

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

MARIANA CHIOQUETTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA AQUAÇÃO
DO COMPLEXO NITRATO DE
TETRA(AMIN)CARBONATOCOBALTO (III) HIDRATADO
[Co(CO₃)(NH₃)₄]NO₃.H₂O**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2016**

MARIANA CHIOQUETTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA AQUAÇÃO
DO COMPLEXO NITRATO DE
TETRA(AMIN)CARBONATOCOBALTO (III) HIDRATADO
[Co(CO₃)(NH₃)₄]NO₃.H₂O**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial
para a conclusão do Curso de Química – habilitação
bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

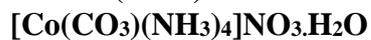
Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Cristiane Regina Budziak
Parabocz

Co-orientador (a): Anne Raquel Sotiles

Pato Branco
2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese, caracterização e estudo cinético da aquação do complexo nitrato de tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado**



foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 8.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

CRISTIANE REGINA BUDZIAK PARABOCZ

ANNE RAQUEL SOTILES

PATRÍCIA TEIXEIRA MARQUES

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Leonides Terezinha Chioquetta, pelo apoio, amor e por sempre acreditar em mim.

A Prof^a. Dr^a. Cristiane Regina Budziak Parabocz, pela orientação, pelos ensinamentos, estímulo e confiança.

A minha coorientadora Anne Raquel Sotiles, pelo auxílio para a concretização deste trabalho.

A todos os meus amigos que fizeram parte desta etapa da minha vida, me apoiando e dando forças, em especial ao Vagner Nunes Nicoli, que muito me ajudou na realização deste trabalho.

E por fim, ao Departamento Acadêmico de Química, juntamente com os laboratórios e a Central de Análises, por ceder os materiais, os equipamentos e o espaço necessário para que a realização deste projeto fosse concluída.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

CHIOQUETTA, Mariana. Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Aqueção do Complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 2016. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

As técnicas de IVTF e DRX foram utilizadas para a caracterização do complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, o qual foi obtido a partir do composto nitrato cobaltoso hexaidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O trabalho visou o estudo da cinética da reação de aqueção do complexo utilizando o UV-Vis, onde observou-se as transições eletrônicas do complexo inicial nos comprimentos de onda 363 nm, transição de maior energia que ocorre do $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, e 524 nm, transição de menor energia que ocorre do $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$. Nos espectros do composto após a reação de aqueção não se observa a banda em 524 nm e para a banda de 363 nm houve um grande aumento na absorbância. Assim, o complexo formado tem apenas uma transição permitida por spin em 363 nm, referente à transição do $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$, e a banda de transferência de carga do metal para o ligante (TCML). Com os dados de absorbância, foi possível determinar que a reação de aqueção para o complexo nitrato de tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado segue a lei de pseudoprimeira ordem. A partir disso, as constantes cinéticas da reação para cada temperatura de estudo foram encontradas e seu comportamento foi o esperado, a constante k aumentou com o aumento da temperatura, com exceção de um resultado duvidoso, que deve ser repetido para melhor confiabilidade. O valor para a energia de ativação encontrado foi de $61,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicando uma rápida troca de ligante.

PALAVRAS-CHAVE: série espectroquímica, compostos de coordenação, Tanabe Sugano, ordem de reação.

ABSTRACT

CHIOQUETTA, Mariana. Synthesis, Characterization and Study of Kinetic Aquation of Carbonatetetraminecobalt (III) nitrate hydrate $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 2016. 34 f. Work Completion of course (Bachelor of Chemistry), Technological University Federal of Parana. Pato Branco, 2016.

The FTIR and XRD techniques were used to characterize the complex carbonatetetraminecobalt (III) nitrate hydrate, which was obtained from the compound cobaltous nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The work aimed at the kinetics study of the complex substitution reaction of the carbonate for the water using UV-Vis, which, with their spectra, there was the electronic transitions of the original complex in the 363 nm wavelength, higher-energy transition that occurs from $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$, and 524 nm, lower energy transition that occurs from $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$. In the spectra of the compound after the substitution reaction of the carbonate for the water it was no longer possible to see the band at 524 nm and the band of 363 nm there was a large increase in absorbance. Thus, the complex formed has only a transition permitted by spin at 363 nm concerning the transition from $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ and the metal band of the charge transfer to the binder (MLCT). With the absorbance data, it was determined that the substitution reaction of the carbonate for the water to the carbonatetetraminecobalt (III) nitrate hydrate follows the law of pseudo first order. From this, the reaction rate constants for each study temperature were found and their behavior was expected, the constant k increased with increasing temperature, except for a dubious result, which should be repeated for better reliability. The value for the activation energy was found to be 61.78 kJ.mol⁻¹, indicating a rapid exchange of binder.

KEYWORDS: spectrochemical series, coordination compounds, Tanabe Sugano, reaction order.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular da Vitamina B ₁₂	14
Figura 2 - Representação do espectro eletromagnético.....	15
Figura 3 - Diagrama de Tanabe Sugano para um complexo d ⁶	17
Figura 4 - Transição de Transferência de Carga de um complexo octaedro.....	18
Figura 5 - Estrutura molecular do carbonato.....	19
Figura 6 - Representação molecular do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III).....	19
Figura 7 - Espectro de IVTF do tetra(amin)carbonatocobalto (III).....	23
Figura 8 - Difratoograma do complexo tetra(amin)carbonatocobalto (III).....	24
Figura 9 - Espectro de UV-Vis do complexo tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado....	25
Figura 10 - Espectro de UV-Vis antes e após ocorrer a aquação no complexo [Co(CO ₃)(NH ₃) ₄].H ₂ O.....	26
Figura 11 - Progresso da reação de aquação do complexo nas temperaturas de a) 40 °C; b) 45 °C; c) 50 °C; d) 55 °C e e) 60 °C.....	27
Figura 12 - Linearização da cinética de primeira ordem para a reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado em diferentes temperaturas.....	28
Figura 13 - Linearização da cinética de segunda ordem para a reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado em diferentes temperaturas.....	29
Figura 14 - Gráfico da equação de Arrhenius	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de R^2 da reta de linearização para primeira ordem e segunda ordem nas diferentes temperaturas de estudo.....	29
Tabela 2 - Valores de constante de velocidade da reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, nas diferentes temperaturas de estudo.....	30

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REVISÃO LITERÁRIA	13
3.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO.....	13
3.2 COBALTO	13
3.3 CARACTERIZAÇÃO	15
3.3.1 Infravermelho	15
3.3.2 Difratomia De Raios X.....	16
3.3.3 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)...	16
3.4 DIAGRAMAS DE TANABE SUGANO.....	16
3.5 CINÉTICA	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 SÍNTESE DO NITRATO DE TETRA(AMIN)CARBONATOCOBALTO (III)	20
4.2 CARACTERIZAÇÃO	20
4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	20
4.2.2 Difratomia de Raios X.....	21
4.3 ESTUDO CINÉTICO	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 CARACTERIZAÇÃO POR IVTF	22
5.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX	23
5.3 CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA POR UV-VIS.....	24
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	32
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação apresentam um íon metálico central ligado à moléculas neutras ou íons, denominadas ligantes, que possuem a característica de doar elétrons ao átomo central. Geralmente esses compostos, conhecidos como complexos, são coloridos, apresentam propriedades magnéticas características e podem ser encontrados em diversos processos, como na respiração e na fotossíntese (DALL'UGLIO; HOEHNE, 2013).

