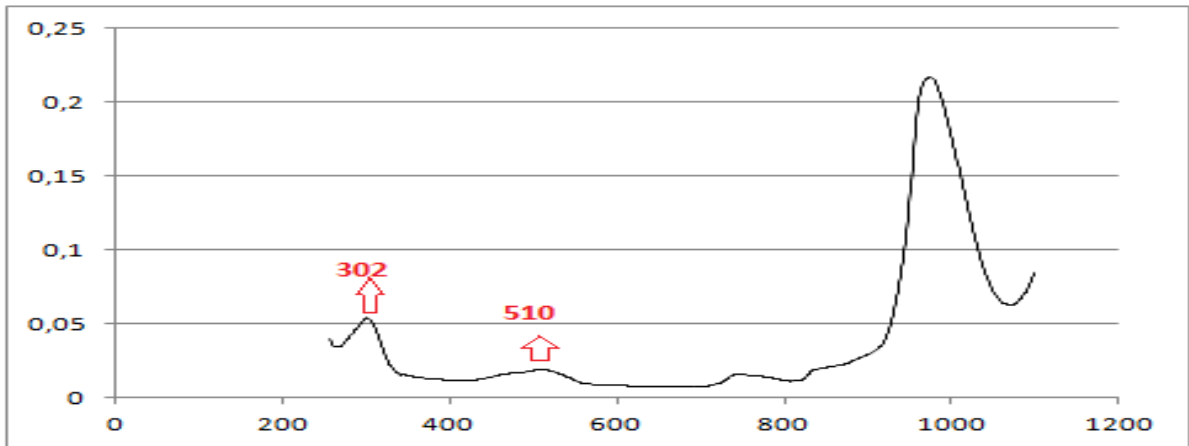


Figura 7: Gráfico da varredura do Cobalto 0,02mol L⁻¹

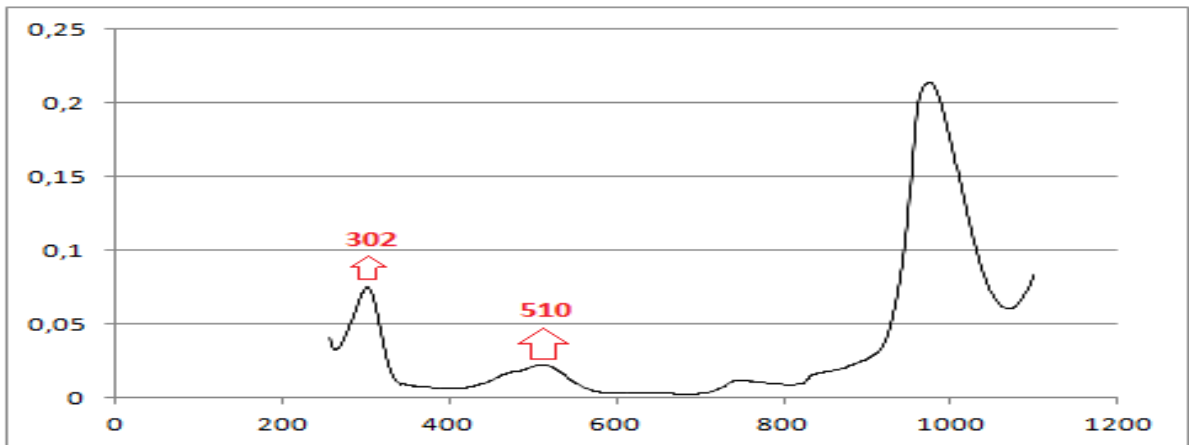


Figura 8: Gráfico da varredura do Cobalto 0,04mol L⁻¹

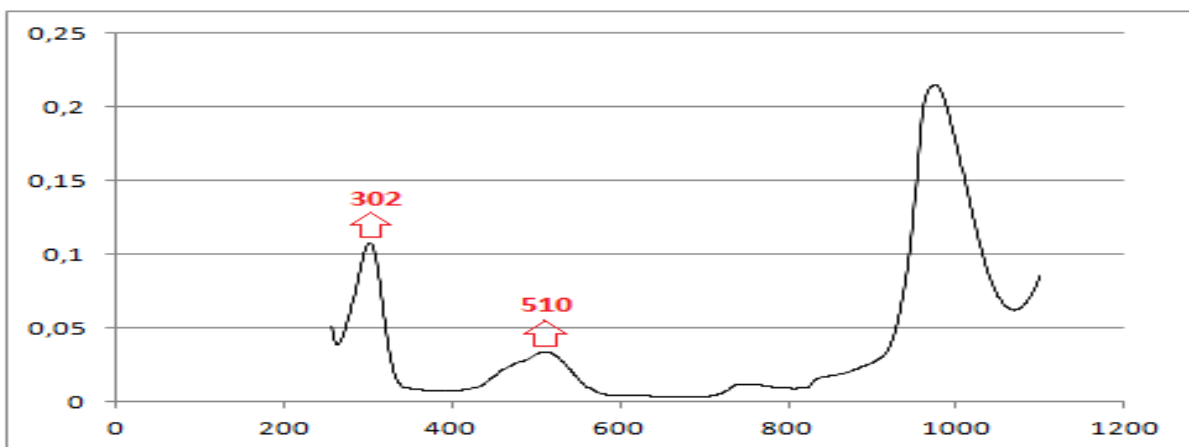


Figura 9: Gráfico da varredura do Cobalto 0,06mol L⁻¹

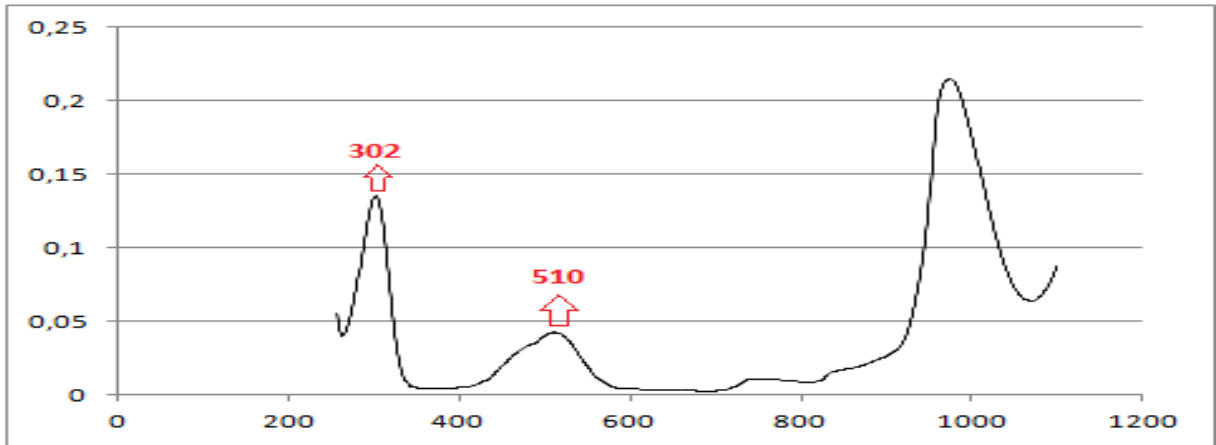


Figura 10: Gráfico da varredura do Cobalto $0,08 \text{ mol L}^{-1}$

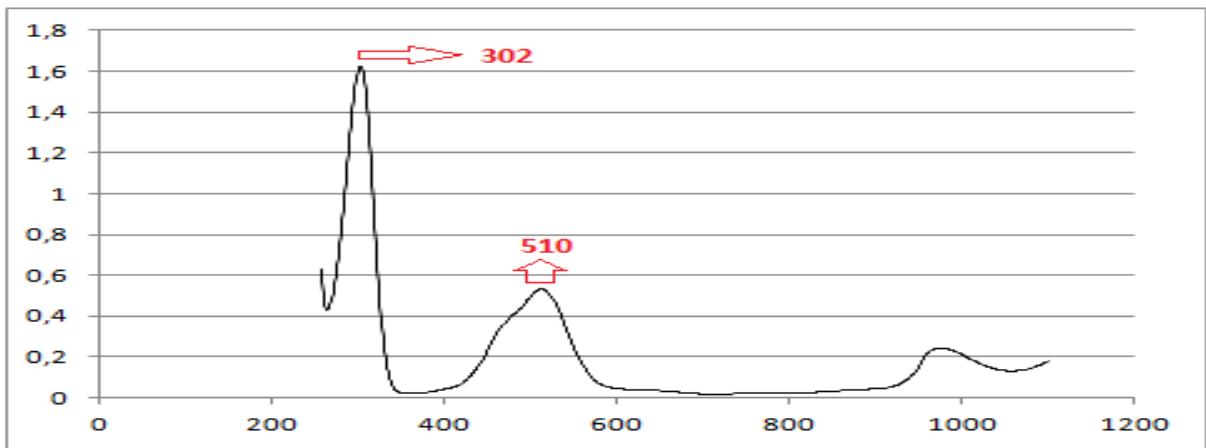


Figura 11: Gráfico da varredura do Cobalto $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

A banda em 1071 nm pode ser considerada referente à água destilada utilizada como agente ligante do metal para estas leituras, conforme se aumentou a