

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ANA CARLA FERNANDES PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL COM OS
LIGANTES ANILINA E AZURE A EM MEIO AQUOSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA
2016

ANA CARLA FERNANDES PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL COM OS
LIGANTES ANILINA E AZURE A EM MEIO AQUOSO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso superior de
Licenciatura em Química, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná, como
requisito parcial para obtenção do título de
Licenciada em Química

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar
Gracetto

APUCARANA

2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Augusto Cesar Gracetto
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Orientador

Prof. Dr. André Luiz Tessaro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Membro

Prof. Dr. Rafael Block Samulewski
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado o dom da vida, pela saúde, e principalmente pela fé, para não desistir no meio do caminho, mesmo parecendo, as vezes, ser a única opção a seguir.

Agradeço aos meus pais, que sempre fizeram de tudo pra que eu estivesse aqui e tivesse uma ótima qualidade de vida, nunca me deixando faltar nada em termos financeiros, e também em termos emocionais, como carinho e apoio, com isso, toda a minha gratidão é para eles.

A minha família em geral, minhas avós e meu avô, já falecido, porém, me ajudou muito durante o decorrer do curso, agradeço também as minhas tias e minha prima Amanda, por sempre terem me dado a maior força do universo. A Vanéia, minha segunda mãe, que deixou muita coisa de lado pra cuidar de mim, e até hoje ainda continua cuidando.

Aos meus professores da Universidade, sempre muito calmos com os meus choros e minha falta de atenção, principalmente o professor Augusto. Agradeço a Professora Roseli, Angélica, Rafael Block e Augusto, pois quando eu for dar aula, me basearei em vocês, que são meus grandes exemplos.

Agradeço também, com todo amor do mundo, quem esteve comigo nas farras, bebedeiras, nas dps e em casa. Ingrid e Erika por serem ótimas amigas da rep do beijo, Marilack e Fernanda, por serem ótimas amigas atuais da rep, Ariel, por sempre me ouvir e me ajudar com extremamente tudo, obrigada também ao Bruno Machado, que chegou depois, mas chegou chegando, e principalmente, agradeço a Meirielen, minha turma, minha parceira, minha amiga do quarto vizinho. Aos meus amigos e amigas: André Plath, Ceará, Brayan, Marina Proença, Isa Teobaldo, e todos os outros. Obrigada por tudo pessoal.

E por fim, ao meu Amor, João, obrigada por toda a paciência do mundo, por ouvir as minhas ladainhas e ainda me apoiar, por ficar do meu lado o tempo todo e ainda, me dar razão todas às vezes.

RESUMO

PEREIRA, Ana Carla F. Síntese e Caracterização de Complexos de Níquel com os Ligantes Anilina e Azure A. 2016. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2016.

A Terapia Fotodinâmica (TFD) é um tratamento alternativo para as doenças com crescimento anormal de células e tecidos no corpo humano, como o câncer. O tratamento envolvendo a TFD consiste na utilização de um Fotosensibilizador (FS) ativado por luz com comprimento de onda específico e gerando espécies mais reativas de oxigênio. O azure A é um FS muito solúvel em meio aquoso, e esta alta solubilidade diminui a seletividade do FS pelo tecido doente. Neste sentido, a combinação dos FS com sistemas carregadores pode aprimorar a seletividade do fármaco pelo tecido alvo. Este trabalho tem como objetivo sintetizar complexos de níquel com os ligantes azure A (AzA) e anilina (AN), e caracterizá-los por espectrofotometria de UV-Vis e IV. Os espectros de absorção da anilina e do complexo níquel-anilina são idênticos e por espectroscopia de infravermelho foi possível distinguir o ligante do complexo. O complexo níquel-anilina apresenta fase cristalina. A caracterização do complexo de níquel-Azure A não foi completa, não sendo possível afirmar que houve a formação do complexo.

Palavras-chave: Terapia Fotodinâmica. Níquel. Azure A. Anilina.

ABSTRACT

PEREIRA, Ana Carla F. Síntese e Caracterização de Complexos de Níquel com os Ligantes Anilina e Azure A. 2016. 36 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2016.

Photodynamic Therapy (TFD) is an alternative treatment for diseases with abnormal human cell and tissue growth, such as cancer. The treatment involving TFD consists on the utilization of a Photosensitizer (FS) activated by light in specific wavelengths and generating oxygen toxic species. The Azure A is a high water soluble FS, and its high solubility reduces the selectivity of FS in sick tissue. This way, the combination of FS with carrier systems might enhance the drug selectivity by the target tissue. This work has as objectives synthesize the nickel complexes with Azure A binders and aniline, and characterize them using infrared spectrophotometry. The absorption specters of aniline and the nickel-aniline are identical so that it was not possible to distinguish them using the infrared technique. The nickel-aniline presents crystalline phase. The characterization of the nickel-Azure A complex was not completed, being impossible to affirm the formation of it.

Keywords: Photodynamic Therapy. Nickel. Azure A. Aniline.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura molecular da molécula de Azure A Fonte: Paulo e Kumar (2013). 11
- Figura 2: Estrutura molecular da molécula de anilina Fonte: Paul e Kumar (2013). 12
- Figura 3: Espectro de absorção UV-Vis da anilina com uma concentração de $8,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em meio etanólico. 17
- Figura 4: Espectro de absorção UV-Vis do Azure A com uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em meio alcóólico. 18
- Figura 5: Espectro de absorção do níquel com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ em meio etanólico. 19
- Figura 6: Espectro do complexo formado pelo metal níquel e o ligante anilina, com uma concentração de $8,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em proporções que variam de 1:1 até 1:5. 21
- Figura 7: Complexo de níquel com anilina com uma solução de tampão que variam o pH de 1,0 até 6,0. 22
- Figura 8: Variação da absorção, em 280 nm, do complexo de níquel com anilina em: (■) solução de tampão; (▲) CTAB e (●) SDS. 23
- Figura 9: Espectro de Infravermelho do complexo de Anilina e níquel em comparação com o espectro de anilina. 25
- Figura 10: Espectro de absorção do UV-Vis do complexo de níquel e azure A em uma concentração de 0,005 mol L⁻¹, em meio etanólico. 26
- Figura 11: Complexo de níquel com azure A com uma solução tampão, variando o pH de 1,0 até 8,0. 28
- Figura 12: Variação da absorção, em 630 nm, do complexo de níquel com azure A em: (■) SDS; (▲) solução tampão e (●) CTAB. 28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GERAL	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3 REFERENCIAL TEÓRICO	8
3.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	8
3.2 O NÍQUEL.....	8
3.3 SISTEMAS MICELARES	9
3.4 LIGANTES.....	10
3.5 A EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH E O pK_a	12
4 METODOLOGIA	14
4.1 MATERIAIS	14
4.1.1 Reagentes.....	14
4.1.2 Equipamentos	14
4.2 MÉTODOS.....	15
4.2.1 Preparo de soluções	15
4.2.2 Síntese do Complexo de Níquel.....	15
4.2.3 Análise Espectrofotométrica	16
4.2.4 A Influência do pH na Estabilidade de Complexos	16
4.2.5 Caracterização do Infravermelho	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO	17
5.1.1 Espectros de Absorção da Anilina	17
5.1.2 Espectros de Absorção do Azure A.....	18
5.1.3 Espectros de Absorção do Níquel	18
5.2 COMPLEXO DE NÍQUEL COM O LIGANTE ANILINA	19
5.2.2 Formação de precipitados e Cristais	21
5.2.3 Determinação do pK_a	22
5.2.4. Resultados obtidos pelo infravermelho	24
5.3 COMPLEXO DE NÍQUEL COM O LIGANTE AZURE A	26
5.3.1 Espectros no UV-Vis	26
5.3.2 Formação de Precipitados e Cristais.....	27
5.3.3 Determinação do pK_a	27
6 CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