Complexos com metais de transição geralmente apresentam uma variedade de cores em função de suas estruturas eletrônicas e geométricas. Para um mesmo íon metálico central, pode haver mudança da coloração em função dos seus ligantes (GUSHIKEM, 2004).

O cobalto (Co) foi descoberto e isolado em 1735 pelo químico sueco Georg Brandt. Ele faz parte da composição da vitamina B₁₂ (cianocobalamina), indispensável para o organismo humano e presente em alimentos como amendoim, salmão, ervilha, sardinha, entre outros, porém em excesso acarreta em problemas na tireoide (PANIZ; et al., 2005).

O cobalto e seus compostos também possuem diversas aplicações na indústria, como catalisadores, por exemplo. Também tem aplicação na indústria de cerâmica, vidraria, esmaltaria, diversas ligas, aços especiais, sais para a agricultura, entre outras. O cobalto 60, isótopo radioativo, é a fonte de radioatividade mais utilizada atualmente. A produção mundial de cobalto metálico no ano de 2011 foi de 98000 toneladas (COBALTO).

Compostos de cobalto (III) têm interesse particular, uma vez que seus complexos trocam de ligante com velocidades baixas quando comparados à complexos de outros íons de metais de transição. A teoria dos campos ligantes e a teoria do orbital molecular descrevem esse comportamento (SHRIVER; ATKINS, 2008).

O estudo da troca de ligantes de complexos é realizado a partir da análise cinética, examinando a velocidade da reação, que depende da identidade tanto do ligante a ser substituído quanto do que substituirá, além da força do campo do ligante para que a substituição possa ocorrer. A avaliação desses parâmetros baseia-se na análise da série espectroquímica (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Para realizar interpretações das energias dos estados eletrônicos dos complexos em função da força do seu campo ligante, utilizamos os diagramas de Tanabe Sugano, que são representados em forma de gráficos.

Como estudo investigativo, o presente trabalho propõe a síntese do complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, sua caracterização utilizando técnicas

instrumentais, tais como espectroscopia nas regiões do infravermelho, ultravioleta-visível e difratometria de raio X e o estudo cinético da troca de ligantes do complexo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo principal sintetizar, caracterizar e estudar o comportamento cinético da aquação do complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado a partir do nitrato cobaltoso hexaidratado;
- Caracterizar o complexo por IVTF, DRX e UV-Vis;
- Estudar o comportamento cinético da aquação do complexo utilizando UV-Vis;
- Determinar os parâmetros cinéticos da reação de aquação do complexo.

3 REVISÃO LITERÁRIA

3.1 QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Os primeiros estudos sobre a química de coordenação são datados entre 1875 e 1915 por S. M. Jørgensen (1837-1914), químico dinamarquês e Alfred Werner (1866-1919), químico suíço. Foi Werner quem elaborou o conceito de ligantes ao redor de um íon metálico central e ainda deduziu as estruturas geométricas de diversos compostos formados (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Um composto de coordenação, também chamado de complexo metálico, caracteriza-se por apresentar um íon metálico central, que atua como ácido de Lewis, e está ligado à moléculas chamadas de ligantes, que atuam como base de Lewis e podem ser aniônicos, moleculares ou catiônicos. Para ser um ligante, a molécula deve possuir pares de elétrons sobrando para doar ao íon metálico central (DALL'OGGIO; HOEHNE, 2013).

A formação da ligação química nos ligantes pode ser realizada através dos vários átomos integrados a eles. Em função da quantidade de tais átomos, os ligantes podem ser divididos em monodentados e polidentados. Um exemplo de ligante monodentado é o NH_3 , que para a formação do complexo se liga apenas pelo nitrogênio. Se o ligante tem vários átomos capazes de se ligar ao complexo, ele é polidentado, como é o caso do carbonato (CO_3^{2-}) (QUÍMICA DE COORDENAÇÃO).

Quando observamos mudança de coloração ao submetermos um complexo em uma solução aquosa, significa que houve troca de algum ligante do complexo original.

3.2 COBALTO

O elemento cobalto, de símbolo químico Co, é um metal pertencente ao grupo VIII-B da tabela periódica e faz parte dos elementos de transição, que possuem propriedades intermediárias entre os elementos metálicos e os não-metálicos. Sua massa atômica é 58,9332 u (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Pode ser encontrado em diversos minerais e é o 30º elemento mais abundante na crosta terrestre. Os principais minerais de cobalto são a esmaltita (CoAs_2), cobaltita (CoAsS), linneíta (Co_3S_4), eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), dentre outros e esses são encontrados principalmente no Zimbabwé, Alemanha, Canadá, Marrocos e Austrália. Na natureza,

somente é encontrado na sua forma ^{59}Co , porém, quando bombardeado por nêutrons, obtém-se seu isótopo radioativo ^{60}Co (COBALTO).

Entre as aplicações do cobalto, a principal é como pigmento, sendo que as indústrias de tintas e cerâmica são as maiores consumidoras. Na indústria química é utilizado como catalisador de reações orgânicas, na produção de ligas de aço magnéticas de alta magnetização. A radiação gama emitida pelo seu isótopo ^{60}Co é utilizada no tratamento de tumores na radioterapia, já que seus raios são capazes de atingir determinadas células, impedindo seu crescimento ou destruindo-as (MEDEIROS, 2013).

O cobalto faz parte do centro ativo da molécula da vitamina B₁₂, estocada no fígado, por isso os seres humanos têm dependência por íons Co^{3+} . A Figura 1 representa a estrutura da vitamina B₁₂. Essa vitamina participa de processos bioquímicos importantes no organismo, como a síntese de aminoácidos e ácidos nucleicos e ainda na formação de glóbulos vermelhos do sangue. Por ser um elemento necessário para a síntese da cianocobalamina, o seu baixo consumo na dieta acarreta na deficiência da vitamina, podendo causar anemia megaloblástica e lesões neurológicas (AZEVEDO, 2005).