concentração do metal, este pico diminui. A leitura referente à água pura pode ser observada através da Figura 11.

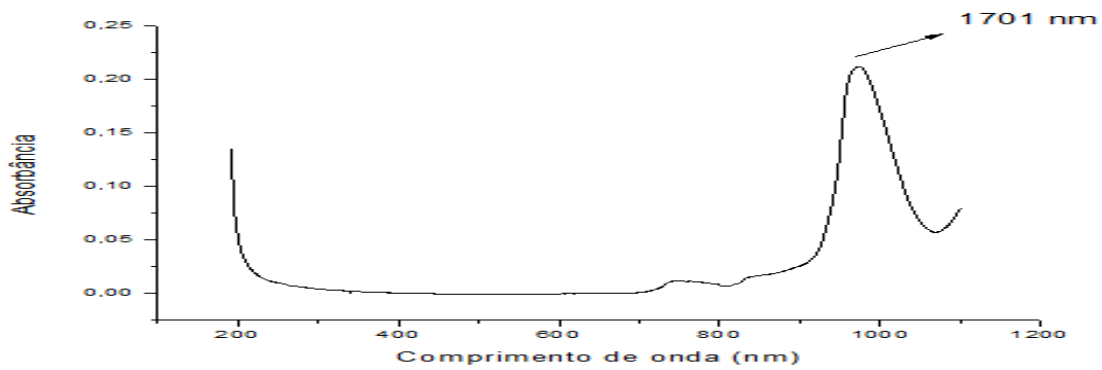


Figura 12: Gráfico da varredura da água

O procedimento de varredura também foi realizado para o ligante, 8-hidroxiquinolina, como pode ser observado pela Figura 12.

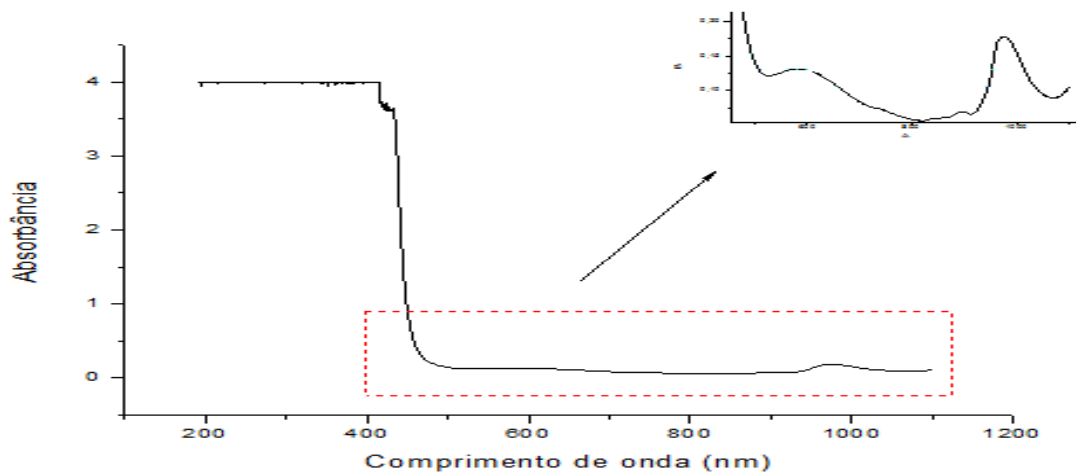


Figura 13: Gráfico de varredura da 8-hidroxiquinolia

Observa-se na figura 12 ampliada, uma banda em aproximadamente 587 nm de alta intensidade, referente à transferência de carga do metal para o ligante, pois o ligante 8-hidroxiquinolina possui orbitais receptores de baixa energia, que é comum em ligantes aromáticos (SHIRIVER, 2003).

