

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA CAROLINA BORGES PINTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE SENSORES VAPOCRÔMICOS DE COMPLEXOS
DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES FUMARATO E PIRAZOL**

LONDRINA

2022

BRUNA CAROLINA BORGES PINTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE SENSORES VAPOCRÔMICOS DE COMPLEXOS
DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES FUMARATO E PIRAZOL**

**FEABILITY STYDY OF VAPOCHROMIC SENSORS OF COPPER(ii)
COORDINATION COMPLEXES WITH FUMARATE AND PYRAZOLE LIGANDS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciada em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Stevanato

Co-orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

BRUNA CAROLINA BORGES PINTO

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE SENSORES VAPOCRÔMICOS DE COMPLEXOS
DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES FUMARATO E PIRAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado no dia 16 de dezembro de 2022 como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Data de aprovação: 16 de dezembro de 2022

Profa. Dra. Cristiana da Silva

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
(Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD / Dourados)

Profa. Dra. Delia do Carmo Vieira

Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR / Campus Londrina)

Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

Co-orientador
Departamento Acadêmico de Química
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR / Campus Londrina)

Profa. Dra. Alessandra Stevanato

Orientadora
Departamento Acadêmico de Química
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR / Campus Londrina)

**LONDRINA
2022**

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão, pelo
apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

“Uma coisa é certa, ninguém é o que é, sem ter sido abençoado por outro alguém. A gente sempre vai ter uma dívida de gratidão”. (PR. ED RENÉ KIVITIZ).

E agradeço:

A Deus que esteve comigo em todos os momentos guiando meus passos.

Ao meu pai, Aauto, que sempre me ensinou vários princípios e sempre esteve ao meu lado.

A minha mãe Maria Isabel e meu irmão Thiago por me motivar e apoiar.

A Profa. Alessandra e o Prof. Janksyn que me ajudaram muito e me mostraram o caminho a ser trilhado para produção desse trabalho.

A UTFPR pela bolsa concedida.

As técnicas de laboratório Fernanda e Erika. E todos os outros professores e funcionários que participaram na minha formação.

RESUMO

Há grande interesse no estudo dos compostos de coordenação de cobre devido a suas características como alta disponibilidade, baixo custo e alta plasticidade de coordenação. O cobre (II) possui o estado de oxidação mais estável, é capaz de se coordenar de várias formas com ligantes produzindo diversas geometrias moleculares. Um desses ligantes é o fumarato, um dicarboxilato bastante explorado na indústria, o outro é o pirazol um ligante nitrogenado. Os compostos de coordenação de cobre (II) são interessantes no uso de sensores químicos vapocrômicos que detectam substâncias tóxicas presentes no meio ambiente. Por isso, neste trabalho os complexos $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ (A1), $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ (A2) e $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ (A3) foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ponto de decomposição. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirmou a formação dos complexos e possibilitou inferir seus modos de coordenação. No complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ o deslocamento da banda de respiração do anel (ν) e a presença de três bandas CH em 810, 777, 688 cm^{-1} indicaram a presença do pirazol monodentado. Os modos vibracionais de estiramento no complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ e $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ demonstraram que o fumarato se coordena de modo quelante ao centro metálico. Além disso, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirmou a coordenação da amônia ao centro metálico para as três amostras. O estudo da temperatura de decomposição permitiu analisar a estabilidade térmica desses materiais e os resultados apontaram que a amostra A3 é a mais estável termicamente. O caráter vapocrômico foi observado com a mudança de coloração das amostras após à exposição à vapores de amônia. A análise das cores dos complexos antes e após o contato com a amônia indicou que houve modificações na luminosidade (L), coordenada do verde-vermelho, azul-amarelo, ângulo de tonalidade e croma dos complexos. Os valores de ΔE_{00} indicaram que os todos os complexos apresentam coloração perceptível pelo olho humano, sendo viável na aplicação de sensores.

Palavras-chave: Compostos de cobre(II); Compostos orgânicos voláteis; Vapocromismo; Síntese.

ABSTRACT

There is great interest in the study of copper coordination compounds due to their characteristics such as high availability, low cost and high coordination plasticity. copper(II) has the most stable oxidation state, it is able to coordinate in various ways with ligands producing diverse molecular geometries. One of these ligands is fumarate, a dicarboxylate widely used in industry, the other is pyrazole, a nitrogenous ligand. copper(II) coordination compounds are interesting in the use of vapochromic chemical sensors that detect toxic substances present in the environment. Therefore, in this work the complexes $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ (A1), $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ (A2) and $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ (A3) were synthesized and characterized by vibrational spectroscopy in the infrared region and melting point. Vibrational spectroscopy in the infrared region confirmed the formation of the complexes and made it possible to infer their coordination modes. In the $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ complex, the displacement of the ring respiration band (φ) and the presence of three CH bands at 810, 777, 688 cm^{-1} indicated the presence of monodentate pyrazole. The vibrational stretching modes in the $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ and $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ complex demonstrated that the fumarate is chelatingly coordinated to the metal center. Furthermore, vibrational spectroscopy in the infrared region confirmed the coordination of ammonia to the metallic center for the three samples. The study of the decomposition temperature allowed analyzing the thermal stability of these materials and the results indicated that the A3 sample is the most thermally stable. The vapochromic character was observed with the color change of the samples after exposure to ammonia vapors. The analysis of the colors of the complexes before and after contact with ammonia indicated that there were modifications in the luminosity (L), green-red, blue-yellow coordinate, hue angle and chroma of the complexes. The ΔE_{00} values indicated that all the complexes present a color perceptible by the human eye, being feasible in the application of sensors.

Keywords: Copper (II) compounds; Volatile organic compounds; Vapochromism; Synthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tabela periódica.....	17
Figura 2- Geometrias ao redor do cobre metálico (II).(a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica	20
Figura 3 - Grupo dos 1,2 Azóis.....	20
Figura 4 - Principais modos de coordenação dos compostos pirazólicos	21
Figura 5 - Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - 1.1.2 - syn, syn, (IV) - 1.1.2 - syn, anti, (V) - 1.1.2- anti, anti, (VI) - 1.1.1 - syn, anti.....	22
Figura 6 - a) Estrutura dos ácidos fumárico e maleico b).....	22
Figura 7 - Exposição do $\text{Cu}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]_2$ e $\text{Cu}[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]_2$ ao DMF	27
Figura 13 - Espectro vibracional na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ do IV para o complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ - A1. O espectro em preto (A1) se refere ao complexo antes da exposição e o vermelho (A1 após NH_3) após a exposição a vapores de NH_3	40
Figura15 - Posição das formulações no diagrama de cromaticidade.	45
Quadro 1- Principais minerais, estruturas e teores máximos do metal cobre...	19
Quadro 2 - Reagentes e solventes utilizados	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modos de coordenação possíveis para o grupo carboxilato de sais do ligante em relação a seus complexos, obtidos em função da variação dos estiramentos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$	38
Tabela 2 - L^* luminosidade; a^* coordenada verde (-) /vermelho (+); b^* coordenada azul(-)/amarelo (+); C^* croma; h ângulo de tonalidade; ΔE diferença total de cor pelo CIE2000.....	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
2.1	Geral	14
2.2	Específicos	14
3	JUSTIFICATIVA	15
4	REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1	Metais de transição	17
4.2	Cobre	18
4.3	Ligante pirazólico	20
4.4	Ligantes dicarboxilatos	21
4.4.1	Ligante fumarato.....	22
4.5	Compostos orgânicos voláteis	23
4.6	Amônia	24
4.7	Vapocromismo	25
4.8	Modelo de cores RGB	27
4.8.1	Espaço de cores.....	28
4.8.2	Espaço de cores CIELAB	28
4.8.3	CIE 2000	29
4.9	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)	30
5	PARTE EXPERIMENTAL	31
5.1	Procedimento experimental	31
5.2.1	Preparação do complexo [Cu(pz)₆]²⁺ (A1); pz = pirazol	31
5.2	Preparação do complexo [Cu(fum)₂(pz)₂]²⁻(A2);pz = pirazol; fum = fumarato 32	
5.3	Preparação do complexo [Cu(fum)₃]⁴⁻ (A3). fum = fumarato	32
5.4	Técnicas de caracterização	32
5.4.1	Ponto de fusão	33
5.4.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR).....	33
5.5	Análise do comportamento vapocrômico	33
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
6.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	35
6.2	Investigação espectroscópica do ligante livre pirazol	35