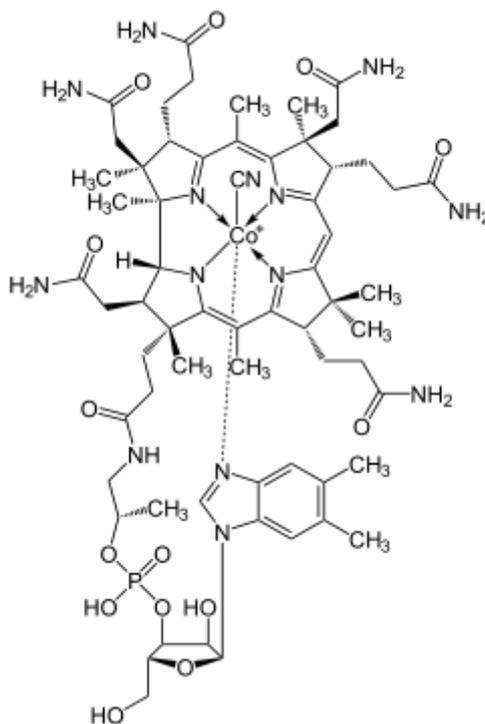


Figura 1 - Estrutura molecular da Vitamina B₁₂.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) é um procedimento rápido, eficaz e não-destrutivo que fornece impressões digitais únicas sem a necessidade de qualquer pré-tratamento da amostra (SAMSIR; et. al., 2016).

Esta técnica se aplica desde a análise de moléculas pequenas até sistemas mais complexos e é amplamente utilizada, já que é possível utilizar amostras com características amorfas ou cristalinas em estado sólido, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas. Seu princípio básico se dá pela interação da radiação com a matéria, onde acontece a junção do campo elétrico alternante da vibração molecular e o da radiação incidente. Quando houver variação do momento de dipolo elétrico da molécula em decorrência do seu movimento vibracional, ocorrerá absorção da radiação infravermelha. Assim, o campo elétrico oscilante da radiação incidente relaciona-se com a molécula, gerando os espectros (FORATO; et. al., 2010).

Na Figura 2 é possível observar a representação esquemática do espectro eletromagnético, onde a região do infravermelho localiza-se entre as microondas e a luz visível.

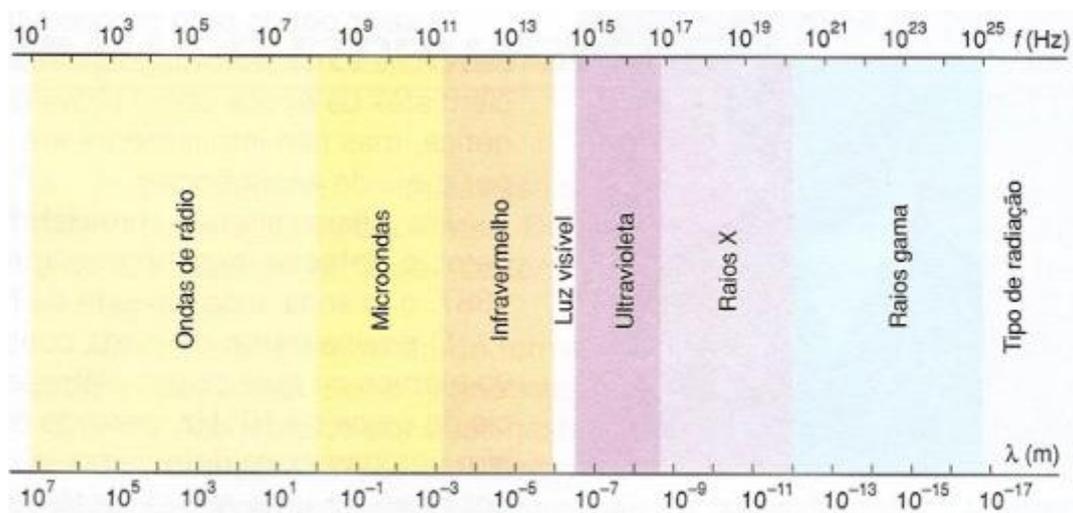


Figura 2 - Representação do espectro eletromagnético

Os principais benefícios do IVTF são: melhores precisão e exatidão em se tratando do comprimento de onda; as relações entre sinal e ruído são melhores observadas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.3.2 Difractometria De Raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização de estruturas cristalinas. Isso porque a ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X é a mesma da distância em que os átomos de cristais estão afastados entre si em seu ordenamento em planos cristalinos (ALBERS, *et al.*, 2002).

Quando os raios X passam através da substância cristalina, eles são difratados, o difratograma depende de quais átomos, íons ou moléculas formam a estrutura do cristal e também como estão dispostos no espaço. Ou seja, esta análise nos permite saber qual átomo é o complexo formador e quais são ligantes, além da distância entre o íon central e os ligantes e como se encontram ao redor (QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDENACION).

3.3.3 Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

O UV-Vis é amplamente utilizado na determinação quantitativa de diversas espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. Essa técnica é baseada na medida de absorbância (A) ou de transmitância (T) da solução a ser analisada. Para o estudo da troca de ligantes de um complexo, o aparelho pode ser usado para realizar leituras de A ou T antes e depois de ocorrer a cinética e em tempos intermediários. Pode-se dizer se houve ou não a troca de ligante comparando o deslocamento e/ou a intensidade das bandas nos espectros gerados (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.4 DIAGRAMAS DE TANABE SUGANO

Os diagramas de Tanabe Sugano são usados para realizar interpretações das energias dos estados eletrônicos dos complexos em função da força do campo ligante. Esses diagramas são representados em forma de gráficos. No gráfico são expressas duas razões, a E/B localizada no eixo y e a Δ_0/B no eixo x, onde E é a energia dos termos, B é o parâmetro de Racah e Δ_0 é o desdobramento do campo ligante.

estudo dessa força é feito utilizando-se uma série espectroquímica (SHRIVER; ATKINS, 2008).

A série espectroquímica foi proposta por Ryutaro Tsuchida e os elementos estão organizados de acordo com a ordem crescente da energia das suas transições eletrônicas:

(campo forte) $\text{CO} > \text{CN}^- > \text{fosfino} > \text{NO}_2^- > \text{fenil} > \text{dipiridino} > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{py} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{oxalato} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{N}^{3-} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (campo fraco) (SHRIVER; ATKINS, 2008).

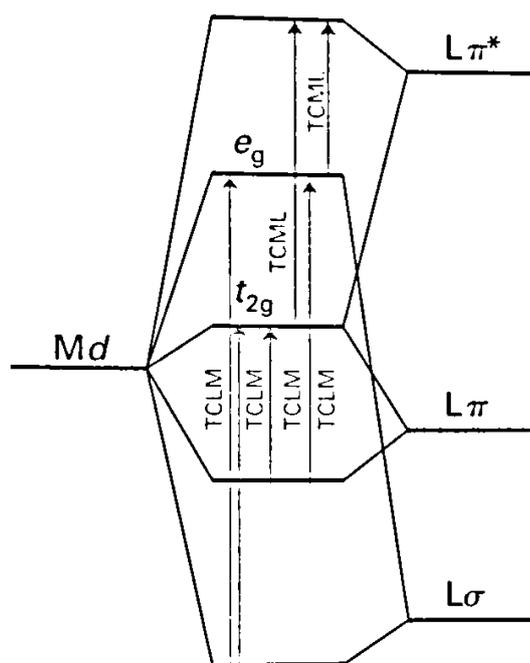


Figura 4 - Transição de Transferência de Carga de um complexo octaédrico.