Com o auxílio destas análises, foi possível observar as bandas características de absorção para cada um dos metais e também do ligante, facilitando na próxima etapa de complexação destes metais.

O processo de complexação destes metais foi realizado conforme o procedimento descrito anteriormente pela metodologia. Foram preparadas soluções em diferentes proporções do Metal:Ligante, afim de identificar qual concentração

ocorre a complexação e qual destas seria a mais eficaz. As proporções metal/ligante foram: 1:1; 1:2; 1:3; 1:4.

O Co^{2+} é um d^7 e a partir desta configuração, pode-se distinguir através dos gráficos obtidos pela varredura, suas transições de campo ligante (permitidas ou proibidas) e, se ocorre, uma provável complexação.

No gráfico do cobalto 1:1, pode observar que houve uma provável complexação do metal e seu ligante.

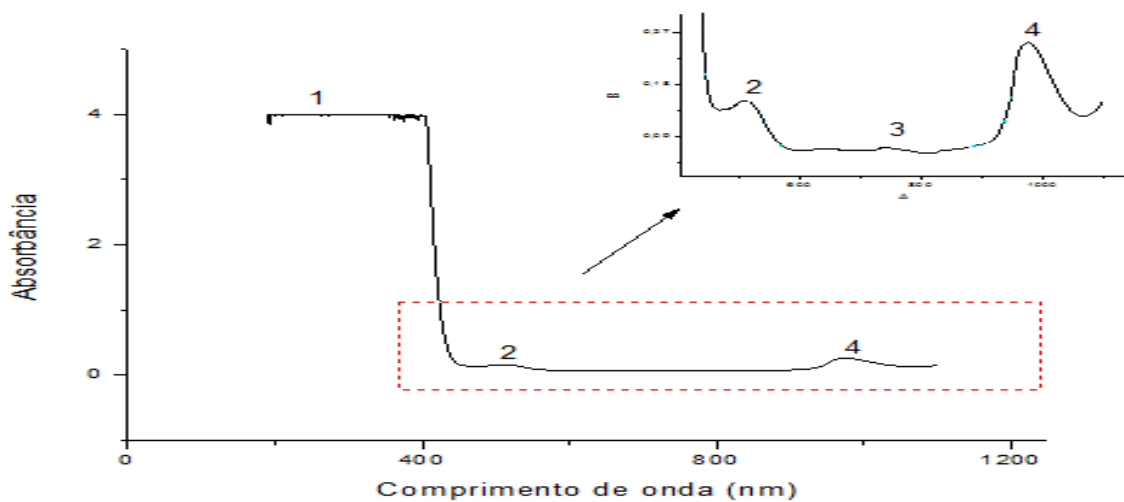


Figura 14: Espectro de absorvância do Co^{2+} , 1:1

O ponto 1, indicado pelo gráfico, demonstra uma transferência de carga do metal para o ligante (TCML), uma vez que esta região encontra-se abaixo de 400 nm.

As interpretações dos resultados obtidos pelo gráfico podem ser observadas através da Tabela 2.

Tabela 2: Interpretação dos resultados do Co^{2+} 1:1

M/L 1:1	ϵ ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	40,00	303	Permitida	TCML
Banda 2	1,50	512	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
Banda 3	0,70	742	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
Banda 4	2,53	977	-	ÁGUA

Já para a proporção metal/ligante 1:2, o gráfico torna-se um pouco diferente, como pode ser observado através da Figura 14.

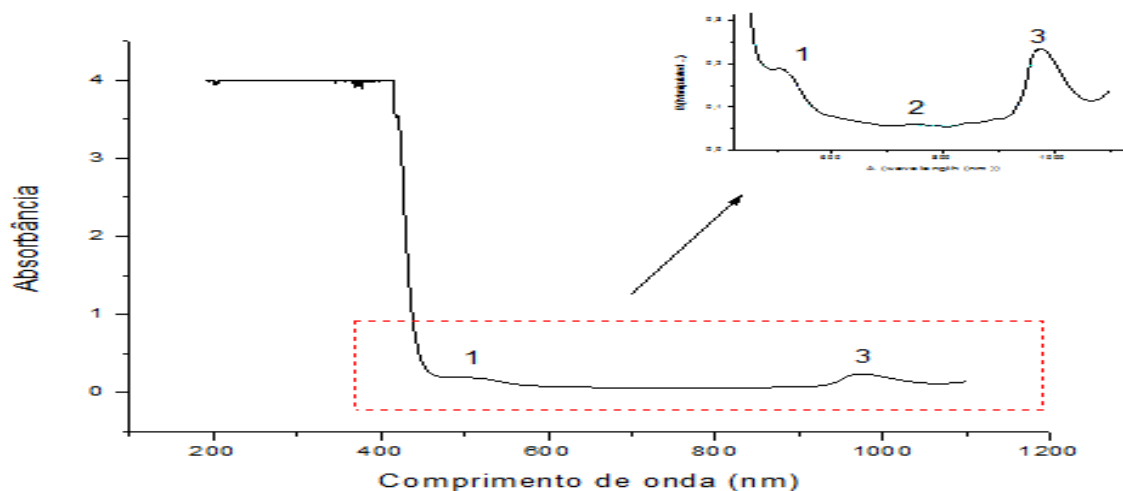


Figura 15: Espectro de absorbância do Co^{2+} 1:2

Neste espectro, observa-se que a banda 1 encontra-se mais deslocada para a esquerda em relação a sua posição no espectro anterior, de concentração 1:1, porém ainda possuem a mesma transição de campo ligante já determinada anteriormente, como pode ser observado pela tabela 3. Também é possível notar que a banda 3, referente à água destilada, começa a diminuir sua intensidade assim como a segunda banda. Os dados foram interpretados e estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Interpretação dos resultados Co^{2+} 1:2