6.3	Investigação espectroscópica do ligante livre fumarato	37
6.4	Investigação espectroscópica dos complexos sintetizados.....	39
6.4.1	Complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ - A1 antes e após a exposição à vapores de NH_3	39
6.4.2	Complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ - A2 antes e após a exposição à vapores de NH_3	41
6.4.3	Complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ - A3 antes e após a exposição à vapores de NH_3	43
6.5	Análise das cores	45
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

A química de coordenação desenvolvida por Alfred Werner foi uma das áreas da pesquisa mais produtivas do século XX. Estes compostos de coordenação caracterizados por uma ampla diversidade de cores brilhantes. Variações no número e tipos de ligantes, frequentemente, modificam significativamente a cor e características magnéticas desses materiais (RODGERS, 2018). Os compostos de coordenação ou complexos são caracterizados por um átomo central, normalmente um metal, ligado a moléculas neutras ou íons em número igual ou superior ao estado de oxidação mais alto do elemento central (DALL'OGGIO; HOEHNE, 2013).

Estudos sobre os compostos de coordenação de cobre despertam grande interesse na comunidade científica, e vários fatores são responsáveis pela atratividade dos complexos de cobre, como sua alta disponibilidade, baixo custo e alta plasticidade de coordenação. O íon metálico no estado de oxidação $2+$ exibe a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$, o que proporciona transições internas em geral na região do verde e azul do espectro eletromagnético. A camada d incompleta favorece a hibridização, por essa razão, os complexos de cobre (II) apresentam geometrias bastante variadas (ALBINO; SANTOS; STEVANATO, 2020).

Os complexos de cobre (II) são capazes de gerar o efeito de vapocromismo (STEVANATO; SANTOS; SILVA; VIEIRA, 2020). Pesquisas envolvendo sensores químicos capazes de responderem a poluição ambiental do ar são cada vez mais intensas nos últimos anos devido ao aumento da poluição ambiental. A detecção de compostos orgânicos voláteis utilizando tecnologia de baixo custo como materiais que exibem propriedades de vapocromismo, caracterizados por mudanças nas propriedades de luminescência após serem expostos a solventes em estado de vapor ou líquido, são interessantes (BENITO *et al.*, 2018).

A amônia é um poluidor do ar de odor forte que pode ser detectado pelo efeito vapocrômico dos complexos de cobre. Sua liberação no meio ambiente é um dos problemas de poluição enfrentado por muitas instalações municipais como estações de tratamento de esgoto e resíduos urbanos mistos (KALIŃSKA; SERAFIN; MANCZARSKI, 2021); (CASTRO *et al.*, 2011). Outras fontes

antropogênicas incluem resíduos de gado, instalações de resfriamento e por veículos equipados com catalisadores de exaustão (GÖRGÉNYI *et al.*, 2005). Devido à toxicidade, a norma regulamentadora estabelece os limites de exposição da amônia nos locais de trabalho.

Nesse contexto, encontrar sensores de baixo custo para a detecção destes vapores é fundamental na garantia dos padrões estabelecidos e saúde dos trabalhadores dentro das indústrias e na vida cotidiana (FARROKHPOUR; JOUYPAZADEH; KARBASIZADEH, 2021). Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar compostos de coordenação de Cu^{2+} com ligantes de fumarato e pirazol.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

Sintetizar e caracterizar compostos de coordenação de Cu^{2+} com ligantes fumarato e pirazol.

2.2 Específicos

- Sintetizar compostos de coordenação de Cu^{2+} empregando diferentes estequiometrias dos ligantes fumarato e pirazol;
- Caracterizar os compostos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e temperatura de composição;
- Estudar o comportamento vapocrômico dos complexos de cobre (II) frente a vapores de NH_3 para verificar sua possível aplicação como sensor vapocrômico.

3 JUSTIFICATIVA

Atualmente, a maioria das pessoas passa muito tempo em ambientes fechados estudando e/ou trabalhando, por isso, o foco das pesquisas no estudo da poluição do ar nesses ambientes é notável. Além disso, com frequência, as concentrações de poluentes do ar são muito mais altas em ambientes fechados do que em ambientes externos (GUO *et al.*, 2004). Os compostos orgânicos voláteis (COVS) são importantes poluentes presentes em edifícios e ambientes ocupacionais (GUO *et al.*, 2004; KWON *et al.*, 2018) e estão associados a problemas de saúde como efeitos neurológicos, toxicidade de órgãos e câncer (MCGRAW *et al.*, 2021).

A amônia é um composto orgânico volátil largamente utilizado na indústria. O problema de ambientes fechados é a exposição desse composto pelo vazamento nos sistemas de refrigeração, por exemplo. Outra fonte de liberação do gás amoníaco é em carnes armazenadas por longos períodos sob refrigeração, onde há microrganismos capazes de sobreviver em baixas temperaturas (COSTA, 2014)

Algumas dezenas de ppm de amônia são suficientes para produzir um odor extremamente desagradável, no entanto, após algum tempo em ambientes contaminados por este gás ocorre a perda de sensibilidade do olfato (Castro *et al.*, 2011). A Norma Regulamentadora (NR) 15 ANEXO N.º 11, estabelece que o limite de exposição à amônia não deve ultrapassar a 20 ppm. Portanto, torna-se necessário a construção de dispositivos que detectem ambientes saturados com esses vapores.

Nesse sentido, os compostos de coordenação abrangem uma ampla aplicação dentro da química inorgânica (LUNARDI; BATISTA, 2016), em especial, o uso como sensor químico vapocrômico. Desde o final do século 20, o interesse por materiais cromotrópicos para sensoriamento ambiental aumentaram significativamente (KATO *et al.*, 2022; HAMAGUCHI; SATOMI; ANDO, 2018) devido a demanda por dispositivos adequados na detecção de substâncias nocivas que podem estar presentes no ambiente (WENGER, 2013). Os compostos de coordenação de cobre são atrativos, pois apresentam alta disponibilidade, plasticidade de coordenação e baixo custo (LEGENDRE, 2009),

sua aplicação como sensores vapocrômicos são reversíveis e viáveis economicamente (SANTOS 2021).