Um tumor, sendo ele benigno ou maligno, é causado pelo crescimento anormal de células em um tecido vivo. Hoje em dia, existem diversos tratamentos que são utilizados para a cura destes tumores, porém eles possuem (dependendo da técnica e do tumor) efeitos colaterais, podendo causar debilitações nos pacientes. Dentre estes tratamentos encontram-se: a quimioterapia, a radioterapia e também as cirurgias. Os efeitos colaterais desses tratamentos como a quimioterapia e a radioterapia podem vir a ser: queda de cabelo, feridas na boca, náuseas, dores e vômitos, durante todo o tratamento como também posterior a ele. Já para a cirurgia, os efeitos colaterais podem ser, sangramentos da área operada, hematomas, infecções e até mesmo uma desfiguração do local afetado. Neste sentido, estão sendo estudados tratamentos alternativos com menos efeitos colaterais, e dentre esses estudos destaca-se a Terapia Fotodinâmica (TFD). A TFD é menos agressiva a saúde do paciente e seus efeitos colaterais são baixos quando a comparamos com os tratamentos convencionais (MACHADO, 1998).

A base da TFD é a ativação de um fotossensibilizador (FS) por uma luz em um certo comprimento de onda, gerando espécies tóxicas de oxigênio, chamado de oxigênio singlete. A aplicação deste FS pode ser por meio intravenoso, intralesional ou diretamente sobre a pele (JUNQUEIRA, 2008). O tratamento consiste em quatro etapas determinantes, sendo elas: a aplicação, a acumulação, a ativação e a morte celular. A etapa de ativação inicia-se com a irradiação do tecido alvo, preferencialmente, com uma luz que esteja entre 600 e 800 nm. Este intervalo é preferido pela maior penetração da luz no tecido vivo (JUNQUEIRA, 2008).

Devido a foto-excitação do FS no comprimento de onda adequado, ocorre a passagem de um elétron do seu estado fundamental singlete para um estado excitado singlete. Uma vez excitado pode ocorrer o cruzamento intersistemas chegando-se ao estado triplete, resultado da inversão do spin do elétron. Este estado possui energia e tempo de vida suficientemente longo para transformar o

oxigênio molecular triplete em sua forma tóxica, o oxigênio singlete, envolvido nas reações fotoquímicas que são relativas à TFD (VONO, 2010).

Segundo Bastos et al. (2012), para uma maior eficácia do tratamento, é necessário analisar propriedades absorptivas, como por exemplo o tipo de exposição a luz, o tempo entre a administração e o tratamento. Também se faz necessário levar em conta a polaridade, a distribuição de cargas e a agregação do FS. Esse FS deve conter como característica a acumulação no tecido debilitado e toxicidade baixa no escuro, evitando que tudo ao seu redor (tecidos vizinhos) sofram qualquer tipo de dano, caso sejam irradiados por luz acidentalmente.

Neste sentido, compostos que possuem elevada capacidade de absorção de luz visível, como por exemplo os corantes, podem induzir ou até mesmo participar de reações fotoquímicas (MACHADO, 1998). Em estudos envolvendo alguns corantes, encontram-se o Azure A. Esta classe de fenotiazínicos, lipofílicos e com carga positiva, são atraídos pelo potencial negativo das mitocôndrias, atuando diretamente na organela (JUNQUEIRA, 2008).

Machado (1998) relata que um elemento importante é a distribuição do FS até o tecido alvo. Como a maioria é hidrofóbica, os compostos devem ser primeiramente solubilizados em um sistema carregador, como por exemplo, um sistema micelar, antes de entrarem na corrente sanguínea e então serem conduzidos até o tecido alvo. As micelas não alteram as características físico-químicas desses compostos ativos.

Buscando sistemas carregadores mais eficazes, e melhor conservação do FS junto a estes sistemas carregadores, este trabalho pretende combinar complexos metálicos de níquel, juntamente com o fenotiazínico azure A, para uma melhor distribuição destes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar complexos de níquel com os ligantes azure A e anilina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- △ Sintetizar os complexos de níquel com os ligantes azure A e anilina;
- △ Caracterizar os complexos de níquel por espectrofotometria de UV-Vis em soluções aquosas e etanólicas.
- △ Caracterizar os complexos de níquel por espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- △ Investigar a influência do pH na estabilidade dos complexos de níquel preparados em meio aquoso e em meio micelar.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A química de coordenação, segundo Shriver e Atkins (2008), traz o termo complexo como sendo um átomo metálico ou um íon central cercado por um grupo de ligantes. Já esse ligante significa um íon ou molécula que pode existir independentemente do complexo. Outra definição de complexo feita pelos mesmos autores é a de que um complexo é a combinação feita por um ácido de Lewis (metal) ligado por várias bases de Lewis (ligantes).

Um dos métodos para o estudo de complexos é a dependência da condutividade elétrica de uma solução de qualquer material iônico em relação à concentração do soluto e também a concentração das cargas das espécies que se formam em solução. Um dos primeiros a estudar e identificar as características das estruturas geométricas desses complexos metálicos foi Jorgensen. Sua teoria de coordenação foi a primeira tentativa para explicar complexos de coordenação (LEE, 1999).

Os seus estudos foram propostos antes da descoberta do elétron por J. J. Thompson e antes da formulação da teoria eletrônica de valência. Mesmo assim, Werner foi capaz de explicar a natureza dos complexos e suas ligações (LEE, 1999). Como mostra Shriver e Atkins (2008), Werner fez combinações sobre o isomerismo óptico e geométrico com padrões de reações, mas o que permanecia sem respostas para ele eram as cores marcantes de muitos compostos de coordenação de metais d e f, que é consequência de suas estruturas eletrônicas.

3.2 O NÍQUEL

O Níquel (Ni), é um metal cujo estado natural é sólido, é considerado o vigésimo segundo elemento da tabela periódica mais abundante na crosta terrestre. Ele faz parte do grupo 10, juntamente do paládio (Pd) e com a platina

(Pt) e seu número atômico é 28, sendo sua massa atômica aproximadamente 58,71g/mol. É um metal branco prateado, inerte na forma maciça, não reage com o ar e nem com a água estando em temperatura ambiente (LEE, 1999).

O estado de oxidação (+II) é muito importante, já que a maioria de complexos de níquel pertence a esse estado. Russell (1994) define estado de oxidação como sendo útil para balanceamento de equações de reações de oxidação-redução, e mesmo parecendo cargas formais, estados de oxidação não deixam de ser um método de balanceamento mais útil.