M/L 1:2	ϵ ($\text{dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda	40,00	333	Permitida	TCML
Banda 1	1,87	513	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
Banda 2	0,60	740	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
Banda 3	2,35	972		ÁGUA

Para o espectro da proporção metal/ligante pode ser observado que o pico 2, apontado pela Figura 14, quase não aparece mais e a banda 3 continua a perder sua intensidade.

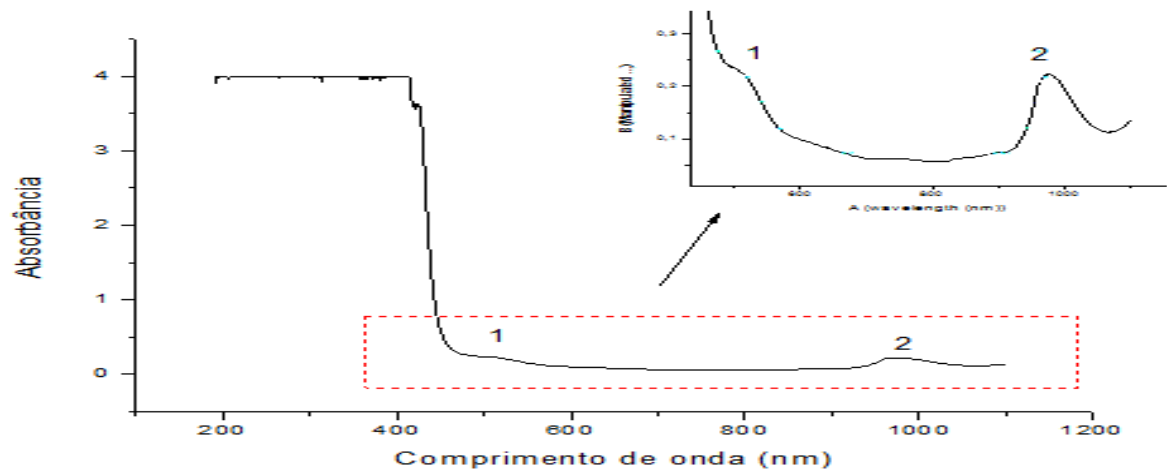


Figura 16: Espectro de absorvância Co^{2+} 1:3

Tabela 4: Interpretação dos resultados do Co^{2+} 1:3

M/L 1:3	ϵ ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	2,26	512	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
Banda 2	2,23	972	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$

Através dos dados da tabela 4 também podemos notar que o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) apresentou valores muito próximos para a banda do metal (1) e para a banda da água destilada (2).

Para o espectro da proporção metal/ligante 1:4 já pode ser notado que a banda do metal já não aparece mais, o que pode ser um indício da complexação metal pelo ligante, Figura 16. Quanto maior a concentração do ligante, maiores são as chances haver a complexação, o que conseqüentemente desloca a banda mais para a região de transferência de carga.

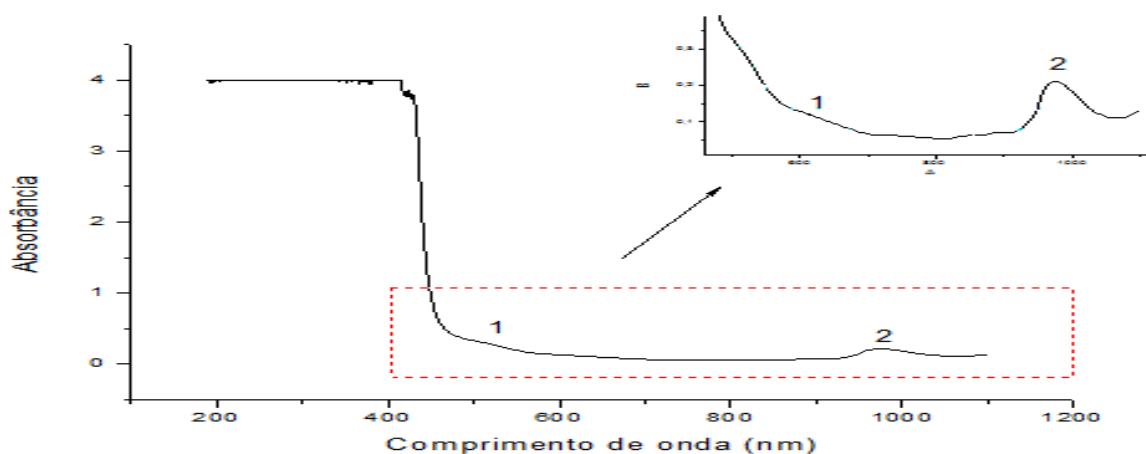


Figura 17: Espectro de absorvância do Co^{2+} 1:4

Tabela 5: Interpretação de resultados do Co^{2+} 1:4

M/L 1:4	ϵ ($\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	3,16	506	Permitida	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
Banda 2	2,11	977		ÁGUA

Apesar de os comprimentos de onda terem sido diferentes para cada uma das concentrações de formação do complexo estudado, as transições do campo ligante foram as mesmas, o que é um indício da complexação. Estas transições podem ser bem observadas com o auxílio da figura 2.

5.2 MANGANÊS

Baseado neste mesmo processo realizado para o Co foi realizada a varredura para o manganês. Para este metal, observou-se a banda em 300 nm aumentava relativamente com o aumento da concentração do metal. Também neste caso, observa-se a banda em 1071 nm, que vai diminuindo conforme o aumento da concentração e também está relacionado à água, como pode ser observado pela figura 11.