Para os compostos dos elementos do bloco d, a natureza do ligante é que geralmente predomina, ou seja, os ligantes determinarão a força do complexo (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Como se sabe que os complexos de cobalto tendem a ser octaédricos e para possuírem essa geometria eles devem apresentar 6 ligantes e, sendo assim, um dos ligantes do complexo Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) deve ser bidentado. Esse ligante é o carbonato, observado na Figura 5. A representação molecular do complexo Nitrato de Penta(amin)carbonatocobalto (III) pode ser verificada na Figura 6.

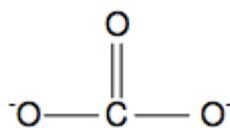


Figura 5 - Estrutura molecular do carbonato

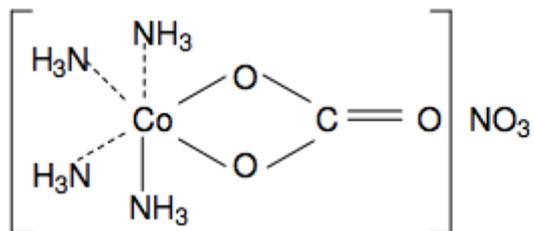


Figura 6 - Representação molecular do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III).

3.5 CINÉTICA

O principal objetivo da cinética é saber como as reações químicas acontecem, e isso se dá a partir da determinação de expressões matemáticas que indiquem a rapidez com que uma reação química ocorre. Essas expressões são conhecidas como leis de velocidade. É importante saber porque algumas reações ocorrem rápido e outras nem tanto e quais fatores influenciam a sua velocidade (BALL, 2006).

Sabendo que através da verificação do comportamento de uma banda de absorção em função do tempo pode-se determinar a velocidade de uma reação, a técnica de espectroscopia é aplicada nesse estudo (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO NITRATO DE TETRA(AMIN)CARBONATOCOBALTO (III)

Para a síntese do composto, foram dissolvidos 35,004 g de bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) em 150 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 26%, da marca Vetec. Em seguida, adicionou-se 25,029 g de nitrato cobaltoso hexaidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Lafan 98%) na solução anterior que foi mantida sob agitação para auxiliar na solubilização dos sólidos, permanecendo bastante tempo nesta etapa. Assim formaram-se os íons hexamincobalto (II) em solução.

Na segunda etapa, adicionou-se vagorosamente 35 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%. A solução foi aquecida a 70°C em banho-maria e em seguida adicionado lentamente 34,979 g de bicarbonato de amônio, uma porção a cada 5 minutos. A solução foi mantida sob aquecimento até seu volume ser reduzido em 50%, de maneira a concentrar o complexo e aumentar a interação entre o complexo e o íon nitrato.

A solução foi filtrada a quente em funil comum com papel filtro qualitativo, e o filtrado foi resfriado em banho de gelo. Posteriormente, acrescentou-se 5,012 g de nitrato de sódio (NaNO_3), mantendo a solução em banho de gelo. O precipitado foi recolhido em funil e a solução foi lavada com etanol gelado, já que o composto é muito solúvel em água. A secagem do material foi realizada em temperatura ambiente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

As análises instrumentais para a caracterização do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto hidratado foram realizadas na Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, com o objetivo de verificar as informações sobre a estrutura do composto.

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de transmitância foram registrados em espectrômetro Perkin Elmer FTIR Spectrometrer Frontier, utilizando pastilhas de KBr prensadas com uma pequena porção da

amostra. Para cada espectro foram somadas 32 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.2 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo MiniFlex 600. A análise foi realizada de 3 a 80° de 2θ com passo de $0,02^\circ$ e varredura de $5^\circ/\text{min}$ utilizando fonte CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), potência de 40 kV e corrente de 15 mA . As fichas cristalográficas utilizadas foram do banco de dados ICDD (International Center of Diffraction Data).

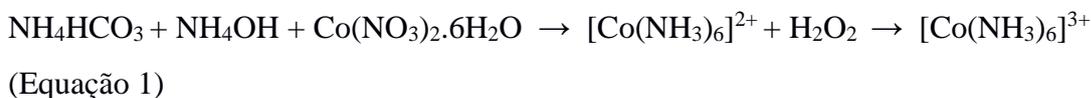
4.3 ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético do complexo, foi utilizada uma adaptação da metodologia aplicada por Moura *et al.*, 2006.

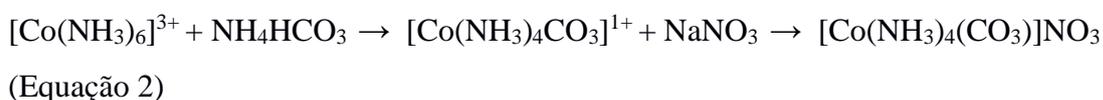
A análise da cinética da aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) foi realizada nas temperaturas de 40 , 45 , 50 , 55 e $60\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando uma solução com concentração de $1.10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ do complexo. A solução foi dividida em 15 tubos de ensaio que foram colocados em banho-maria com temperatura controlada. Em intervalos de tempo pré-determinados, variado de maneira decrescente conforme o aumento da temperatura, um tubo de ensaio foi retirado do aquecimento e a solução foi analisada em espectrômetro digital Thermo Fisher Scientific Evolution 60S, utilizando cubetas de quartzo. A varredura de cada amostra da solução foi feita de 200 nm a 900 nm .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O hexamincobalto (II) foi sintetizado a partir da solubilização de NH_4HCO_3 em NH_4OH , com a adição de $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, representado na Equação 1:



O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) faz com que ocorra a mudança de nox do cobalto, uma vez que atua como um agente oxidante, porém não altera a sua geometria, permanecendo octaédrica. A posterior adição de NH_4HCO_3 faz com que ocorra o aumento da interação entre o contra-íon nitrato (NO_3^-) pela adição do nitrato de sódio e o complexo, formando o complexo de interesse $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$. A reação está descrita na Equação 2:



O NH_4HCO_3 adicionado sob aquecimento faz com que o NH_4^+ evapore e o íon carbonato reaja com o complexo fazendo parte do mesmo. O reagente de partida foi o nitrato cobaltoso pelo fato de o íon de interesse do complexo ser o nitrato.

5.1 CARACTERIZAÇÃO POR IVTF

Após a síntese do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, foram realizadas as análises para a sua caracterização. A primeira análise realizada foi o IVTF, que mostra as vibrações das ligações presentes na molécula quando ocorre a incidência da radiação. O espectro gerado pelo complexo pode ser observado na Figura 7.

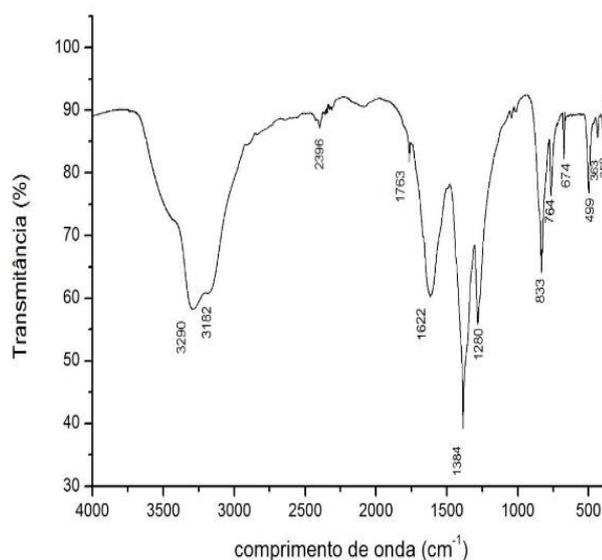


Figura 7 - Espectro de IVTF do tetra(amin)carbonatocobalto (III).