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Metais de transição

Muitos metais importantes na sociedade moderna fazem parte dos metais de transição como crômio, ferro, níquel e cobre. Os elementos dos grupos 3 ao 11 são denominados metais de transição (Figura1), eles representam a transição entre os metais muito reativos do bloco s e os metais pouco reativos do grupo 12 e do bloco p. Seus compostos possuem importantes aplicações, inclusive, alguns são necessários à vida. O ferro, por exemplo, é fundamental no sangue dos mamíferos. Os compostos de cobalto e molibdênio são encontrados nas vitaminas e enzimas. A maioria dos elementos do bloco d são maleáveis, dúcteis e lustrosos. Os pontos de fusão e ebulição, geralmente, são altos. Além disso, exibem propriedades magnéticas (BROWN *et al.*, 2005; ATKINS, 2012).

Figura 1 - Tabela periódica

Key:
atomic number
Symbol
name
atomic weight
atomic weight

1 H hydrogen 1.008 ± 0.002																	2 He helium 4.002 ± 0.001												
3 Li lithium 6.94 ± 0.01	4 Be beryllium 9.012 ± 0.001											5 B boron 10.81 ± 0.02	6 C carbon 12.011 ± 0.002	7 N nitrogen 14.007 ± 0.001	8 O oxygen 15.999 ± 0.001	9 F fluorine 18.998 ± 0.001	10 Ne neon 20.180 ± 0.001												
11 Na sodium 22.990 ± 0.001	12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002											13 Al aluminum 26.982 ± 0.001	14 Si silicon 28.086 ± 0.002	15 P phosphorus 30.974 ± 0.002	16 S sulfur 32.06 ± 0.002	17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01	18 Ar argon 39.95 ± 0.01												
19 K potassium 39.098 ± 0.001	20 Ca calcium 40.078 ± 0.001	21 Sc scandium 44.956 ± 0.001	22 Ti titanium 47.867 ± 0.001	23 V vanadium 50.942 ± 0.001	24 Cr chromium 51.996 ± 0.001	25 Mn manganese 54.938 ± 0.001	26 Fe iron 55.845 ± 0.001	27 Co cobalt 58.933 ± 0.001	28 Ni nickel 58.693 ± 0.001	29 Cu copper 63.546 ± 0.001	30 Zn zinc 65.38 ± 0.001	31 Ga gallium 69.723 ± 0.001	32 Ge germanium 72.630 ± 0.001	33 As arsenic 74.922 ± 0.001	34 Se selenium 78.971 ± 0.001	35 Br bromine 79.904 ± 0.001	36 Kr krypton 83.798 ± 0.001												
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001	38 Sr strontium 87.62 ± 0.01	39 Y yttrium 88.906 ± 0.001	40 Zr zirconium 91.224 ± 0.002	41 Nb niobium 92.906 ± 0.001	42 Mo molybdenum 95.94 ± 0.01	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02	45 Rh rhodium 102.91 ± 0.01	46 Pd palladium 106.42 ± 0.01	47 Ag silver 107.87 ± 0.01	48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01	49 In indium 114.82 ± 0.01	50 Sn tin 118.71 ± 0.01	51 Sb antimony 121.76 ± 0.01	52 Te tellurium 127.6 ± 0.03	53 I iodine 126.905 ± 0.001	54 Xe xenon 131.29 ± 0.01												
55 Cs cesium 132.91 ± 0.01	56 Ba barium 137.33 ± 0.01	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01	73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01	74 W tungsten 183.84 ± 0.01	75 Re rhenium 186.21 ± 0.01	76 Os osmium 190.23 ± 0.03	77 Ir iridium 192.22 ± 0.01	78 Pt platinum 195.08 ± 0.02	79 Au gold 196.97 ± 0.01	80 Hg mercury 200.59 ± 0.01	81 Tl thallium 204.38 ± 0.01	82 Pb lead 207.2 ± 0.01	83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]												
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Rg roentgenium [268]	112 Cn copernicium [269]	113 Nh nihonium [270]	114 Fl flerovium [271]	115 Mc moscovium [272]	116 Lv livermorium [273]	117 Ts tennessine [274]	118 Og oganesson [276]												
89 La lanthanum 138.91 ± 0.01	90 Ce cerium 140.12 ± 0.01	91 Pr praseodymium 140.91 ± 0.01	92 Nd neodymium 144.24 ± 0.01	93 Pm promethium [145]	94 Sm samarium 150.36 ± 0.02	95 Eu europium 151.96 ± 0.01	96 Gd gadolinium 157.25 ± 0.03	97 Tb terbium 158.93 ± 0.01	98 Dy dysprosium 162.50 ± 0.01	99 Ho holmium 164.93 ± 0.01	100 Er erbium 167.26 ± 0.01	101 Tm thulium 168.93 ± 0.01	102 Yb ytterbium 173.05 ± 0.01	103 Lu lutetium 174.967 ± 0.001	104 Ac actinium [227]	105 Th thorium 232.04 ± 0.01	106 Pa protactinium 231.04 ± 0.01	107 U uranium 238.03 ± 0.02	108 Np neptunium [237]	109 Pu plutonium [244]	110 Am americium [243]	111 Cm curium [247]	112 Bk berkelium [247]	113 Cf californium [251]	114 Es einsteinium [252]	115 Fm fermium [257]	116 Md mendelevium [258]	117 No nobelium [259]	118 Lr lawrencium [260]

Fonte: IUPAC (2022).

Os íons de metais do bloco d se comportam como ácidos de Lewis formando facilmente complexos ou compostos de coordenação (HOUSECROFT, SHARPE, 2013). Os complexos são espécies formadas por um átomo ou íon metálico central ligado a íons ou moléculas, conhecidos como ligantes, por meio de ligações coordenadas (ATKINS, 2012). Geralmente, os

ligantes são ânions ou moléculas polares com no mínimo um par de elétrons não compartilhados, é o caso da água, amônia e o íons cloro (BROWN *et al.*, 2005).

Há grande interesse em estudos envolvendo o aproveitamento das propriedades dos complexos dos metais de transição, a citar, o uso como catalisador na eletrorredução de CO₂, estratégia para capturá-lo do ar e reduzi-lo a materiais valiosos (FRIEDMAN, 2021). As propriedades de luminescência e reatividades do estado excitado dos complexos desses metais também são utilizadas no campo de dispositivos eletroluminescentes, sensores luminescentes, e bio-imagem (LI *et al.*, 2021). Kuriyama e Nishibayashi (2021) trazem uma revisão dos complexos de metais de transição aplicados à atividade catalítica para fixação de nitrogênio. Apesar de ser necessário mais estudos para superar alguns desafios, as reduções catalítica de dinitrogênio em amônia usando complexos de Ti, Re, Ru, Os que não são biologicamente relevantes mostrou-se eficaz, segundo esse estudo (KURIYAMA; NISHIBAYASHI, 2021).

4.2 Cobre

O cobre (Cu), provavelmente, foi o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem, acredita-se que o início data de mais de 7000 anos. Seu emprego representou um progresso para as civilizações mais antigas que passaram da idade da pedra para a do bronze. O Cu é encontrado na natureza, principalmente, na forma de minerais sulfetados como calcocita e calcopirita, além da carbonatada que é o caso da malaquita. Na tabela 1 é possível visualizar os principais minerais, suas estruturas e teores máximos de Cu. Os principais produtores do mundo são os Estados Unidos, Peru, China, Austrália, Indonésia e Chile, o possuidor da maior reserva. No Brasil, as minas de produção de minério de cobre concentram-se apenas nos estados do Pará, Goiás e Bahia. Devido ao crescimento nos setores automobilístico, de construção civil e de eletrodomésticos, há necessidade de aumentar a importação de cobre (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012; SILVA *et al.*, 2019).