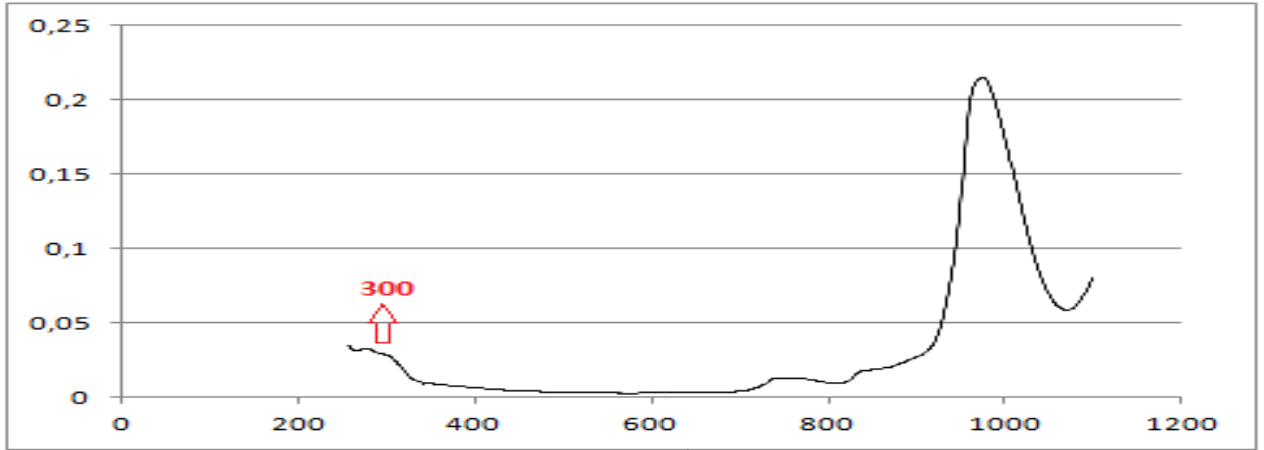


Figura 18: Gráfico da varredura do Manganês $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

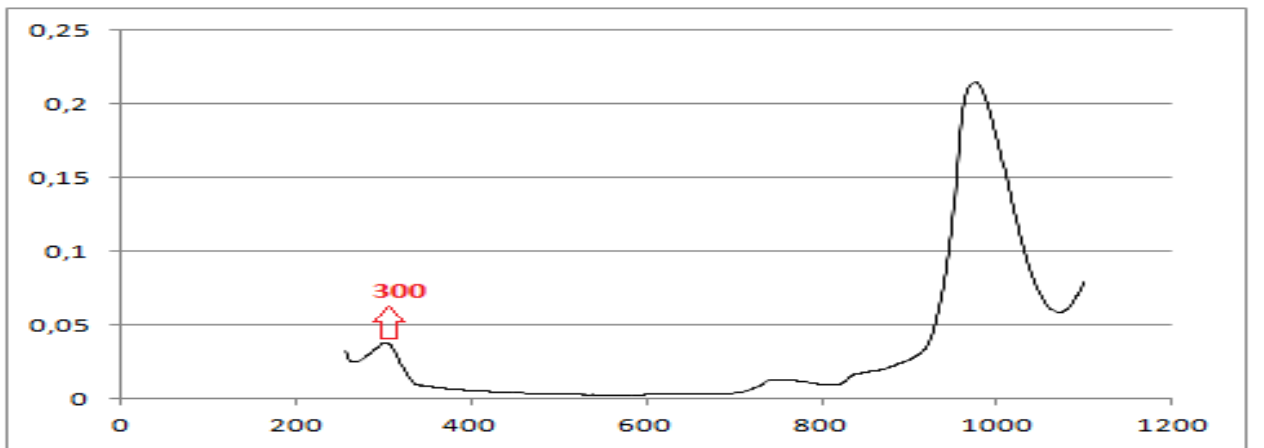


Figura 19: Gráfico da varredura do Manganês $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

