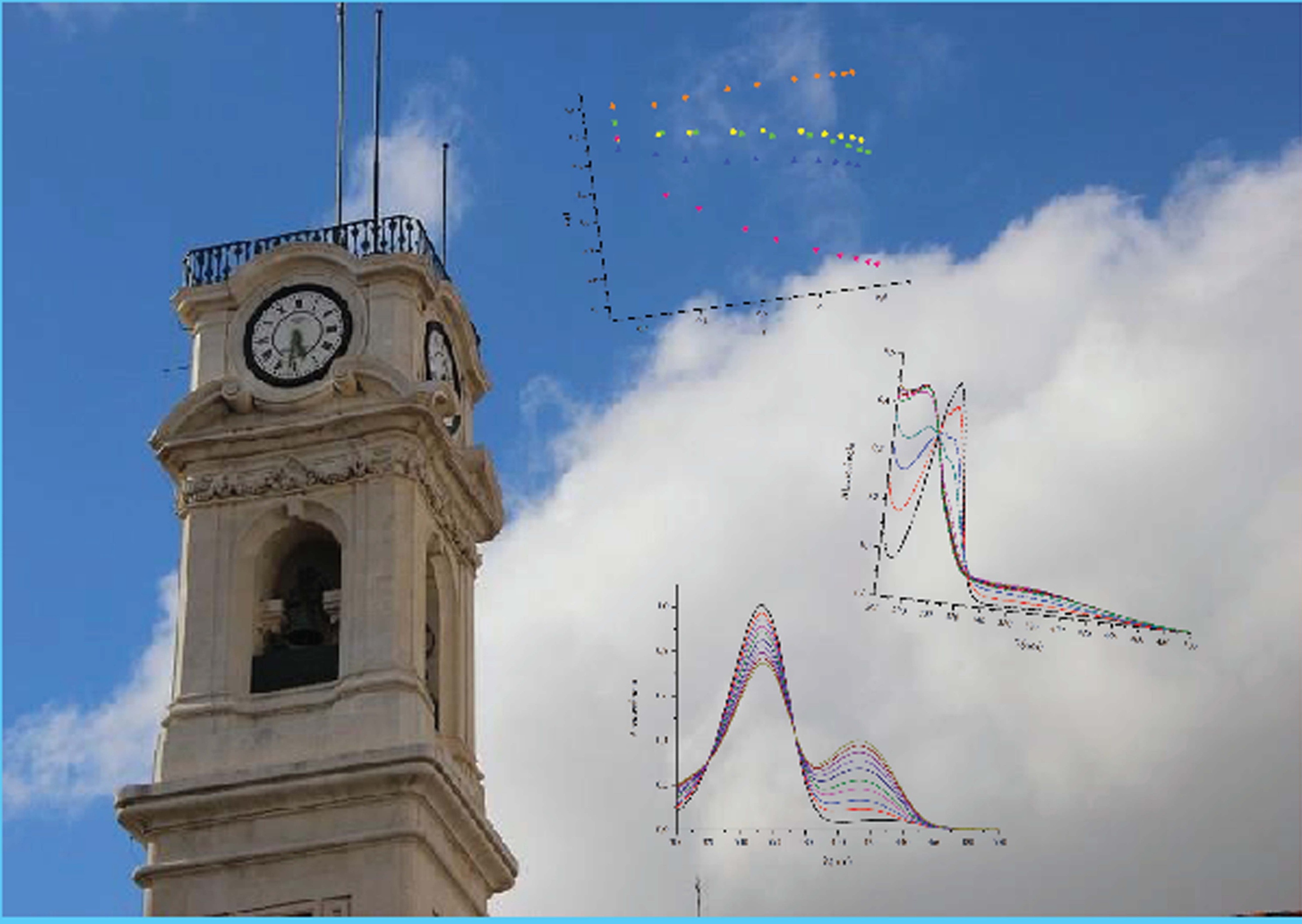


Ana Cláudia Santos Ferreira

Síntese e caraterização de compostos de coordenação envolvendo derivados de 4-etil-2,6-diformilfenol

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro 2016

U C

Universidade de Coimbra

Ana Cláudia Santos Ferreira

Síntese e caraterização de compostos de coordenação envolvendo derivados de 4-etil-2,6-diformilfenol

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de especialização em Controle de Qualidade e Ambiente

Dr. Artur José Monteiro Valente

Setembro 2016

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

A conclusão do mestrado é o fim de uma etapa muito importante, e por isso desejo agradecer a todos os que contribuíram e me acompanharam durante esta fase.

Ao Professor Doutor Artur José Monteiro Valente pela orientação durante todo este período, pela competência científica, apoio crítico, sugestões e correções, e por toda a paciência e disponibilidade.

À Professor Doutora Dina Murtinho por todo o acompanhamento, disponibilidade e ensinamentos.

À Professora Doutora Ana Cristina Ribeiro e à Professora Doutora Luísa Ramos agradeço-lhes a disponibilidade na transmissão dos conhecimentos necessários para o uso e discussão das técnicas de Difusão Intermolecular e Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Dr. Luís Veríssimo e ao Dr. César Filho que sempre me acompanharam, encorajaram e apoiaram durante toda esta etapa, por toda a amizade, disponibilidade, paciência, apoio e ensinamentos.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial à Márcia Rénio e ao Américo Alves pela amizade, paciência, compreensão e pelo companheirismo deste último ano. Ao Luís Valério e à Vanessa Cacho, agradeço a amizade, a paciência e disponibilidade. Agradeço à Andreia Oliveira pela amizade, incentivo e todo o apoio, desde de sempre.

Aos meus padrinhos, e à minha prima Inês por todo o apoio e carinho.

Em especial agradeço à minha Irmã, pela amizade, carinho e por ser o maior e o melhor exemplo que podia ter. Ao meu Cunhado pelo incentivo, por estar sempre presente e disponível em ajudar. Ao meu Afilhado Leandro por todo o carinho, amor e força.

O meu último agradecimento vai para os meus pais por todo o apoio, carinho, paciência e encorajamento.

Índice

AGRADECIMENTOS I
ÍNDICE III
ÍNDICE DE FIGURAS V
ÍNDICE DE TABELAS XI
ABREVIATURAS XIII
RESUMO XV
ABSTRACT XVII

1. CAPÍTULO 1 1

INTRODUÇÃO 1
1.1. Ligandos 1
1.1.1. Bases de Schiff 2
1.1.1.1. Salens e Salans 3
1.1.2. Oximas 4
1.1.3. Aminas 5
1.1.4. Aldeídos 6
1.2. Iões Metálicos 7
1.2.1. Níquel (II) 7
1.2.2. Cobalto 8
1.2.3. Cobre 9
1.2.4. Chumbo 10
1.2.5. Zinco 11
1.3. Complexos 13

2. CAPÍTULO 2 17

PARTE EXPERIMENTAL 17
2.1. Reagentes e Materiais 17
2.2. Síntese de ligandos 19
2.2.1. Síntese do 4-etil-2,6-diformilfenol 19
2.2.2. Síntese do 4-etil-2,6-dihidroxiiminometilfenol 20
2.2.3. Síntese da 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol 20
2.2.4. Síntese da 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol 21
2.3. Caraterização dos ligandos 22
2.3.1. Espetroscopia de ^{1}H RMN 22
2.3.2. Testes de solubilidade 22
2.3.3. Difusão intermolecular 23
2.4. Interação metal-ligando 24
2.4.1. Análise por espetrofotometria de ultravioleta-visível 25
2.4.2. Titulação Potenciométrica 27
2.4.3. Espetroscopia de ^{1}H RMN 28

3. CAPÍTULO 3 29

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS 29

3.1. Caraterização dos Ligandos 29

3.1.1. Caraterização do 4-etil-2,6-diformilfenol 29

3.1.1.1. Identificação do EFF por RMN-^{1}H 29

3.1.1.2. Solubilidade do EFF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível 30

3.1.1.3. Difusão intermolecular do EFF 33

3.1.2. Caraterização do 4-etil-dihidroxiiminometilfenol 34

3.1.2.1. Identificação do EHIF por ^{1}H RMN 34

3.1.2.2. Solubilidade do EHIF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível 36

3.1.3. Caraterização do 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol 39

3.1.3.1. Identificação do EBIF por ^{1}H RMN 39

3.1.3.2. Solubilidade do EBIF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível 40

3.1.4. Caraterização do 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol 43

3.1.4.1. Identificação do EBAF por ^{1}H RMN 43

3.1.4.2. Solubilidade do EBAF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível 44

3.1.4.3. Difusão intermolecular do EBAF 45

3.2. Interação metal-ligando 47

3.2.1. Interação entre os iões metálicos e o ligando 4-etil-2,6-diformilfenol 47

3.2.2. Interação entre os iões metálicos e o ligando 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol 58

4. CONCLUSÃO 65

5. REFERÊNCIAS 67

6. ANEXOS 71

6.1. Anexo I: Resultados de Solubilidade do EFF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 71

6.2. Anexo II: Resultados de Solubilidade do EHIF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 72

6.3. Anexo III: Resultados de Solubilidade do EBIF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 73

6.5. Anexo IV: Resultados de Solubilidade do EBAF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 74

6.6. Anexo V: Resultados obtidos no caso de soluções aquosas de $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} 75

6.7. Anexo VI: Resultados obtidos no caso de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. 78

Índice de Figuras

Figura 1.1: Exemplos de alguns grupos funcionais que podem formar ligações de coordenação.[2] 2

Figura 1.2: Representação da estrutura genérica de um (a) salen e de um (b) salan. 3

Figura 1.3: Representação da estrutura genérica de uma oxima.[16,17] 4

Figura 1.4: Forma geral de uma oxima fenólica, R'=H (Aldóxima) e R'=cadeia alquílica (Cetoxima).[18] 4

Figura 1.5: Representação geral de aminas primária (1), secundária (2) e terciária (3).[20] 5

Figura 1.6: Exemplos de complexos com diferentes cargas, (a) ião hexaminocobalto(III) – carga positiva, (b) ião tetracloroplatinato(II) – carga negativa, (c) bis(glicinato)cobre(II) – carga neutra.[1] 13

Figura 1.7: Exemplos de quelatos metálicos, (d) diaquo(8-hidroxiquinolinato)cobre (II), (e) trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto (III).[1] 14

Figura 1.8: Formação de complexos metálicos a) mono, (b) bi e (c) polidentados, usando ligandos.[2] 15

Figura 2.1: Técnica de dispersão de Taylor: dispersão de um soluto ao longo do tubo de dispersão cilíndrico. 24

Figura 3.1: Espetro de RMN de ^{1}H do EFF. 30

Figura 3.2: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EFF, numa gama de concentrações de $0{,}106\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $2{,}133\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. 31

Figura 3.3: Representação gráfica da variação da absorvância a 353 nm em função da concentração do EFF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. As linhas representam o ajuste da equação de Beer-lambert aos dados experimentais. 31

Figura 3.4: Coeficientes de difusão de soluções aquosas de EFF, a 298,15K. 33

Figura 3.5: Espetro de RMN de 1H do EHIF. 35

Figura 3.6: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EHIF, numa gama de concentrações de $0{,}288\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $10{,}601\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. 36

Figura 3.7: Resultados obtidos para o teste de solubilidade de EHIF em solução aquosa. 37

Figura 3.8: Resultados obtidos para o teste de solubilidade de soluções de $2{,}00\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EHIF com a presença de diferentes quantidades de β-ciclodextrina. 37

Figura 3.9: Representação gráfica da determinação dos coeficientes de absorção do EHIF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 38

Figura 3.10: Espetro de RMN de ^1H do EBIF 39
Figura 3.11: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EBIF, numa gama de concentrações de $0,403\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1,008\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. 40
Figura 3.12: Representação gráfica da determinação dos coeficientes de absorção do EBIF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. 41
Figura 3.13: Espetro de RMN de ^1H do EBAF. 43
Figura 3.14: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EBIF, numa gama de concentrações de $0,398\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $2,984\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. 44
Figura 3.15: Cálculo do coeficiente de absorção molar do EBAF, em H_2O, ε=3439 ($\pm$16) mol.L^{-1}.cm^{-1}, e um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999, estes valores foram obtidos através do método dos mínimos quadrados. 45
Figura 3.16: Coeficientes de difusão de soluções aquosas de EBAF, a 298,15 K. 46
Figura 3.17: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$.mol.L^{-1}, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6. 47
Figura 3.18: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 48
Figura 3.19: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 48
Figura 3.22: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 49
Figura 3.23: Representação das formas protonada (*) e desprotonada (**) do ligando EFF. 50
Figura 3.24: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=353 nm e pH≈6. 51
Figura 3.25: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=425 nm e pH≈6. 51
Figura 3.26: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 51
Figura 3.27: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 51
Figura 3.28: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1,01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 52
Figura 3.29: Variação do pH em função da fração molar do ligando EFF. 52

Figura 3.32: Efeito da constante de associação aplicando o método de Job ao ligando EFF com o $Cu(NO_3)_2.3H_2O$. 54
Figura 3.33: Efeito da constante de associação aplicando o método de Job ao ligando EFF com o $Ni(NO_3)_2.6H_2O$. 54
Figura 3.34: Ajuste dos resultados do EFF com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, a 353 nm..... 55
Figura 3.35: Ajuste dos resultados do EFF com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, a 425 nm..... 55
Figura 3.36: Ajuste dos resultados do EFF com $CoCl_2.6H_2O$, a 353 nm. 55
Figura 3.37: Ajuste dos resultados do EFF com $CoCl_2.6H_2O$, a 425 nm. 55
Figura 3.38: Ajuste dos resultados do EFF com $Pb(NO_3)_2$, a 353 nm..... 56
Figura 3.39: Ajuste dos resultados do EFF com $Pb(NO_3)_2$, a 425 nm..... 56
Figura 3.40: Ajuste dos resultados do EFF com $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, a 353 nm. 56
Figura 3.41: Ajuste dos resultados do EFF com $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, a 425 nm. 56
Figura 3.42: Ajuste dos resultados do EFF com $ZnCl_2$, a 353 nm. 56
Figura 3.43: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6. 58
Figura 3.44: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Co(Cl)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 59
Figura 3.45: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 59
Figura 3.46: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 59
Figura 3.47: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Pb(NO_3)$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 60
Figura 3.48: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 60
Figura 3.49: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 60
Figura 3.50: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 60
Figura 3.51: Representação da variação da absorvância em função da adição dos iões metálicos, a 306 nm e pH≈6. 61
Figura 3.52: Variação do pH em função da fração molar do ligando EBAF. 62
Figura 3.53: Espetro de ^1H RMN de uma solução EBAF $5{,}25x10^{-4}.mol.L^{-1}$, em D_2O..... 63

Figura 3.54: Espetro de ^{1}H RMN de uma solução de EBAF (5,25x10^{-4} mol.L^{-1}) e Pb(II) (4,83x10^{-3} mol.L^{-1}), em D_2O. 63
Figura 6.1: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de 0,098×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,403×10^{-4} mol.L^{-1}. 71
Figura 6.2: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de 0,137×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,964×10^{-4} mol.L^{-1}. 71
Figura 6.3: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de 0,137×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,964×10^{-4} mol.L^{-1}. 71
Figura 6.4: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,092×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,153×10^{-4} mol.L^{-1}. 72
Figura 6.5: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,093×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,345×10^{-4} mol.L^{-1}. 72
Figura 6.6: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,091×10^{-4} mol.L^{-1} a 1,153×10^{-4} mol.L^{-1}. 72
Figura 6.7: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,087×10^{-4} mol.L^{-1} a 0,971×10^{-4} mol.L^{-1}. 73
Figura 6.8: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,075×10^{-4} mol.L^{-1} a 0,832×10^{-4} mol.L^{-1}. 73
Figura 6.9: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,062×10^{-4} mol.L^{-1} a 0,693×10^{-4} mol.L^{-1}. 73
Figura 6.10: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBAF, em THF, numa gama de concentrações de 0,422×10^{-4} mol.L^{-1} a 3,248×10^{-4} mol.L^{-1}. 74
Figura 6.11: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,400×10^{-4} mol.L^{-1} a 3,077×10^{-4} mol.L^{-1}. 74
Figura 6.12: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de 0,422×10^{-4} mol.L^{-1} a 3,248×10^{-4} mol.L^{-1}. 74
Figura 6.13: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF 2,24×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 75
Figura 6.14: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF 2,24×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 75
Figura 6.15: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF 2,24×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 75

Figura 6.16: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 75
Figura 6.17: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2{,}36\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 76
Figura 6.18: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução de aproximadamente, $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF , num $\lambda_{máx}$=353 nm e pH≈6. 76
Figura 6.19: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução de aproximadamente de $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=425 nm e pH≈6. 76
Figura 6.20: Variação do pH em função da fração molar do ligando EFF. 77
Figura 6.21: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6. 78
Figura 6.22: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 78
Figura 6.23: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 78
Figura 6.24: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 78
Figura 6.25: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 79
Figura 6.26: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6. 79
Figura 6.27: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 79
Figura 6.28: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3. 79
Figura 6.30: Variação do pH em função da fração molar do ligando EBAF. 80

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Lista dos reagentes usados, sua caraterização e respetivos fornecedores. 18
Tabela 3.1: Coeficientes de absortividade molar de EFF em vários solventes, a 25 ºC..... 32
Tabela 3.2: Coeficientes de absortividade molar de EHIF em vários solventes, a 25 ºC... 38
Tabela 3.3: Coeficientes de absortividade molar de EBIF em vários solventes, a 25 ºC. .. 41
Tabela 3.4: Constantes de associação para os complexos metálicos de EFF..... 57

Abreviaturas

DMSO	Dimetilsulfóxido
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TSP	Trimetilsilano
UV-vis	Ultravioleta-visível
EFF	4-etil-2,6-diformilfenol
EHIF	4-etil-dihidroxiiminometilfenol
EBIF	4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol
EBAF	4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol
^{1}H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de protão

Resumo

Os iões metálicos estiveram sempre presentes no meio ambiente, mas com o crescimento da atividade industrial tornaram-se mais frequentes. A poluição por libertação de metais para o meio ambiente, representa um grave problema ambiental.

Uma das principais consequências desta prática é a poluição dos recursos hídricos. As soluções disponíveis para este problema multiplicam-se quer em quantidade quer em qualidade. Estratégias como a precipitação química, o tratamento eletroquímico, a troca iónica, a extração por solventes, a separação por membrana e a adsorção são alguns exemplos de possíveis estratégias de tratamento.

Deste modo, neste projeto foram sintetizados ligandos orgânicos e foi investigada a hipótese de coordenarem com aqueles poluentes. Experimentalmente, foi necessário determinar a solubilidade destes compostos e o seu raio hidrodinâmico. Procedendo-se ao desenvolvimento de testes que demostram a existência de interação entre o agente quelante e os iões metálicos escolhidos, analisamos também a influência do pH nesta interação. Esta presença ou ausência de complexação foi estudada através das técnicas de espetrofotometria de absorção no ultravioleta-visível e espetroscopia de ressonância magnética nuclear de protão.

Futuramente, os resultados obtidos podem, por exemplo, servir de base para uma nova estratégia de remoção de metais do meio ambiente, com especial atenção para o caso dos recursos hídricos.

Abstract

Metal ions have always been present in the environment, but with the growth of industrial activity its presence has become more frequent. The release of metal ions pollutes the environment and poses a serious environmental problem.

One of the main consequences of this practice is the pollution of water resources. The treatment strategies to attack this problem are multiple, both in quantity and quality. These are based on such operations as chemical precipitation, electrochemical treatment, ion exchange, solvent extraction, membrane separation and adsorption, these being only some examples.

In this Thesis, organic ligands were synthesized and investigated concerning the possibility of coordinating with those ionic pollutants. Experimentally, the solubility of these compounds as well as their hydrodynamic radius was determined. After developing methods which confirm the existence of interaction between the chelating agent and the chosen metal ions, we also analyzed the influence of pH on that interaction. The presence or absence of complexation was studied using as techniques absorption spectrophotometry in the ultraviolet-visible spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance.

In the future, the established results can be the basis for a new an environmental metal ion removal strategy, with special emphasys on the case of polluted water resources.

Capítulo 1

Introdução

1.1. Ligandos

Ligando é o termo aplicado a uma molécula, ou a um átomo constituinte desta, com capacidade de ligar a um ião metálico central através duma ligação de coordenação. Quando este tipo de ligações ocorrem, permitindo formar um anel heterocíclico, os ligandos designam-se por quelatos.[9,10]

Um agente quelante deve preencher duas condições essenciais. Por um lado, necessita possuir na sua estrutura dois grupos funcionais adequados; isto é, os seus átomos dadores (bases de Lewis) têm de ter capacidade de doar um par de eletrões para conseguir ligar com um ião metálico. O segundo fator a considerar é a localização dos grupos funcionais; estes devem estar situados na molécula de forma a possibilitar a formação de um anel com o ião metálico. Contudo, nem sempre estas condições são suficientes para que se forme um quelato. O pH é, por exemplo, um parâmetro fundamental na formação dos iões complexos. Por outras palavras, caso a solução tenha um pH suficientemente baixo a molécula quelante pode ligar-se a um metal através apenas de um único átomo ligando. Outro fator a considerar é a estereoquímica; i.e., embora uma molécula quelante possa conseguir ligar-se a um átomo metálico, essa ligação pode conduzir a um impedimento para que ocorra uma segunda ou terceira ligações.[9]

Os grupos funcionais mais comuns em moléculas ligantes são os que contém na sua estrutura oxigénio, azoto e enxofre. Com azoto, compostos como aminas primárias, secundárias e terciárias, compostos nitro, azo, diazo, nitrilos e amidas são os mais comuns. Por outro lado, de entre os grupos funcionais com oxigénio disponível para este tipo de ligações podemos citar, os compostos fenólicos, carbonílicos, carboxílicos, hidroxilos e éteres. Também os tióis, os tioéteres, tiocarbamatos e disulfetos podem coordenar pelos seus átomos de enxofre (Figura 1.1).[10,11]

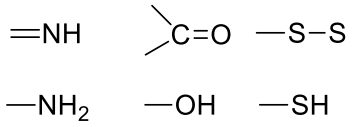
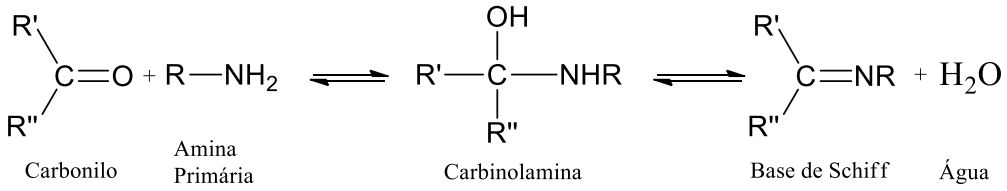


Figura 1.1: Exemplos de alguns grupos funcionais que podem formar ligações de coordenação.[2]

1.1.1. Bases de Schiff

Em 1864, Hugo Schiff descreveu, pela primeira vez, a formação de uma base, com as caraterísticas que viriam a ser conhecidas pelo seu nome "bases de Schiff". Este tipo de compostos é descrito pela reação de condensação entre um composto carbonílico (aldeído ou cetona) com uma amina primária, ocorrendo simultaneamente a eliminação de água (Esquema 1.1).[12–16]



Esquema 1.1

Uma base de Schiff pode ser designada, em alternativa, por imina ou azometina. Estes compostos químicos são caraterizados por possuírem como funcionalidade reativa a dupla ligação carbono-azoto, onde o átomo de azoto forma também uma ligação com um grupo aril ou alquil (R), mas não com um hidrogénio (Esquema 1.1).[14,17]

As bases de Schiff são consideradas ligandos muito eficientes, pois muitos destes compostos possuem também um segundo grupo funcional próximo da imina funcional, pela qual são caraterizados. Geralmente este segundo grupo é um grupo hidroxilo.[14]

As moléculas deste tipo têm um papel importante na área da química de coordenação pela sua fácil e acessível preparação, diversidade e variabilidade estrutural. Mais especificamente, este tipo de quelantes têm vindo a revelar-se bastante importantes devido ao seu modo de preparação se encontrar mais conhecido e desenvolvido, e por serem dadores de eletrões moderados, possuindo assim efeitos eletrónicos e estéreos ajustáveis.[18–20]

1.1.1.1. Salens e Salans

Salens (Figura 1.2 (a)) são bases de Schiff tetradentadas derivadas de *N,N*-bis(salicilideno)etilenodiamina). Combes, em 1889, descobriu estes compostos quando estudava o efeito de diaminas em dicetonas. Posteriormente, diferentes derivados salen (Figura 1.2 (b)) foram sintetizados, bem como os seus complexos metálicos. Estes compostos também têm revelado grande potencial como agentes citotóxicos. Os salan são compostos derivados dos salen, pois resultam da redução dos grupos imina. Ao contrário dos salen, os salan são mais flexíveis, pois têm uma ligação simples, podendo assim apresentar uma melhor atividade catalítica bem como uma maior seletividade.[21–23]

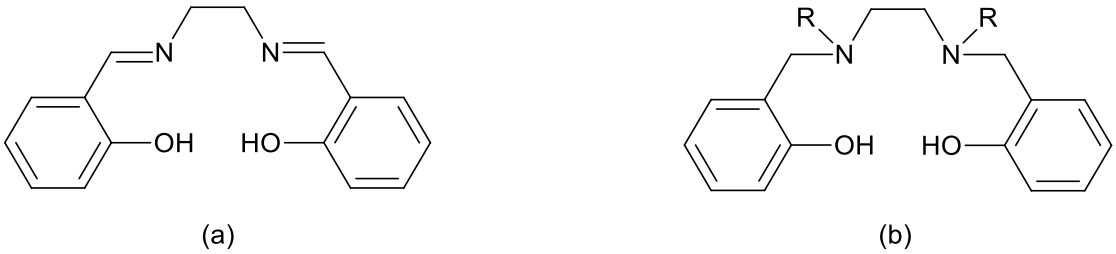


Figura 1.2: Representação da estrutura genérica de um (a) salen e de um (b) salan.