Os complexos de níquel (+II) geralmente são quadrado planares ou octaédricos, porém existem alguns complexos conhecidos com estruturas bipirâmides trigonais, tetraédricas e pirâmides de base quadrada. Os complexos octaédricos são geralmente azuis e paramagnéticos já os de estruturas quadrado planares são na maioria das vezes vermelhos, marrons, amarelos e diamagnéticos. A coloração predominante nos complexos tetraédricos é um intenso azul característico, porém, a cor depende do volume do ligante. O níquel em estado sólido, pode ter uma coloração característica verde, isso ocorre por estar na forma de níquel hidratado. (LEE, 1999).

3.3 SISTEMAS MICELARES

Micelas podem ser definidas como uma estrutura formada por um conjunto de moléculas anfifílicas (moléculas que possuem uma região hidrofílica e uma região hidrofóbica), possuindo assim tanto características polares como apolares. Estas moléculas anfifílicas também são chamadas de surfactantes por mudarem a tensão superficial de um líquido quando adicionadas a ele. As micelas são estabilizadas graças às interações conhecidas como Força de Van der Waals (GOMES, 2012).

A organização das moléculas anfifílicas em micelas (sistemas micelares) só ocorre a partir de uma determinada concentração, conhecida como concentração micelar crítica. A associação dessas moléculas é consequência da diminuição do campo de contato entre a elas e a água. As micelas se organizam, em meio aquoso, com suas partes hidrofóbicas voltadas para seu interior,

enquanto que na superfície acumulam-se suas partes hidrofílicas. O interior hidrofóbico é excelente para acomodar moléculas hidrofóbicas (GOMES, 2012).

Como característica, os surfactantes iônicos possuem uma cabeça hidrofílica, tanto positiva como negativa. Alguns exemplos clássicos são os: SDS (dodecil sulfato de sódio), que em seu grupo sulfato apresenta carga negativa, e o CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) possuindo carga positiva no seu grupo trimetilamônio, além de possuírem uma cadeia de hidrocarboneto. Os surfactantes aniônicos são uma classe dos iônicos que contêm na maioria das vezes um grupo hidrofílico solúvel, que podem ser eles: carboxilato, sulfonato, sulfato ou fosfato, junto de uma cadeia hidrocarbonada hidrofóbica. O grupo dos surfactantes catiônicos, sendo compostos por uma molécula lipofílica e outra hidrofílica, contendo um ou mais grupos amônios terciários ou quaternários, são muito utilizados como detergentes, agentes de limpeza e cosméticos em geral. Outro grupo dos surfactantes são os não-iônicos, que não contêm cargas, porém em suas estruturas contam com grupos muito hidrofílicos na parte polar. Esses tipos de moléculas não são dissociáveis em íon hidratados quando estão em meio aquoso (RANGEL-YAGUI, 2013).

3.4 LIGANTES

Os corantes fenotiazínicos têm um grande poder de autoagregação em solução aquosa, e sua agregação não permite a produção de oxigênio singlete, o que limita sua ação como FS em processos químicos e biológicos. Vários fatores interferem nas forças de associação molecular, como: concentração, estrutura de um corante, temperatura, solvente e outros diversos fatores. Por isso, as propriedades espectrais que possuem os corantes fenotiazínicos são sensíveis ao seu ambiente. Esses corantes agregam principalmente por seu caráter hidrofóbico (forças de van der Waals). Outro fator importante é o de que as propriedades ópticas dos corantes, como a absorvidade molar, são influenciadas pela agregação (GILANI; SALMANPOUR; GHORBANPOUR, 2013).

Neste projeto serão utilizados dois ligantes diferentes, o Azure A e a anilina. Com exceção da anilina, o Azure A é um corante utilizado na TFD, em enfermidades que são originadas por fungos e bactérias. Uma grande vantagem em utilizar esta classe de compostos é a sua alta absorvidade molar que garante uma excelente absorção da energia luminosa por parte do FS (ROSSONI et al., 2008).

O azure A é estudado por ter efeitos fotoquimioterápicos contra câncer, e outra importante característica biológica dele são as suas atividades antimaláricas, sua redução do grau de arritmias cardíacas. O azure A (Figura 1) pode ser aplicado também em indústrias de dispositivos eletrônicos, células solares, sensores ópticos e também em células voltaicas (PAUL E KUMAR, 2013).

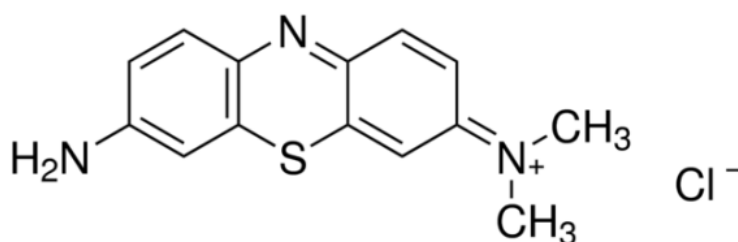


Figura 1: Estrutura molecular da molécula de Azure A
Fonte: Paulo e Kumar (2013).

A anilina (Figura 2), que também pode ser chamada de fenilamina ou aminobenzeno, é um composto orgânico que se encontra em forma líquida, é incolor ou pode ser encontrada com uma coloração levemente amarelada, com um odor bastante característico. A anilina não é um solvente que evapora facilmente a uma temperatura ambiente, sendo assim, ele é um líquido que tem facilidade para entrar em combustão. Pode-se dizer que esta molécula é uma base fraca levemente solúvel em água (FOSCHIERO, 1999).

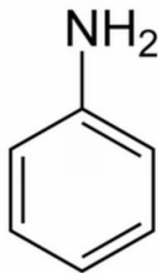


Figura 2: Estrutura molecular da molécula de anilina
Fonte: Paul e Kumar (2013).

3.5 A EQUAÇÃO DE HENDERSON-HASSELBACH E O pK_a

As soluções tampões são muito importantes em processos em que a monitoração do pH é indispensável, pois muitas reações e processos precisam de um pH invariável, para que a sua função ocorra como o previsto e os resultados sejam significativos. Essas soluções, tem como característica a propriedade de resistência as mudanças que podem ocorrer no pH, pois elas contêm tanto um componente básico, como também um componente ácido em sua constituição (MARCONATO; FRANCHETTI E PEDRO, 2004).

A equação de Henderson-Hasselbalch (1) mostra que o pK_a pode ser representado como sendo o valor de pH da solução que esteja trabalhando, sendo a concentração da espécie ácida igual ao da espécie básica. Entretanto, mesmo não tendo a igualdade das concentrações da espécie, é possível calcular o pK_a utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch, porém as concentrações e o pH devem ser conhecido.

$$pK_a = pH + \log \left[\frac{[HIn]}{[In^-]} \right] \quad (\text{equação 1})$$

sendo $[HIn]$ e $[In^-]$, a concentração das formas ácida e básica, respectivamente.