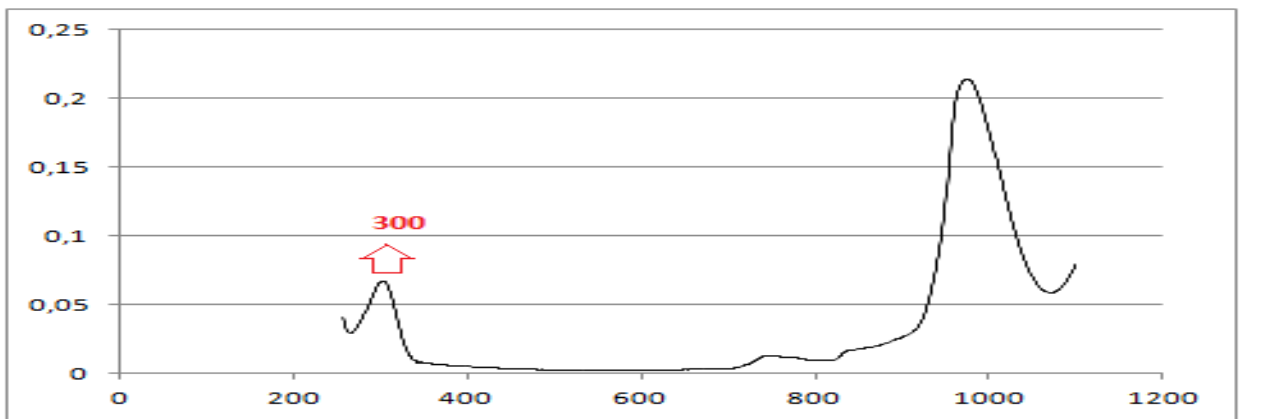


Figura 20: Gráfico da varredura do Manganês $0,04 \text{ mol L}^{-1}$

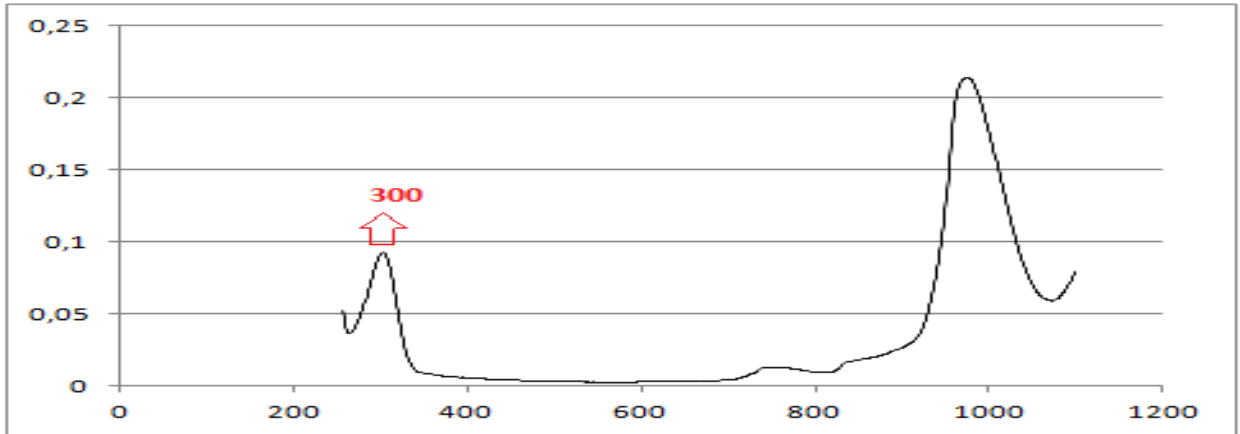


Figura 21: Gráfico da varredura do Manganês 0,06 mol L⁻¹

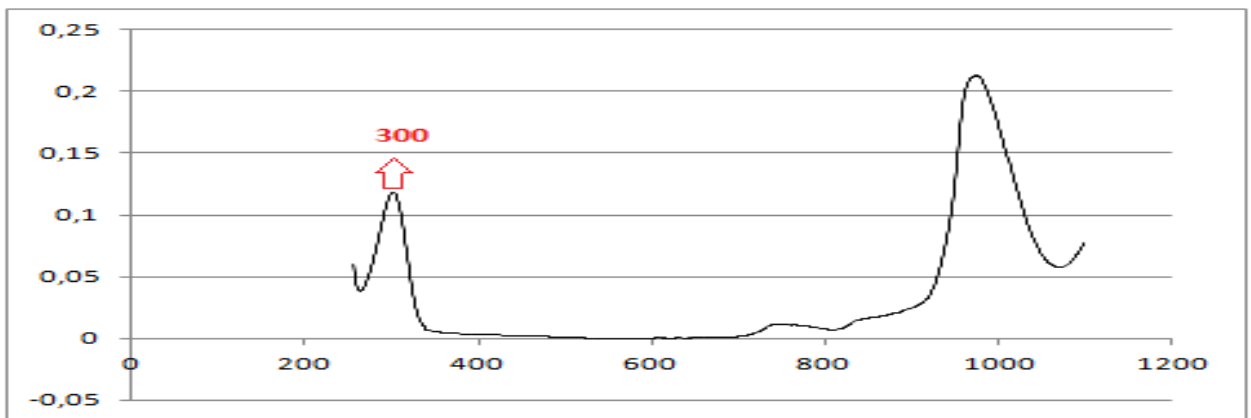


Figura 22: Gráfico da varredura do Manganês 0,08 mol L⁻¹

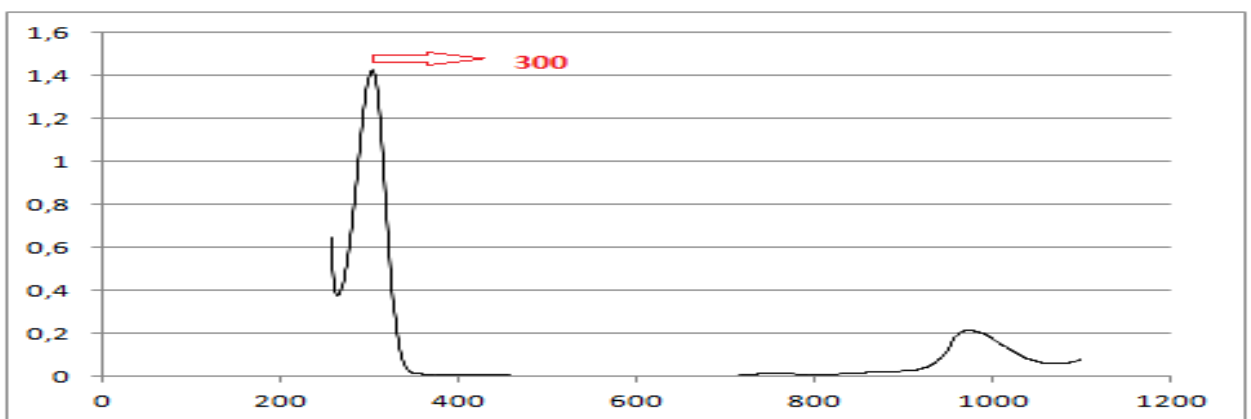


Figura 23: Gráfico da varredura do Manganês 0,1 mol L⁻¹

A determinação da formação de complexos com este metal não foi possível de ser observada como ocorreu para o Co. A sequência de espectros e tabelas de resultados abaixo podem demonstrar com maior exatidão as análises.