Quadro 1- Principais minerais, estruturas e teores máximos do metal cobre

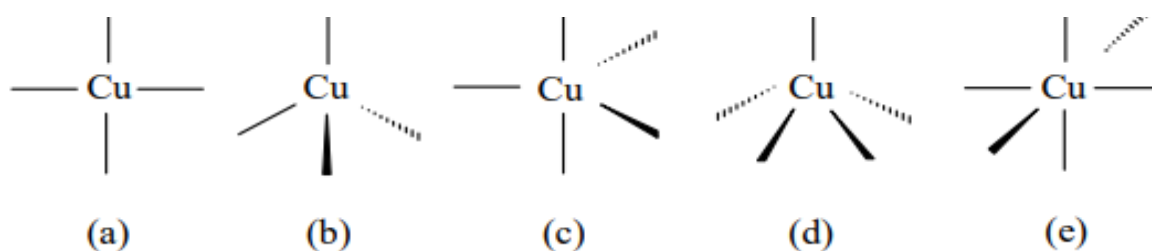
Tipo	Mineral	Fórmula	% Teórico de Cu	Estrutura
Sulfeto	Calcopirita	CuFeS_2	35	Tetragonal
	Bornita	Cu_5FeS_4	63	Ortorrômica
	Calcocita	Cu_2S	79,8	Ortorrômica, Hexagonal
Óxido	Cuprita	Cu_2O	88,8	Cúbica de corpo centrado
	Tenorita	CuO	79,9	Monoclínica
Carbonato	Malaquita	$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$	58	Monoclínica
	Azurita	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55	Monoclínica

Fonte: SILVA et al. (2019)

Esse elemento é o terceiro metal de transição mais abundante no corpo humano, também é fundamental para plantas e animais (TIAGO, 2015). O cobre possui número atômico 29 e está posicionado no grupo 11 da tabela periódica. O ponto de fusão e ebulição, respectivamente, são 1083 °C e 2567 °C. No estado sólido, o cobre metálico exibe estrutura cristalina cúbica de face centrada. O estado de oxidação do Cu é o cátion 2+, sendo este um ácido de fronteira de acordo com a teoria de Pearson, por isso, apresenta afinidade com vários ligantes de coordenação. Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, ao formar cátions, o subnível (n-1) torna-se incompleto, desse modo, classifica-se como elemento de transição. (SILVIA, 2019; SANTIAGO, 2017). É encontrado nos estados de oxidação 1+, 2+ e 3+, sendo o nox 2+ o mais comum (ALVES, 2022).

Devido o baixo custo e alta disponibilidade, o cobre (II) é interessante na síntese de compostos inorgânicos tais como os compostos de coordenação. Com estado de oxidação mais estável, o Cu^{2+} cuja configuração eletrônica é $(\text{Ar})3d^9$ é bastante versátil, capaz de se coordenar com 4 ligantes em geometria tetraédrica ou quadrado planar, com 5 ligantes em geometria bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada e número de coordenação 6 com geometria octaédrica (Figura 2). Porém, quando o cobre (II) está em um ambiente com simetria cúbica como a octaédrica ou tetraédrica distorções acontecem e, por essa razão, ele é encontrado em geometrias distorcidas em relação a essas simetrias regulares (LEGENDRE, 2009). Já o Cu (I) contém baixo número de coordenação e ocorre em geometrias tetraédrica ou trigonal plana (SILVIA, 2019; CORRÊA, 2007).

Figura 2- Geometrias ao redor do cobre metálico (II).(a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica

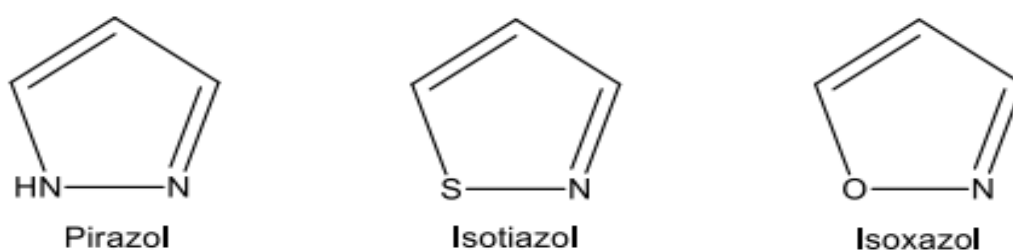


Fonte: CORRÊA (2007)

4.3 Ligante pirazólico

Os azóis são heterocíclicos aromáticos que possuem um átomo de nitrogênio e um outro heteroátomo organizados na posição-1,2 de um anel de cinco membros. Fazem parte dos heteroátomos o enxofre formando o aromático isotiazol, oxigênio formando o chamado isoxazol ou nitrogênio conhecido como pirazol (NETTO; FREM; MAURO, 2008).

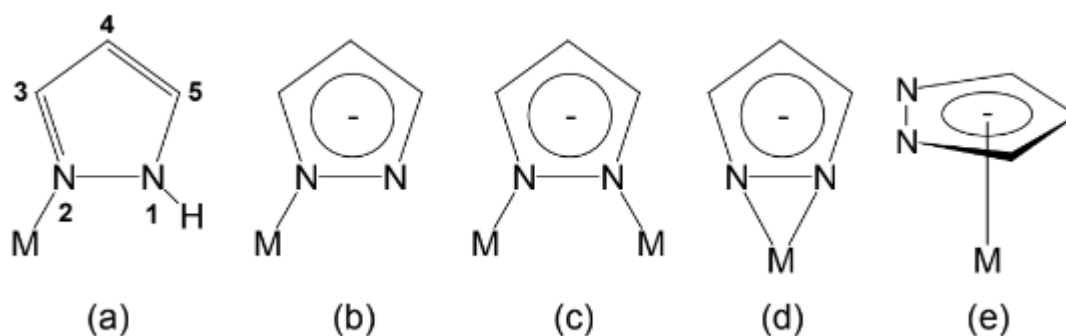
Figura 3 - Grupo dos 1,2 Azóis



Fonte: SOARES (2019)

Os pirazóis se destacam pela versatilidade nos modos de coordenação, já que podem se coordenar em até 23 modos diferentes, no caso de 1H-pirazol. Conforme ilustrado na Figura 4, os compostos pirazólicos podem se coordenar, por exemplo, como ligantes neutros monodentados (a), aniônicos monodentados (b), aniônicos exobidentados (c), aniônicos endobidentados (d) ou penta-hapto- η^5 (e), em função dos dois átomos de nitrogênio piridínico, N, e pirrólico, NH (SOARES, 2019; SILVA, 2008). De acordo com Silva (2008), a quantidade de pirazóis coordenados depende da capacidade coordenante do ânion abandonador, da natureza do íon metálico e a substituição no anel pirazólico.