1.1.2. Oximas

As oximas (Figura 1.3) são também uma família de compostos que funcionam como ligandos. Estas são caraterizadas pela dupla ligação carbono-azoto, tal como as bases de Schiff, e possuem ainda um grupo hidroxilo ligado ao azoto da dupla ligação CN.[24,25] As oximas são moléculas anfotéricas, pois enquanto o átomo de azoto possui carácter básico, o grupo hidroxilo apresenta carácter ácido.[25]

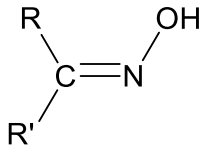


Figura 1.3: Representação da estrutura genérica de uma oxima.[16,17]

Quando o radical R duma oxima é constituído por um grupo fenólico, aquela denomina-se de oxima fenólica (Figura 1.4). Estes ligandos, relevantes para o presente trabalho, são também usados na química de coordenação. O grupo R' pode ser constituído, na sua forma mais simples, por um átomo de hidrogénio ou por uma cadeia alquílica, permitindo a divisão das oximas em duas classes, as aldóximas e as cetoximas, respetivamente. As diferenças estruturais entre aldóximas e cetoximas podem influenciar a sua capacidade de extração de iões metálicos.[26]

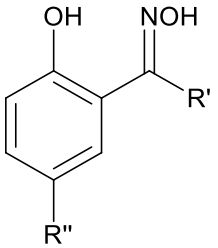


Figura 1.4: Forma geral de uma oxima fenólica, R'=H (Aldóxima) e R'=cadeia alquílica (Cetoxima).[18]

As cetoximas foram as primeiras hidroxioximas a serem usadas comercialmente. Estas foram muito usadas para a recuperação de cobre a partir de soluções de lixiviação com um pH superior a 1.7. No entanto, para soluções com um valor de pH superior, ou na presença de elevadas quantidades de cobre, as cetoximas não apresentavam a capacidade de extração necessária. Este motivo foi, provavelmente, o principal motivo para o desenvolvimento das aldóximas. A elevada capacidade de extração que possuem é bastante vantajosa para, por

exemplo, a recuperação do cobre. No entanto, essa maior capacidade em extrair um metal dum determinado meio, provoca uma menor probabilidade de re-uso das oximas, e simultaneamente, de reciclagem do metal. Assim, estes ligandos são muitas vezes utilizados em conjunto, por exemplo, com cetoximas, ou com compostos orgânicos polares, normalmente, álcoois de cadeia longa, nonilfenóis e alguns ésteres.[26]

1.1.3. Aminas

As aminas são um tipo de ligando orgânico utilizado para formar complexos com iões metálicos. Estas podem ser aminas primárias, secundárias ou terciárias (Figura 1.5).[27]

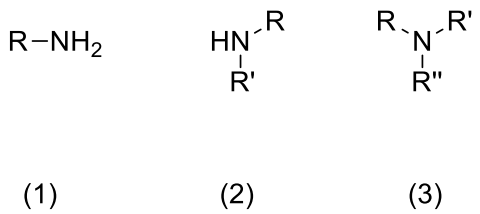


Figura 1.5: Representação geral de aminas primária (1), secundária (2) e terciária (3).[20]

De uma significativa quantidade de compostos que foram testados para a extração de metais, e.g., na exploração hidrometalurgica, as aminas mais simples, isto é aminas primárias sem outros grupos funcionais e estruturas heterocíclicas, possuem uma boa capacidade de extração.

Os sais de amónia apresentam também uma boa capacidade de extração de iões metálicos, em particular em meios com valores de pH elevado. No entanto, a sua utilização é limitada devido à sua difícil solubilidade em fases orgânicas. O peso molecular das aminas é um fator importante na capacidade de extração de iões metálicos; isto é, as aminas com baixos pesos moleculares apresentam uma maior solubilidade em fase aquosa e, consequentemente, ocorre uma perda da capacidade de extração para esta fase aquosa em detrimento da fase orgânica.[28]

Os compostos derivados de amina têm sido desenvolvidos, em especial, utilizando ligandos incorporados em sílicas-mesoporosas. Estas sílicas-mesoporosas, com grupos amina funcionais, têm sido desenvolvidas com intuito de criar adsorventes mais eficientes para a extração de metais pesados em efluentes.[27]

1.1.4. Aldeídos

Durante o nosso trabalho constatamos que a informação sobre a utilização de aldeídos como ligandos é muito escassa. Contudo, é expectável que as caraterísticas e comportamento de ligandos baseados em aldeídos sejam, em tudo, comparáveis à de ligandos com grupos funcionais semelhantes, tais como ésteres. Os iões de ésteres de ácido salicílico, por exemplo, podem formar quelatos com iões metálicos através dos grupos carboxilo (C=O) e do fenolato (O^-).[29] Os ésteres dos α-amino ácidos são, também, bons agentes quelantes; neste caso, a coordenação pode ocorrer quer através do átomo de N quer através do oxigénio carbonílico, sendo que no último caso tal coordenação é respetivamente comparável à que poderá ocorrer nos aldeídos.[29,30]

1.2. Iões Metálicos

A evolução tecnológica tem trazido ao Homem um elevado bem-estar e bastantes benefícios. No entanto, esta evolução tem provocado também efeitos adversos no meio ambiente, comprometendo a qualidade de vida dos diferentes organismos da biosfera. Uma importante fonte de sais metálicos pode ser encontrada em rochas sedimentares, que são muitas vezes sujeitas à erosão. Isto provoca a dissolução dos sais, fazendo-os chegar aos solos, meios aquáticos e atmosfera, e assim interagir com o ecossistema e incorporá-los na cadeia alimentar dos organismos.[31] No entanto, os metais são uma parte integrante de muitos componentes estruturais e funcionais no corpo humano, e estão presentes em vários processos fisiológicos e patológicos. Em caso de necessidade de restaurar as quantidades de metais no organismo, pode ser feita a administração direta dos metais ou por terapia de quelação, que permite modificar as concentrações de metais no corpo.[10]

Por outro lado, a elevada libertação de metais pesados (elementos que exibem propriedades metálicas e incluem principalmente os metais de transição, alguns metalóides, lantanídeos, e actinídeos)[32] e a sua presença nos recursos hídricos em áreas industriais, representam um grande problema ambiental.[33,34] As soluções disponíveis para este problema são cada vez mais quer em quantidade quer em qualidade; estratégias como a precipitação química[1], o tratamento eletroquímico[2], a troca iónica[3], a extração por solvente[4], a separação por membrana[5] e a adsorção[6–8] são alguns exemplos de possíveis tratamentos.

1.2.1. Níquel (II)

O níquel é um elemento químico pertencente ao grupo VIII B da tabela periódica, sendo um metal de transição. Com 99 ppm de abundância na crosta terrestre, este apresenta uma cor branca prateada. O níquel apresenta também caraterísticas como dureza, flexibilidade e boa condutibilidade de calor e de eletricidade.[35–37]

O níquel é encontrado com frequência combinado com oxigénio ou com enxofre, na forma de óxidos ou sulfuretos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre. Por exemplo, na forma de sulfureto de níquel (III) (Ni_2S_3), que forma óxido de níquel (NiO) ao ser calcinado, e que quando reduzido com carbono forma níquel metálico. Na natureza, o níquel existe maioritariamente combinado com o enxofre, antimónio e o arsénio. Foi igualmente descoberto, nos solos, em meteoritos e nas emissões provenientes de vulcões. Além disto, pondera-se que também possa existir no núcleo terrestre.[35,38,39]

O níquel possui uma estereoquímica variada, o que influencia a estabilidade deste elemento. Isto é, o níquel pode existir em diferentes estados de oxidação (0, +1, +2, +3, +4, +5) mas o estado de oxidação mais comum, em condições ambientais, é o +2. O níquel (II), em sistemas biológicos, liga-se a material orgânico tornando-se a base nutricional de muitas espécies animais, microrganismos e plantas. Apesar desta presença necessária, o níquel pode ser tóxico pois a sua presença é predominante no ambiente. A exposição a este metal ocorre maioritariamente através da água, do ar e dos alimentos.[35,36,40] O Ni^{2+} é um ião metálico amplamente utilizado no ambiente industrial. O tipo de indústrias em que o metal e as suas ligas são maioritariamente empregados, são a alimentar, de produção de aço inoxidável e outras ligas metálicas com elevada resistência à corrosão e à temperatura, na indústria de tratamento de superfícies e metalúrgica, na produção de baterias de níquel-cádmio, e na indústria química, em particular, como catalisadores e pigmentos.[35,37,38]

Este é um elemento disperso por todo o ambiente, apesar de vestigial, proveniente tanto de fontes naturais como de atividades antropogénicas. Em termos naturais, este pode advir da degradação de rochas e solos, provocando poeiras transportadas pelo vento, de emissões vulcânicas, incêndios e da vegetação. Atividades humanas, como por exemplo, a indústria de tratamento de superfícies, são causas da propagação de níquel no meio ambiente. Outras causas para isto são o tabaco, os implantes dentários ou ortopédicos, utensílios de cozinha.[36] O níquel, como muitos outros metais, pode ser tóxico, e esta toxicidade depende da solubilidade do composto e da via de exposição.

1.2.2. Cobalto

O cobalto é um metal de transição, branco azulado, constituinte do grupo VIIB da tabela periódica. Fisicamente este é duro, mas limitado na sua maleabilidade.[35]

Os seus minerais mais conhecidos são a esmaltite ($CoAs_2$) e a cobaltite (CoAsS). O cobalto é obtido, primordialmente, como resíduo da fundição de minérios arsenicais de níquel, cobre e chumbo. Este está bastante presente em rochas, solos, água e vegetação, e ocorre preferencialmente associado com níquel ou com arsénio.

Deste elemento existem poucos compostos com os estados de oxidação superiores (+4 e +5); o estado de oxidação +3 é conhecido por ser, em geral, um estado instável. O estado +1 proporciona interessantes complexos e é dos poucos metais para o qual é

conhecido este estado de oxidação. Por outro lado, o Co (II) possui mais complexos tetraédricos que qualquer outro metal de transição, devido à sua estabilidade energética.[35,39,41]

O cobalto é um elemento importante tanto em termos industriais como em sistemas biológicos.[42] Historicamente, o cobalto foi utilizado para dar cor à cerâmica e ao vidro. Mais recentemente tem vindo a ser bastante usado como componente em ligas metálicas. Caraterísticas como o seu elevado ponto de fusão, e a resistência tanto a temperaturas elevadas como à oxidação aumentaram a sua procura e as suas aplicações. Para muitos mamíferos, a presença de cobalto é importante para a formação de vitamina B_{12}, no entanto em maiores quantidades, este metal de transição pode ser tóxico, e provocar complicações na saúde, tais como, doenças pulmonares, dermatites, náuseas e vómitos.[41,42]

1.2.3. Cobre

O cobre é frequentemente encontrado na sua forma nativa na natureza. É o 29º elemento da tabela periódica, apresentando-se avermelhado e resistente, macio e flexível. Revela também significativa resistência à corrosão e é um dos metais com maior condutibilidade térmica e elétrica.[35,43]

A sua abundância relativa na crosta terrestre é de 68 ppm. Este é encontrado na natureza como sulfuretos, arsenetos, cloretos e carbonatos. A calcopirite ($CuFeS_2$) é a sua forma mais comum na natureza, existe também sob outras formas, tais como calcocite (Cu_2S) e cuprite (Cu_2O). Este também tem utilização em ligas, preferencialmente associado ao estanho e ao zinco, sendo mais duro e de maior duração.

Historicamente, o cobre possui grande relevância, desde a cunhagem de moedas primitivas, até à "Idade do Bronze". Mais recentemente, na sua forma nativa, este é amplamente utilizado em aplicações elétricas, devido à sua condutibilidade elétrica elevada. Está presente também como componente essencial de ligas usadas em infraestruturas modernas, tubagens, grandes instalações industriais, de transporte e de cunhagem. Tem ainda aplicações como catalisador e como fungicida.[35,39,43]

O cobre existe sob a forma Cu^+, Cu^{2+} e Cu^{3+}. Na sua maioria os compostos de Cu(I) são facilmente oxidados a Cu(II), o que não ocorre no caso da oxidação a Cu(III), sendo esta última forma incomum.[35] A diferença de tamanho e de carga entre as espécies dita a estabilidade destas. Isto é, o Cu(II) ao ser menor que Cu(I) e tendo a carga mais elevada

possui melhores condições de interação. Assim, a forma mais estável, tanto em solução aquosa como em sólidos iónicos é o Cu(II).[35,39]

Em quantidades vestigiais o cobre é necessário para a sobrevivência de vários organismos vivos. No corpo humano, em fase adulta, podem estar presente até 100 mg de cobre, que na sua maioria encontra-se ligado a proteínas. É um elemento bastante importante a nível biológico pelo fato de estar envolvido numa grande diversidade de processos de oxidação. A deficiência de cobre pode provocar doenças, como anemia. Por outro lado, o excesso deste pode provocar vários problemas, por exemplo, neurológicos, podendo tal deficiência ser letal.[35,39,44]

1.2.4. Chumbo

Chumbo é um elemento do grupo 14, onde as propriedades metálicas aumentam ao longo do grupo (justificável pelo aumento do raio atómico e diminuição da energia de ionização). Pertencem a este grupo o carbono e o sílicio, elementos não metálicos, o germânio, um metaloide e o estanho e o chumbo, elementos metálicos.

De uma forma geral, o estado de oxidação mais comum para este grupo é o +4, à exceção do chumbo em que o seu estado de oxidação mais estável é o estado +2. Este apresenta uma cor branco-azulada, é um metal macio, maleável e de elevada densidade.[45] Os sais de chumbo, como halogenetos, hidróxidos, sulfatos e fosfatos, possuem uma baixa solubilidade. Chumbo (II) é considerado um dos metais pesados perigosos. Devido às suas propriedades físicas, o chumbo era muito usado em canalizações mas foi retirado desta função devido à sua toxicidade. No entanto, apesar deste fato, é utilizado em baterias, em munições, na refinaria de petróleo, em dispositivos eletrónicos, entre outras aplicações.[46–48]

O progresso industrial acarretou o aumento da poluição, e o chumbo é considerado dos poluentes mais perigosos e tóxicos que são descarregados no meio ambiente sem ser tratados. Este não é biodegradável e pode acumular-se numa grande variedade de tecidos vivos. Em termos de toxicidade, o chumbo provoca direta ou indiretamente doenças como anemia, dores de cabeça, envenenamento provocando disfunção dos rins, do sistema reprodutivo, do fígado, do cérebro e do sistema nervoso central.[46,48]

1.2.5. Zinco

O zinco é um elemento químico pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, com uma abundância de 76 ppm na crosta terrestre e, tal como o cádmio e o mercúrio, é um metal de baixo ponto de fusão. O zinco possui uma cor prateada com brilho azulado.

Neste grupo o mercúrio é o elemento que mais se distingue, com menos caraterísticas em comum com os restantes. Sabe-se que o mercúrio tem um carácter eletropositivo fraco e é relativamente inerte, o que não acontece com o cádmio e o zinco. Porém este grupo pouco se assemelha ao grupo vizinho de metais de transição; no entanto, o zinco assemelha-se a estes na sua afinidade para formar ligações coordenadas relativamente estáveis com ligandos que contenham átomos como o azoto, o oxigénio e o enxofre. Sendo que este elemento possui uma propensão para perder dois eletrões, permite a formação de sais afetando a solubilidade em soluções aquosas. O estado de oxidação Zn^{2+}, ao contrário de outros elementos de transição, é estável e não sofre redução.[39,49]

Apesar de existir em pouca abundância, o zinco é um elemento bem conhecido, extraído dos minerais onde é encontrado com facilidade. Os minerais em que a presença de zinco é conhecida são a esfalerita (ZnS), a esmitsonita ($ZnCO_3$) e a zincite (ZnO), entre outros.[35,39,49]

Dentro deste grupo, e em contexto bioquímico o zinco é um elemento essencial a muitas formas de vida, e o cádmio e o mercúrio apresentam elevada toxicidade.[39] Em humanos, a deficiência de zinco é mais prejudicial do que o excesso deste, ao contrário de outros elementos, pois este é considerado relativamente não-tóxico. A deficiência de zinco em seres humanos é frequente, em especial em situações de elevado consumo de proteínas de cereais que contém elevadas quantidades de fitato. Esta deficiência de zinco afeta homens e mulheres de qualquer idade ou nível sociocultural.[49,50]

O zinco faz parte da dieta saudável, e a dose diária recomendada em humanos é cerca de 8 a 15 mg superior à dos restantes metais essenciais. Distingue-se também de outros metais, como o cobre (doença de Wilson) e o ferro (hemocromatose), pelo fato de não se acumular no corpo.

Por outro lado, e apesar de raro, o excesso de zinco pode provocar patologias relacionadas com os níveis de enzimas pancreáticas, alterações no metabolismo do cobre e ferro e alteração do sistema imunológico. Em caso de ingestão excessiva pode provocar efeitos como náuseas, perda de apetite, cólicas abdominais diarreia e dores de cabeça.[49,51]

Considerando que o uso industrial deste elemento tem aumentado, tem sido verificado o aumento da sua presença em depósitos industriais, provocando uma maior exposição a este.[49] Devido à sua elevada produção e aplicação, o zinco pode ser encontrado no ar, nos efluentes, nas lamas e resíduos. Este é utilizado em diversas áreas, como em revestimentos contra a oxidação, em baterias, em peças de fácil moldagem, e em várias ligas. Alguns compostos de zinco são usados também na indústria de tintas, plásticos, borracha, corantes, conservantes de madeira e cosméticos.[51]

1.3. Complexos

Um complexo pode ser definido como um composto formado pela associação de duas ou mais espécies simples, cada uma capaz de existir de forma independente (Rossotti e Rossotti, 1961). No caso de uma destas espécies simples ser um metal (ou rigorosamente um ião metálico), o complexo formado é designado por complexo metálico. A associação destes iões ocorre associada às cargas opostas que possuem. A estrutura de um complexo deste tipo, com um metal central pode deter uma carga positiva, negativa ou neutra, como exemplificado na Figura 1.6. Embora, de uma forma geral, os metais tenham grande afinidade para átomo central, os que melhor desempenham este papel são os metais de transição.[9]

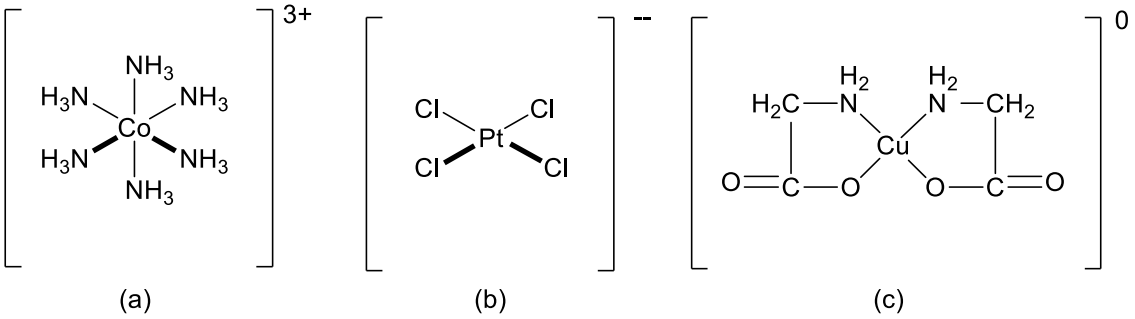


Figura 1.6: Exemplos de complexos com diferentes cargas, (a) ião hexaminocobalto(III) – carga positiva, (b) ião tetracloroplatinato(II) – carga negativa, (c) bis(glicinato)cobre(II) – carga neutra.[1]

Desde o início da química moderna são conhecidos os compostos de coordenação. Alfred Werner, em 1893, identificou as principais caraterísticas das estruturas geométricas dos complexos metálicos.[45] Sophus Mads Jogersen (1887) acumulou imensos dados experimentais que serviram de base para que a existência da teoria de Werner fosse possível.[52] Estes complexos ou compostos de coordenação são compostos em que existe um ião metálico ou ião central ligado a ligandos dadores de eletrões.[9,45,53]

Convencionalmente, e de modo a evitar ambiguidades, a ligação entre um ligando e um ião metálico denomina-se ligação metal-ligando, pois a natureza desta ligação nem sempre é de fácil perceção, podendo ser de natureza covalente ou coordenada.