As primeiras e mais largas banda do espectro é observada em 3290 cm^{-1} e 3182 cm^{-1} . Essas bandas são características de estiramento N-H. Um sinal de interesse também pode ser percebido em 1622 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao dobramento N-H no plano. Em 1384 cm^{-1} tem-se uma banda referente ao estiramento C-O, assim como em 1280 cm^{-1} que pertence ao estiramento C-O e deformação O-C-O. Uma vibração de dobramento N-H fora do plano é observada em 833 cm^{-1} . Já em 764 cm^{-1} e 674 cm^{-1} identifica-se estiramento Co-O e deformação O-C-O. Por fim, a banda em 499 cm^{-1} representa o estiramento metal-ligante Co-N (NAKAMOTO, 1970).

5.2 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

Para as análises por DRX foram utilizadas as cartas cristalográficas ICDD 01-089-6877 para poder comparar com o difratograma obtido da amostra.

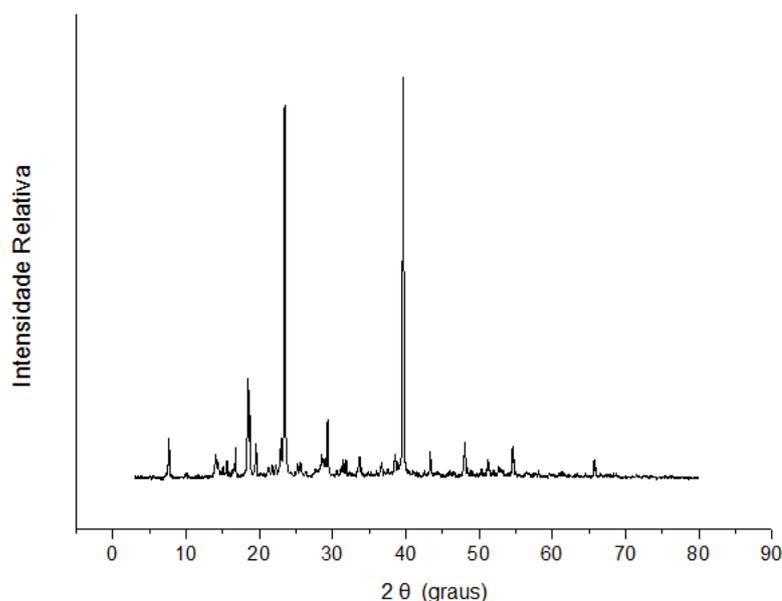


Figura 8 - Difratograma do complexo tetra(amin)carbonatocobalto (III).

Observa-se na Figura 8 que os picos do composto são finos e intensos, indicando um material com alta cristalinidade. Pelo banco de dados do equipamento, sugere-se que a amostra analisada é o Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado. Como os picos observados na Figura 8 foram todos compreendidos pelo difratograma do banco de dados, pode-se dizer que realmente a amostra trata-se do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, conforme carta cristalográfica ICDD 01-089-6877, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Tentou-se retirar a água de hidratação realizando-se a secagem do material por 24 horas em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e então a análise em DRX foi realizada novamente. Porém, os resultados obtidos nos dois casos, antes e depois da secagem em estufa, foram os mesmos. Com isso, pode-se dizer que o complexo tem a característica de manter a água ligada a ele.

5.3 CARACTERIZAÇÃO E CINÉTICA POR UV-VIS

Para o estudo da cinética da aquação do complexo, foram realizadas leituras em espectrômetro UV-Vis. Inicialmente, foi feita a varredura na faixa de 200 nm a 900 nm, para o complexo, a qual pode ser observada na Figura 9.

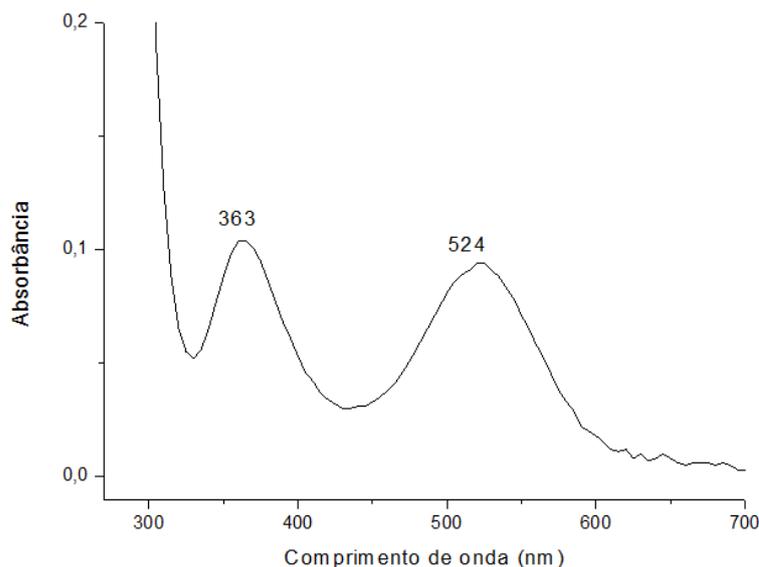


Figura 9 - Espectro de UV-Vis do complexo tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado

Observa-se a presença uma banda com maior absorbância em 363 nm, outra banda de menor intensidade em 524 nm, além da band associada a transferência de carga em aproximadamente 200 nm. Como o cobalto presente no complexo possui nox +3, o diagrama de Tanabe Sugano utilizado é um d^6 . Os ligantes do complexo são em maioria campo forte, conseqüentemente o complexo é considerado de campo forte e tem spin baixo. As transições de transferência de carga no complexo octaédrico para um d^6 de spin baixo é do tipo TCML, ou seja, a transferência de carga ocorre do metal para o ligante.

Como o complexo é de campo forte, as suas transições permitidas devem ocorrer entre termos de mesma multiplicidade. Sendo assim, analisando o diagrama de Tanabe Sugano, para o comprimento de onda de 524 nm, transição de menor energia, ocorre do $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$. Já a transição de maior energia, em 363 nm, é referente à transição do $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$.

Ao dissolver uma alíquota do complexo em água, inicia-se a reação de troca de ligante e tem sua velocidade aumentada quando sujeita a altas temperaturas. É uma reação de aquação, já que o único ligante disponível para realizar a substituição é a água. A mudança de ligante pode ser observada visualmente pela alteração da cor do complexo, que muda da coloração rosa para amarelo. Os espectros de absorção molecular no UV-Vis, antes e depois de ocorrer a troca, também comprovam a mudança e podem ser analisados e comparados na Figura 10.