Figura 4 - Principais modos de coordenação dos compostos pirazólicos



Fonte: SILVA (2008)

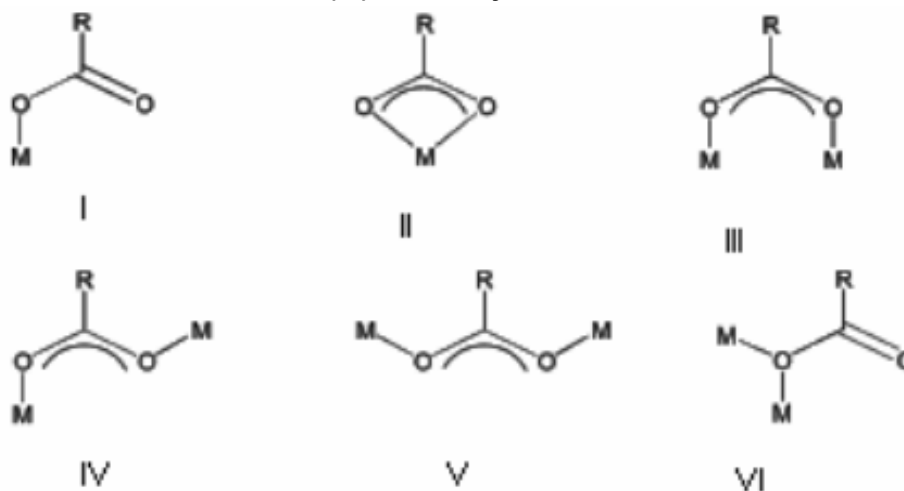
Os dois átomos de nitrogênio quimicamente diferentes, N-pirrólico e N-piridínico, tornam-os blocos de montagens favoráveis na construção de várias estruturas inorgânicas, assim podem ser construída desde arquiteturas discretas tal como triângulos a poliméricas por meio da formação de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações não covalentes (NETTO; FREM; MAURO, 2008). Essas estruturas são aplicadas no ramo do magnetismo, para fins biológicos, na catálise e termocromismo (DIAS, 2019).

4.4 Ligantes dicarboxilatos

As espécies dicarboxílicas, o qual compreende os ânions dicarboxilatos e ácidos dicarboxílicos estão presentes em diversas partes do sistema vivo. Participam do metabolismo celular controlando a atividade de vários receptores enzimáticos e processos biossintéticos (malonato, succinato, fumarato, malato, aspartato, glutarato citrato entre outros), no sistema nervoso central atuam como reguladores do impulso sináptico (aspartato e glutamato). Na indústria são produtos químicos comuns no ramo farmacêutico e cosmético, já no caso dos aromáticos como trimesatos e ftalatos são utilizados na indústria de plásticos (CURIEL; MÁZ-MONTOYA; SÁNCHEZ, 2015).

Os ânions carboxilatos e dicarboxilatos se coordenam de forma monodentada, quelante e fazendo ponte do tipo do tipo $n^1: n^1: \mu^2$ entre dois centros metálicos com diferentes conformações como syn,syn; syn,anti e anti,anti (CORRÊA, 2007) conforme representados na Figura 5 .

Figura 5 - Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - 1.1.2 - syn, syn, (IV) - 1.1.2 - syn, anti, (V) - 1.1.2- anti, anti, (VI) - 1.1.1 - syn, anti.



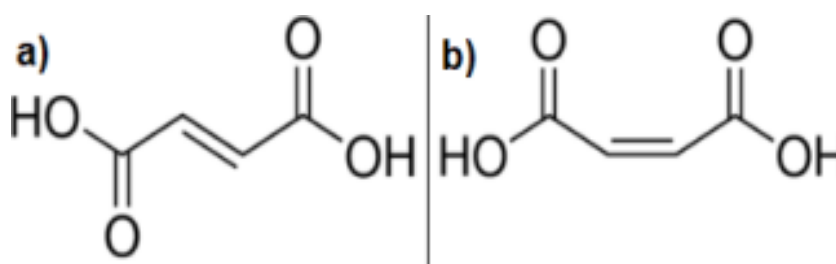
Fonte: CORRÊA (2007)

O fumarato é um dicarboxilato que será utilizado como ligante na síntese de complexos neste trabalho, por apresentar flexibilidade de coordenação como citado anteriormente.

4.4.1 Ligante fumarato

O ácido fumárico ou ácido butenodióico, forma *trans*, e seu isômero ácido maleico, forma *cis*, são isômeros de fórmula molecular $C_4H_4O_4$ (FIGURA 6). O ácido fumárico ocorre abundantemente na natureza, ele foi isolado pela primeira vez em 1832 por Winkler, a partir da planta *Fumaria officinalis*. Apresenta-se como sólido branco em condições ambientes (KNESEBECK, 2019; ALVES, 2013).

Figura 6 - a) Estrutura dos ácidos fumárico e maleico b)



Fonte: KNESEBECK (2019)

O ácido butenodióico é utilizado na produção de resinas sintéticas, cola para papel, aditivos para elastômeros, na produção de polímeros como poliésteres e copolímeros, indústria de alimentos é usado em misturas secas de bebidas (SILVA; IONASHIRO, FILHO); KNESEBECK, 2019).

4.5 Compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são compostos orgânicos que evaporam facilmente à temperatura ambiente. A volatilidade e lipofilicidade juntamente com o menor tamanho molecular e falta de carga, faz da inalação o meio de exposição principal. Esses compostos são absorvidos rapidamente por meio do pulmão, trato gastrointestinal e pele. Para a propriedade lipofilicidade dos solventes a tendência é que ela aumenta com o aumento do número de átomos de carbono e halogênio, ao passo que a volatilidade diminui (ANAND; PHILIP; MEHENDALE, 2014).

Os COVs são um dos mais importantes poluentes do ar no interior (LIU; LITTLE, 2012). A qualidade do ar interno é motivo de preocupação devido ao aumento de tempo gasto nesses ambientes. O ar interno é se refere ao ar em áreas não industriais de residências, escritórios, escolas e hospitais, por exemplo. Hoje em dia, as pessoas gastam mais de 80% de seu tempo em ambientes internos como casa, escritório, carro e centro comercial. E estudos têm indicado que a poluição no ambiente interno é maior do que em ambientes externos (WANG; ANG; TADE, 2007). A exposição aos COVs pode gerar a redução da produtividade do trabalhador, efeitos agudos na saúde, como irritações oculares e respiratórias, dores de cabeça, fadiga e sintomas asmáticos (LIU; LITTLE, 2012).

As principais fontes desses poluentes no ar interno incluem materiais de construção, móveis, atividades humanas como limpeza, uso de copiadoras, atividades de renovação e construção ou fontes externas, por exemplo, tráfego intenso. A concentração de COVS no ambiente interno depende de diversos fatores como força da fonte, taxa de troca de ar, tipo de ventilação, idade do prédio, possível umidade dentro de casa ou dano causado por mofo, taxa de

emissão da fonte, propriedades de sorção da sala e possíveis reações químicas (SALONEN *et al.*, 2009).

4.6 Amônia

A amônia, NH_3 , é um gás incolor à temperatura ambiente, bastante solúvel em água e possui um odor muito forte. Seu ponto de fusão é de $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$, e o ponto de ebulição de $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$. A amônia é um dos solventes mais utilizados para o estudo de reações químicas, podendo formar misturas explosivas com o ar, à temperatura e pressão ambiente, quando disponível em concentrações de 16-27% em volume. Ela é utilizada em diversas aplicações, a mencionar, uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, na forma de sais de amônio (nitrato, fosfato, sulfato) ou uréia, como agente neutralizador na indústria do petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais, porque possui poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico, assim é adequado para ser usado em grandes máquinas de refrigeração industrial, evitando o uso de compostos clorofluorcarbonetos (CASTRO *et al.*, 2011; FELIX; CARDOSO, 2004).

A amônia resiste na atmosfera entre uma e duas semanas podendo ser retirada desta por processos físicos de deposições seca e úmida ou por processos químicos. As principais reações que consomem a amônia gasosa compreende a oxidação com formação de NOX e reação com espécies ácidas produzindo partículas secundárias. Nessas partículas, a amônia está presente como sal de amônio e dependendo das condições de umidade e temperatura, que atuam no equilíbrio químico, pode haver interconversão entre essas espécies. Logo, é mais adequado a representação geral como NH (FELIX; CARDOSO, 2004).