A designação de quelação tem origem na palavra grega *chele*, que quer dizer pinça de lagosta. Esta tem como base a química de coordenação mais simples. Com o avançar da investigação, foi possível chegar à descoberta dos quelatos, sendo estes uma forma de

complexos de maior especificidade. Um quelato é um tipo especial de complexos, onde o ligando é um agente quelante (conceito definido anteriormente), exemplo destes são os compostos observados na figura 1.7. [9,10]

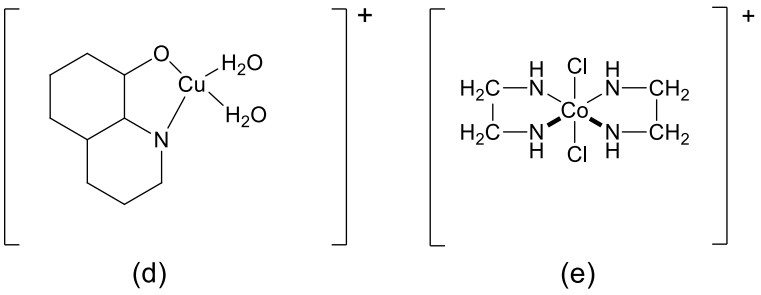


Figura 1.7: Exemplos de quelatos metálicos, (d) diaquo(8-hidroxiquinolinato)cobre (II), (e) trans-diclorobis(etilenodiamina)cobalto (III).[1]

No início, a teoria de Werner defendia também que o número de coordenação do átomo central e o número de átomos ligados a ele tinham o mesmo significado. Após alguns estudos foi comprovado que, de fato, não eram conceitos iguais. Naquela altura houve a necessidade de criar novos conceitos para o termo de valência, criando assim dois termos diferentes, valência principal e valência auxiliar (Pauling, 1948)[9]. Estes conceitos são aceites hoje em dia, como o número de oxidação e de covalência. O estudo destes quelatos metálicos assenta em alguns aspetos essenciais, como as propriedades do átomo metálico central, da molécula quelante, da natureza da ligação formada entre os dois. O estado de oxidação e a natureza dos átomos metálicos são os principais aspetos que influenciam as propriedades de um quelato.

Um exemplo desta influência são os quelatos formados pelo cobre e pelo níquel com dimetilglioxima, onde se pode observar que apesar da semelhança dos compostos, o quelato de cobre é solúvel em água, enquanto o de níquel é bastante insolúvel. Esta diferença de solubilidade pode ser justificada pela diferente forma das moléculas e consequentemente o seu empacotamento destas, nos seus cristais, também ser diferente. Ou seja, pode ser justificado de uma forma breve através das suas geometrias, enquanto a geometria do composto de níquel é planar, a do composto de cobre é piramidal tetragonal. A diferença no comportamento destes dois compostos pode também ser ainda justificada pelas diferenças no tamanho e na estrutura eletrónica dos átomos centrais.

O número de oxidação (Pauling, 1948)[9], ou valência principal (Werner), do átomo central influencia a estrutura e as propriedades dos complexos formados, este é muitas vezes de difícil identificação devido às capacidades dos ligandos, que nem sempre funcionam da mesma forma. Por exemplo, o óxido nítrico pode formar um complexo cedendo um eletrão ao metal, estando na forma NO^+ ou removendo um eletrão do metal, estando na forma NO^-. Também o número de coordenação afeta o complexo, pois define o número de átomos dadores que estão ligados diretamente a um átomo metálico central e este, por sua vez, depende da natureza do átomo doador e também pode depender do estado de oxidação do metal.

Os agentes quelantes possuem átomos de ligação que podem formar duas ligações covalentes, uma ligação covalente e uma ligação coordenada ou ainda duas ligações coordenadas para o caso de ligandos bidentados. Os ligandos podem formar várias ligações com o ião metálico, podendo ter-se dois átomos do ligando ligados ao mesmo metal, no caso de um ligando bidentado ou multidentado, como representado na figura 1.8.[9]

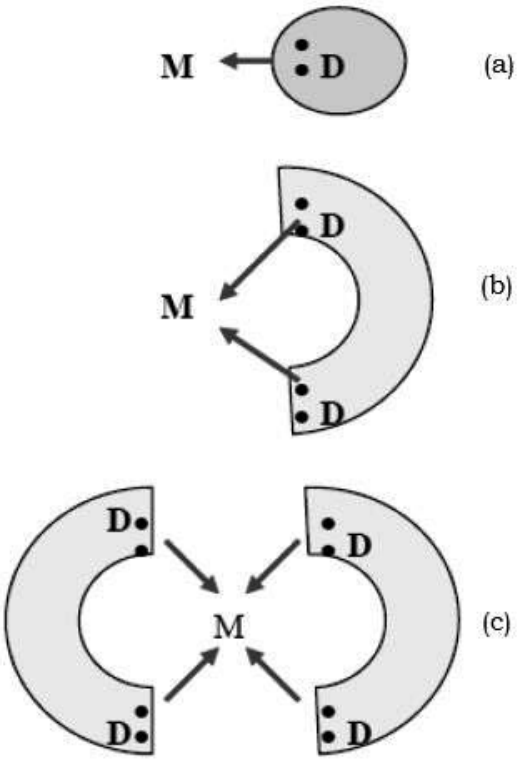


Figura 1.8: Formação de complexos metálicos a) mono, (b) bi e (c) polidentados.[2]

Os anéis de cinco membros são apontados como os quelatos mais estáveis, estes são normalmente formados por ligandos com formas L−CH_2−CH_2−L, L−CO−CH_2−L, onde L representa grupos como OR, NR_2, O, S, NR, entre outros. Além destes, são conhecidos quelatos inorgânicos que formam anéis de cinco membros.[10]

Capítulo 2

Parte Experimental

O trabalho experimental realizado no âmbito desta dissertação pode dividir-se em três partes, a síntese orgânica de ligandos com caraterísticas quelantes, a caraterização dos quelantes obtidos através de testes de solubilidade e difusão intermolecular, e, numa terceira fase, o estudo das interações de iões metálicos com os ligandos.

2.1. Reagentes e Materiais

Para a realização das sínteses foram utilizados solventes e reagentes sólidos purificados e, posteriormente, secos. O clorofórmio ($CHCl_3$) e o diclorometano (CH_2Cl_2) sofreram refluxo na presença de cloreto de cálcio durante 3 horas, e destilados de seguida. Durante 2 horas, o etanol e o metanol estiveram foram refluxados com magnésio (5 g/L) na presença de palhetas de iodo (0,5 g/L). O desaparecimento da cor do iodo indica estarmos na presença do alcóxido de magnésio. Em seguida, é adicionado a restante quantidade de solvente e deixa-se a refluxar cerca de duas horas e meia.

As soluções aquosas dos ligandos foram preparadas com água Millipore® Milli-Q, tipo 1, com uma condutibilidade de $6.10 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ a 25 ºC.

Todos os outros reagentes (Tabela 2.1) foram utilizados conforme entregues pelo fornecedor, sem purificação posterior.

Tabela 2.1: Lista dos reagentes usados, sua caraterização e respetivos fornecedores.

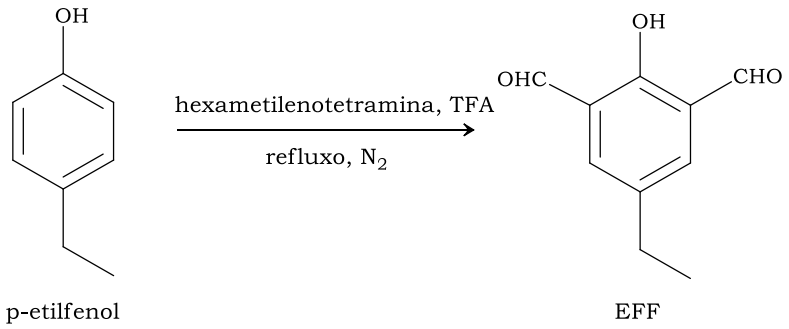
Nome do composto	Massa molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Fornecedor
P-etilfenol	122,17	97	Aldrich-Europe
Hexametilenotetramina	140,19	99,5	Riedel-de Haen
Hidrocloreto de hidroxilamina	69,49	99	Sigma-Aldrich
Butilamina	73,14	99	Riedel-de Haen
Boro-hidreto de sódio	37,83	98	Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	290,81	96	Riedel-de Haen
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	237,93	99	Carlo Erba Reagenti
Nitrato de chumbo (II) trihidratado	331,20	98	Panreac Química
Nitrato de cobre (II) trihidratado	241,60	99,5	Merck
Cloreto de zinco (II)	136,29	>98	Fluka
Cloreto de sódio	58,44	99,5	Merck
Ácido tetrafluoroacético (TFA)	114,03	99	Merck
Ácido Clorídrico	36,46	33	José Manuel Gomes dos Santos
Ciclo-hexano	84,16	99,5	BDH
Tetrahidrofurano (THF)	72,11	99,5	Panreac
Éter Etílico	74,12	99,5	José Manuel Gomes dos Santos
Diclorometano	84,93	99,8	Riedel-de Haen
Dimetilsulfóxido (DMSO)	78,13	100	VWR Chemicals

2.2. Síntese de ligandos

Os produtos das sínteses realizadas foram identificados por espetroscopia de ressonância magnética nuclear de protão (^{1}H RMN); os espetros obtidos serão discutidos no Capítulo 3 (Sub-capítulo 3.1) desta dissertação.

2.2.1. Síntese do 4-etil-2,6-diformilfenol

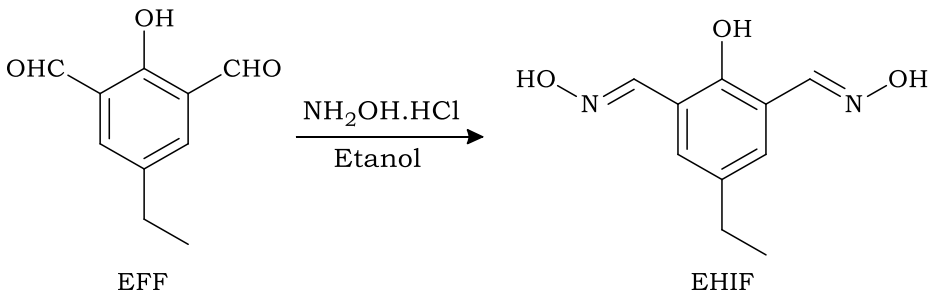
Num balão de fundo redondo com agitação magnética e em atmosfera inerte, colocaram-se 34,2 mmol (4,18 g) de *p*-etilfenol e 68,5 mmol (9,60 g) de hexametilenotetramina, em refluxo de ácido trifluoroacético (TFA) (60 mL), durante 40 horas, a 100 ºC. Depois desse tempo, deixa-se arrefecer, e verteu-se a solução para um erlenmeyer contendo 20 mL de ácido clorídrico 4 M, e agitou-se a mistura durante 10 minutos. Extraiu-se o produto, três vezes com 100 mL de CH_2Cl_2. Procedeu-se à extração das fases orgânicas combinadas (onde se encontrava o produto) da seguinte forma: quatro vezes com 100 mL de ácido clorídrico, duas vezes com 100 mL de água e por fim com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) saturada, obtendo o composto final. Este composto resultante secou-se com sulfato de sódio anidro, filtrou-se e evaporou-se o solvente. Em seguida, o composto foi cristalizado com ciclo-hexano a quente. O produto obtido, 4-etil-2,6-diformilfenol (EFF), é um sólido amarelo, com 23% de rendimento (Esquema 2.1).



Esquema 2.1

2.2.2. Síntese do 4-etil-2,6-dihidroxiiminometilfenol

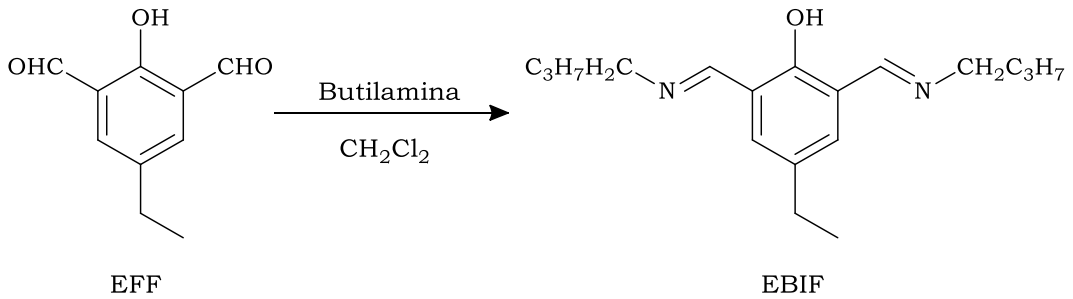
Colocou-se 1,5 mmol (0,27 g) de 4-etil-2,6-diformilfenol e 3,6 mmol (0,25 g) de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) em 5 mL de etanol. A mistura foi agitada durante 1 hora, à temperatura ambiente, tendo-se, em seguida, procedido à evaporação do solvente. À mistura resultante, adicionou-se água e extraiu-se o produto com CH_2Cl_2. O composto resultante secou-se com sulfato de sódio anidro, filtrou-se, e evaporou-se o solvente e o produto obtido, 4-etil-2,6-dihidroxiiminometilfenol (EHIF), é um sólido bege, com 76% de rendimento (Esquema 2.2).



Esquema 2.2

2.2.3. Síntese da 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol

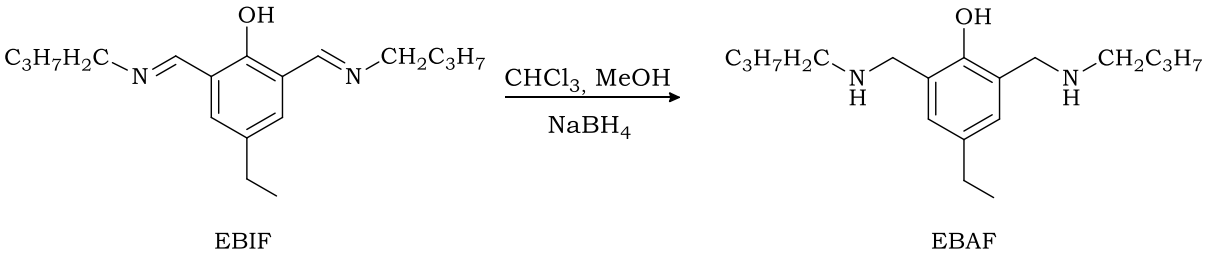
Num erlenmeyer de 25 mL, colocaram-se 1,5 mmol (0,27 g) de EFF, 6 mmol de butilimina e 0,9 g de sílica, com 5 mL de CH_2Cl_2 como solvente. Colocou-se a mistura a reagir durante 1 hora e 30 minutos no banho ultrassons. Filtrou-se e lavou-se a sílica com CH_2Cl_2, repetidamente. Em seguida, procedeu-se à evaporação do solvente. O produto obtido, 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol (EBIF), é um óleo laranja, com um rendimento de 55% (Esquema 2.3).



Esquema 2.3

2.2.4. Síntese da 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol

Num balão de fundo redondo de 100 mL, colocou-se 1 mmol (0,289 g) de EBIF, em 7 mL de clorofórmio ($CHCl_3$) e 3,5 mL de metanol (MeOH). Num banho de gelo, foi adicionado, lentamente, 10 mmol (0,38 g) do agente redutor, boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$). À temperatura ambiente, a mistura reacional foi colocada em agitação magnética, durante 24 horas, até ao consumo completo do reagente. Depois da reação ocorrida, adicionou-se, à mistura, uma solução saturada de cloreto de amónio. Adicionou-se água e procedeu-se à extração em várias frações de CH_2Cl_2. Posteriormente, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro. Filtrou-se o agente secante e evaporou-se o solvente. O produto obtido, 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol (EBAF), é um sólido laranja, com 74% de rendimento (Esquema 2.4).



Esquema 2.4

2.3. Caraterização dos ligandos

Para a caraterização dos ligandos sintetizados, além da sua identificação através de RMN ^{1}H, foram feitos testes de solubilidade e de difusão intermolecular.

2.3.1. Espetroscopia de ^{1}H RMN

A espetroscopia de ^{1}H RMN tem por base as propriedades de spin nuclear dos átomos e examina os efeitos de um campo magnético sobre o alinhamento dos núcleos, e sua recuperação em transientes rápidos. Esta técnica não destrutiva, permite a análise de compostos orgânicos e inorgânicos. O fenómeno caraterístico deste método baseia-se na exposição da amostra a um varrimento de radiação eletromagnética. Quando esta frequência corresponde à frequência de ressonância caraterística dos núcleos, estes alinham a favor ou contra o campo, e ao deixarem de ser submetidos a esse campo, retomam a sua orientação original emitindo neste relaxamento um sinal eletromagnético caraterístico. Os resultados são apresentados em espetros de ^{1}H RMN que são gráficos obtidos através de tratamento matemático do sinal obtido. Nestes, são representadas as intensidades dos sinais em função das frequências aplicadas, sendo estas expressas pelo desvio químico (em ppm). Este desvio mostra a localização de um sinal de ^{1}H RMN em relação a um padrão, que por convenção tem um valor de desvio igual a 0 ppm.

Os produtos das sínteses realizadas foram identificados através de espetros protónicos de ressonância magnética nuclear de ^{1}H. Os espetros foram obtidos por um espetrómetro Bruker Avance III 400 MHz, usando como solvente $CDCl_3$ (DMSO no caso do ligando EHIF), e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

2.3.2. Testes de solubilidade

A solubilidade dos ligandos sintetizados foi testada em água e em alguns solventes orgânicos, como o THF, o éter etílico, e o diclorometano.

A primeira fase dos estudos consistiu na preparação das soluções dos ligandos e, para cada um, foi utilizada uma gama de concentrações diferentes. Para o EFF as concentrações utilizadas variaram entre $0{,}106 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} a $2{,}133 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}. De $0{,}090 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}310 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} foram as concentrações utilizadas para o EHIF, sendo que em água

realizou-se um teste anterior numa gama superior, de 0,288x10^{-4} mol.L^{-1} a 10,601x10^{-4} mol.L^{-1}. Para o ligando EBIF as soluções para a realização dos testes foram de 0,403x10^{-4} mol.L^{-1} até 1,008x10^{-4} mol.L^{-1}. Para o EBAF as concentrações variaram entre 0,398x10^{-4} mol.L^{-1} e 2,984x10^{-4} mol.L^{-1}.

Para o EHIF foi ainda efetuado um teste adicionando β-ciclodextrina em várias proporções, a soluções de 2,00x10^{-4}mol.L^{-1} de ligando.

Depois de preparadas as soluções iniciais, estas foram colocadas durante 12 horas em agitação magnética, a 25 ºC. Os ligandos, EHIF e EBAF, por serem de difícil solubilização, foram ainda submetidos a um banho de ultrassons. As soluções foram centrifugadas, numa centrífuga (IECCentra-3C), a 5000 rpm durante 5 minutos. Por diluição, são preparadas as soluções de concentrações menores, dentro da gama indicada.

A análise destas soluções foi realizada por espetrofotometria de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), utilizando um espetrofotómetro (Shimadzu, modelo UV-2450), que utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda (λ) variam de 200 a 800 nm. A medida da absorvância para o comprimento de onda caraterístico possibilita determinar quantitativamente o composto, através da dependência linear da absorvânica em função da concentração. A absorvância identifica-se como a energia que é retida pela amostra e que é inversamente relacionada com a transmitância ($\%T$). A transmitância, é resultante da relação entre a intensidade da luz transmitida depois da passagem pela amostra (I) e a intensidade da luz inicialmente incidente (I_0), ou seja I/I_0.

2.3.3. Difusão intermolecular

Foram preparadas soluções de EFF com concentrações de 2,24x10^{-4} mol.L^{-1}, 3,00x10^{-4} mol.L^{-1}, 4,00x10^{-4} mol.L^{-1}, 5,00x10^{-4} mol.L^{-1}e de EBAF de 3,00x10^{-4} mol.L^{-1} e 3,50x10^{-4} mol.L^{-1} respetivamente. As soluções foram colocadas em agitação magnética num banho a 25°C, durante 12 horas. Posteriormente, foram submetidas a um banho de ultrassons para que o ar dissolvido fosse libertado, evitando o aparecimento de bolhas de ar no tubo de difusão e na célula de medida, que podem afetar as medidas. A técnica de dispersão de Taylor foi utilizada para determinar o coeficiente de difusão a concentração infinitesimal, D^0. Usou-se como fluxo água, e como soluções de injeção, as várias soluções de EFF e EBAF. Os ensaios foram realizados a uma temperatura controlada de 25°C.

A solução é injetada num pequeno pulso num tubo longo e uniforme de comprimento L (3048 cm) e raio R (0,0322 cm), onde o eluente (fluxo) flui de forma laminar e com uma velocidade de fluxo de 0,23 $mL.min^{-1}$. Depois da injeção, a solução é dispersa por ação de uma combinação de processos devidos a difusão molecular, causada pelo gradiente de concentração, e ao perfil parabólico de velocidades do eluente (Figura 2.1).

Figura 2.1: Técnica de dispersão de Taylor: dispersão de um soluto ao longo do tubo de dispersão cilíndrico.

O sistema é sempre limpo antes do ensaio. Através de uma seringa ligada a uma válvula de injeção de 6 portas de *Teflon* (Rheodyne modelo 5020), inicia-se a experiência introduzindo a amostra no fluxo eluente. A dispersão das amostras injetadas foi monitorizada usando um refratómetro diferencial (Waters modelo 2414) na extremidade distal do tubo de dispersão. O diferencial de índice de refração é transformado num sinal de tensão que é lido por um voltímetro digital com interface IEEE-488 (Agilent modelo 34401A). Estas leituras são feitas em intervalos de 13 segundos, como média de 5 leituras simples. A equação de dispersão 2.1 permite medir coeficientes de difusão, ajustando às tensões do detetor.

$$V(t) = V_0 + V_1 t + V_{\max} \left({t_R}/{t} \right)^{1/2} \exp\left[-12D(t - t_R)^2 / r^2 t \right] \qquad (2.1)$$

sendo os parâmetros de ajuste o tempo médio de retenção da amostra, t_R, a altura do pico, $V_{\max}$, a tensão da linha de base e a inclinação da linha de base, V_0 e V_1, respetivamente.[54]

2.4. Interação metal-ligando

Nesta secção são descritos os procedimentos utilizados para a caraterização do mecanismo de interação metal-ligando, assim como a quantificação das constantes de ligação.