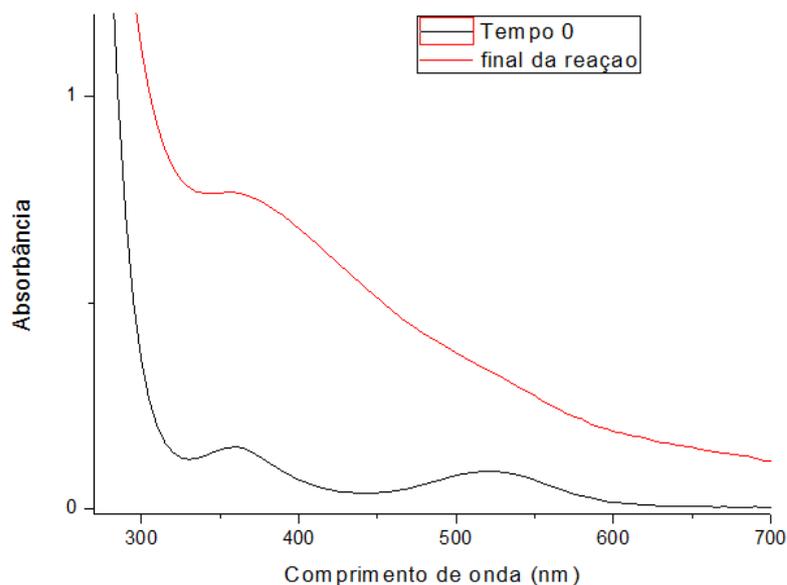
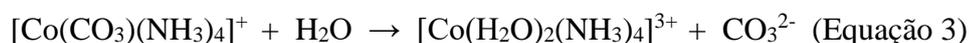


Figura 10 - Espectro de UV-Vis antes e após ocorrer a aquação no complexo $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Como é possível perceber, a varredura foi realizada na mesma faixa de comprimento de onda. A banda em 524 nm para o complexo antes do aquecimento não pode mais ser observada após a aquação. Já a intensidade da absorbância da banda em 363 nm tem um grande aumento quando comparada ao início. O complexo formado tem apenas uma transição permitida por spin em 363 nm, referente à transição do ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$, e a banda de transferência de carga do metal para o ligante (TCML).

A aquação do complexo $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ está baseada na reação de substituição do carbonato por duas moléculas de água, um vez que o ligante a ser substituído é bidentado. A Equação 3 representa essa reação:



O progresso da reação de substituição em diferentes temperaturas foi acompanhado pelo UV-Vis e pode ser observado na Figura 11. Para determinar a ordem da reação, utilizaram-se os dados de absorbância em função do tempo obtidos no espectro. O complexo $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$ possui absorbância máxima característica em 524 nm, enquanto no $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ a absorbância característica está em 363 nm. Assim, a evolução da reação pode ser acompanhada tanto pela diminuição da absorbância em 524 nm como pelo aumento da absorbância em 363 nm. Como a concentração do reagente foi a mesma para todos os testes ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ela pode ser associada com a absorbância.

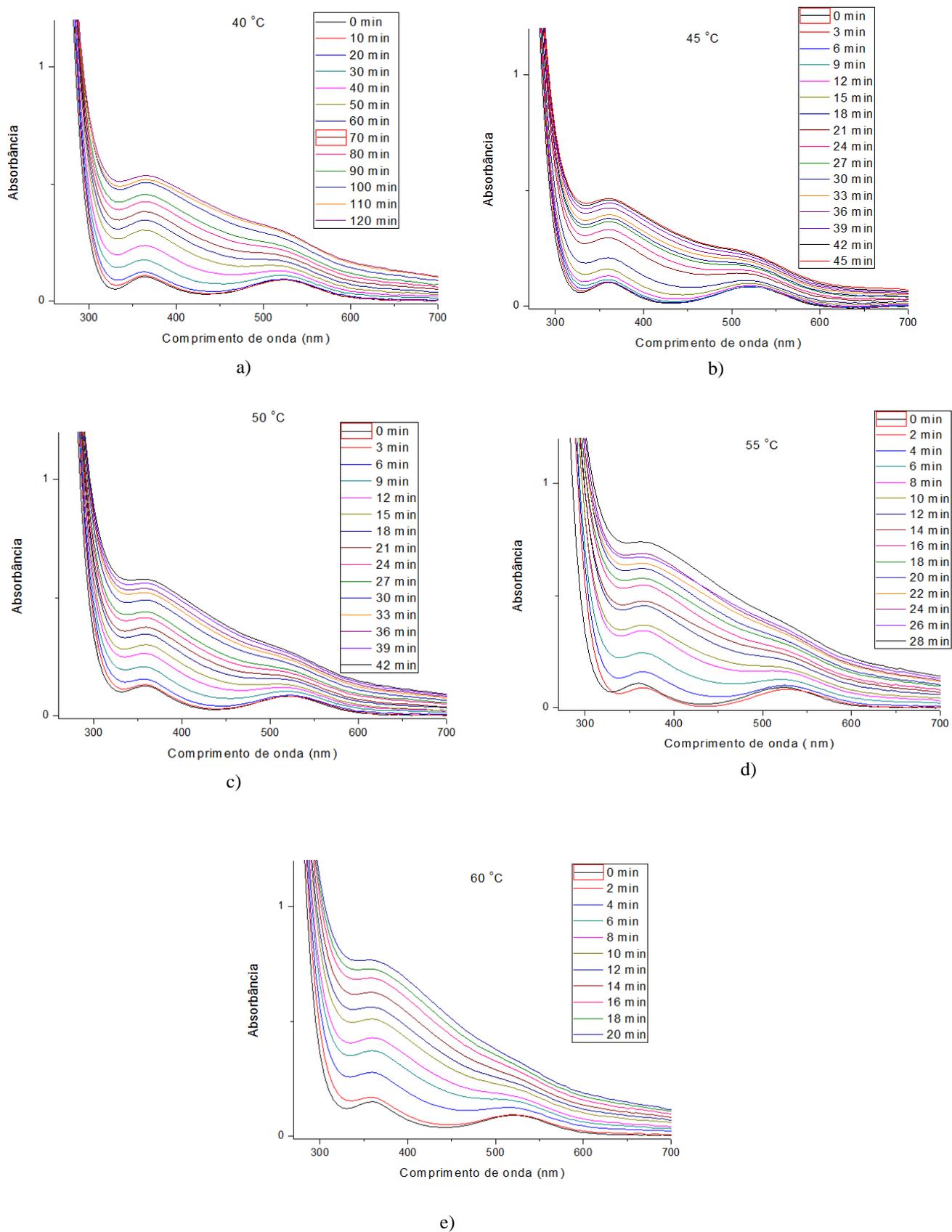


Figura 11 - Progresso da reação de aquação do complexo nas temperaturas de a) 40 °C; b) 45 °C; c) 50 °C; d) 55 °C e e) 60 °C.