As pessoas que trabalham na indústria em que há adição de amônia estão sujeitas aos seus efeitos toxicológicos, além do uso doméstico de produtos químicos com amônia. Em refinarias de petróleo, diversos odorantes provém das etapas de refino, uma delas é a amônia (SCHIRMER, 2004). Está também é produzida no estágio inicial de decomposição de carnes (COSTA, 2014).

O contato com a amônia decorre, principalmente, por vazamentos de gás nas instalações de produção, armazenamento ou transporte de amônia,

contato com o ar após a aplicação de fertilizantes contendo amônia no solo, em instalações de confinamento de animais onde o NH_3 é produzido pela decomposição do estrume e uso de produtos de limpeza com teores de 5% a 25% de amônia dissolvida. O relatório anual de 2017 do Sistema Nacional de Dados de Envenenamento da Associação Americana de Centro de Controle de Envenenamento relatou 1.366 exposições a limpadores de vidro e 489 exposições a limpadores de uso geral (PADAPPAYIL; BORGER, 2022).

O efeito instantâneo por exposição à amônia são queimaduras na pele, olhos e trato respiratório. Ela se dissolve na água dos tecidos e produz o hidróxido de amônio responsável por decompor as proteínas celulares, saponificar os lipídios da membrana celular ocasionando a ruptura e morte celular (PAROD, 2005).

Em 08 de junho de 1978, a norma regulamentadora (NR) foi aprovada pela portaria nº 3.214, regulamentando os artigos 189 a 196 do Capítulo V, Título II da Consolidação das Leis do Trabalho (SCHIRMER, 2004; GOVERNO FEDERAL BRASILEIRO, 2020). A NR-15 ANEXO N.º 11 estabelece os agentes químicos cuja exposição acima do limite de tolerância é classificada como insalubridade para absorção por via respiratória em jornada de trabalho de até 48 horas por semana. Para a amônia o limite de tolerância é de 20 ppm. Portanto, para manter a segurança das pessoas em ambientes domésticos e industriais é necessário materiais capazes de detectar estes compostos orgânicos voláteis.

4.7 Vapocromismo

Cromismo é um fenômeno de alteração de cor quando o material recebe um estímulo externo tal qual a luz, voltagem, temperatura e entre outros estímulos. O ditiazolilarileno, por exemplo, é afetado pela irradiação de luz, a cor das moléculas hexafeniletano se modificam dependendo do campo elétrico, assim a luz e a voltagem podem ser mensuradas pela mudança de cor dessas moléculas respectivamente. (HAMAGUCHI; SATOMI; ANDO, 2018; THOMAZINI, 2015).

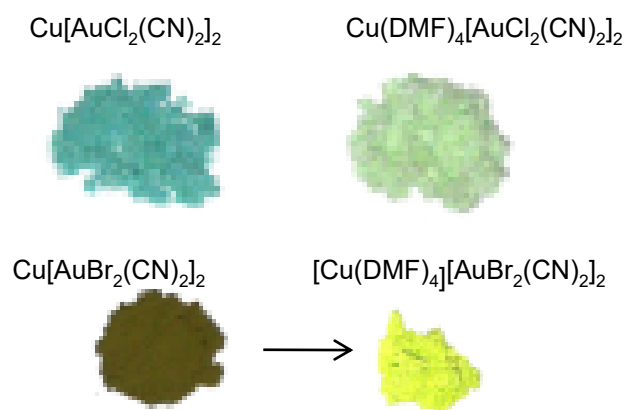
Vapocromismo é um tipo de cromotropismo, nas qual ocorre a mudança de cor de um material ao ser exposto a vapores de um dado solvente. A mudança de cor favorece o uso desses materiais como um simples sensor para a

revelação de vapores tóxicos (FARROKHPOUR; JOUYPAZADEH; KARBASIZADEH, 2021). As substâncias vapocrômicas respondem aos COVs de duas formas diferentes. No tipo I de substâncias vapocrômicas, há modificações estruturais mais ou menos sutis no empacotamento cristalino induzindo a alterações nas interações intermoleculares, por exemplo, interações metal-metal, empilhamento π , ligações de hidrogênio e interações C-H- π . No tipo II ocorre a ligação direta de um analito a um material no estado sólido (WENGER, 2013).

Lefebvre *et al.* (2004) preparou um novo $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ baseado em polímeros de coordenação e identificaram dois polímeros com propriedades vapocrômicas: o polímero verde $\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2$ e o azul $[\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{DMSO})_2]$. As moléculas de DMSO são facilmente substituídas por moléculas de H_2O a temperatura ambiente formando o $[\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ para ambos os polímeros apesar de terem estruturas de estado sólidos diferentes. Com a adição de vapor de DMSO a conversão é reversível apenas para o polímero verde. O comportamento vapocrômico também é válido para outros solventes doadores, portanto, iniciando com um sólido de qualquer $[\text{Cu}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2(\text{solvente})_x]$, a exposição a certo solvente produz um novo complexo. Exceto para o caso de solventes doadores muito fortes como piridina e amônia que se ligam fortemente ao Cu^{2+} e não se deslocam facilmente para outros solventes.

Ovens e Leznoff (2015) prepararam dois polímeros de coordenação vapocrômica (Figura 7) $[\text{Cu}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]_2]$ onde X é Cl ou Br. A exposição do azul claro $[\text{Cu}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]_2]$ ao vapor de dimetilformamida (DMF) produziu o verde-azul $[\text{Cu}(\text{DMF})_4[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]_2]$. Já o verde oliva $[\text{Cu}[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]_2]$ mudou para o verde-amarelo claro $[\text{Cu}(\text{DMF})_4][\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]_2]$.

Figura 7 - Exposição do $\text{Cu}[\text{AuCl}_2(\text{CN})_2]_2$ e $\text{Cu}[\text{AuBr}_2(\text{CN})_2]_2$ ao DMF



Fonte: OVENS; LEZNOFF (2015) modificado

Hamaguchi, Satomi e Ando (2018) sintetizaram o complexo 1 $[\text{Cu}(\text{pyea})_2(\text{ester})](\text{PF}_6)_2$ e o complexo 2 $[\text{Cu}(\text{pyea})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, na qual pyea é o 2-(2-piridil)etilamina e ester é o acetato de etila. A água e o acetato de etila são os solventes. A cor do complexo 1 muda gradualmente sob atmosfera do roxo para o azul apontando que a molécula de acetato de etila do complexo poder substituída por água após uma hora. O complexo 2 não apresentou mudança de cor esperada de azul para o roxo após duas semanas sob atmosfera de acetato de etila.

4.8 Modelo de cores RGB

O modelo de cores RGB do inglês (red, green e blue) foi baseado na teoria de Young-Helmholtz da visão de cores tricromáticas, desenvolvida por Thomas Young e Hermann von Helmholtz no início do século XIX, e no triângulo de cores de James Clerk Maxwell (YOUNG, 1802; MAXWELL, 1857). É um modelo de cores aditivas onde as cores primárias vermelha, verde e azul são adicionadas em diferentes proporções permitindo a reprodução de uma ampla gama de cores (BROADBENT, 2004).

Esse modelo foi desenvolvido para representar a exibição de imagens coloridas em sistemas eletrônicos como computadores e televisões. Com o passar do tempo teve sua utilização estendida a equipamentos de digitalização de imagens como máquinas fotográficas digitais.