2.4.1. Análise por espetrofotometria de ultravioleta-visível

A interação metal-ligando foi estudada através de espetrofotometria de UV-vis. Para cada um dos ligandos foram preparadas duas soluções de concentrações distintas, em que o modo de preparação foi igual ao utilizado para as soluções dos testes de solubilidade. Através destes testes e da absorvância máxima, ($\lambda_{máx}$ de 353 nm para forma protonada do EFF e de 425 nm para a forma desprotonada, para o EBAF foi identificado a 304 nm) medida foram escolhidas as concentrações das soluções a utilizar. As concentrações das soluções de EFF utilizadas foram de aproximadamente $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1} e $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, e para o EBAF de $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1} e de $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1}. Preparam-se também as soluções de sais $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ $2{,}06\times10^{-2}$ mol.L^{-1}; $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ $2{,}07\times10^{-2}$ mol.L^{-1}; $CoCl_2.6H_2O$ $2{,}10\times10^{-2}$ mol.L^{-1}; $Pb(NO_3)_2$ $1{,}82\times10^{-2}$ mol.L^{-1}; $ZnCl_2$ $2{,}35\times10^{-2}$ mol.L^{-1} e NaCl $2{,}05\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. Para cada sistema ligando metal, procedeu-se à titulação da solução de ligando através da adição de alíquotas das referidas soluções de iões metálicos. Para o caso do EFF, a 3 mL de solução de ligando na cuvete foram feitas adições (9) de volumes de 5 μL, 10 μL, e 20 μL, até um volume total adicionado de 130 μL. Para o EBAF, os volumes (9) de solução de sal adicionados foram de 5 μL e 20 μL até perfazer um volume total adicionado de 125 μL. Estes volumes adicionados foram escolhidos para que houvesse uma razão entre as proporções de quantidade dos ligandos e dos sais numa gama de razões molares inferior e superior a 1. Estas medidas foram efetuadas para um pH natural das soluções (pH≈6) e algumas foram repetidas a um pH próximo de 3.

Na fase seguinte, prepararam-se soluções aquosas de ligando e de sal (os que mostraram mais afinidade com o ligando em questão) com a mesma concentração, de modo a realizar experimentos que pudessem levar à aplicação do método de Job (ou método da variação contínua). As medidas, foram feitas para várias misturas das duas soluções, em que a concentração molar total (volume total de 5 mL) é mantida constante, mas as suas frações molares são variadas. Para tal foram preparadas soluções de concentrações de $1{,}50\times10^{-4}$ mol.L^{-1} de EFF, $1{,}50\times10^{-4}$ mol.L^{-1} de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ e $1{,}50\times10^{-4}$ mol.L^{-1} de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$.

Para determinar a relação estequiométrica do complexo formado, sabendo que experimentalmente é difícil obter duas regiões lineares bem definidas, foi aplicado o método de Job.

A formação de um complexo metálico é um processo reversível e pode ser descrito pela seguinte equação:

$$mM + nL \xleftrightarrow{K_{m,n}} M_m L_n$$

Esquema 2.5

Assumindo que a estequiometria de reação é de 1 para 1 (i.e., m=n=1), a constante de estabilidade do complexo, *K*, pode ser descrita como:

$$K = [ML]/([M]_f [L]_f) \tag{2.2}$$

em que $[M]_f$ e $[L]_f$ são as concentrações das espécies livres no sistema, e [ML] é a concentração do complexo.

Da eq. (2.2) e das equações de balanço de massa:

$$[L]_f = [L]_T - [ML] \tag{2.3}$$

$$[M]_f = [M]_T - [ML] \tag{2.4}$$

É possível estimar a concentração do complexo [*ML*] através da solução da seguinte equação de segunda ordem:

$$[ML]_f^{\,2} - \left([M]_T + [L]_T + \frac{1}{K}\right)[ML] + [L]_T[M]_T = 0 \tag{2.5}$$

A formação do complexo pode ser monitorizada por espectroscopia de UV-visível através da variação da absorvância experimental, ΔA, do ligando na ausência e presença de iões metálicos, tal que

$$\Delta A = \frac{\Delta A_{ML}}{[L]_T}[ML] \tag{2.6}$$

onde ΔA_{ML} corresponde à variação de absorvância limite do complexo ML. O ajuste da equação resultante das equações (2.6) e solução da eq. (2.5) aos dados experimentais permite determinar os valores de K e ΔA_{ML}.

2.4.2. Titulação Potenciométrica

Foram realizadas titulações potenciométricas para avaliar a extensão da complexação ligando/metal para os ligandos EFF e EBAF. Este teste teve como objetivos indagar sobre qual o efeito da hipotética complexação dos iões metálicos no pH da solução.

As soluções de ligando (com as mesmas concentrações que no ponto 2.4.1) foram preparadas da forma mencionada anteriormente. Os volumes utilizados nesta fase foram ajustados para que os resultados obtidos fossem facilmente comparáveis aos da análise por espetrofotometria de ultravioleta-visível, mantendo as mesmas proporções de ligando/metal.

O pH foi medido antes e após cada adição de solução de sal, através de um medidor de pH (Radiometer PHM 240 pH Meter), e de um elétrodo conjugado de pH (WTW, SenTix 42), a 25 ºC.

2.4.3. Espetroscopia de ^{1}H RMN

Esta técnica, já acima mencionada no ponto 2.3.1 desta dissertação, foi também utilizada com o intuito de identificar a existência de complexos metálicos. Pretendia-se que os resultados desta técnica corroborassem os resultados obtidos através da espetrofotometria de absorção no UV-vis.

Neste caso, além das amostras apenas com EFF e com EBAF, foram analisadas amostras semelhantes dos ligandos com a presença de nitrato de chumbo tri-hidratado ($Pb(NO_3)_2.3H_2O$), utilizando ácido trimetilsilil propiónico (TSP) como referência. Para o caso do EFF, o solvente utilizado foi o DMSO, e para o EBAF a água deuterada (D_2O).

Capítulo 3

Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Caraterização dos Ligandos

Os ligandos sintetizados neste trabalho foram identificados e caracterizados por espetroscopia de ressonância magnética de protões (^{1}H RMN). Através de espetroscopia de absorção no UV-visível foi possível estudar a solubilidade dos compostos em diferentes solventes: H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. Utilizando a técnica de dispersão de Taylor foi possível estudar as propriedades de transporte por difusão de soluções aquosas dos ligandos, 4-etil-2,6-diformilfenol e 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol.

3.1.1. Caraterização do 4-etil-2,6-diformilfenol

3.1.1.1. Identificação do EFF por RMN-^{1}H

O composto 4-etil-2,6-diformilfenol (EFF) foi identificado por espectroscopia de ^{1}H RMN. A atribuição das diferentes ressonâncias encontra-se esquematizada na Figura 3.1.

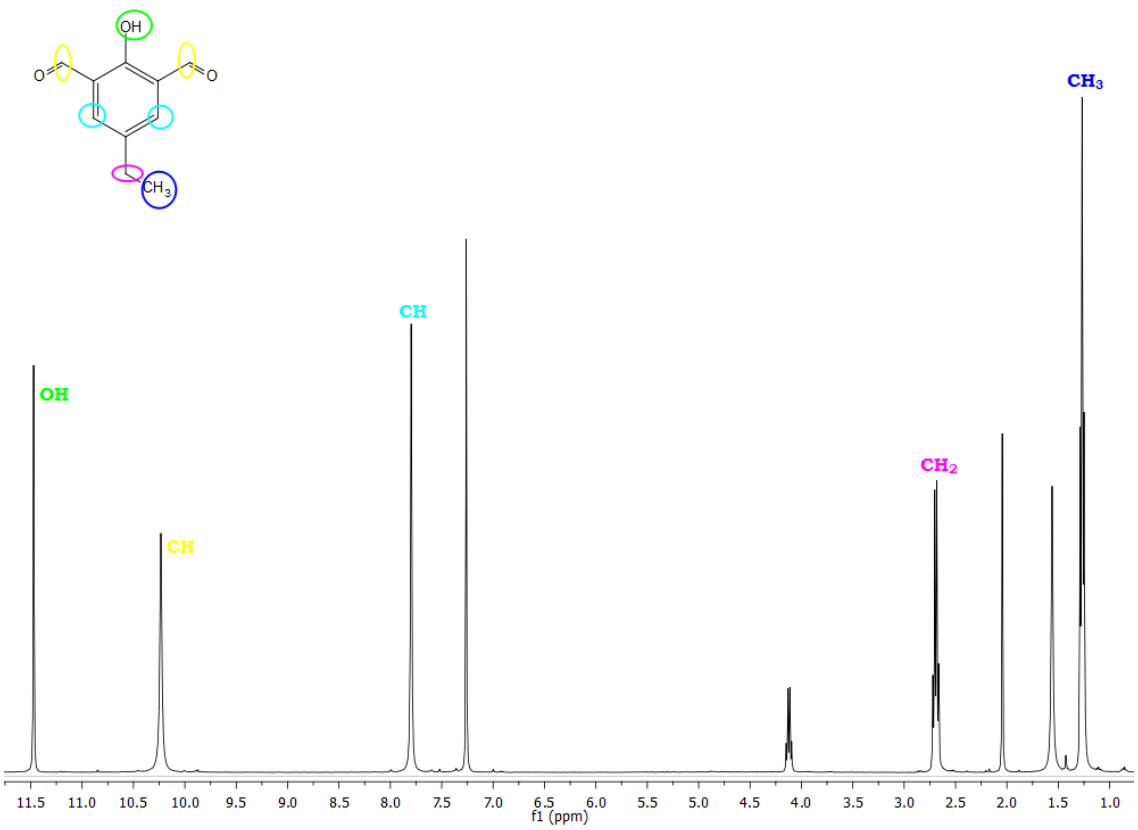


Figura 3.1: Espetro de RMN de ^{1}H do EFF.

Assim, a um desvio químico próximo de 11.4 ppm podemos observar a existência de um singleto proveniente do grupo OH ligado ao anel aromático do EFF; o singleto a δ= 10.2 ppm pode ser atribuído aos protões do grupo aldeído. A um desvio químico de 7.8 ppm corresponde um singleto proveniente dos protões do anel aromático, e a δ= 2.6 ppm e δ=1.2 ppm observam-se o quarteto correspondente aos protões do grupo CH_2, e o tripleto correspondente aos protões do grupo CH_3 do grupo etilo, respetivamente.

3.1.1.2. Solubilidade do EFF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível

A Figura 3.2 representa os espetros de absorção do EFF, obtido através da medição de absorvância de uma solução aquosa de $2{,}13\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, e posteriores diluições, selecionando a gama espetral relevante para este ligando; isto é, de 300 a 500 nm. Pode-se verificar um comportamento linear da absorvância em função da concentração da solução de EFF, para o comprimento de onda de 353 nm (Figura 3.3). No entanto pode-se verificar

a existência de outro máximo de absorção, com valores de absorvância bastante menores, a 425 nm. Esta banda não se observa quando o ligando está em meio orgânico, como se pode verificar nas Figuras 6.1 a 6.3, no Anexo I. Provavelmente, este comportamento estará relacionado com as observações realizadas a diferentes valores de pH, descritas no Capítulo 3-3.2.1.

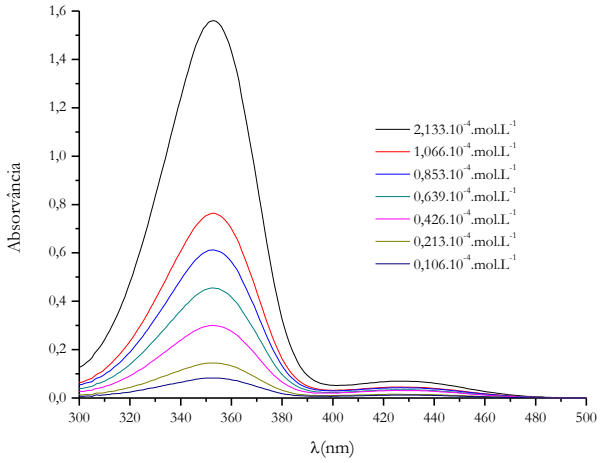


Figura 3.2: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EFF, numa gama de concentrações de $0{,}106\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $2{,}133\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

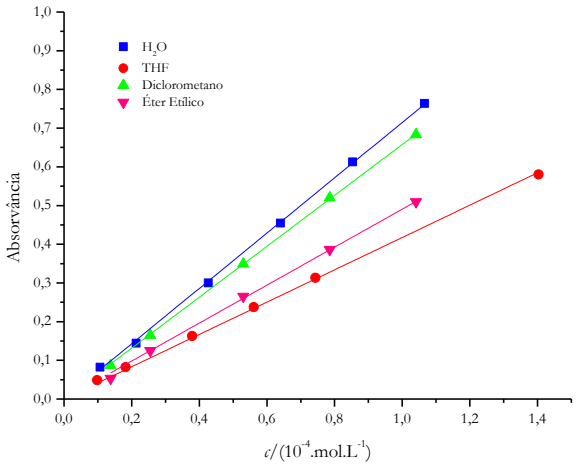


Figura 3.3: Representação gráfica da variação da absorvância a 353 nm em função da concentração do EFF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. As linhas representam o ajuste da equação de Beer-lambert aos dados experimentais.

Na Figura 3.3 estão representadas as relações das absorvâncias obtidas para as soluções de EFF, nos vários solventes, em função da concentração das mesmas. Tendo em conta a existência de desvios à lei de Beer-Lambert, apenas os resultados com absorvâncias menores que 1 foram considerados para a determinação do coeficiente de absortividade molar (ε). Os coeficientes de absortividade molar calculados estão apresentados na Tabela 3.1, tal como os respetivos coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes da equação de Beer-Lambert aos dados experimentais (ver Figura 3.3). Os valores de R^2 obtidos, permitem afirmar que os resultados experimentais, na gama de concentrações considerada, apresentam uma boa linearidade entre absorvância e concentração.

Tabela 3.1: Coeficientes de absortividade molar de EFF em vários solventes, a 25 ºC.

Solvente	$\lambda_{máx}$ (nm)	ε (mol.L^{-1}.cm^{-1})	R^2
H_2O	353	7146 (±34)	0,999
CH_2Cl_2	354	6577 (±21)	0,999
THF	352	4175 (±33)	0,999
$(C_2H_5)_2O$	350	4906 (±53)	0,999

Na Tabela 3.1 podemos também verificar que o $\lambda_{máx}$ apresenta alteração com a mudança de solvente. Assim, e apesar da variação do λ observada ser muito baixa, temos um deslocamento batocrómico comparando o efeito da água com o do CH_2Cl_2, ($\Delta\lambda_{máx}$=-1 nm), enquanto comparando o efeito de THF ($\Delta\lambda_{máx}$=1 nm) com o do $(C_2H_5)_2O$ verifica-se um deslocamento hipsocrómico ($\Delta\lambda_{máx}$=3 nm). Este deslocamento é calculado a partir do $\lambda_{máx}$ para o caso do solvente mais polar, neste caso a H_2O. A magnitude deste deslocamento espectral em vários solventes (com diferentes polaridades) depende essencialmente da força das ligações de hidrogénio intermoleculares entre a molécula do analito e os grupos funcionais das moléculas de solvente, e da presença ou ausência de ligações de hidrogénio intramoleculares.

A solubilidade do EFF pode ser prevista através dos valores de ε obtidos. Considerando o erro associado, a solubilidade irá ser diretamente proporcional à polaridade do solvente, podendo assim concluir-se que este ligando é mais solúvel em H_2O (>ε). Apesar disto, o menor valor de ε obtido é para soluções de THF, embora fosse de esperar que em $(C_2H_5)_2O$ fosse o menos solúvel. A partir deste valor de absortividade molar (ε=7146 mol..L^{-1}.cm^{-1}), conseguimos prever a solubilidade do EHIF em água, que será de 0,019 mg por mL.

3.1.1.3. Difusão intermolecular do EFF

Através do método de Taylor acima mencionado (Capítulo 2-2.3.3), foram medidos os coeficientes de difusão mútua, *D*, de soluções aquosas de EFF. Os referidos valores são apresentados na Figura 3.4. A extrapolação dos valores de coeficientes de difusão para concentração infinitesimal permite estimar o valor do coeficiente de difusão mútua a concentração infinitesimal, D^0

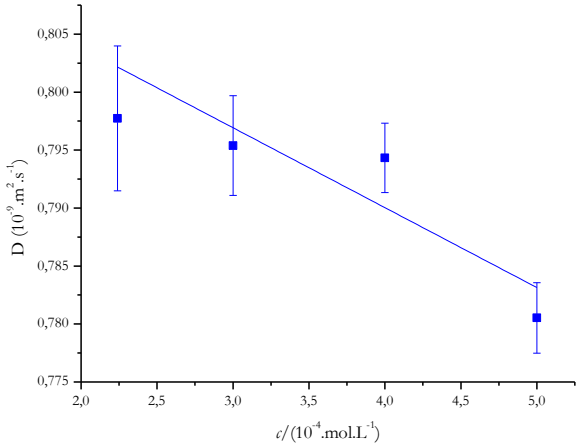


Figura 3.4: Coeficientes de difusão de soluções aquosas de EFF, a 298,15K.

Embora os valores de D apresentados na Fig. 3.4 correspondam a coeficientes de difusão limite, verifica-se uma tendência de diminuição dos coeficientes de difusão com o aumento da concentração de ligando, sugerindo a ocorrência de interações intermoleculares.

De salientar ainda que a faixa mais diluída da gama de concentrações estudadas está perto do limite de deteção da técnica usada. O coeficiente difusão mútua a concentração infinitesimal do EFF, foi estabelecido em $0{,}812\times10^{-9}$ m^2 s^{-1} (R^2=0,655), através do ajuste dos valores experimentais obtidos na Figura 3.4, aplicando o método dos desvios mínimos quadrados. Determinado o valor de D^0, é possível calcular o raio hidrodinâmico através da equação de Stokes-Einstein (Equação 3.2), onde R_h é o raio hidrodinâmico equivalente a uma partícula esférica, k_B é a constante de Boltzmann e η é a viscosidade do solvente a uma determinada temperatura T (K). [54]

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D^0} \tag{3.2}$$

Assim, o valor do raio hidrodinâmico calculado é de 3,01 nm.

3.1.2. Caraterização do 4-etil-dihidroxiiminometilfenol

3.1.2.1. Identificação do EHIF por ^{1}H RMN

Na Figura 3.5 representa-se o espetro de ^{1}H RMN do 4-etil-dihidroxiiminometilfenol (EHIF) em DMSO. As atribuições das diferentes ressonâncias encontram-se representadas na Figura 3.5, sendo a seguir descritas: a um desvio químico de 11.4 ppm e a 10.5 ppm podemos observar a existência de dois singletos provenientes dos grupos OH, ligados ao átomo de N e ao anel aromático, respetivamente. Os singletos apresentados a δ=8.4 ppm e δ=7.4 ppm são provenientes dos grupos CH, sendo o de maior desvio químico proveniente dos protões ligados ao átomo de azoto e o de menor desvio químico associado aos do anel aromático. A δ=2.6 ppm e a δ=1.2 ppm identificam-se os sinais provenientes dos protões dos grupos CH_2 e CH_3 (do grupo etilo), respetivamente.

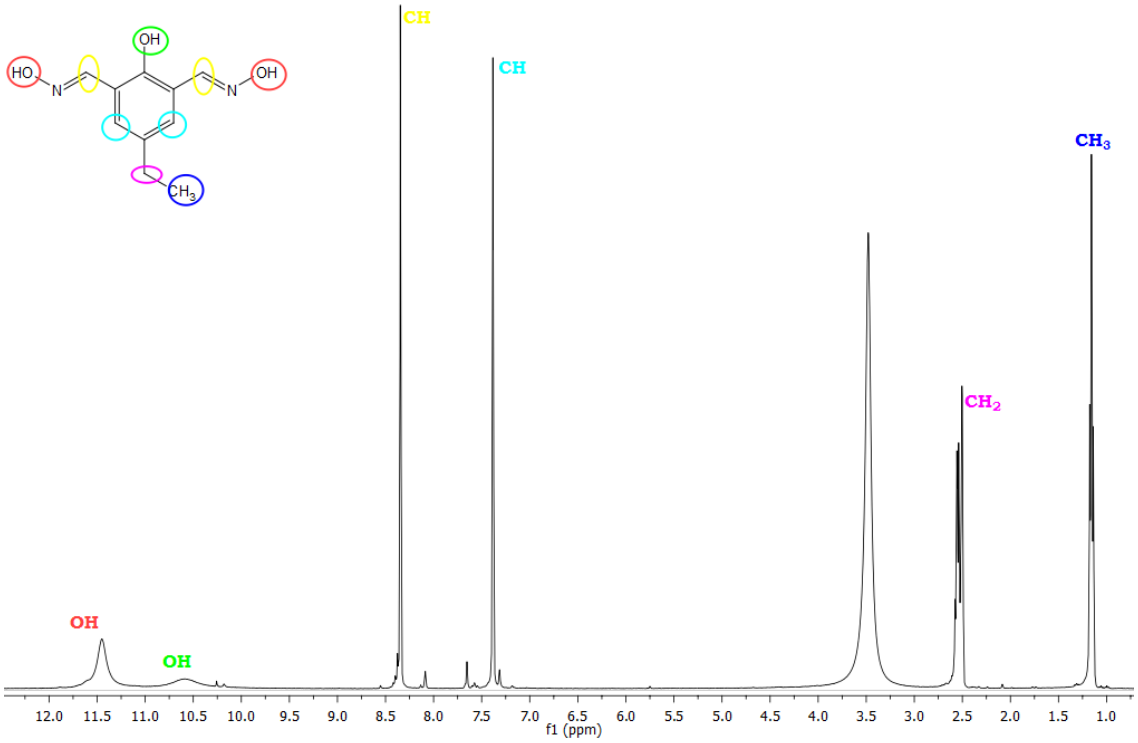


Figura 3.5: Espetro de RMN de 1H do EHIF.

3.1.2.2. Solubilidade do EHIF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível

A Figura 3.6 representa o espetro de absorção do EHIF, obtido através da medição de absorvância de uma solução aquosa de $10{,}601\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, e posteriores diluições, na gama de comprimentos de onda de 300 a 500 nm. Através da curva representativa da absorvância em função da concentração do ligando (Figura 3.6), podemos verificar o seu comportamento não linear e que se observam duas fases distintas de concentrações. Podemos afirmar que o composto em questão, não é solúvel na gama de concentrações utilizada. Os espetros das soluções em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$, estão apresentadas nas Figuras 6.4 a 6.6, no Anexo II. A variação do declive de A versus *c* para concentrações superiores a $2{,}00\times10^{-4}$ mol.L^{-1} (Figura 3.7), quando comparado com o declive para concentrações inferiores, está normalmente relacionado com a solubilidade do composto no solvente em causa.

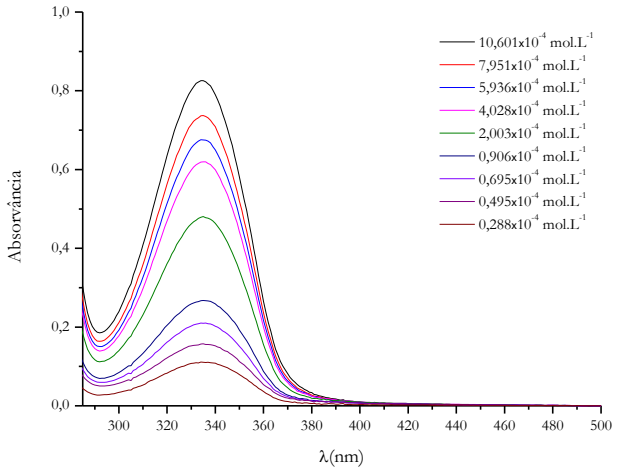


Figura 3.6: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EHIF, numa gama de concentrações de $0{,}288\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $10{,}601\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

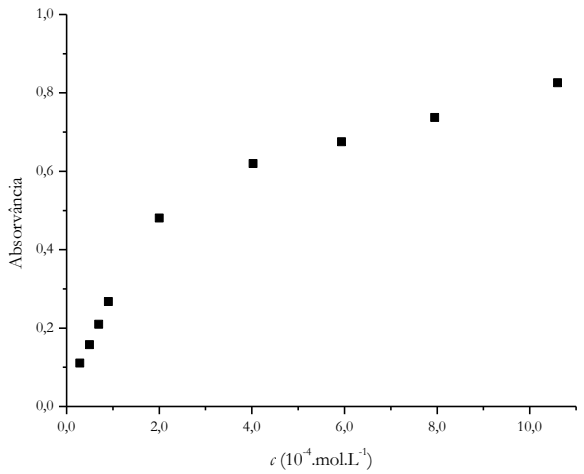


Figura 3.7: Resultados obtidos para o teste de solubilidade de EHIF em solução aquosa.