Depois da obtenção dos dados, é preciso determinar se a reação de aquação segue a Lei de velocidade de primeira ordem ou segunda ordem, observadas nas Equações 4 e 5, respectivamente. Os dados usados para os cálculos de determinação da ordem da reação são referentes à banda de 363 nm, já que a banda de 524 nm não pode mais ser observada depois da aquação. Para cada temperatura, houve variação no intervalo de tempo da medida: para 40 °C, as leituras foram realizadas num intervalo de 10 minutos; para 45 °C e 50 °C o intervalo foi de 3 minutos; e para 55 °C e 60 °C, 2 minutos.

$$\ln ([X]_t/[X]_0) \text{ (Equação 4)}$$

$$1/[X]_t \text{ (Equação 5)}$$

Como já mencionado, a concentração pode ser relacionada com a absorbância, então as Equações 4 e 5 ficam na forma das Equações 6 e 7:

$$\ln [(A_f - A_t)/(A_f - A_0)] \text{ (Equação 6)}$$

$$1/(A_f - A_t) \text{ (Equação 7)}$$

onde A_f é a absorbância depois do término da reação, A_t é a absorbância no tempo t e A_0 é a absorbância quando $t = 0$. Sendo assim, para determinar a ordem da reação, plota-se um gráfico com os resultados das Equações 6 e 7 em função do tempo. O gráfico que obtiver o melhor resultado de R^2 determina a ordem da reação. O gráfico obtido para a reação de primeira ordem pode ser observado na Figura 12 e para a segunda ordem na Figura 13.

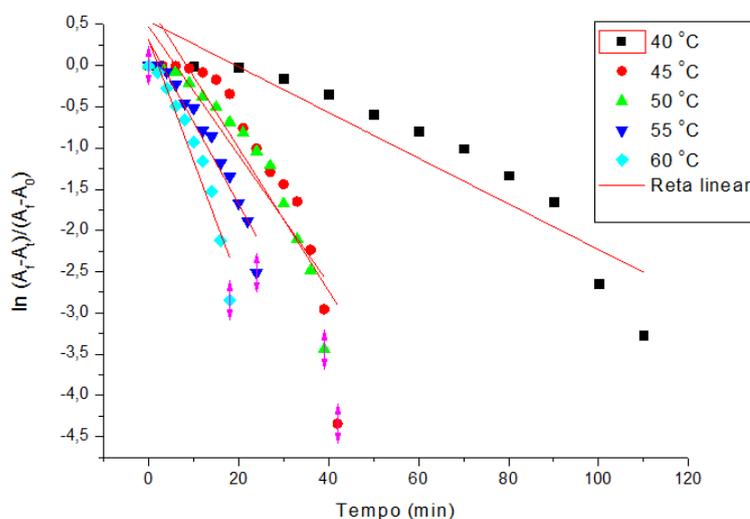


Figura 12 – Linearização da cinética de primeira ordem para a reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado em diferentes temperaturas.

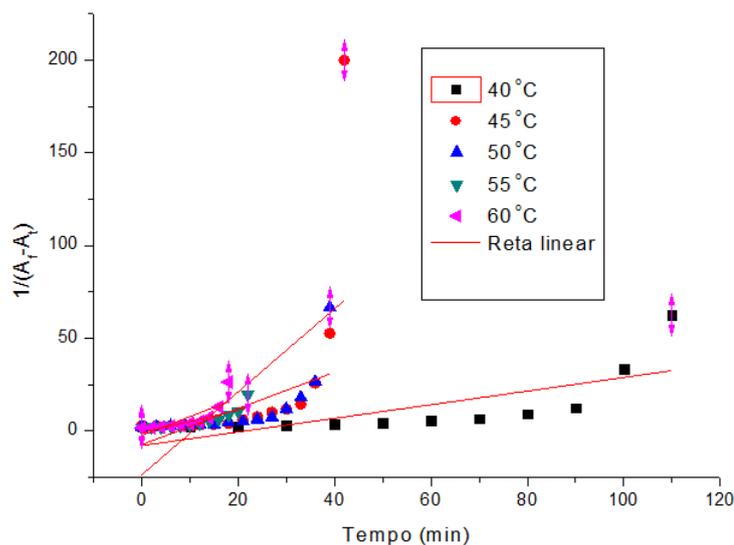


Figura 13 - Linearização da cinética de segunda ordem para a reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado em diferentes temperaturas.

Os resultados dos valores de R^2 encontrados para a cinética de primeira ordem nas temperaturas podem ser observados na Tabela 1:

Tabela 1 - Valores de R^2 da reta de linearização para primeira ordem e segunda ordem nas diferentes temperaturas de estudo

T (°C)	R^2 (primeira ordem)	R^2 (segunda ordem)
40	0,85077	0,49317
45	0,80531	0,30286
50	0,8726	0,45864
55	0,93995	0,68343
60	0,91087	0,58191

A partir desses resultados, é possível dizer que a reação segue a Lei da primeira ordem, pois os valores de R^2 apresentaram resultados mais próximos de 1 em relação aos valores obtidos para a segunda ordem.

Uma reação de primeira ordem é aquela na qual a velocidade da reação química está relacionada diretamente com a concentração do reagente, por exemplo, ao duplicar a concentração do reagente, a velocidade da reação também será duplicada (ATKINS, 2008). Definindo a ordem da reação, podemos expressar a velocidade da mesma na Equação 8:

$$-d([\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+)/dt = k([\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+) \text{ (Equação 8)}$$

onde k é a constante da velocidade da reação, cujo valor foi determinado a partir do coeficiente angular da reta, de acordo com a Equação 9, de primeira ordem e estão apresentados na Tabela 2, nas correspondentes temperaturas de estudo:

$$\ln [(A_f - A_t)/(A_f - A_0)] = -kt \text{ (Equação 9)}$$

Tabela 2 - Valores de constante de velocidade da reação de aquação do Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, nas diferentes temperaturas de estudo

T (°C)	K (10^{-3} s^{-1})
40	$0,46 \pm 0,057$
45	$1,44 \pm 0,188$
50	$1,29 \pm 0,136$
55	$1,64 \pm 0,120$
60	$2,44 \pm 0,253$

Analisando os valores de k , observa-se que com o aumento da temperatura, a constante da velocidade também aumenta, já que, do ponto de vista termodinâmico, ao aumentar a temperatura, a energia cinética média das moléculas também aumenta, ou seja, a velocidade de formação do produto é elevada. Assim, k é diretamente proporcional à temperatura (ATKINS, 2008). Observa-se que as temperaturas de 45 e 50 °C não apresentam uma linearidade, necessitando de repetição experimental.