Esta é a equação de HendersonHasselbalch, apenas uma forma rearranjada da expressão da constante de equilíbrio K_a , porém extremamente

útil no preparo de tampões, pois além de permitir encontrar a proporção exata dos constituintes para a obtenção do pH desejado, possibilita estimar variações no pH dos tampões, quando da adição de H^+ ou de OH^- . Também permite o cálculo rápido do pH do tampão, quando a proporção dos componentes é conhecida. (MARCONATO; FRANCHETTI; PEDRO, 2004).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

O corante Azure A (pureza 96%) foi obtido da Sigma-Aldrich e caracterizado através de espectroscopia de absorção UV-Vis.

O surfactante SDS (Docecilsulfato de sódio) foi obtido pela Sigma-Aldrich e foi utilizado para a caracterização em espectrofotometria, juntamente com as soluções tampão.

O surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) foi obtido pela Neon Comercial Ltda e foi utilizado para a caracterização em espectrofotometria, juntamente com as soluções tampão.

O reagente analítico Cloreto de Níquel hidratado, foi obtido da Alphatec, de grau analítico (P.A).

4.1.2 Equipamentos

O pHmetro utilizado para a medidas de pH é da marca BEL Engineering.

O espectrofotômetro utilizado para as medidas de absorbância de UV-Vis é o modelo Cary 60 UV-Vis da marca Agilent Technologies. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Os espectros foram trabalhados pelo programa Origin 6.0.

O espectrofotômetro utilizado para mostrar as ligações químicas entre os átomos utilizado foi o modelo Cary 630 FTIR da marca Agilent Technologies.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparo de soluções

A solução estoque de cobre (II) foi preparada a partir da pesagem do cloreto de cobre (II) hexahidratado para a concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução estoque de anilina foi preparada a partir da transferência de anilina líquida 97% para a concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Todas as soluções foram conservadas em um local sem luz e sob refrigeração, visando conservar melhor suas propriedades em solução.

O Azure A foi utilizado na forma sólida, adicionando-se diretamente ao balão de refluxo.

4.2.2 Síntese do Complexo de Níquel

O preparo do complexo de níquel com anilina ocorreu através da mistura das soluções etanólicas a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de níquel e de anilina. As proporções utilizadas foram preparadas em quantidades fixa de metal (2,5 mL) e diferentes quantidades de ligante (múltiplas de 2,5 mL), nas proporções metal:ligante de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6, e quantidade de etanol q.s.p. 50 mL. Para o complexo de níquel com azure A foram adicionadas proporções múltiplas de 0,091g de azure A sólido, para a mesma quantidade fixa de metal (2,5 mL), mantendo as mesmas proporções molares do metal-anilina.

Essas soluções ficaram sob refluxo aproximadamente por duas horas, com agitação constante. O refluxo das diversas proporções, ocorreu dentro de uma caixa preta, assim, evitou-se a presença de luz.

Depois dos complexos formados, uma alíquota foi transferida para a cubeta onde foi encaminhada para realizar as análises espectrofotométricas de cada amostra.

4.2.3 Análise Espectrofotométrica na região do UV-Vis

As análises quantitativas dos complexos no espectrofotômetro foram realizadas a partir das amostras realizadas anteriormente e transferidas para cubeta de 1,0 cm de caminho óptico, tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico, de acordo com a necessidade das amostras.

A caracterização espectroscópica dos ligantes e complexos foram realizadas no espectrofotômetro, e assim, identificando seus comprimentos de ondas máximos e suas regiões de linearidade.

4.2.4 A Influência do pH na Estabilidade de Complexos

A estabilidade dos complexos em relação ao pH, será avaliada em meio aquoso e em sistemas micelares de SDS (Dodecil Sulfato de Sódio), CTAB (Brometo de Cetiltrimetilamônio), utilizando concentrações fixas dos complexos que estejam dentro da faixa linear do espectro. As variações dos espectros de absorção serão relacionadas com a estabilidade que apresentar em diferentes faixas de pH.

As soluções tampões foram preparadas com a solução de ácido cítrico e de fosfato monobásico, com concentrações de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, solução de HCl e NaOH, com concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e assim, com o auxílio de um pHmetro, foram feitas soluções tampões de pH variantes de pH 2 até pH 8, com intervalos de 0,5.

4.2.5 Caracterização do Infravermelho

Os complexos sintetizados inicialmente foram caracterizados por espectrofotometria IV no Cary 630 FTIR da marca Agilent Technologies.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Os espectros de absorção dos ligantes anilina, azure A e níquel estão apresentados em tópicos separados, realizados sempre em meio etanólico.

5.1.1 Espectros de Absorção da Anilina

O espectro de absorção do UV-Vis apresentado na Figura 3, mostra um máximo de absorção em 280 nm, tanto em meio etanólico quanto em meio aquoso. Não há bandas de adsorção na região do visível, somente no ultravioleta.

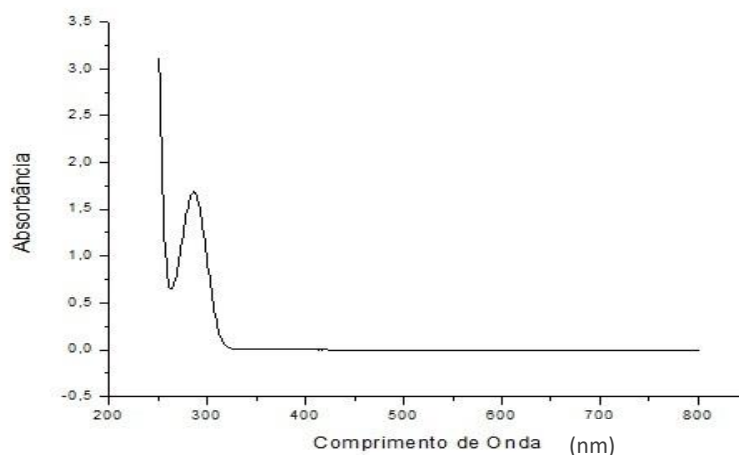


Figura 3: Espectro de absorção UV-Vis da anilina com uma concentração de $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em meio etanólico.

A anilina, por ser um composto orgânico comercializado em forma líquida, tem como característica ser incolor, mas as vezes é encontrada com uma coloração amarelada. A anilina tem um odor bastante característico. Ela pode

entrar rapidamente em combustão, por não se evaporar em temperatura ambiente. E como característica, ela pode ser levemente solubilizada em água. Em meio aquoso, por ser uma base fraca, sofre protonação e sua solução é levemente básica, enquanto que em solvente orgânico, como o etanol, o grupo amina mantém-se em sua forma livre, não protonada.

5.1.2 Espectros de Absorção do Azure A

O espectro de absorção do UV-Vis do azure A foi realizado no intervalo de 200 a 800 nm, como mostrado na figura 4. Em etanol, o azure A possui duas bandas de absorção principais, uma no ultravioleta, com máximo em 290 nm, e outra na região do visível e de maior intensidade, em 630 nm.