De modo a tentar aumentar a solubilidade de EHIF, foram efetuados testes com β-ciclodextrina. Os resultados deste estudo estão representados na Figura 3.8, onde observamos a variação de absorvância, entre as várias soluções que contém β-ciclodextrina e a solução que apenas contém EHIF, em função da fração molar de β-ciclodextrina. Pode afirmar-se que, a partir de uma fração molar de β-ciclodextrina de aproximadamente 30%, existe uma estagnação da solubilização da mistura.

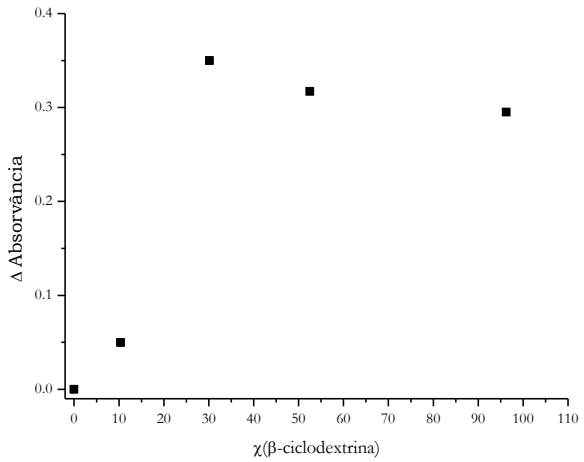


Figura 3.8: Resultados obtidos para o teste de solubilidade de soluções de $2{,}00\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EHIF com a presença de diferentes quantidades de β-ciclodextrina.

Utilizando apenas a gama de concentrações mais baixas, onde o EHIF possuí um caráter linear, os resultados podem ser analisados na Figura 3.9, onde o $\lambda_{máx}$, é de 336 nm.

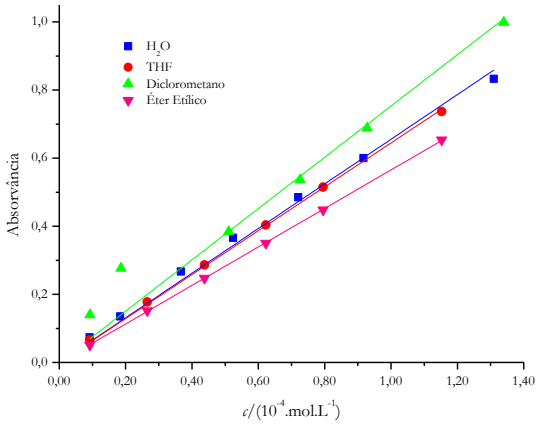


Figura 3.9: Representação gráfica da determinação dos coeficientes de absorção do EHIF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

Na Figura 3.9 pode-se ainda verificar o comportamento deste mesmo composto em solução de THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. Os diferentes coeficientes de absortividade molar obtidos através dos ajustes da equação de Beer-Lambert aos dados experimentais de A em função da concentração, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Coeficientes de absortividade molar de EHIF em vários solventes, a 25 ºC

Solvente	$\lambda_{máx}$ (nm)	ε (mol.L^{-1}.cm^{-1})	R^2
H_2O	336	6556 (±108)	0,998
THF	338	6448 (±35)	0,999
CH_2Cl_2	338	7533 (±370)	0,985
$(C_2H_5)_2O$	338	5655 (±11)	0,999

Na Tabela 3.2, apresentam-se os resultados obtidos através do ajuste pelo método dos mínimos quadrados, aplicado aos dados experimentais de absorvância obtidos para os vários solventes. O comportamento do ligando nos solventes é similar ao encontrado com o ligando anterior. A partir do valor de absortividade molar em água (ε=6556 mol.L^{-1}.cm^{-1}), conseguimos prever a que para este caso o EHIF terá uma solubilidade de 0,027 mg/mL.

3.1.3. Caraterização do 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol

3.1.3.1. Identificação do EBIF por ^{1}H RMN

O composto 4-etil-2,6-bis[(butilimino)metil]fenol foi identificado por espetroscopia de ^{1}H RMN (Figura 3.10), onde se encontra esquematizada a atribuição das diferentes ressonâncias.

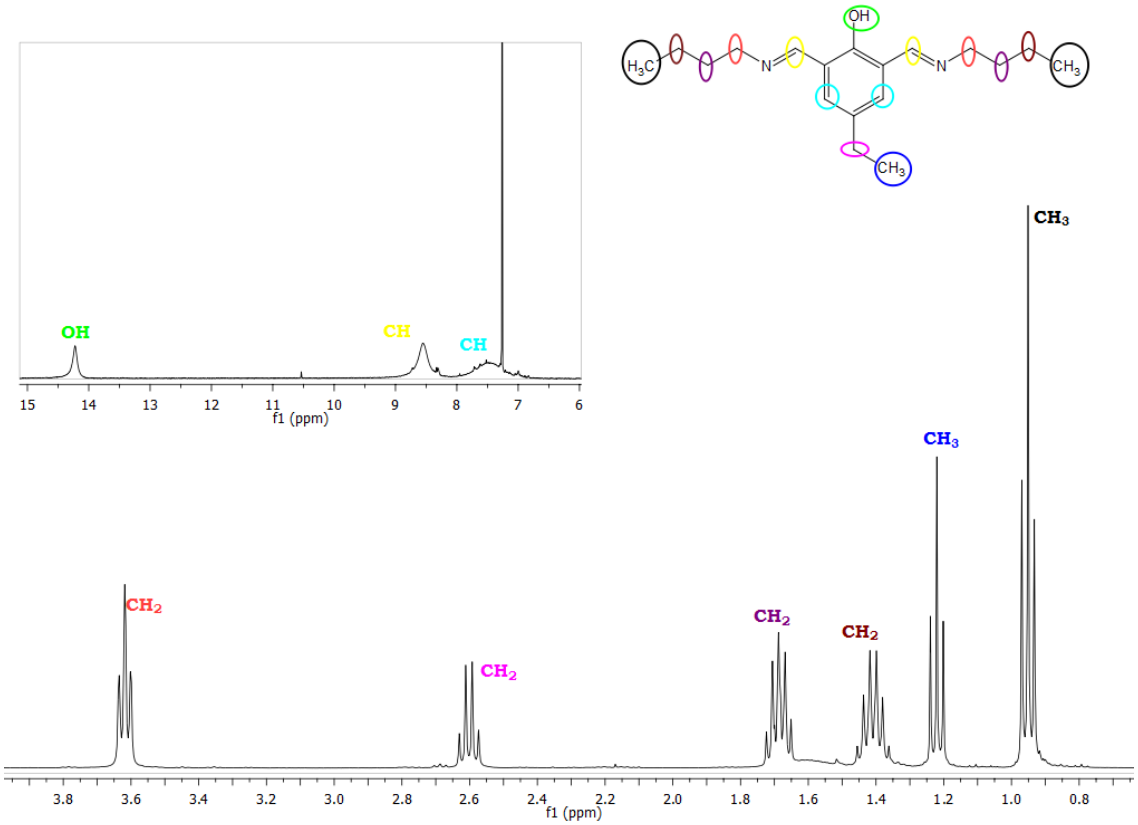


Figura 3.10: Espetro de RMN de ^{1}H do EBIF

Para um desvio químico próximo de 14.2 ppm temos um sinal correspondente ao grupo OH. A δ=8.6 ppm e a δ=7.5 ppm identifica-se os singletos provenientes de grupos CH, de forma semelhante aos outros ligandos, a maior desvio temos o sinal dos protões ligados aos carbonos ligados ao azoto através da ligação dupla, e a menor desvio o sinal deve-se aos protões aromáticos. Podemos observar um tripleto a δ=3.6 ppm que pode ser atribuído aos protões do grupo CH_2, ligado ao N. A um desvio químico de 2.6 ppm corresponde um quarteto proveniente dos protões do grupo CH_2 do grupo etilo. A δ=1.7 ppm e a δ=1.4 ppm observam-se o quinteto e o sexteto, correspondentes aos grupos CH_2 das cadeias laterais, em

que o mais próximo do átomo de azoto é o que apresenta maior desvio químico. O tripleto correspondente ao grupo CH_3 do etilo e o tripleto correspondente ao grupo CH_3 das cadeias laterais, observam-se a δ=1.2 ppm, e a δ=0.95 ppm.

3.1.3.2. Solubilidade do EBIF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível

Os espetros de absorção de soluções aquosas de várias concentrações de EBIF estão representados na Figura 3.11, com uma janela espectral de 350 a 550 nm. Os espetros foram medidos através de uma solução inicial de $1{,}010\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, e posteriores diluições. Através dos resultados de absorvância obtidos, foi possível verificar o seu comportamento proporcional em relação às concentrações de ligando analisadas, no $\lambda_{máx}$, identificado a 427 nm nestas condições. Na Figura 3.12 verifica-se este comportamento mencionado, observando-se também o comportamento deste ligando em soluções orgânicas, nomeadamente, em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$. As diferenças deste composto nos vários solventes podem ser observadas nas Figuras 6.7 a 6.9, no Anexo III.

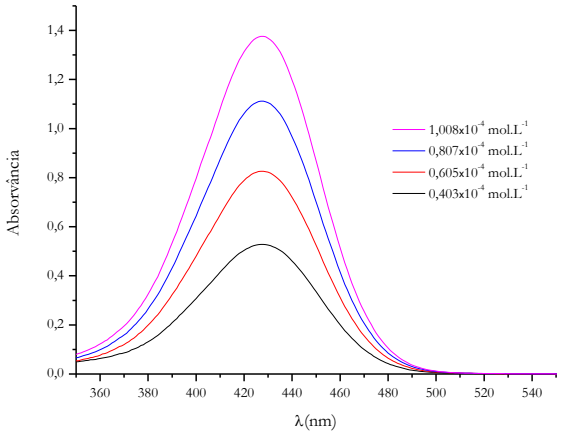


Figura 3.11: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EBIF, numa gama de concentrações de $0{,}403\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}008\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

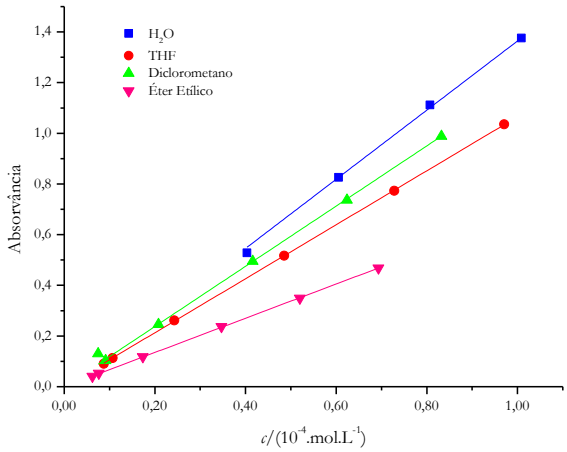


Figura 3.12: Representação gráfica da determinação dos coeficientes de absorção do EBIF, em H_2O, THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

Na Figura 3.12 estão representadas as relações das absorvâncias, nos vários solventes, em função da concentração das mesmas. Os diferentes coeficientes de absortividade molar, estão apresentados na Tabela 3.3, tal como os coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes da equação de Beer-Lambert aos dados experimentais de A em função da concentração. Estes valores de R^2 obtidos, permitem afirmar que os resultados experimentais, na gama de concentrações considerada, apresentam uma boa linearidade entre absorvância e concentração. Sabe-se que a lei de Beer-Lambert apresenta desvios, em que um dos casos pode existir para valores de absorvância superiores a 1, apesar disto os resultados obtidos para o EBIF em soluções aquosas não foram o suficientemente fora desta zona de dúvida, devido a dificuldades experimentais.

Tabela 3.3: Coeficientes de absortividade molar de EBIF em vários solventes, a 25 ºC.

Solvente	$\lambda_{máx}$ (nm)	ε (mol.L^{-1}.cm^{-1})	R^2
H_2O	427	13642 (±96)	0,999
THF	347	10650 (±17)	0,999
CH_2Cl_2	347	11879 (±165)	0,998
$(C_2H_5)_2O$	335	6754 (±20)	0,999

Os diferentes coeficientes de absortividade molar, estão apresentados na Tabela 3.3, tal como os seus coeficientes de correlação (R^2). OS valores de R^2 obtidos permitem afirmar que todas as curvas apresentam uma boa linearidade entre absorvância e concentração. O desvio de $\lambda_{máx}$ é mais acentuado para este ligando do que para os outros, com a mudança da

polaridade do solvente. O deslocamento apresenta apenas uma direção, isto é, é sempre um deslocamento hipsocrómico, para CH_2Cl_2, e THF temos uma $\Delta\lambda_{máx}$=80 nm já para o $(C_2H_5)_2O$, temos $\Delta\lambda_{máx}$=92 nm.

A solubilidade do EBIF pode ser prevista através dos valores de ε obtidos. Para o valor de absortividade molar de 13642 $mol.L^{-1}.cm^{-1}$, podemos prever a solubilidade do EBIF em água, com um valor de 0,017 mg/mL.

Considerando o erro associado, a solubilidade irá ser diretamente proporcional à polaridade do solvente, sendo de esperar que este ligando seja mais solúvel em H_2O (>ε) e menos solúvel em $(C_2H_5)_2O$, pelo efeito de solvente descrito.

3.1.4. Caraterização do 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol

3.1.4.1. Identificação do EBAF por ^{1}H RMN

O espetro de ^{1}H RMN do ligando 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol está representado na Figura 3.13. A atribuição das diferentes ressonância encontra-se também esquematizada na Figura 3.13.

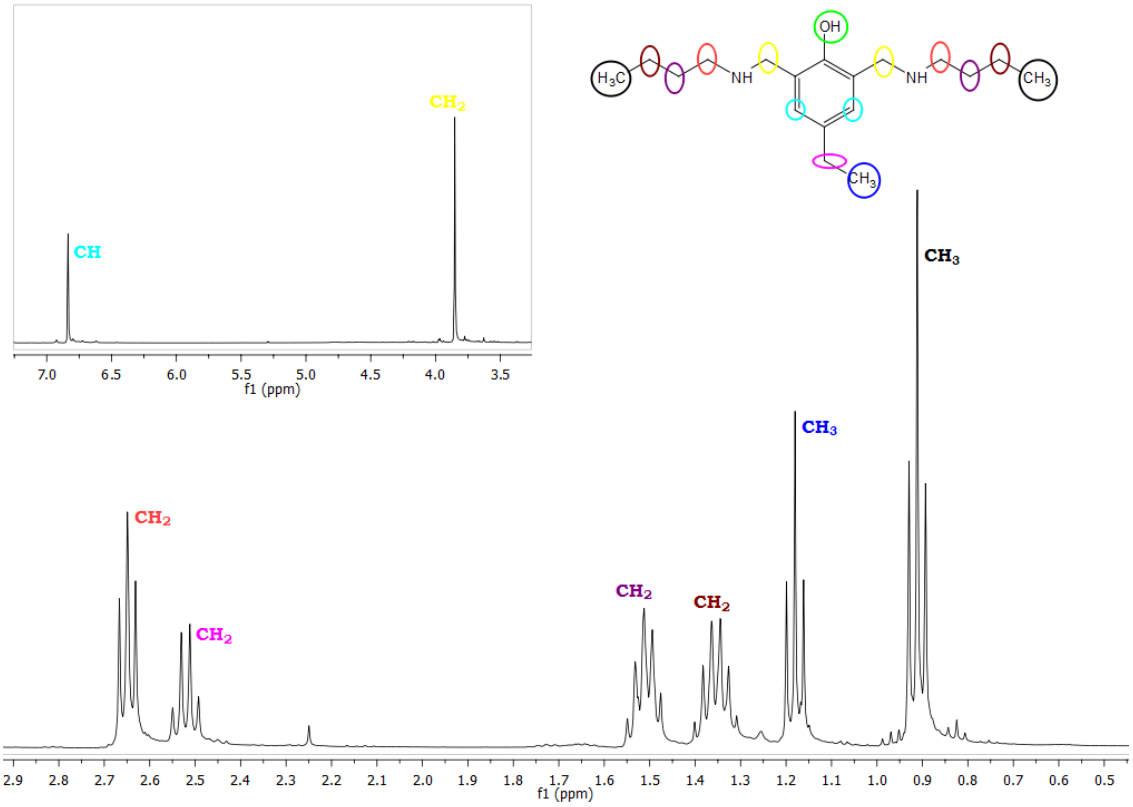


Figura 3.13: Espetro de RMN de ^{1}H do EBAF.

Assim, podemos observar a existência de um sinal singleto a um desvio químico próximo de 6.8 ppm proveniente dos protões aromáticos, e um singleto associado aos protões do grupo CH_2, ligado ao N e ao anel aromático, a δ=3.8 ppm. A δ=2.6 ppm observa-se um tripleto proveniente dos protões dos grupos CH_2 ligados aos átomos de N das duas cadeias laterais. Com um desvio muito próximo δ=2.5 ppm ao anterior temos um quarteto correspondente ao grupo CH_2 do grupo etilo. A δ=1.5 ppm e δ=1.4 ppm observa-se os multipletos correspondentes aos grupos CH_2 das cadeias laterais em que o mais próximo do átomo de azoto é o que apresenta maior desvio químico. Por fim temos os tripletos

correspondentes aos grupos CH_3, a δ=1.3 ppm do CH_3 da cadeia etílica e a δ=0.9 ppm dos grupos CH_3 das cadeias laterais.

3.1.4.2. Solubilidade do EBAF através de espetrofotometria de absorção no UV-visível

Os espetros de absorção de soluções aquosas de várias concentrações de EBAF estão representados na Figura 3.14, em que são apresentados λ de 250 a 400 nm. As medições feitas foram através de uma solução inicial de $2{,}98\times10^{-4}$ mol.L^{-1} e posteriores diluições. Através dos resultados de absorvância obtidos, com $\lambda_{máx}$ a 304 nm, o coeficiente de extinção molar desta espécie em solução aquosa é obtido através do ajuste representado na Figura 3.15.

No caso das soluções orgânicas, os espetros são apresentados no Anexo IV, no entanto estes resultados não foram possíveis de quantificar.

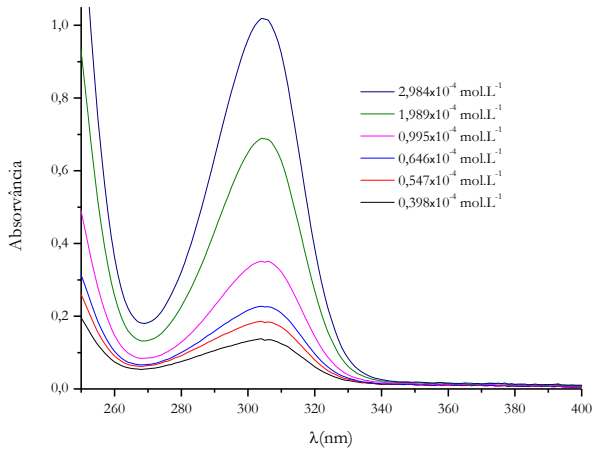


Figura 3.14: Espetros de absorção no UV-vis de soluções aquosas de EBIF, numa gama de concentrações de $0{,}398\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $2{,}984\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

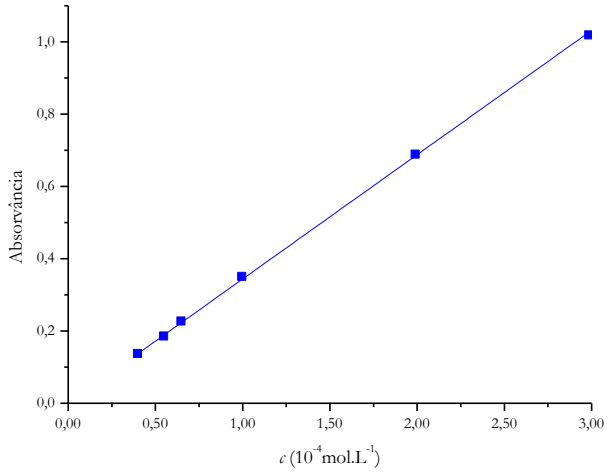


Figura 3.15: Cálculo do coeficiente de absorção molar do EBAF, em H_2O, ε=3439 (±16) $mol.L^{-1}.cm^{-1}$, e um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999, estes valores foram obtidos através do método dos mínimos quadrados.

Na Figura 3.15 está apresentada a relação das absorvâncias obtidas para as soluções de EBAF, em solução aquosa, em função da concentração das mesmas. Onde aplicando o ajuste da equação de Beer-Lambert aos dados experimentais, foi determinado o coeficiente de absortividade molar, ε=3439 (±16) $mol.L^{-1}.cm^{-1}$, através do qual foi possível determinar um valor de solubilidade de 0,058 mg/mL de EBAF em água.

3.1.4.3. Difusão intermolecular do EBAF

Através do método de Taylor acima mencionado (Capítulo 2 2.3.3), foram medidos os coeficientes de difusão mútua, *D*, de soluções aquosas de EBAF. Os referidos valores são apresentados na Figura 3.16. A extrapolação dos valores de coeficientes de difusão para concentração infinitesimal permite estimar o valor do coeficiente de difusão mútua a concentração infinitesimal, D^0

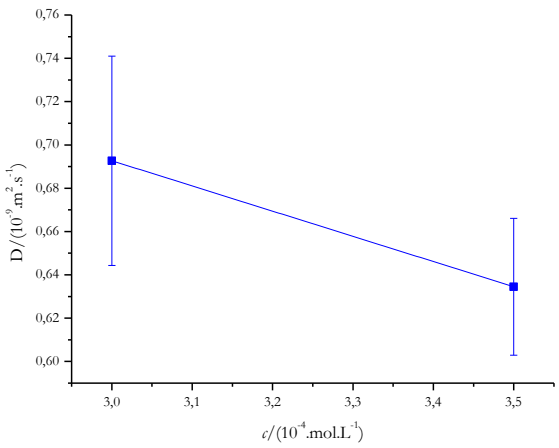


Figura 3.16: Coeficientes de difusão de soluções aquosas de EBAF, a 298,15 K.

Embora os valores de D apresentados na Fig. 3.16 correspondam a coeficientes de difusão limite, verifica-se uma tendência de diminuição dos coeficientes de difusão com o aumento da concentração de ligando, sugerindo a ocorrência de interações intermoleculares. O coeficiente difusão mútua a concentração infinitesimal do EFF, foi estabelecido em 1,04 $\times 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$. O modelo de Stokes-Einstein permite calcular o valor do raio hidrodinâmico, usando o valor anterior. Deste modo, o valor encontrado para o R_h foi de 2,348 nm.