De posse dos valores de k , o gráfico do logaritmo natural de k em função do inverso da temperatura em Kelvin (K) foi plotado (Figura 14) com o intuito de determinar a energia de ativação (E_a) da reação, de acordo com a Equação de Arrhenius (Equação 10):

$$\ln (k) = \ln (A) - [(E_a/R).(1/T)] \text{ (Equação 10)}$$

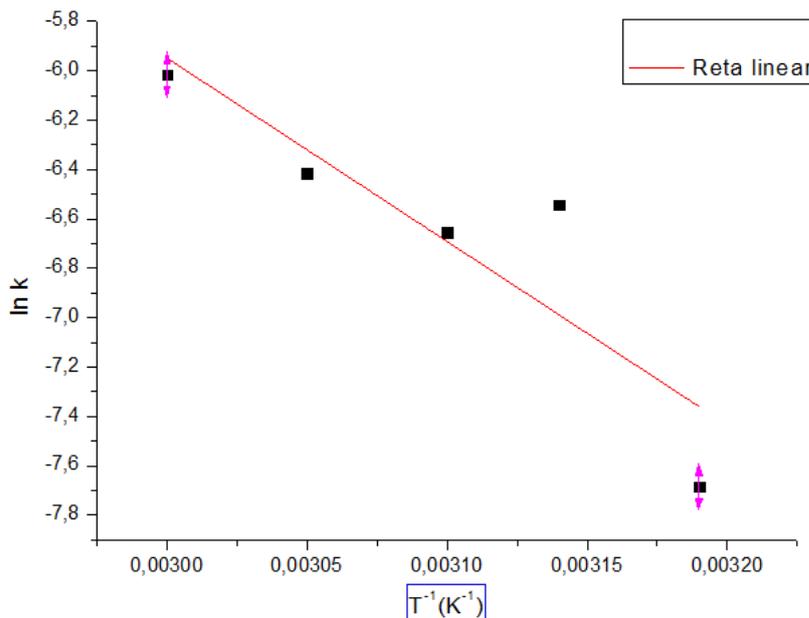


Figura 14 - Gráfico da equação de Arrhenius

O valor de E_a foi determinado a partir do coeficiente angular da reta, apresentando valor de $61,78 \text{ kJ.mol}^{-1}$. É muito importante determinar a E_a de uma reação, já que ela representa a energia mínima necessária para que uma reação possa ocorrer. Quanto maior o valor de E_a , mais lenta é a reação, pois significa que a dificuldade para que o processo ocorra é maior (ATKINS, 2008).

Para Moura et al.,2006, o valor de E_a encontrado foi de $93,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Em seu trabalho, ele estudou a troca do ligante cloreto pela água. Assim, como a energia de ativação para a troca do carbonato pela água é menor, assim como a constante de velocidade é maior, pode-se dizer que o carbonato possui menor força do seu campo ligante que o cloreto.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do complexo de Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado foi satisfatória. Os métodos utilizados para a caracterização do complexo, IVTF e DRX, mostraram que foi possível obter o composto a partir da metodologia realizada.

A reação de aquação ocorre no complexo $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir da troca do ligante carbonato por duas águas. Não foi encontrada uma série espectroquímica onde o carbonato estivesse presente, porém sugere-se que ele possui campo mais fraco que outros ligantes, como o cloreto, já que verificou-se em outros trabalhos que a velocidade de troca do ligante carbonato é maior do que a velocidade de troca do ligante cloreto. Também observou-se energia de ativação menor para a troca do carbonato, comparando-se com o trabalho de Moura et al., 2006, que estudou a troca do cloreto pela água.

É possível perceber que o resultado obtido para a constante de velocidade k na temperatura de 45 °C não é confiável, pois o seu valor deveria ser menor que o valor de k na temperatura de 50 °C, já que o aumento de k é proporcional ao aumento da temperatura, o que não é o caso. Pode-se afirmar que o erro está na temperatura de 45 °C, já que o valor do seu R^2 foi o menor entre os valores encontrados.

Contudo, é possível dizer que os resultados encontrados para as constantes de velocidade da reação de aquação e a energia de ativação são satisfatórios. Há apenas a necessidade de repetir o experimento para a temperatura de 45 °C a fim de obter resultados ainda melhores e mais confiáveis.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Para que haja maior certeza nos resultados obtidos para os parâmetros cinéticos da reação de aquação no Nitrato de Tetra(amin)carbonatocobalto (III) hidratado, sugere-se a repetição do experimento para a temperatura de 45 °C, já que foi um resultado não preciso se comparado aos outros.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X. *Cerâmica*, p 34-37. 2002.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. *Físico-Química*. 8 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, V. 2, 2008.
- AZEVEDO, Eduardo Bohrer de. *Bioquímica do Tecido Animal*. 2005.
- BALL, David W. *Físico-Química*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, V 2, 2006.
- CHANG, Raymond; Goldsby, Kenneth A. *Química*. 11 ed., Porto Alegre: AMGH, 2013.
- COBALTO. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e02790.html>> Acesso em: 09.abr.2016
- DALL'OGGIO, Camila; HOEHNE, Lucélia. Compostos de Coordenação e a Química Inorgânica. *Destaques Acadêmicos*. V. 5, n 4, p 79-83, 2013.
- FORATO, Lucimara Aparecida; FILHO, Rubens Bernardes; OSIRO, Denise; COLNAGO, Luiz Alberto. *A Espectroscopia na Região do Infravermelho e Algumas Aplicações*. Embrapa Instrumentação. São Carlos, 1 ed. 2010.
- GUSHIKEM, Yoshitaka. Espectros Eletrônicos de Alguns Complexos de Geometria Octaédrica de Ni²⁺: Uma Introdução Prática à Teoria do Campo Cristalino no Curso de Graduação. *Química Nova*. V. 28, n 1, p 153-156, 2005.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. *Princípios de análise instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- MEDEIROS, Miguel A. de. Cobalto. *Química Nova Escola*. Tocantins, v, 35, no. 3, p.220-221, 2013.
- MOURA, Aline O.; MARTINS, Paolla C.; CUNHA, Lucas B. F. R.; BOLZON, Lucas B.; PERTUSATTI, Jonas; PRADO, Alexandre G. S. Estudos Cinéticos da Aqueção do Trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl. *Química Nova*. V 29, n 2, p 385-387, 2006.
- NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley Intersc., New York, 2 ed., (1970).
- PANIZ, Clóvis; GROTO, Denise; SCHMITT, Gabriela C.; VALENTINI, Juliana; SCHOTT, Karen L.; POMBLUM, Valdeci J.; GARCIA, Solange C. Fisiopatologia da deficiência de vitamina B12 e seu diagnóstico laboratorial. *J Bras Patol Med Lab*. V. 41, n 5, p 324-334, 2005.

QUÍMICA DE COORDENAÇÃO. Disponível em: <http://pt-br.quimica.wikia.com/wiki/Qu%C3%Admica_de_coordena%C3%A7%C3%A3o> Acesso em: 14.mai.2016

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDENACION, Teoría y Práctica. Disponível em: <http://www.emagister.com/uploads_courses/Comunidad_Emagister_49702_49701.pdf> Acesso em: 27.abr.2016.

SAMSIR, Sri A'jilah; BUNAWAN, Hamidun; YEN, Choong Chee; NOOR, Normah Mohd. Dataset of Fourier transform-infrared coupled with chemometric analysis used to distinguish accessions of *Garcinia mangostana* L. in Peninsular Malaysia. Elsevier. 2016.

SHIRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter. Química inorgânica. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.