A construção do modelo utilizando as cores primárias é devida sua relação com a fisiologia do olho humano, estas maximizam a diferença entre as

respostas das células cone da retina humana à luz de diferentes comprimentos de onda (CHARLES, 2003).

4.8.1 Espaço de cores

Um espaço de cores é uma organização de cores matematicamente estruturada que permite representações reprodutíveis de cores em sistemas eletrônicos com representações analógicas e digitais (LOGVINENKO, 2015).

Um modelo de cores é um modelo matemático abstrato que descreve a forma como as cores pode ser representado como duplas de números ou triplas como em RGB (YAN; LI; HIROTA, 2021).

Para que o modelo possa ser associado a um sistema globalmente entendido de interpretação de cor é necessário adicionar uma função de mapeamento entre o modelo de cor e um espaço de cores de referência. O padrão de referência mais usual é o espaço de cores CIELAB, projetado para abranger todas as cores visíveis pelos humanos (CHARLES, 2003).

4.8.2 Espaço de cores CIELAB

O espaço de cores CIELAB foi proposto pela International Commission on Illumination (CIE) em 1976, a cor é definida utilizando três variáveis: L^* para luminosidade, a^* e b^* que são as coordenadas cromáticas, representadas pelas quatro cores únicas da visão humana: vermelho, verde, azul e amarelo. Concebido na teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. O valor de L^* , é definido zero para preto e branco em 100, O eixo a^* é relativo às cores oponentes verde-vermelho, com valores negativos em relação ao verde e valores positivos em relação ao vermelho. O eixo b^* Representa os oponentes azul-amarelo, com números negativos em direção ao azul e positivo em relação ao amarelo (JAIN, 1989; CHARLES, 2003).

As relações não lineares para L^* , a^* e b^* destinam-se a imitar a resposta não linear do sistema visual. Além disso, mudanças uniformes de componentes no espaço de cores $L^*a^*b^*$ visam corresponder a mudanças uniformes na cor

percebida, de modo que as diferenças perceptivas de cor são definidas pela comparação numérica de uma amostra com o padrão. Conhecida como Delta (Δ) e indica as diferenças nas coordenadas absolutas da cor. Os deltas de luminosidade (ΔL^*), croma (ΔC^*), e tonalidade (ΔH^*) podem ser positivos (+) ou negativos (-) (JAIN, 1989; CHARLES, 2003).

O espaço de cor CIELAB apresenta eficiente para diferir cores com luminosidade próxima e baixa saturação de elementos cromáticos, o modelo é falho em diferenciar amostras saturadas, apresentando nessas condições divergências das diferenças avaliadas por instrumentação comparada a avaliações realizadas pelo olho humano (JAIN, 1989; CHARLES, 2003).

4.8.3 CIE 2000

A fórmula de diferença de cor CIE 2000 foi um aprimoramento dos modelos antecessores buscando superar as limitações verificadas nos modelos desenvolvidos até o momento, define um cálculo para que as diferenças calculadas pelos instrumentos se aproximem dos limites de percepção de cor do olho humano dentro do espaço do CIE Lab (Espaço de cor $L^*a^*b^*$). Índices específicos podem ser atribuídos às diferenças de luminosidade ΔL^* , saturação ΔC^* , e tonalidade ΔH^* , pelo uso dos coeficientes S_L , S_C e S_h respectivamente. Consequentemente, os cálculos incorporam as características dos limites de percepção de cor do olho humano no espaço no CIE Lab (Espaço de cor $L^*a^*b^*$): 1) Dependência da Saturação, 2) Dependência da Tonalidade, 3) Dependência da Luminosidade (CHARLES, 2003).

Com a fórmula de diferença de cor (Espaço de Cor $L^*a^*b^*$) eram diferentes do modelo CIE Lab que a diferença de cor ΔE^*_{ab} ou a diferença de cromaticidade Δa^*b^* são representadas no espaço utilizando um círculo perfeito ou um retângulo no espaço de cor $L^*a^*b^*$ no modelo CIE2000, a diferença de cor ΔE_{00} é representada por uma elipse com o maior eixo na direção da saturação, que é a forma do limite de percepção do olho humano. Na região com baixa saturação, o peso dos coeficientes S_L , S_C e S_h se aproximam respectivamente de 1, tornando a elipse com formato mais circular, o efeito do ângulo de tonalidade também é considerado. Como resultado a fórmula abrange outra

característica dos limites de percepção do olho humano no CIE Lab (Espaço de Cor $L^*a^*b^*$): 4) Mudança de direção na percepção de cor em ângulos próximos a 270 graus (azul) (desvio na direção da saturação (SHARMA; WENCHENG; DALAL, 2004).

4.9 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético é uma técnica instrumental empregada para identificar compostos ou analisar o comportamento de uma amostra. Fundamenta-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula. (SALEM, 2012; MOREIRA, 2021). A faixa principal para determinação de grupos funcionais está entre 4000 e 400 cm^{-1} denominada como infravermelho médio. Há possibilidade de as vibrações serem tipo estiramento assimétrico (ν_s) e simétrico ($\nu_{s\text{}}$) ou deformação angular (ϕ), entre outras. As vibrações moleculares podem ser do tipo estiramento ou deformação angular podendo também ser classificadas como simétricas ou assimétricas (MOREIRA, 2021).

Apenas as ligações que têm um momento de dipolo que muda como uma função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma variação da técnica de espectrometria no infravermelho de maior sensibilidade (BATISTUTI, 2012). que aliada às vantagens resultantes das possibilidades de processamento dos dados digitais, abriram as portas para esta espectroscopia ser aplicação em áreas anteriormente consideradas difíceis como microscopia, espectroscopia de reflexão difusa, espectroscopia fotoacústica e suas primeiras aplicações na área médica (BATISTUTI, 2012). Os espectrofotômetros que operam com FT-IR podem possuir acessórios de refletância total atenuada que eliminam o oneroso preparo de amostras e a obtenção de espectros pouco reprodutíveis.

5 PARTE EXPERIMENTAL

Nesse tópico foram apresentados os materiais utilizados e suas procedências, os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados.

5.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de cobre (II) e o solvente aplicado nos testes vapocrômicos estão listados na tabela 1.

Quadro 2 - Reagentes e solventes utilizados

Componentes	Fórmula molecular	Função	Marca
Cloreto de cobre (II) dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fonte de Cu^{2+}	Neon
Fumarato de sódio	$\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$	Fonte do ligante fumarato	Acros organics
Pirazol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	Fonte do ligante pirazol	Sigma- Aldrich
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Solvente para o teste vapocrômico	-
Água	H_2O	Solvente	-

Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022)

5.1 Procedimento experimental

5.2.1 Preparação do complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ (A1); pz = pirazol

Sob agitação constante, 0,500 g de cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi suspenso em 5 mL de água destilada. À esta mistura foram adicionados 1,198g de pirazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) previamente solubilizado em 10 mL de água destilada, permanecendo sob agitação magnética constante por 30 minutos até a completa reação de complexação. Após esse período, o material passou por processo de lavagem com água destilada e filtração simples. O precipitado resultante foi seco em estufa e armazenado em dessecador para eliminar a umidade e, assim, ser submetido aos testes posteriores.