Os resultados obtidos para os ligandos EFF e EBAF são conformes à interpretação estrutural, pois o EFF possui na sua estrutura dois grupos carbonilos que lhe conferem uma maior polaridade que o EBAF. Esta polaridade permite que o EFF possua uma maior afinidade com o solvente polar do que o EBAF.

Assim podemos concluir que o coeficiente de difusão mútua a concentração infinitesimal do EFF é menor que o do EBAF, provavelmente porque tem maior afinidade com a H_2O, sendo mais difícil difundir. O raio hidrodinâmico do ligando EFF é maior, tal podendo ser justificado pela quantidade de moléculas de H_2O ao seu redor (maior do que no caso do EBAF), devido a polarização local na zona dos grupos CHO.

3.2. Interação metal-ligando

O estudo da interação metal-ligando incidiu apenas sobre os ligandos 4-etil-2,6-diformilfenol e 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol. Utilizaram-se vários sais iónicos neste estudo: $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ e $Cu(NO_3)_2.3H_2O$. Para verificar o efeito da força iónica nas interações foi também utilizado o NaCl.

3.2.1. Interação entre os iões metálicos e o ligando 4-etil-2,6-diformilfenol

Inicialmente, como estudo preliminar, foi ponderado o fato de poder existir efeito da força iónica entre as espécies do ligando, tais como desagregação. Assim, começou-se por efetuar então um estudo do efeito da concentração de NaCl no espectro de UV-vis do EFF. A figura 3.17 mostra que o comportamento do ligando com a presença de NaCl, na mesma gama de concentrações em que foi estudado para os restantes sais iónicos, assemelha-se ao comportamento de diluição, ou seja, não temos presente efeitos provenientes da força iónica.

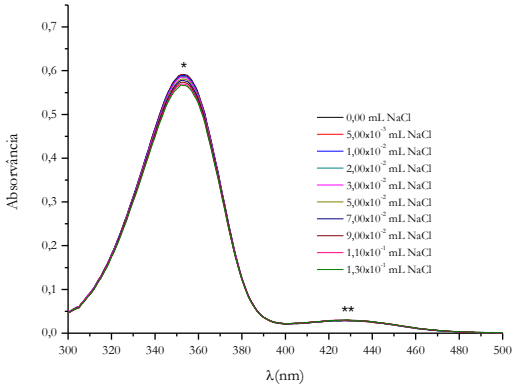


Figura 3.17: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$.mol.L^{-1}, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6.

Como foi descrito na parte experimental, o efeito dos iões metálicos nos espectros de UV-vis dos ligandos, neste caso EFF de concentração aproximada de $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, foi efetuada através do método de titulação. Assim, a relação do número de moles entre as duas espécies, metal e ligando, foi de forma a que progredisse desde uma razão molar [metal]/[ligando] inferior a 1 até uma razão molar superior a 1 (normalmente superior a 3).

Desta forma foi acautelado possíveis variações de estequiometria. Estes foram repetidos para uma concentração de EFF superior, aproximadamente $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}para todos os iões metálicos mas mantendo as concentrações de ião metálico usado anteriormente; desta forma pretendeu-se averiguar se o comportamento espetroscópico seria o mesmo.

As figuras 3.18 a 3.19 representam o comportamento de uma solução de $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF na presença de quantidades crescentes de solução de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $CoCl_2.6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ e $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, a um pH natural das soluções aquosas (pH≈6).

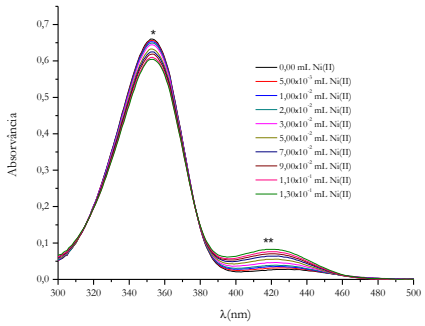


Figura 3.18: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

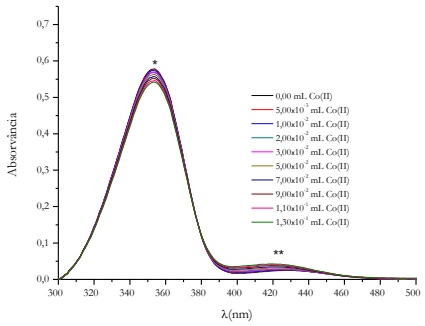


Figura 3.19: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

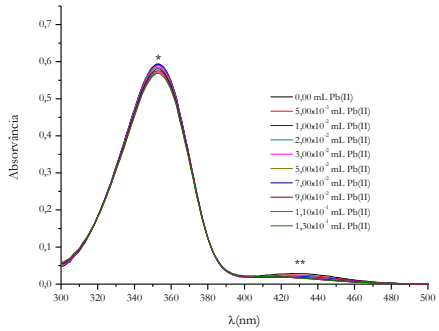


Figura 3.20: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

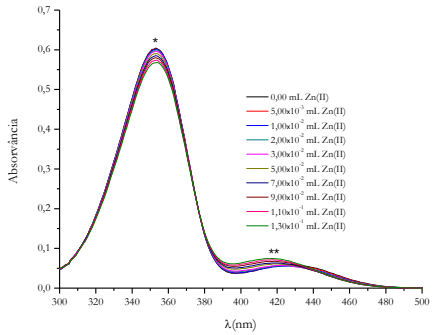


Figura 3.21: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

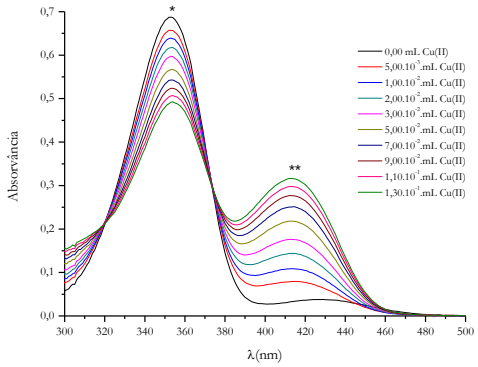


Figura 3.22: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

Como se pode observar da análise das figuras anteriores, a interação metal-ligando parece ser diferente para os vários iões metálicos estudados. O ião metálico Pb(II) (Figura 3.20) foi o que possui mudanças no espetro menores – quase impercetíveis. Quando o ião metálico adicionado foi o Zn(II) (Figura 3.21), o Co(II) (Figura 3.19) e o Pb(II) (Figura 3.20), verifica-se a ocorrência dum deslocamento do $\lambda_{máx}$ a 425 nm, que nos dois primeiros casos foi para menores $\lambda_{máx}$, e no caso do Pb(II) para maiores $\lambda_{máx}$. Podemos verificar ainda, que para o caso da interação Zn(II)-EFF e Co(II)-EFF, observa-se um ponto isosbéstico a 378 nm, já no caso da interação Pb(II) apresenta-se a 381 nm. Faz-se notar que embora seja possível a ocorrência destes pontos nos restantes sistemas, eles não são percetíveis. Neste ponto, as duas espécies, ligando livre e ligando complexado, estão em equilíbrio, possuindo o mesmo coeficiente de extinção molar. No caso do Ni(II) (Figura 3.18), o ponto isosbéstico situa-se, tal como para o Zn(II) e o Co(II), a 378 nm, apesar de se verificar uma variação de absorção superior, em ambos os $\lambda_{máx}$, comparativamente aos restantes metais.

No entanto, esta variação é realmente substancial para o caso da interação Cu(II)-EFF (Figura 3.22), em que verificamos a existência de dois pontos isosbésticos no espetro, um a 320 nm e outro a 374 nm. Para o caso da adição destes dois últimos iões metálicos mencionados, o deslocamento do máximo a 425 nm ocorreu também para menores λ, tal como no Zn(II) e Co(II). Estes resultados foram concordantes com o estudo utilizando uma solução de $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF, os resultados obtidos são apresentados no anexo V.

Na figura 3.24 é representada a variação de absorvância em função da adição de solução de ião metálico, no $\lambda_{máx}$=353 nm (* na Figura 3.23). Estes resultados permitem afirmar que a interação Cu(II)-EFF é superior à interação deste ligando com os restantes iões

metálicos, o que é ainda mais percetível pelos resultados apresentados na figura 3.25, onde é apresentada a variação da absorvância a 425 nm (** Na Figura 3.23, em que * representa a forma protonada e ** a forma desprotonada do EFF). Este λ corresponde à forma desprotonada do EFF, em que o grupo hidroxilo OH desprotona a O^- (Figura 3.12 **) na sequência da interação com o ião metálico.

Na Figura 3.23 estão representadas as duas formas presentes do ligando EFF, a forma protonada e a forma desprotonada, que absorvem nos comprimentos de onda identificados, a 353 nm e a 425 nm, respetivamente.

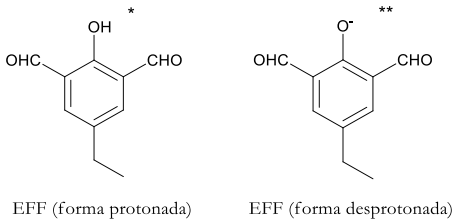


Figura 3.23: Representação das formas protonada (*) e desprotonada (**) do ligando EFF.

De forma a comprovar esta hipótese, foi estudado o efeito da interação dos iões metálicos a um pH≈3. Nas figuras 3.26 a 3.28, estão apresentados o comportamento de soluções aquosas a pH controlado (ca. 3) de EFF com adições de Ni(II), Co(II) e Pb(II), respetivamente. Verifica-se que a banda correspondente à forma desprotonada desaparece, ou seja, o ligando apresenta-se totalmente protonado, e desta forma indisponível para a complexação.

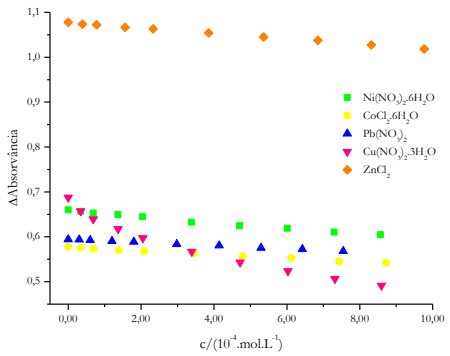


Figura 3.24: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução 1,01×10^{-4} mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=353 nm e pH≈6.

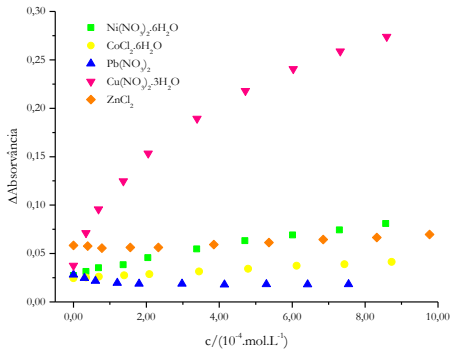


Figura 3.25: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução 1,01×10^{-4} mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=425 nm e pH≈6.

Da análise das figuras 3.24 e 3.25 podemos verificar que há interação entre o EFF e os metais, com a formação dos complexos EFF-Ni(II), EFF-Co(II), EFF-Pb(II), EFF-Zn(II) e EFF-Cu(II). Podemos verificar ainda que a variação da absorvância aumenta com o aumento do número atómico do metal, à exceção do zinco e do chumbo. As razões para estas exceções exigirão estudos futuros.

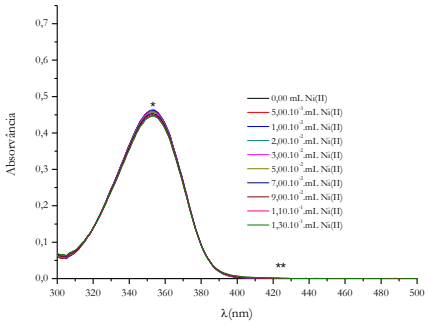


Figura 3.26: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF 1,01×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

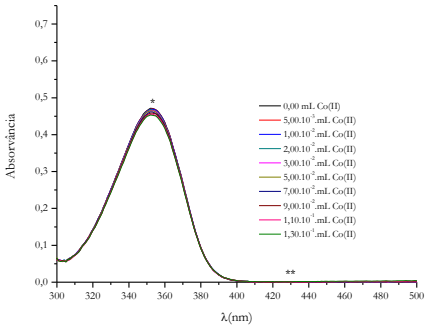


Figura 3.27: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF 1,01×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

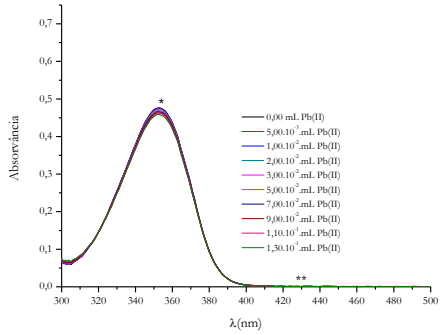


Figura 3.28: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $1{,}01\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

Com base na hipótese anterior, da complexação ocorrer via grupo hidroxilo, é expetável que a complexação seja acompanhada com a libertação do hidrogénio ião, e consequentemente, com uma diminuição do pH do meio. A figura 3.29 apresenta variação do pH de soluções do ligando EFF, com as adições de soluções aquosas de iões metálicos. Podemos observar que, tal como expetável o pH das soluções tende a diminuir com o aumento da concentração do ião metálico em solução, o que se justifica pela coordenação do ião ao grupo hidroxilo do ligando e consequentemente há um aumento da absorvância da banda a 425 nm o que é atribuído ao complexo. Verifica-se também que o maior efeito no pH da solução é provocado pela adição do Cu(II).

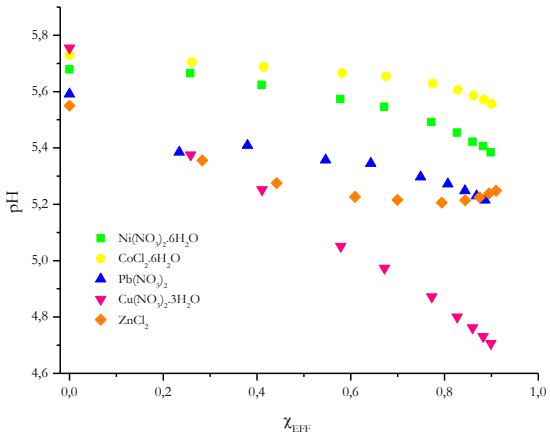
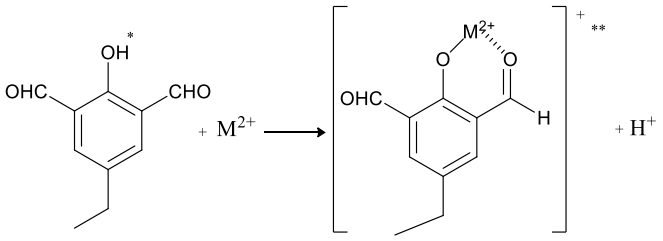


Figura 3.29: Variação do pH em função da fração molar do ligando EFF.

Com base nas evidências anteriores, propõem-se a reação de complexação representada no esquema 3.1.



Esquema 3.1

Na tentativa de confirmar o mecanismo anterior, realizaram-se estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) para o sistema EFF-Pb(II). Nas Figuras 3.41 e 3.42 estão representados os espetros de ^{1}H RMN obtidos para uma solução de EFF e para uma mistura EFF-Pb(II).

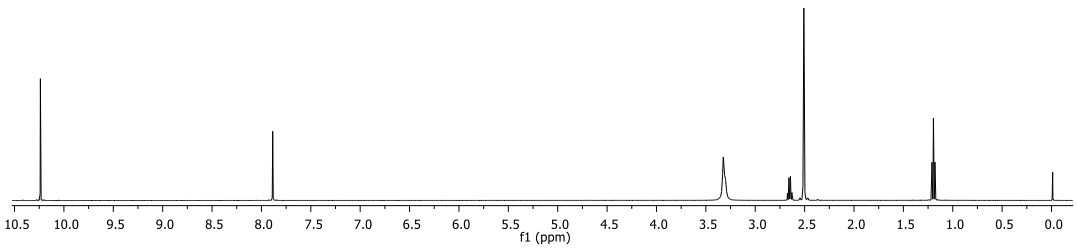


Figura 3.30: Espetro de ^{1}H RMN de uma solução $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF em D_2O.

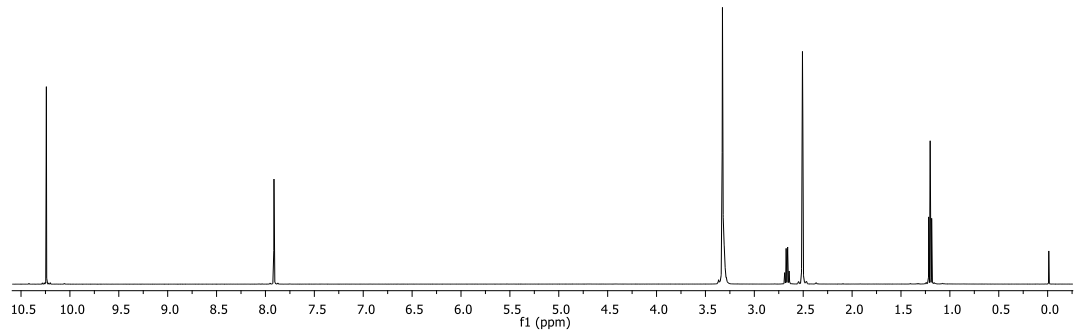


Figura 3.31: Espetro de ^{1}H RMN de uma solução de $5{,}01\times10^{-3}$ mol.L^{-1} EFF : $6{,}02\times10^{-3}$ mol.L-1 Pb(II) em DMSO.

Como se pode observar, da análise destes espetros, verifica-se que não existe variação dos desvios químicos dos protões do ligando EFF na ausência e presença do sal de chumbo;

tal poderá indicar a não existência de complexação entre o ligando EFF e o Pb(II), o que contraria os resultados obtidos através da espetrofotometria de absorção no UV-vis, ou, uma outra hipótese será que a extensão da interação é suficientemente baixa e, consequentemente, os complexos apresentam-se em concentrações baixas, não permitindo a sua observação por ^{1}H RMN.

De forma a quantificar a extensão da interação entre os iões metálicos e o ligando, ou mesmo a ausência da respetiva complexação, procedeu-se à análise quantitativa da constante de equilíbrio, assumindo a reação descrita no esquema 3.1. Porém é importante determinar a estequiometria da interação. Para isso foi utilizado o método de Job, ou método da variação contínua. Este método foi aplicado às medidas de absorvância máxima, para os sistemas contendo os iões metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+}. Os resultados obtidos estão representados na Figura 3.32 e 3.33, respetivamente.

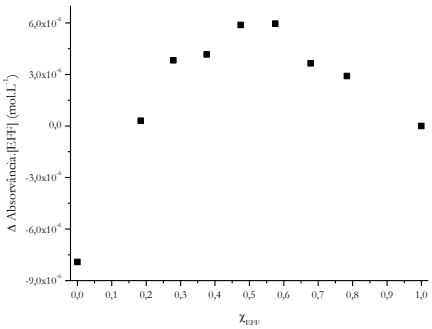


Figura 3.32: Efeito da constante de associação aplicando o método de Job ao ligando EFF com o $Cu(NO_3)_2.3H_2O$.

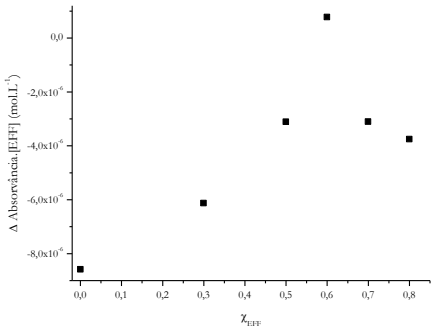


Figura 3.33: Efeito da constante de associação aplicando o método de Job ao ligando EFF com o $Ni(NO_3)_2.6H_2O$.

Esta análise é baseada na relação existente entre (ΔAbsorvância×[EFF]) e a fração molar do ligando. Os gráficos devem apresentar um máximo (idealmente a variação atrás descrita apresenta a forma dum "V" invertido) e, através do valor máximo de (ΔAbsorvância×[EFF]) define-se a fração molar correspondente à estequiometria da interação metal-EFF. Como o máximo obtido, em ambos os casos analisados foi próximo de uma fração molar de EFF de 0,5 (0,5 para o Cu(II) e 0,6 para o Ni(II)), podemos afirmar que a estequiometria presente nestas interações metal-EFF será de 1:1.

Partindo destes resultados, foi possível progredir para a determinação das constantes de associação dos complexos formados entre o ligando EFF e os vários iões metálicos,

utilizando as equações 2.3 a 2.6 descritas na secção 2.4.1. A Figuras 3.34 a 3.42 representam os vários ajustes aplicados para a determinação das constantes de ligação dos complexos Ni(II)-EFF, Co(II)-EFF, Pb(II)-EFF, Cu(II)-EFF e Zn(II)-EFF, nos dois $\lambda_{máx}$ estudados, 353 nm e 425 nm.

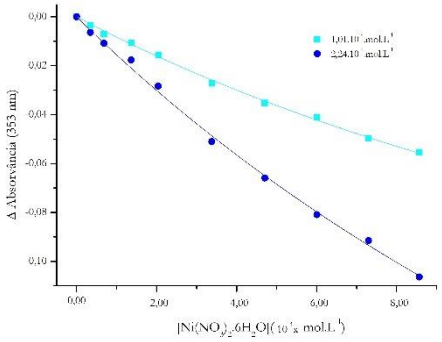


Figura 3.34: Ajuste dos resultados do EFF com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, a 353 nm.

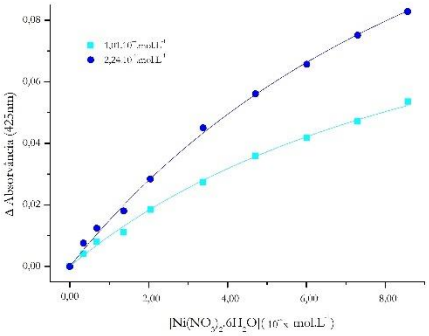


Figura 3.35: Ajuste dos resultados do EFF com $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, a 425 nm.

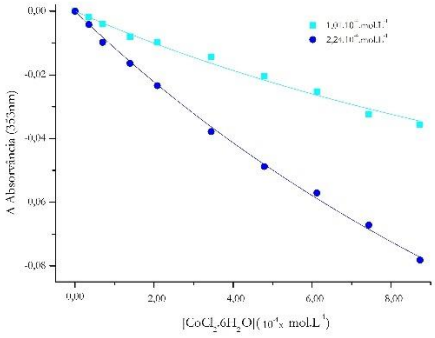


Figura 3.36: Ajuste dos resultados do EFF com $CoCl_2.6H_2O$, a 353 nm.

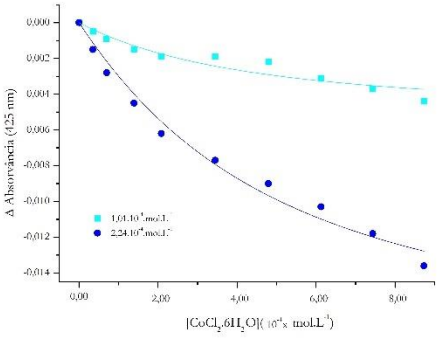


Figura 3.37: Ajuste dos resultados do EFF com $CoCl_2.6H_2O$, a 425 nm.