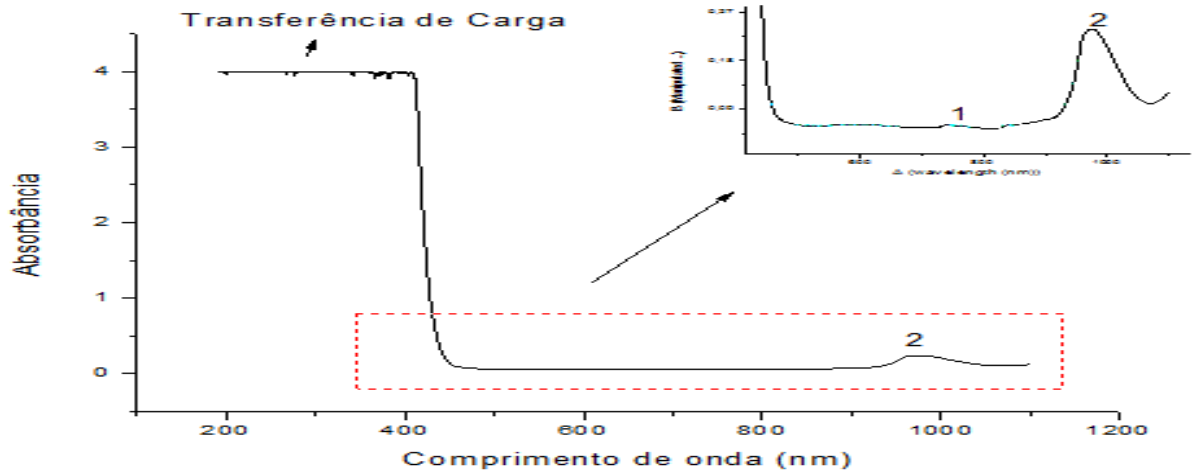


Figura 24: Espectro de absorção do Mn^{2+} 1:1

Como observa-se na figura 23, as bandas para o Manganês pouco podem ser notadas, devido ao fato deste metal ser um d^5 e com ligantes de campo fraco apenas apresentar transições proibidas por spin, o que torna a intensidade das bandas mais fracas. Porém a transição desta banda 1 continua sendo a mesma já determinada anteriormente.

Tabela 6: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:1

M/L 1:1	ϵ ($dm^3 cm^{-1} mol^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	0,60	743	Proibida	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
Banda 2	3,39	975		ÁGUA

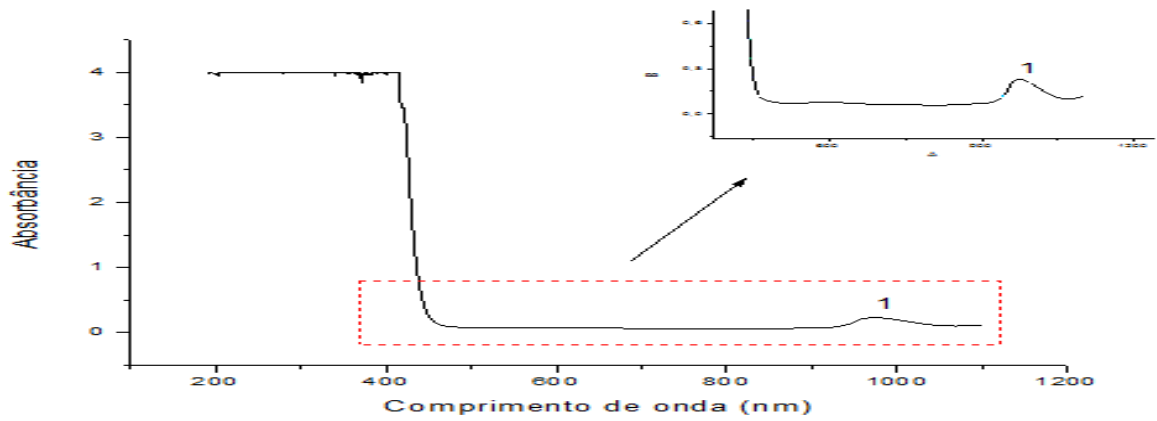


Figura 25: Espectro de absorção do Mn^{2+} 1:2

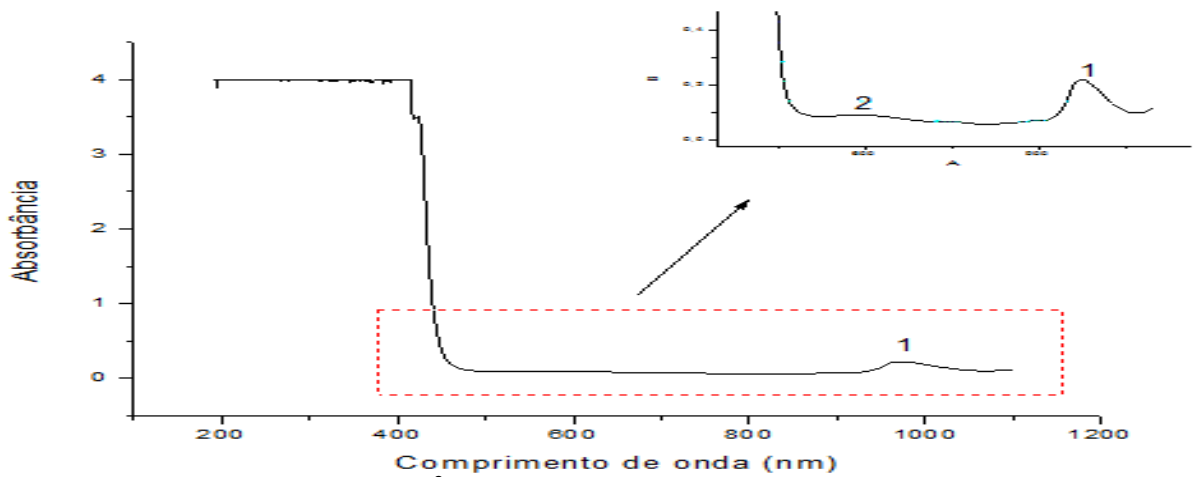


Figura 26: Espectro de absorção do Mn^{2+} 1:3

Tabela 7: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:3

M/L 1:3	ϵ ($dm^3 cm^{-1} mol^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	2,18	974	Proibida	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
Banda 2	0,91	591		ÁGUA

Mesmo com o aumento da região destacada na figura 26, não pode se observar alteração significativa dos comprimentos de onda para a banda do manganês, o que sugere que não houve a complexação deste metal.