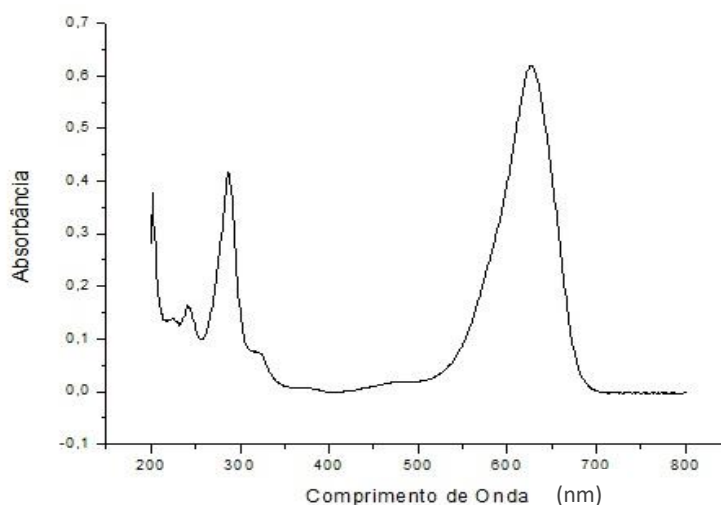


Figura 4: Espectro de absorção UV-Vis do Azure A com uma concentração de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio etanólico.

5.1.3 Espectros de Absorção do Níquel

No espectro de absorção do UV-Vis do metal cloreto de níquel em meio etanólico, é possível observar que ele tem intensa absorção na região de 280

nm, coincidente com a anilina. Além disso, ocorre uma absorção em 400 nm, porém, com menor intensidade (LEPRI, 2005).

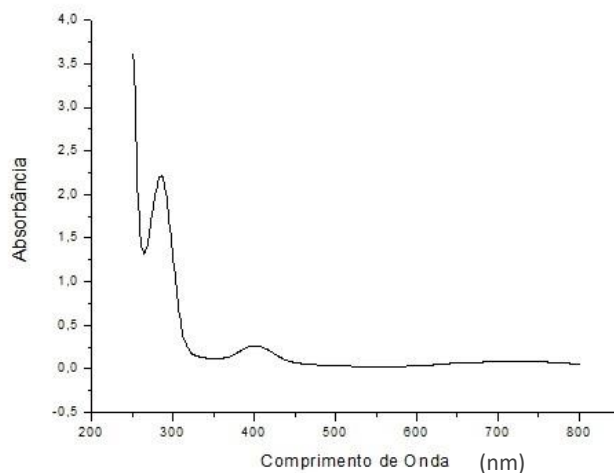


Figura 5: Espectro de absorção do níquel com uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ em meio etanólico.

Embora, haja coincidência entre a absorção do metal e da anilina em 280 nm, a absorvidade molar do metal (determinada em 22 L mol⁻¹ cm⁻¹) é muito menor que a da anilina (determinada em 1900 L mol⁻¹ cm⁻¹), cerca de 120 menor, o que torna a contribuição da absorção do níquel desprezível frente a da anilina.

5.2 COMPLEXO DE NÍQUEL COM O LIGANTE ANILINA

O complexo de níquel e anilina apresentam uma coloração verde após ficar no sistema de refluxo durante duas horas. Desta forma, pode-se evidenciar que a presença do ligantes não afeta as transições eletrônicas do metal. Entretanto, esperava-se a substituição de ligantes do solvente por anilina com consequente alteração de coloração devido a mudança da diferença de energia dos níveis d_{t2g} e d_{eg} do metal. A coloração é a mesma apresentada pela solução de níquel em etanol, sem anilina. Assim, os complexos formados das diferentes proporções, foram colocados em tubos de centrifuga e colocados para

descansar na geladeira. Como não houve a formação de cristais durante o período de duas semanas, todas as proporções deste complexo foram concentradas, pela evaporação do solvente. Após a concentração das soluções, e após aproximadamente uma semana, os complexos começaram a formação de precipitados.

As soluções foram agitadas, depois de agitadas, as soluções foram para a centrífuga, cuja intensão era separar o sobrenadante do precipitado. Foram aproximadamente três lavagens para cada proporção do complexo. O sobrenadante foi utilizado para as análises de UV-Vis, e também foram utilizados nas análises de infravermelho.

As proporções que formaram precipitados, foram: 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6. Percebemos que foram as proporções com maiores quantidades do ligante, e assim foram as que obtiveram a maior quantidade de precipitados.

5.2.1 Espectros no UV-Vis

De acordo com as análises espectrofotométricas, no espectro de UV-Vis do complexo níquel e anilina (figura 6), a principal banda observada é apresentada na região do UV-Vis de 280 nm. Esta banda é coincidente com a de anilina pura. A banda em 400 nm não está mais visível no espectro UV-Vis, isto muito provavelmente se deve a diluição da solução estoque na mistura reacional.

Por outro lado, após a concentração da solução por evaporação, o volume final é 4 vezes maior do que a quantidade inicial de Ni estoque, sendo sua concentração reduzida em 4 vezes. Assim, de acordo com a Lei de Beer, o sinal em 400 nm deveria ser visível, porém não está mais visível. Sendo assim, acredita-se que foi deslocada, e isso pode ter ocorrido por influência da coordenação.

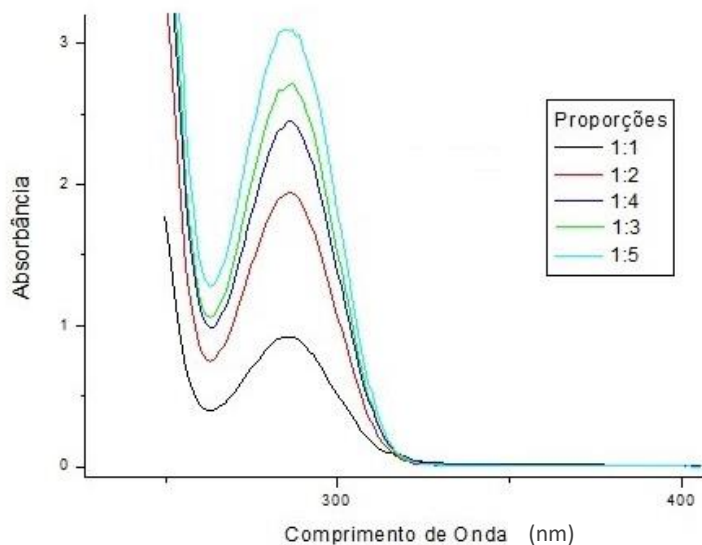


Figura 6: Espectro do complexo formado pelo metal níquel e o ligante anilina, com uma concentração de $8,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em proporções que variam de 1:1 até 1:5.

Por ser um ligante forte, a anilina desloca a absorção do metal para comprimentos de onda menores, devido ao aumento da diferença de energia quando os orbitais do metal passam de campo ligante fraco para forte.

Outra análise que pode ser feita, é pelo fato do aumento da absorção com o aumento da quantidade de anilina não ser linear, a banda em 280 nm não aumenta em quantidades iguais. De acordo com a Lei de Beer, quando aumenta-se a concentração de um composto, sua absorção deveria aumentar proporcionalmente. A falta de linearidade se deve pelo fato dos espectros serem do sobrenadante, e como nas proporções acima de 1:2 ocorre formação de precipitado, a quantidade de material que absorve a partir de 1:3 é menor que a esperada.