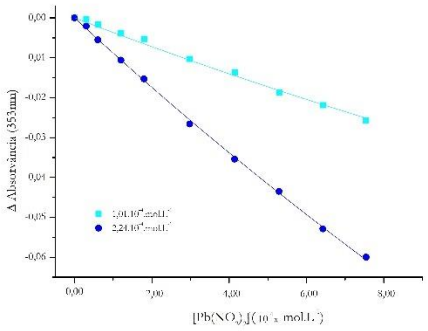


Figura 3.38: Ajuste dos resultados do EFF com $Pb(NO_3)_2$, a 353 nm.

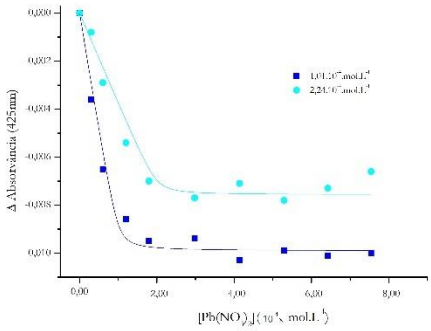


Figura 3.39: Ajuste dos resultados do EFF com $Pb(NO_3)_2$, a 425 nm.

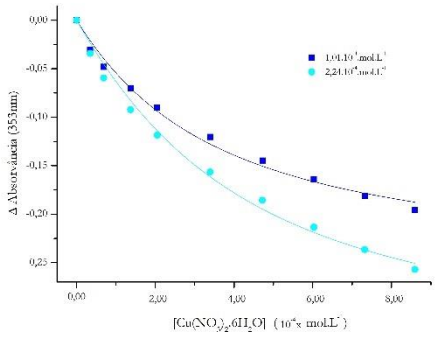


Figura 3.40: Ajuste dos resultados do EFF com $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, a 353 nm.

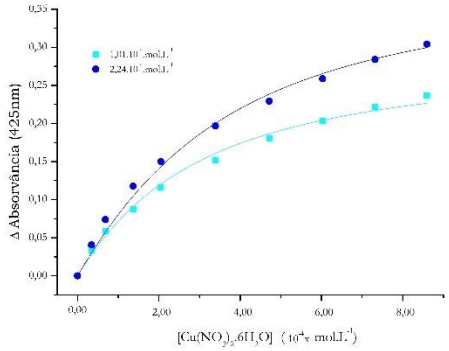


Figura 3.41: Ajuste dos resultados do EFF com $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, a 425 nm.

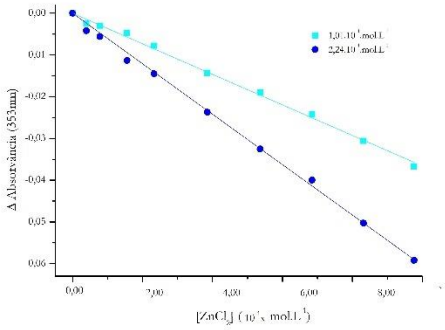


Figura 3.42: Ajuste dos resultados do EFF com $ZnCl_2$, a 353 nm.

Para todos os sistemas se efetuou um ajuste das equações 2.5 e 2.6 a dois conjuntos de resultados, caracterizados por duas concentrações diferentes de ligando. O ajuste foi efetuado de forma simultânea, pois a constante de associação (equilíbrio), K_1, é independente

da concentração. Desta forma, o erro associado ao cálculo de K_1 também é menor pois o número de pontos experimentais utilizado no ajuste aumenta.

Na tabela 3.4 são apresentadas as constantes de associação determinadas para os complexos formados com os diferentes sais metálicos em ambos os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{máx}$: 335 e 425 nm). Podemos observar que embora os coeficientes de correlação para os ajustes sejam bons, os valores obtidos para as contantes determinados através do comprimento de onda ao qual corresponde o complexo (425 nm) são superiores aos obtidos a 353 nm; contudo, o erro associado aos valores de K_1 obtidos com os dados a 425 nm apresentam erros elevados, o que poderá causar dificuldade na análise e validação destes resultados. Contudo, com exceção do Pb(II) e do Zn(II) que apresentam valores muito baixos de K_1 (e daí os valores obtidos, para os dados a 425 nm serem de difícil convergência – e.g., no caso do Pb(II) resulta num erro superior a 100 %), podemos afirmar que $K_1(Cu)>K_1(Co)>K_1(Ni)$; i.e, o complexo mais estável é o formado pelo Cu enquanto o menos estável (dos três iões metálicos considerados) é o Ni.

Tabela 3.4: Constantes de associação para os complexos metálicos de EFF.

	K_1 ($mol^{-1}.L$)		R^2	
	353 nm	425 nm	353 nm	425 nm
$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	405 (±65)	1016 (±98)	0,998	0,998
$CoCl_2.6H_2O$	475 (±78)	2662 (±639)	0,997	0,984
$Pb(NO_3)_2$	161 (±46)	683336 (±859401)	0,999	0,974
$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	3374 (±454)	4165 (±489)	0,991	0,993
$ZnCl_2$	2 (±39)	-	0,997	-

3.2.2. Interação entre os iões metálicos e o ligando 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol

Na Figura 3.43 está apresentado o espetro de absorção no UV-vis obtido para uma solução de 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol (EBAF) $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1} , na ausência e presença de diferentes volumes de uma solução aquosa de NaCl $2{,}05\times10^{-2}$ mol.L^{-1}. Tal como foi discutido na secção anterior, com o ligando EFF, o espectro de absorção da solução de EBAF, através da análise do comportamento da absorvância a 306 nm, não apresenta dependência da força iónica, nem do catião monovalente Na^{+}.

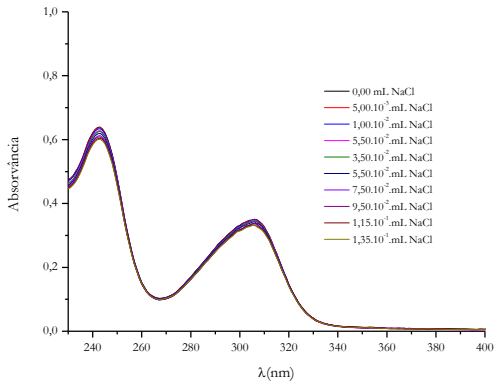


Figura 3.43: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6.

Para os testes com os sais metálicos procedeu-se da mesma forma que no caso do ligando anterior.

As figuras 3.44 a 3.46 representam o comportamento de uma solução de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1} na presença de quantidades crescentes de solução de $CoCl_2.6H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ e $ZnCl_2$, ao pH natural das soluções aquosas (pH≈6).

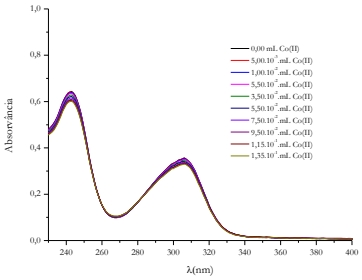


Figura 3.44: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Co(Cl)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

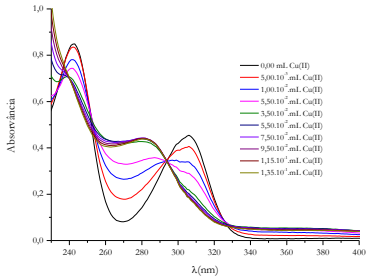


Figura 3.45: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

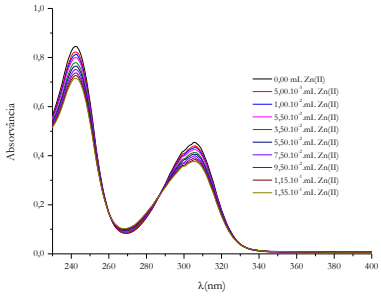


Figura 3.46: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

Nos espetros apresentados podemos ver que o efeito do metal foi menor, na presença de $CoCl_2.6H_2O$. No caso dos sistemas envolvendo $ZnCl_2$ podemos observar que não houve diferenças significativas nos espetros, e a adição de solução de sal provoca uma ligeira alteração nos máximos de absorção semelhante à que ocorre por efeito da diluição do ligando; i.e., sem que haja uma interação metal-ligando, pelo menos na zona de máxima absorvância. No entanto, no caso do Zn(II) podemos verificar a existência de um ponto isosbéstico a 288 nm, o que indica a existência dum equilíbrio entre duas formas distintas do ligando. Para o caso dos sistemas contendo $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, verifica-se uma alteração significativa dos espectros de absorção do ligando, na presença de concentrações crescentes do ião metálico (Figura 3.45); adicionalmente verifica-se, também, a ocorrência dum ponto isosbético bastante nítido a 293 nm.

As figuras 3.47 a 3.50 representam o comportamento de uma solução de EBAF $1{,}01 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} na presença de quantidades crescentes de solução de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ e $Pb(NO_3)_2$, a um pH natural das soluções aquosas (pH≈6) e a um pH≈3.

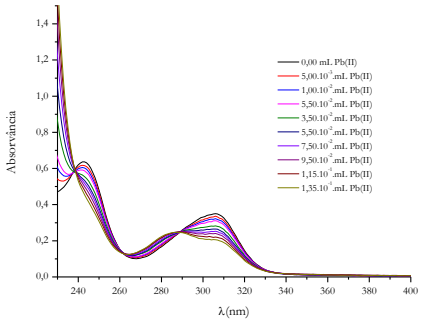


Figura 3.47: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

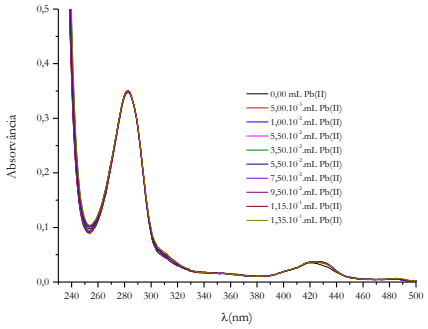


Figura 3.48: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

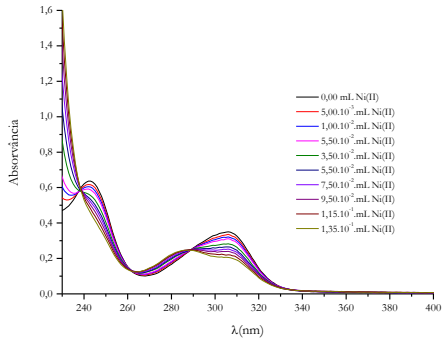


Figura 3.49: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

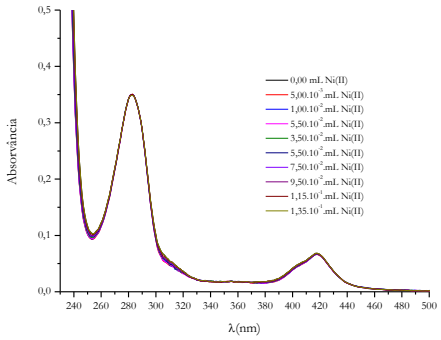


Figura 3.50: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF $1{,}02 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

Neste caso podemos analisar, através das Figuras 3.47 e 3.49, que a adição destes iões metálicos à solução de ligando, resulta numa mudança dos espectros de absorção do ligando (ou do sistema ligando/ião metálico) com o aumento da concentração de Pb(II) e de Ni(II), respetivamente. Podemos ainda verificar que estes sais apresentam um comportamento muito similar, com os espetros a serem bastante idênticos. Podemos observar um ponto isosbéstico a 299 nm, que resulta da supressão de absorção, com máximo a 306 nm.

Com a mudança do pH da solução, para um valor em que supostamente o ligando se encontra protonado, ou seja, abaixo do pKa, verifica-se um desvio do comprimento de onda de absorção máxima para 420 nm, o que significa que o ligando ao estar totalmente protonado e absorve numa zona de menor energia. Esta absorção ocorre da mesma forma com a continua adição de solução de sal metálico, confirmando que não existe interação metal-ligando a um pH≈3.

Estes resultados foram concordantes com o estudo utilizando uma solução de EBAF $2{,}93\times10^{-4}$ mol.L^{-1} - os resultados obtidos são apresentados no anexo VI.

Na Figura 3.51 está representada a variação da absorvância, a 306 nm, em função da concentração de ligando presente, com a crescente presença dos vários iões metálicos em estudo. Estes resultados permitem afirmar que a interação Cu(II)-EBAF é superior à interação deste ligando com os restantes iões metálicos. Este $\lambda_{máx}$ corresponde à forma livre do EBAF, pois quando complexado o seu comprimento de onda de absorvância máxima, $\lambda_{máx}$, muda para menores valores de comprimento de onda, como se verifica nos espetros acima analisados.

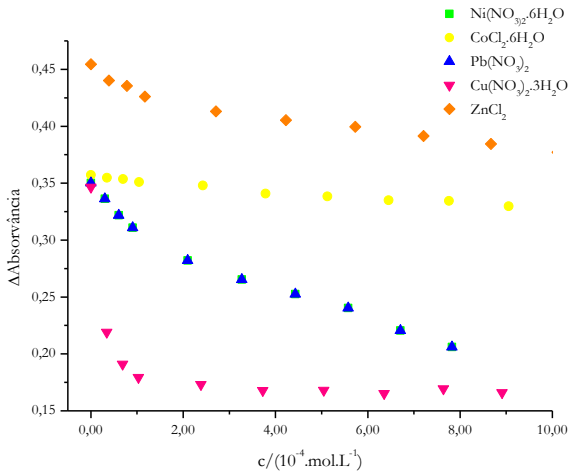


Figura 3.51: Representação da variação da absorvância em função da adição dos iões metálicos, a 306 nm e pH≈6.

Usando a mesma metodologia descrita na secção anterior, procedeu-se ao estudo potenciométrico das soluções, de forma a analisar se a possível complexação ocorria com libertação de hidrogeniões, e consequente acidificação da solução resultante. Na figura 3.52 é representado a variação do pH em soluções EBAF/iões metálicos, para diferentes razões molares. Pode-se observar que, tal como afirmado anteriormente, o Cu(II) é o ião metálico

com o qual a solução possui uma maior variação do pH (de 7 a ca. 5,8). Observa-se que na presença de concentrações crescentes do metal, o pH da solução tende a diminuir, o que suporta a hipótese acima descrita; i.e, a complexação ocorre via libertação de hidrogeniões, provenientes do grupo hidroxilo do ligando, permitindo assim a coordenação metal-ligando.

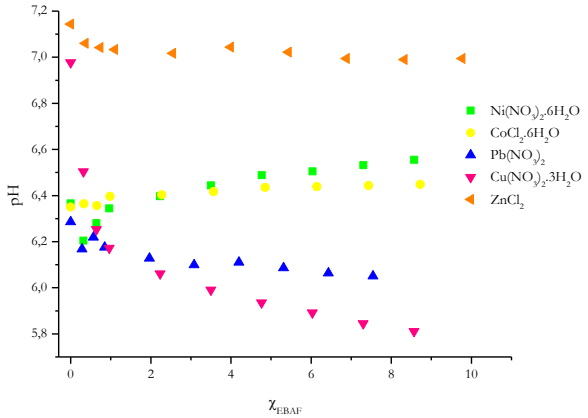
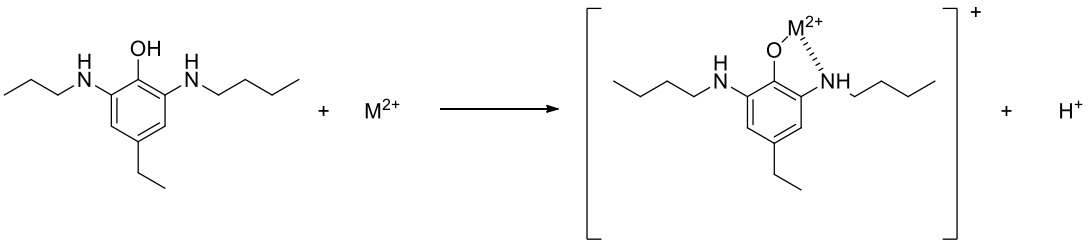


Figura 3.52: Variação do pH em função da fração molar do ligando EBAF.

Com base nas evidências anteriores, propõem-se a reação de complexação representada no esquema 3.2.



Esquema 3.2

Na Figura 3.53 e 3.54 estão representados os espetros de ^{1}H RMN obtidos para uma solução de EBAF e para uma mistura EBAF -Pb(II).

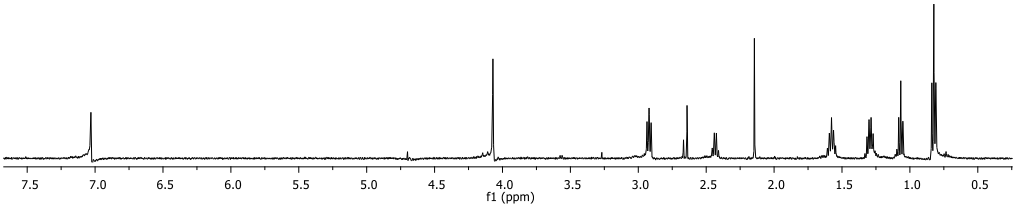


Figura 3.53: Espetro de ^{1}H RMN de uma solução EBAF 5,25x10^{-4}.mol.L^{-1}, em D_2O.

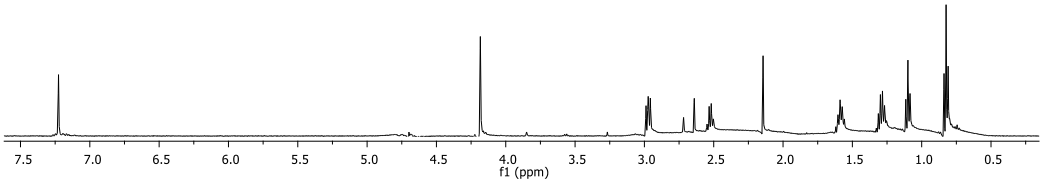


Figura 3.54: Espetro de ^{1}H RMN de uma solução de EBAF (5,25x10^{-4} mol.L^{-1}) e Pb(II) (4,83x10^{-3} mol.L^{-1}), em D_2O.

Através dos espetros anteriores podemos observar diferenças nas ressonâncias obtidas, verificando-se um desvio de sinais para valores de δ superiores. Os sinais em que esta diferença é notória, correspondem aos grupos CH_2 do grupo etilo (δ=2.4 ppm), do CH_2 ligado ao átomo N (δ=2.8 ppm), do CH_2 com ligação ao N e ao anel aromático (δ=4.1 ppm) e também a 7.1 ppm no sinal correspondente aos protões aromáticos. Estes últimos dois sinais são os que se encontram com uma maior alteração de δ na presença do metal, sendo que a complexação será através de um dos átomos de N, estes sinais são influenciados pelo deslocamento dos protões devido a esta interação Pb(II)-EBAF.

Estas diferenças mostram que a complexação pode ser mais extensa do que a que ocorreu para o EFF e, porventura, por essa razão, o modelo proposto não foi bem sucedido para a determinação das respetivas constantes de associação. Este deverá ser um dos objetivos do trabalho futuro.

Conclusão

No projeto científico de Mestrado, descrito no presente trabalho, sintetizaram-se quatro compostos orgânicos com funcionalidades diferenciadas, mas todos eles com propriedades adequadas para a sua utilização como agentes quelantes.

Estes compostos foram identificados através de espetroscopia de ^{1}H RMN e, posteriormente, foram sujeitos a testes de solubilidade, tendo para tal sido utilizada a espetrofotometria de absorção no UV-vis. Através do valor de ε obtido nestes testes, em água e solventes orgânicos – diclorometano, éter etílico e tetrahidrofurano – foi possível concluir que todos os ligandos apresentavam uma maior solubilidade em soluções aquosas. Os referidos testes possibilitaram também o reconhecimento dos valores de concentração crítica, estabelecendo as gamas de trabalho para os ensaios subsequentes.

Para os ligandos 4-etil-2,6-diformilfenol (EFF) e 4-etil-2,6-bis[(butilamino)metil]fenol (EBAF) foram determinados coeficientes binários de difusão mútua a concentração infinitesimal a 25 °C e calculados os respetivos raios hidrodinâmicos. Os resultados foram esclarecedores, permitindo concluir que o menor coeficiente de difusão mútua a concentração infinitesimal e, consequentemente, o maior raio hidrodinâmico pertence ao EFF que, provavelmente devido aos seus grupos –CHO, sofre solvatação mais pronunciada do que o EBAF.

Recorrendo ainda à técnica de espetrofotometria de absorção no UV-vis foi possível verificar a existência de interação entre os ligandos EFF e EBAF com alguns iões metálicos relevantes para a hipótese do trabalho. Para o EFF, a informação mais significativa verificada nos espetros obtidos foi a da interação Cu(II)-EFF. Observa-se que a absorvância no $\lambda_{máx}$ correspondente à forma protonada do EFF diminui consideravelmente, e na mesma proporção, em que ocorre um aumento da absorvância no $\lambda_{máx}$ correspondente à forma desprotonada, isto é, à forma disponível para a complexação. Também no caso do EBAF, o Cu(II) foi o ião metálico que demonstrou maior interação com o ligando, alterando de forma marcante o $\lambda_{máx}$ de 306 nm para um $\lambda_{máx}$ de 283 nm.

A alteração do pH influencia drasticamente estes resultados. Com a diminuição do pH, e consequente protonação dos ligandos, a complexação não acontece.

Utilizando a potenciometria podemos corroborar os resultados anteriores concluindo, assim, que os ligandos ao complexarem com os iões metálicos promovem a libertação de

protões no meio, comprovada pela diminuição do pH com a adição dos metais – em concreto, o Cu(II).

Aplicando o método de Job, concluiu-se que a estequiometria das reações de complexação Cu(II)-EFF e Ni(II)-EFF é de 1:1. A partir destes resultados foi possível quantificar a extensão da interação, concluindo-se pelas constantes de estabilidade obtidas para os diversos complexos, que com o cobre será o complexo mais estável que este ligando formará, seguido dos complexos com o cobalto e com o níquel.

A espetroscopia de ^{1}H RMN aplicada às soluções de EFF e de EBAF na presença de Pb(II), permitiu concluir que no caso do EBAF ocorre a complexação com Pb(II), ao contrário do que acontece para o EFF, em que não se verificam alterações assinaláveis permitindo afirmar que não existe complexação Pb(II)-EFF (o que seria de esperar tendo em conta os resultados em UV-vis). Sendo indentificáveis alterações nos espetros de UV-vis que poderiam sustentar a existência de complexação de Pb(II)-EBAF, esta foi verificada e confirmada por ^{1}H RMN, pelos desvios patentes nos espetros realizados.

Em síntese, o trabalho envolvido foi uma excelente oportunidade para colocar em prática conhecimentos adquiridos e resolver problemas em ambiente de investigação. Permitiu ainda o conhecimento mais completo e a abordagem experimental de uma área de intervenção da Química muito marcante e presente, a remediação ambiental.

Referências

1 M. M. Matlock, B. S. Howerton e D. A. Atwood, *Water Res.*, 2002, **36**, 4757–4764.

2 M. Hunsom, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, H. Vergnes e P. Duverneuil, *Water Res.*, 2005, **39**, 610–616.