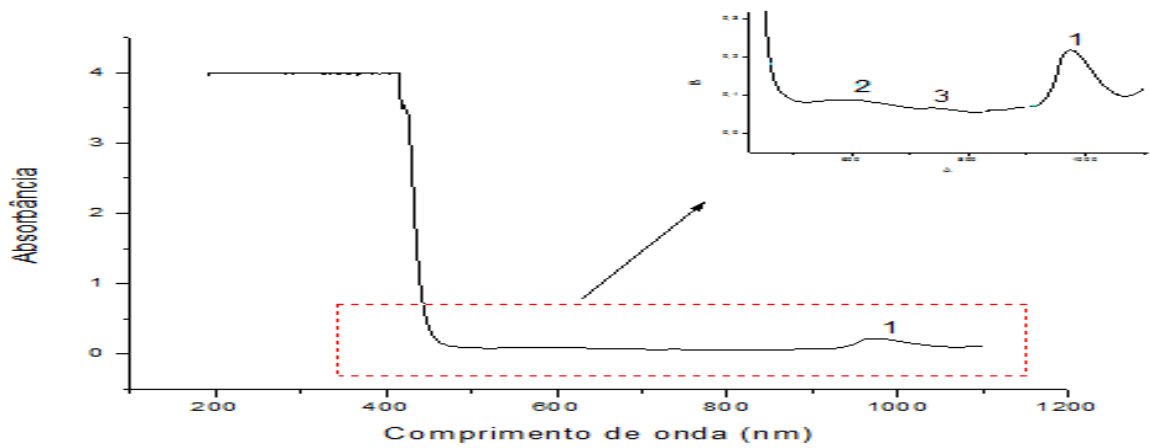


Figura 27: Espectro de absorção do Mn^{2+} 1:4

Tabela 8: Interpretação dos resultados do Mn^{2+} 1:4

M/L 1:4	ϵ ($dm^3 cm^{-1} mol^{-1}$)	λ (nm)	Proibida/Permitida por spin	Transição do campo ligante
Banda 1	2,19	974	Proibida	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$
Banda 2	0,80	598		ÁGUA

CONCLUSÕES

Através deste trabalho de conclusão de curso podemos afirmar que houve a complexação do Co^{2+} com a 8-hidroxiquinolina e que este método foi eficaz para atingir este objetivo e possivelmente pode ter a mesma eficiência para metais que apresentem o mesmo comportamento do cobalto com este número de oxidação.

A partir destas análises espectrofotométricas, pode se observar mais cautelosamente todas as transferências de carga realizadas pelos metais e ligante, sendo um ótimo método para tais análises.

Notou-se que para o Co, com a mudança das proporções de 1:1 pra 1:3, houve deslocamento das bandas nas regiões de 302 e 510 nm, indicando a complexação de mais ligantes bidentados.

Para o Manganês não foi possível observar a complexação com a 8-hidroxiquinolina. Através da varredura não foi notada a presença de bandas referentes à formação do complexo. As transições observadas para este metal foram apenas transições proibidas por spin, comuns para metais d^5 com ligante campo fraco. Como o ligante 8-hidroxiquinolina apresentou uma região de transferência de carga muito intensa, isto acabou “diminuindo” a intensidade das bandas deste complexo. O espectro apresentou uma região de transferência de carga metal ligante (TCLM) proveniente do ligante 8-hidroxiquinolina em aproximadamente 400 nm e uma banda proibida por spin na região de 590 nm.

Através do ultravioleta não foi possível observar bandas que indiquem a complexação o que observou-se foi somente a banda proibida por spin em 590 nm. Mesmo com a ampliação dos gráficos não foi possível observar qualquer deslocamento significativo no comprimento de onda da banda proibida em 590 nm.

Outras técnicas que poderiam auxiliar para a visualização da estrutura do complexo de Mn^{2+} seriam, por exemplo, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para verificar a geometria do complexo, RMN e infra-vermelho.

Concluindo assim que poderia ter havido complexação do Mn^{2+} , porém, devido ao fato de o ligante possuir uma banda de transferência de carga muito forte e o manganês possuir um campo fraco, não foi possível a observação do deslocamento da banda de absorção, também devido a sua transição ser proibida.

REFERÊNCIAS

ACD Labs. **ACD/3D Viver**. Advanced Chemistry Development, Inc. Toronto, 22 out. De 2008.

ATKINS, P.W; LORETTA, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006

CIENFUEGOS, Freddy; VAISTMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CORREA, Cimini Charlane. **Síntese e estudos espectroscópios dos compostos envolvendo metais divalentes (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) Contendo o ligante nitrogenado 1,3-bis (4-piridil) propano e o íon esgarato**. 2007. 127pg. Dissertação de Mestrado – Universidade federal de Juiz de Fora, Brasil, 2007. Disponível em:< http://www.btdt.ufjf.br/tde_arquivos/5/TDE-2007-08-20T090259Z-44/Publico/charlanecimnicorrea.pdf> Acesso em: 07 jun. 2011

ESPECTROSCOPIA VISÍVEL E ULTRAVIOLETA. Disponível em: <www3.ufsm.br/piquini/biomol09/espectroscopia_UV_Visivel.doc>. Acesso em: 11 de maio. 2011

ROCHA, Fábio R. P.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500021&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04 Jun. 2011.

HARRIS, Daniel C.. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2001

INFOESCOLA, ESPECTROFOTOMETRO. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>>. Acesso em: 11 de maio. 2011

JONES, Chris J.. **A Química dos elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002

LEE, John D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: E. Blücher, 2008

MATOS, Agostinha Ribeiro. **Estudo termoquímico de algumas hidroxiquinolinas e seus quelatos metálicos**. 1989. 240 pg. Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências do Porto, Portugal, 1989. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/10159>> Acesso em: 22 abr. 2011

MEDEIROS, Miguel A.. **Quip Tabela 4.01**. Universidade Federal de Minas Gerais. Software publicado em novembro de 2004. Disponível em <<http://www.baixaki.com.br/site/dwnld5105.htm>>. Acesso 23 abr. 2011.

OLIVEIRA, André Fernando de. **Equilíbrio em solução aquosa: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios**. São Paulo: Átomo, 2009

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2008.

VOGUEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992