5.2.2 Formação de precipitados e Cristais

O complexo de Níquel e anilina após ser concentrado, formou precipitados. Entretanto, das seis proporções do complexo (1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6), houve formação de precipitados apenas nas proporções de 1:3; 1:4; 1:5; 1:6. Seu precipitado é de coloração verde claro.

Com a ajuda de um microscópio, é possível visualizar que os precipitados formados são cristais e em todas as proporções que precipitaram tiveram a formação de cristais.

Quando há formação de cristais, podemos afirmar que há uma maior pureza no complexo, pois quando o complexo é impuro, dificilmente terá formação de cristais.

Porém, serão necessárias análises mais apuradas para identificar fases cristalinas no precipitado, bem como, a possível purificação do mesmo.

5.2.3 Determinação do pK_a

Para a determinação do pK_a dos complexos, foi utilizada a equação de Henderson-Hasselback (Equação 1). Nesta equação, aparecem dois termos de concentração: a ácida (protonada) e a básica (desprotonada); destas, somente a segunda absorve em 280 nm, enquanto que a primeira, não absorve nesta região, e apresenta três bandas vibracionais de baixa intensidade em comprimento de onda menores (Figura 7).

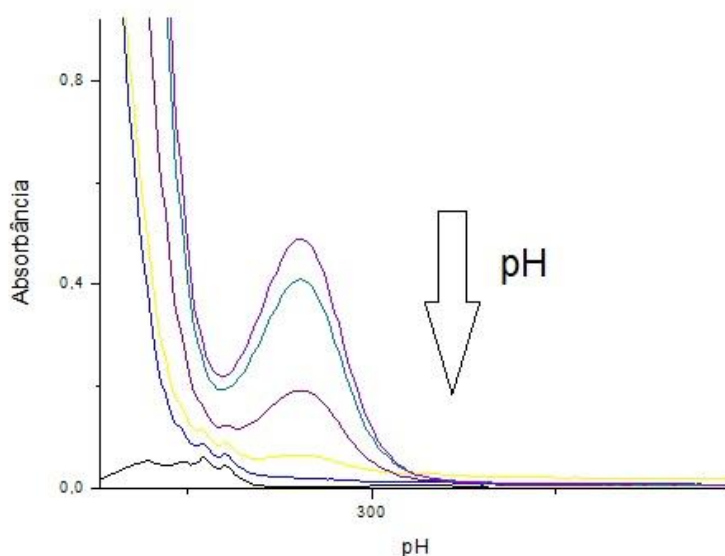


Figura 7: Complexo de níquel com anilina com uma solução de tampão que variam o pH de 1,0 até 6,0.

No espectro de absorção de UV-Vis do complexo junto com a solução tampão observa-se quanto maior a acidificação do meio, menor será o pH e conseqüentemente uma maior quantidade de anilina será protonada, e a absorção em 280 nm diminui, devido à perda de ressonância pelo anel com o grupo amina. Acredita-se que quanto menor o pH, ocorre a protonação da anilina complexada e o complexo se desfaz, conseqüentemente, a banda em 280 nm tende a perder absorção.

Na figura 8 é possível observar que o espectro do complexo de níquel e anilina, apresentam variações de absorbância em solução tampão, cujos espectros estão apresentados na Figura 7 em meio aquoso sem a presença de surfactantes, e compará-los com a presença de CTAB e de SDS, ambos acima da CMC.

Com CTAB, o comportamento da absorção em função do pH apresenta-se muito próximo àquele sem surfactante. Isso ocorre pelo fato de não ter interferência no equilíbrio ácido-base deste surfactante catiônico com o complexo. Uma vez que a concentração de CTAB está acima da CMC, o complexo não estará dentro da micela, devido a repulsão de cargas.

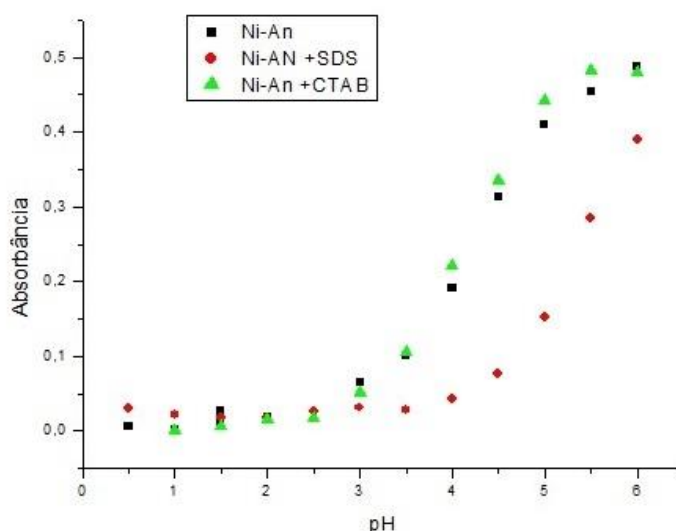


Figura 8: Variação da absorção, em 280 nm, do complexo em: (■) solução de tampão; (▲) CTAB e (●) SDS.

Já para o SDS, percebe-se uma grande diferença de variação em função do pH, a protonação da anilina ocorre em pHs maiores. A protonação da anilina causa a dissociação do complexo, desfazendo-o, ou, sua protonação somente, sem chegar a desfazer o complexo. Ou seja, a decomposição do complexo dá-se mais facilmente, em meios menos ácidos, no seu espectro e na sua curva de titulação. Isso deve ter ocorrido, devido a formação de um par iônico entre a anilina protonada e o SDS, que facilita a retirada do ligante, ou o SDS compete com a anilina pelo sítio do metal.

5.2.4. Resultados obtidos por espectroscopia no Infravermelho

Pensando em caracterizar os grupos funcionais presentes no complexo, o composto foi estudado por espectroscopia na região do infravermelho. Segundo Lee-Thorp, Ruede e Thornton (1978) a anilina quando complexada com um metal é rica em bandas, pelo fato da grande quantidade de vibrações que ocorrem decorrentes do grupo amino. A autora acrescenta que os complexos de níquel obtidos nestas condições são octaédricos, com dois ligantes de anilina, dois ligantes de cloreto originário da solução mãe de cloreto de níquel e dois ligantes provenientes do solvente, o etanol.

De acordo com Lee-Thorp, Ruede e Thornton (1978), qualquer tipo de mudança que foi causada por substituição de um íon de metal por outro, não tem ou tem pouco efeito sobre as bandas de infravermelho, com isso, as vibrações do anel arilo que é resultante de estudos de deuteração, pode contribuir para atribuir bandas de qualquer complexo estudado.

Em relação ao espectro do infravermelho (Figura 9), é importante ressaltar que as bandas (N-H) que ocorrem nos complexos estão de 100 e 200 cm^{-1} , e o equipamento em que foi realizado a leitura do infravermelho não faz a leitura nesta faixa do espectro, com isso, não é possível observá-las para o complexo.