3 H. A. Maturana, I. M. Peric, B. L. Rivas e S. A. Pooley, *Polym. Bull.*, 2011, **67**, 669–676.

4 R. S. Juang e H. L. Huang, *J. Memb. Sci.*, 2003, **213**, 125–135.

5 M. Muthukrishnan e B. K. Guha, *Desalination*, 2006, **200**, 351–353.

6 X. M. Ma, L. P. Li, L. Yang, C. Y. Su, K. Wang, S. B. Yuan e J. G. Zhou, *J. Hazard. Mater.*, 2012, **209**, 467–477.

7 K. Y. Shin, J. Y. Hong e J. Jang, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **190**.

8 H. Sepehrian, S. J. Ahmadi, S. Waqif-Husain, H. Faghihian e H. Alighanbari, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **176**, 252–256.

9 D. P. Mellor, in *Chelating agents and metal chelates*, Academic Press Inc., 1964, pp. 1–50.

10 S. J. S. Flora e V. Pachauri, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2010, **7**, 2745–2788.

11 C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow e H. D. Gesser, *Talanta*, 1990, **37**, 491–517.

12 K. Saberyan, E. Zolfonoun, M. Shamsipur e M. Salavati-niasari, *Acta Chim. Slov*, 2010, **57**, 222–229.

13 P. G. Cozzi, *R. Soc. Chem.*, 2004, **33**, 410–421.

14 W. Al Zoubi, *J. Coord. Chem.*, 2013, **66**, 2264–2289.

15 A. M. Abu-Dief e I. M. A. Mohamed, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 2015, **4**, 119–133.

16 A. R. Ibrahim, *Int. J. Adv. Res.*, 2015, **3**, 315–324.

17 N. R. Bader, *Rasayan J. Chem.*, 2010, **3**, 660–670.

18 G. Topal, R. Tümerdem, I. Basaran, A. Gümüs e U. Cakir, *Int. J. Mol. Sci.*, 2007, **8**, 933–942.

19 F. H. A. Al-Jeboori, M. J. Al-Jeboori, K. K. Hammud, H. I. Ashour e J. M.

Mohammad, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2013, **5**, 160–170.

20 A. D. Garnovskii, A. L. Nivorozhkin e V. I. Minkin, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **126**, 1–69.

21 L. Canali e D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 85–93.

22 K. Matsumoto, B. Saito e T. Katsuki, *R. Soc. Chem.*, 2007, 3619–3627.

23 S. Bellemin-Laponnaz e S. Dagorne, *Coordination chemistry and applications of salen , salan and salalen metal complexes*, 2012.

24 C. J. Milios, T. C. Stamatatos e S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2006, **25**, 134–194.

25 A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **13**, 1–46.

26 G. A. Kordosky, *Jom*, 1992, **44**, 40–45.

27 J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo e V. Gascón, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **163**, 213–221.

28 C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore e D. J. Crouse, *Ind. Eng. Chem.*, 1958, **50**, 1756–1762.

29 A. Vir e B. S. Pannu, *Thermochim. Acta*, 1980, **37**, 253–258.

30 M. Paulita Springer e C. Curran, 1963, **2**, 1270–1275.

31 D. C. Silva, Electrorremediação de solos contaminados com metais pesados, Tese de Mestrado, 2015.

32 H. D. John, *Pure Appl. Chem.*, 2002, **793**.

33 C. Liu, R. Bai e Q. San Ly, *Water Res.*, 2008, **42**, 1511–1522.

34 Z. Li, Y. Kong e Y. Ge, *Chem. Eng. J.*, 2015, **270**, 229–234.

35 M. Cotton, F. A. Wilkinson, G. Murillo, C. A. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn., 1999.

36 M. Cempel e G. Nikel, *Polish J. Environ. Stud.*, 2006, **15**, 375–382.

37 J. J. Scott-Fordsmand, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1997, **148**, 1–34.

38 K. K. Das, S. N. Das e S. A. Dhundasi, *Indian J. Med. Res.*, 2008, **128**, 412–425.

39 A. Earnshaw e N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, 2º, 1997.

40 L. T. Haber, A. M. Maier, L. Erdreicht, G. L. Diamond, R. Ratney, Q. Zhao e M. L. Dourson, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2000, **31**, 210–230.

41 J. L. Domingo, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology1*, 1989, pp. 105–123.

42 E. M. Shin e H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009, **30**, 1516–1520.

43 R. S. Forgan, Modification of Phenolic Oximes for Copper Extraction, Tese de Doutoramento, 2008.

44 W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, R. H. Toh e M. A. K. M. Hanafiah, *Chem. Eng. J.*, 2013, **223**, 231–238.

45 M. T. W. P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke e F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 2010.

46 H. Chen, J. Zhao, G. Dai, J. Wu e H. Yan, *Desalination*, 2010, **262**, 174–182.

47 J. W. More e R. S., *Heavy Metal in Natural Waters*, Springer New York, 1º, 1984.

48 B. Liu, X. Lv, X. Meng, G. Yu e D. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2013, **220**, 412–419.

49 C. T. Walsh, H. H. Sandstead, A. S. Prasad, P. M. Newberne e P. J. Fraker, *Environ. Health Perspect.*, 1994, **102**, 5–46.

50 L. M. Plum, L. Rink e H. Hajo, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2010, **7**, 1342–1365.

51 N. B. Milosavljevic, M. D. Ristic, A. A. Peric-Grujic, J. M. Filipovic, S. B. Strbac, Z. L. Rakocevic e M. T. Kalagasidis Krusic, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **192**, 846–854.

52 G. B. Kauffman, in *Coordination Chemistry*, 1994.

53 O. Blacque e H. Berke, *Educ. Quim.*, 2015, **26**, 330–345.

54 C. M. C. Filho, L. M. P. Verissimo, A. J. M. Valente e A. C. F. Ribeiro, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, **94**, 234–237.

Anexos

6.1. Anexo I: Resultados de Solubilidade do EFF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

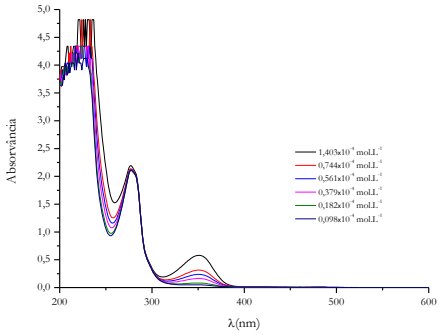


Figura 6.1: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}098\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}403\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

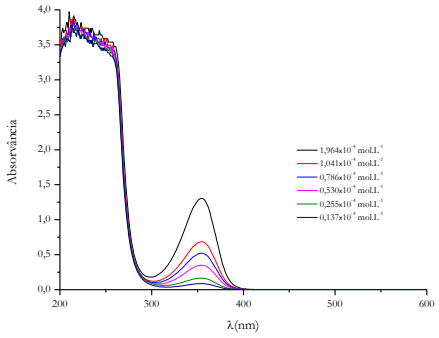


Figura 6.2: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}137\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}964\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

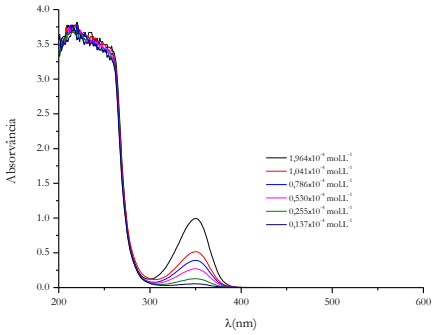


Figura 6.3: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EFF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}137\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}964\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

6.2. Anexo II: Resultados de Solubilidade do EHIF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

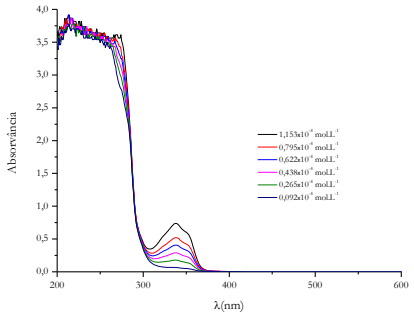


Figura 6.4: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}092\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}153\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

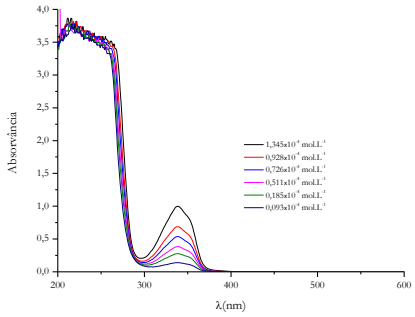


Figura 6.5: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}093\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}345\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

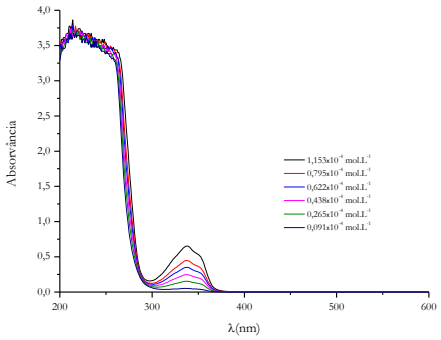


Figura 6.6: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EHIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}091\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $1{,}153\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

6.3. Anexo III: Resultados de Solubilidade do EBIF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

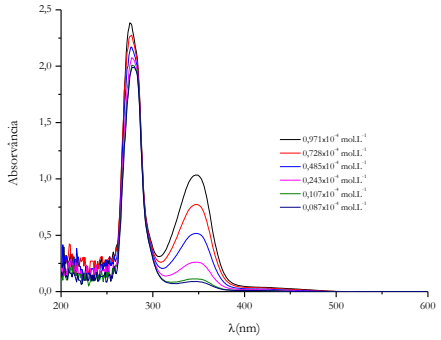


Figura 6.7: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}087\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $0{,}971\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

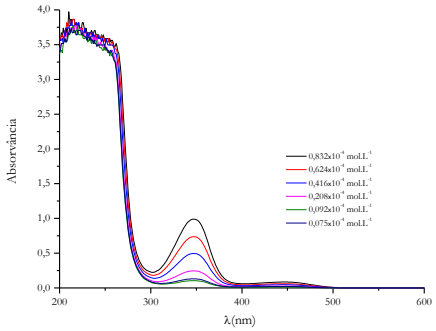


Figura 6.8: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}075\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $0{,}832\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

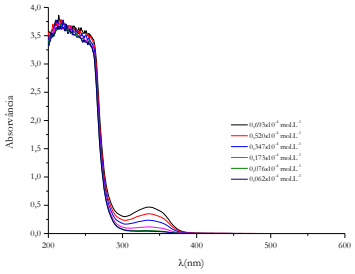


Figura 6.9: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}062\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $0{,}693\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

6.5. Anexo IV: Resultados de Solubilidade do EBAF em THF, CH_2Cl_2 e $(C_2H_5)_2O$.

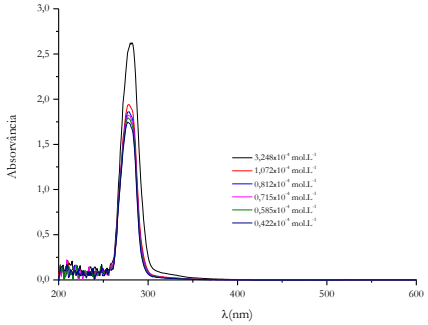


Figura 6.10: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBAF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}422\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $3{,}248\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

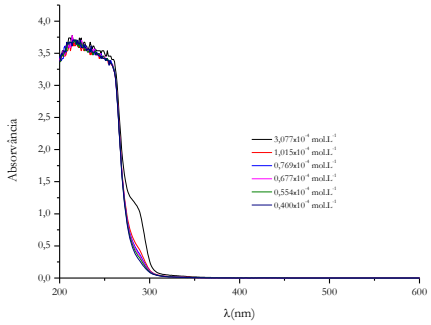


Figura 6.11: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}400\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $3{,}077\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

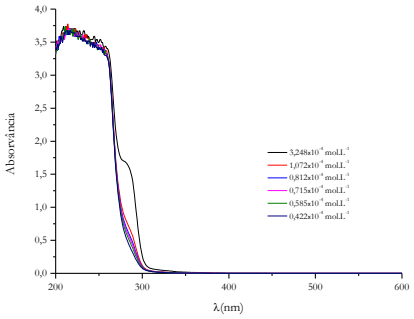


Figura 6.12: Espetros de absorção no UV-vis de soluções de EBIF, em THF, numa gama de concentrações de $0{,}422\times10^{-4}$ mol.L^{-1} a $3{,}248\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

6.6. Anexo V: Resultados obtidos no caso de soluções aquosas de $2,24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}.

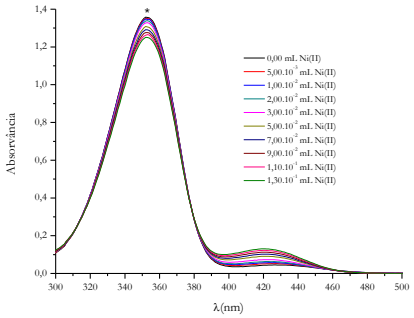


Figura 6.13: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2,24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

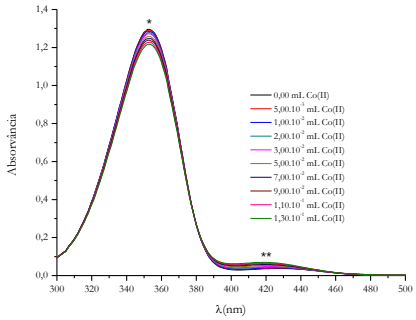


Figura 6.14: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2,24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

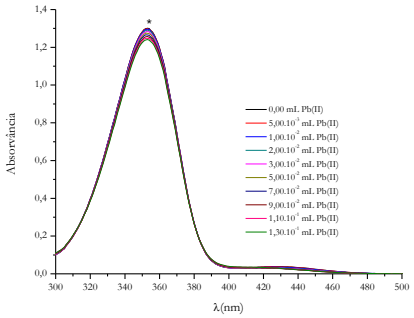


Figura 6.15: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2,24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

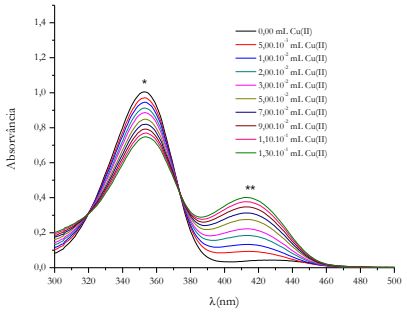


Figura 6.16: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2,24\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

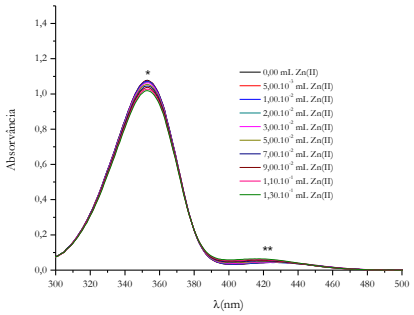


Figura 6.17: Espetros de absorção de soluções aquosas de EFF $2{,}36\times10^{-4}$ mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

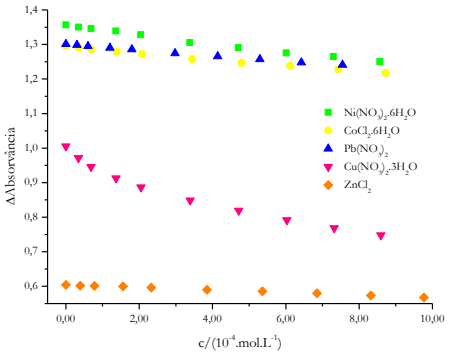


Figura 6.18: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução de aproximadamente, $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF , num $\lambda_{máx}$=353 nm e pH≈6.

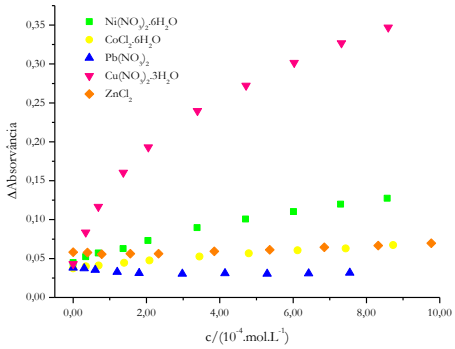


Figura 6.19: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução de aproximadamente de $2{,}24\times10^{-4}$ mol.L^{-1} EFF, num $\lambda_{máx}$=425 nm e pH≈6.

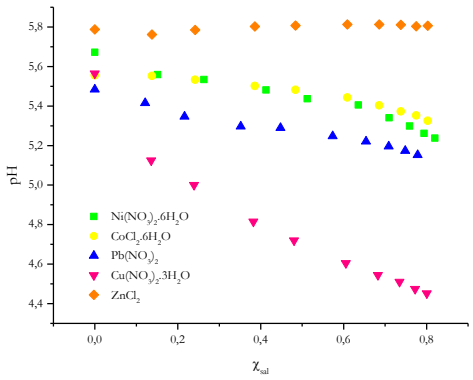


Figura 6.20: Variação do pH em função da fração molar do ligando EFF.

6.7. Anexo VI: Resultados obtidos no caso de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}.

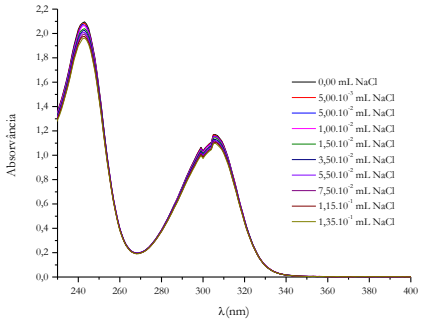


Figura 6.21: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de NaCl, em diferentes concentrações, a pH≈6.

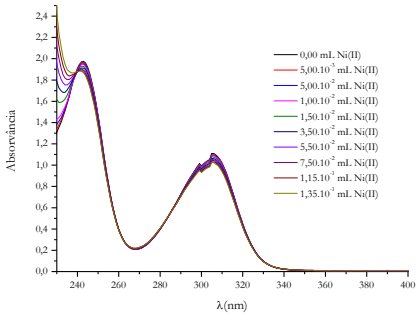


Figura 6.22: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

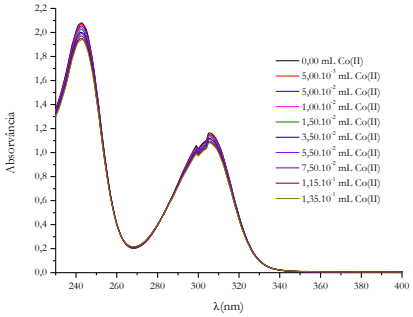


Figura 6.23: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $CoCl_2.6H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

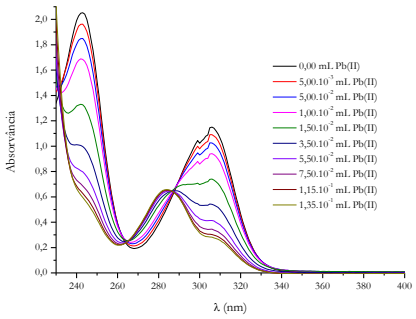


Figura 6.24: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

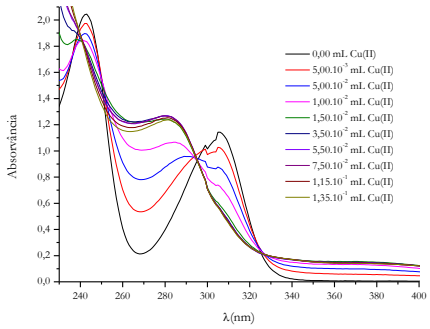


Figura 6.25: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

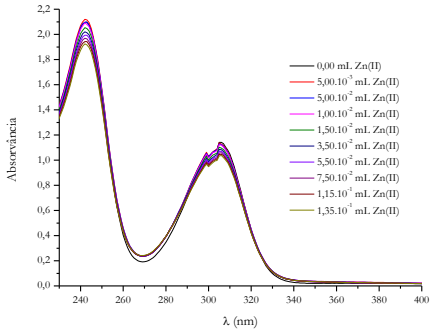


Figura 6.26: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $ZnCl_2$, em diferentes concentrações, a pH≈6.

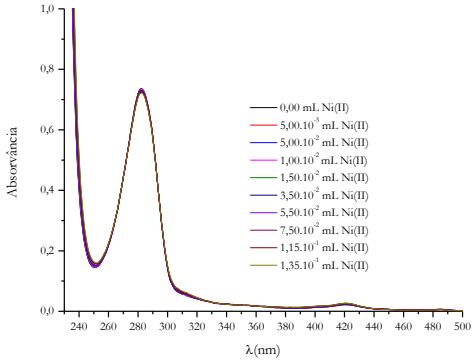


Figura 6.27: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Ni(NO_3)_2.3H_2O$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

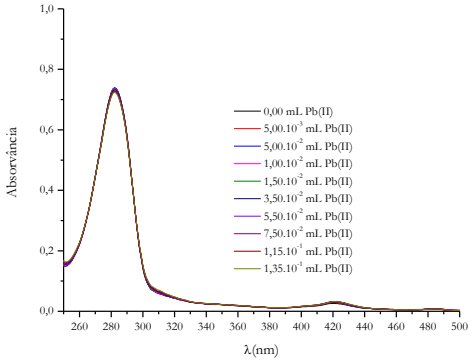


Figura 6.28: Espetros de absorção de soluções aquosas de EBAF 2,93×10^{-4} mol.L^{-1}, na ausência e presença de $Pb(NO_3)_2$, em diferentes concentrações, a pH≈3.

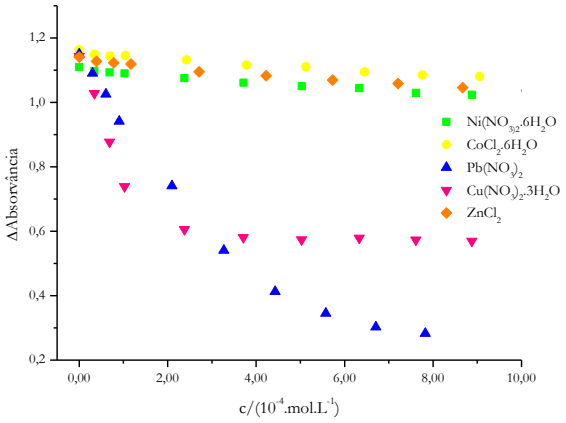


Figura 6.29: Representação da variação da absorvância, em função da adição dos iões metálicos a uma solução $2{,}08\times10^{-2}$.mol.L^{-1} EBAF, num $\lambda_{máx}$=306 nm e pH≈6.

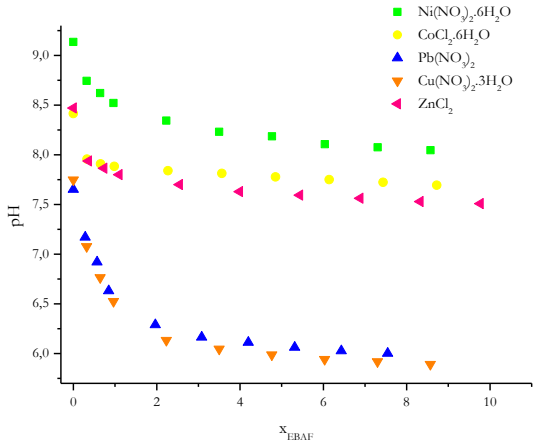


Figura 6.30: Variação do pH em função da fração molar do ligando EBAF.