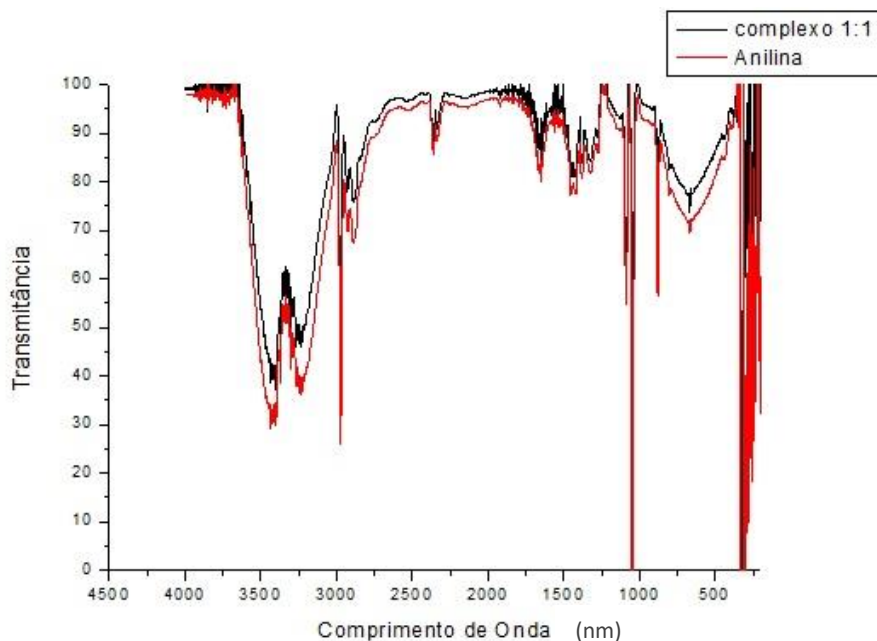


Figura 9: Espectro de Infravermelho do complexo de Anilina e níquel em comparação com o espectro de anilina.

A banda da anilina que ocorre no espectro em $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ mostra uma banda de (N-H)---N, que pode ser descrita como uma interação de hidrogênio entre nitrogênio, pois é possível visualizar no espectro essa banda. Por outro lado, a interação do grupo amina com o halogênio deveria estar em aproximadamente de 3150 cm^{-1} , e não foi possível distinguir essa banda no espectro, isso significa que não tem banda de (N-H)---X (com ligação de halogênio).

Outra banda destacada por Lee-Thorp, Ruede e Thornton (1978) é a de NH_2 livre, em 1618 cm^{-1} , mesmo tendo uma redução para 1570 cm^{-1} , devido a coordenação, porém, não está visível no espectro. O mesmo ocorre com a banda em 1220 cm^{-1} que é descrita como sendo da ligação (C-N) na anilina, porém, também não foi observada.

Na região de $1100\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ é descrito aparecer o sinal das vibrações do NH_2 livre e no espectro da figura 9, é possível visualizar três sinais em 1100 , 1050 e 880 cm^{-1} . A literatura descreve que em 1050 cm^{-1} pode ocorrer a banda para a anilina e em 1043 cm^{-1} pode se encontrar a banda de NH_2 livre para o complexo, porém, não é possível distinguir-se no espectro qual é a banda do complexo ou qual é a banda da anilina.

A última banda possível observar no espectro é em 670 cm^{-1} , porém, ela é visível apenas para a anilina, não é possível a visualização dela para o complexo, e sua banda característica é NH_2 livre.

5.3 COMPLEXO DE NÍQUEL COM O LIGANTE AZURE A

5.3.1 Espectros no UV-Vis

De acordo com a figura 10, pode-se notar que o complexo formado pelo níquel e azure A possui duas bandas de absorção, que se encontram em um comprimento de onda de 290 nm, com uma banda menos intensa e outra banda em 630 nm, porém, mais intensa. Ambas apresentam-se nos mesmos comprimento de onda do ligante puro. Como a absorção do azure A é muito intensa, ele pode mascarar as alterações espectrofotométricas causadas pelo metal no complexo, de forma que não é possível distingui-las. Para uma melhor caracterização deste complexo, faz-se necessário a separação entre complexo e ligante livre no sistema estudado.

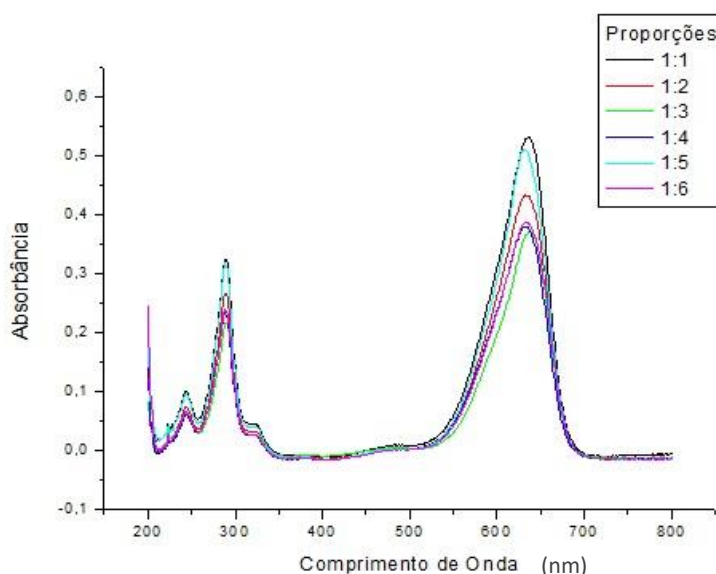


Figura 10: Espectro de absorção do UV-Vis do complexo de níquel e azure A em uma concentração de $1,2 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$, em meio etanólico.

5.3.2 Formação de Precipitados e Cristais

Para o complexo de cloreto de níquel e azure A houve a obtenção de precipitados. Esses precipitados possuem uma coloração azul escura intensa e com uma textura de aparentemente umidecida. Porém, não houve a formação de cristais, pois o sólido pode estar contaminado com ligantes livres.

Aparentemente, um dos motivos da não formação de cristais do complexo, se deve pela quantidade de impurezas que podem haver no ligante não coordenado. Outro motivo, é o pequeno número de azure A que foi complexado na síntese, com o pequeno número, pode não haver formação de cristais.

5.3.3 Determinação do pK_a

Na Figura 11 estão mostrados os espectros de absorção do complexo níquel-Azure A, em solução aquosa em diferentes pH. Quanto mais ácida a região do pH, há uma maior chance do complexo expulsar o ligante devido a protonação do grupo amina do AzA, desfazendo o complexo. Porém, não há uma diferença significativa na absorção em 280 e 630 nm, o que indica que o complexo deve-se manter estável nesta região de pH. Há um único espectro cuja absorção é menor, em $pH=0$, o que pode indicar que a dissociação do complexo ocorra em pH menor que zero.

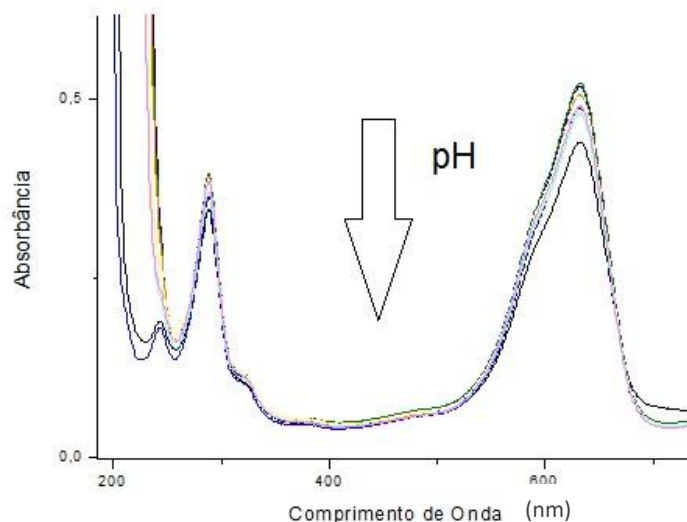


Figura 11: Complexo de níquel com azure A com uma concentração de $1,2 \times 10^{-5}$ e com uma solução tampão, variando o pH de 1,0 até 8,0.

A figura 12 compara a variação da absorção em 630 nm, do complexo de níquel com azure A, em solução tampão sem a presença de surfactante (mesmos valores da figura 11) com a presença dos surfactantes SDS e CTAB. Através da figura 12 pode-se afirmar que não há diferença de comportamento entre os sistemas citados. Desta forma, se houve a formação do complexo, não foi possível visualizar diferenças com a variação do pH e pode-se afirmar que o complexo mantém-se estável nesta região de pH.

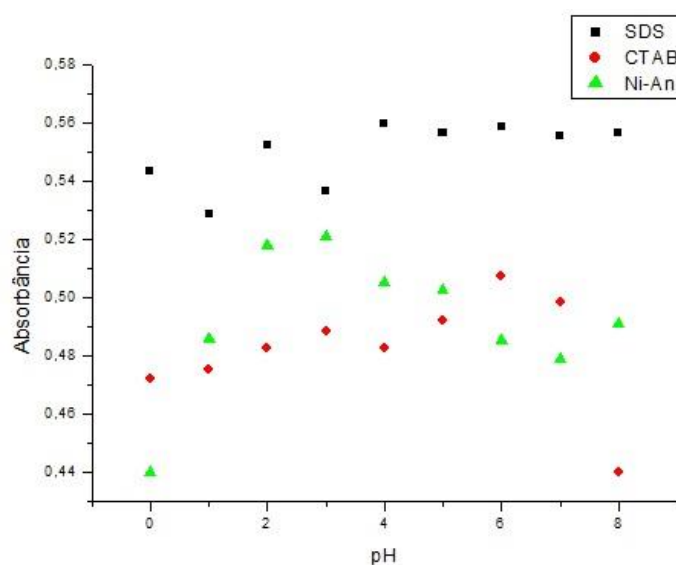


Figura 12: Variação da absorção, em 630 nm, do complexo de níquel com azure A em: (■) SDS; (▲) solução tampão e (●) CTAB.

6 CONCLUSÃO

Através da caracterização por espectrofotometria para o complexo de níquel com anilina não foi possível diferenciar o ligante do complexo, sendo assim, não é possível dizer se houve formação de complexo por esta técnica.

Pela técnica de infravermelho, foi possível identificar o complexo, mesmo não havendo grande diferença entre os espectros do ligante e do complexo.

Há evidências que formou-se o complexo, pois houve formação de precipitado com fase cristalina.

Para o complexo de níquel com azure A, em relação aos espectros UV-Vis, também não foi possível diferenciar o ligante do metal, pois as duas bandas iniciais não tiveram nenhum tipo de deslocamento.

REFERÊNCIAS

BASTOS, M. M., BOECHAT, N.; GOMES, A. T. P. C.; NEVES, M. G. P. M. S.; CAVALEIRO, J. A. S. O Uso de Porfirinas em Terapia Fotodinâmica no Tratamento da Leishmaniose Cutânea. **Revista Virtual de Química**. v. 4, n. 3, p 257 – 267, 2012.

FOSCHIERO, J. L. **Modificação da superfície de sílica gel com grupos aromáticos para aplicação na pré-concentração de compostos fenólicos em meio aquoso**. 1999. 87 p. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.

GILANI, A. G., GHORBANPOUR, T., SALMANPOUR, M. Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes. **Journal of Molecular Liquids**. v. 1, n 177, p 273 - 282, 2013.

GOMES, G. M. S. **Estudo da formação de sistemas micelares reversos e aplicações em processos de extração de α -Lactoalbumina**. 2012. Dissertação – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, 2012.

JUNQUEIRA, H. C. **Síntese e estudo das propriedades fotoinduzidas de derivados fenotiazínicos em sistemas biomédicos**. 2008, 174 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Bioquímica), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEE-THORP. J. A.; RUEDE. J. E.; THORNTON. D. A. Spectroscopic and thermal studies of Mn(II), Co(II) and Ni(II) bromide m-methylaniline complexes. **Journal of Molecular Structure**, 1978.

LEPRI, F. G. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru. 2005. 91 p. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Programa de Pós-Graduação em Química. Florianópolis, 2005.

MACHADO, A. E. H. Terapia fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. **Química Nova**. v. 2, n. 23, p. 237 - 243, 1998.

MACHADO, D. S. Estudos do meio reacional da síntese de polianilina e poli-*o*-toluidina. Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. Dissertação de Mestrado – São Carlos, 98 p. 2007.

MARCONATO, J. C., FRANCHETTI, S. M. M., PEDRO, R. J. Solução-tampão: Uma proposta Experimental usando materiais de baixo custo. **Química Nova Na Escola**. n. 20, p. 59 – 60, 2004.

PAUL, P., KUMAR, G. S. Thermodynamics of the DNA binding of phenothiazinium dyes toluidine blue O, azure A and azure B. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 1, n. 64, p. 50 - 57, 2013.

PREVIDELLO, B. A. F., CARVALHO, F. R., TESSARO, A. L., SOUZA, V. R., HIOKA, N. O pK_a de Indicadores Ácido –Base e os Efeitos de sistemas Coloidais. **Química Nova**. v. 29. n. 3. P. 600 – 606, 2006.

RANGEL-YAGUI, C. O. **Sistemas Micelares de duas fases aquosas aplicados à purificação de enzimas**. 2013. Tese – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

RIBEIRO, F. W. P., OLIVEIRA, S. N., LIMA-NETO, P., CORREIA, A. N. Eletrodegradação de Ponceau 2R utilizando ânodos Dimensionalmente estáveis e Ti/Pt. **Química Nova**. v. 36, n 1, p 85-90, 2013.

ROSSONI, R. D.; JUNQUEIRA, J. C.; SOUZA, R. C.; PEREIRA, C. A.; JORGE, A. O. C. Comparação da eficácia fotodinâmica do Azul de Metileno, Azul de Toluidina e Verde de Malaquita contra *Candida albicans*. **XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação- Universidade do Vale do Paraíba**. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, São José dos Campos: FAPESP, 2008.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1994.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

VONO, L. L. R. **Estudo da imobilização de fotossensibilizadores em nanomateriais magnéticos**. 2010. 114 p. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.