5.2 Preparação do complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}(\text{A2})$; pz = pirazol; fum = fumarato

Sob agitação constante, 0,500 g de cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi suspenso em 5 mL de água destilada. À esta mistura foi adicionado gota a gota, com o auxílio de uma pipeta de pasteur, 0,3993g de pirazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) previamente solubilizado em 10 mL de água destilada. Em seguida, 0,9387 g de fumarato de sódio ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) foram solubilizados em 10 mL de água destilada e posteriormente essa solução foi adicionada gota a gota a suspensão que permaneceu sob agitação magnética constante por 30 minutos até a completa reação de complexação. Após esse período, o material passou por processo de lavagem com água destilada e filtração simples. O precipitado resultante foi seco em estufa e armazenado em dessecador para eliminar a umidade e, assim, ser submetido aos testes posteriores.

5.3 Preparação do complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}(\text{A3})$. fum = fumarato

Sob agitação constante, 0,500 g de cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi suspenso em 5 mL de água destilada. Foram adicionados gota a gota, com o auxílio de uma pipeta de pasteur, 1,4081 g de fumarato de sódio ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_4$) previamente solubilizados em 10 mL de água destilada, permanecendo sob agitação magnética constante por 30 minutos. Após esse período, o material passou por processo de lavagem com água destilada e filtração simples. Em seguida, o precipitado resultante foi seco em estufa e armazenado em dessecador.

5.4 Técnicas de caracterização

A seguir estão descritas as técnicas utilizadas na caracterização química e física do complexo. Os equipamentos utilizados foram cedidos pelo do Departamento Acadêmico de Química da UTFPR – Campus Londrina.

5.4.1 Ponto de fusão

Os valores de ponto de fusão (PF) foram determinados em equipamento MQAPF -301- Microquímica. O limite máximo temperatura é de 350 °C.

5.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de fourier e reflectância total atenuada (FT-IR/ATR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , foram coletados no espectrofotômetro Nicolet Imapct 400, utilizando Refletância Total Atenuada (ATR).

5.5 Análise do comportamento vapocrômico

O estudo do comportamento vapocrômico das amostras A1, A2 e A3 sob atmosfera saturada de amônia está apresentado na Figura 8. Foram pesadas 0,0560 g de cada amostra e na sequência foram acondicionadas em uma bandeja. Adicionou-se 15 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) nos cantos vazios da bandeja e posteriormente a bandeja foi fechada com plástico filme. Após 20 minutos de exposição à amônia foi possível observar a mudança de coloração dos complexos sintetizados.

Figura 8 – Estudo do comportamento vapocrômico dos complexos A1, A2 e A3, expostos à vapores de NH_3 .



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022)

O registro das imagens digitalizadas dos complexos antes e após a exposição aos vapores de amônia foi realizado utilizando a câmera frontal de 12 megapixel e resolução de 4000 x 3000 pixel de um aparelho celular da marca Motorola modelo moto X4.

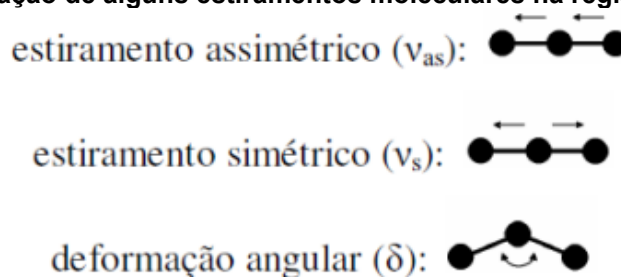
Buscando utilizar modelo de espaço de cor que permita determinar em valores de cor mensurados eletronicamente diferenças próximas das perceptíveis pelo olho humano realizou o cálculo do índice ΔE_{00} utilizando o modelo CIE2000, o cálculo foi realizado utilizando a ferramenta online CIE2000 Calculator, esta emprega bibliotecas open source para determinação do ΔE_{00} a partir de valores de RGB das amostras a serem comparadas (COLORMINE.ORG, 2022).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é de grande importância na elucidação de estruturas de diversas classes de compostos de coordenação por permitir identificar determinados grupos funcionais na molécula e o modo de coordenação dos ligantes, possibilitando a detecção de ligações hidrogênio. Esta técnica caracteriza-se pela movimentação das moléculas em diferentes direções, acarretando distintos estiramentos das mesmas, como ilustrado pela Figura 9 (STEVANATO 2009).

Figura 9 -Representação de alguns estiramentos moleculares na região do infravermelho



Fonte: STEVANATO (2009)

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante abordar aspectos básicos sobre o comportamento dos ligantes pirazol e do dicarboxilato fumarato, pois para esse tipo de ligante é possível sugerir, por meio dos dados de FT-IR, o modo de coordenação metal-ligante.

6.2 Investigação espectroscópica do ligante livre pirazol

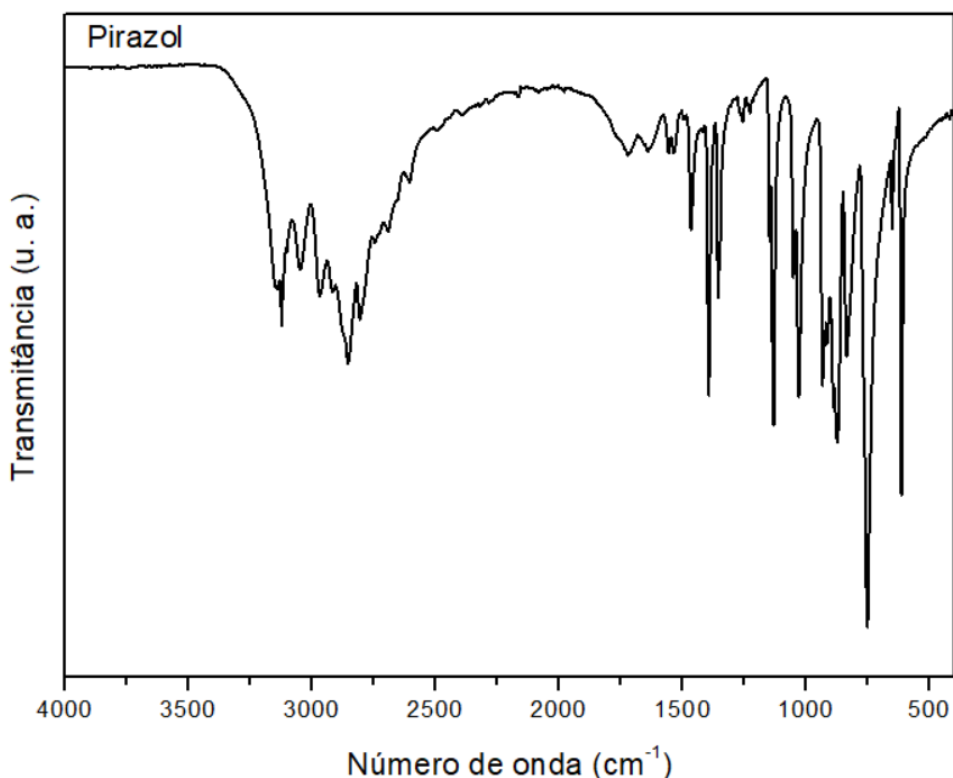
A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é de fundamental importância na determinação do modo de coordenação dos pirazóis. Alguns modos vibracionais são relevantes para se determinar de qual maneira o pirazol se coordena ao átomo metálico, principalmente os modos ν_{NH} e respiração do anel (ϕ). A presença da banda ν_{NH} no espectro indica a coordenação do ligante no modo neutro, visto que quando o ligante se coordena

de modo aniônico, essa banda não está presente no espectro. A banda respiração do anel (ϕ) também auxilia no diagnóstico dos modos de coordenação dos pirazóis. Estudos mostraram que esta banda, observada na região de 1596-1533 cm^{-1} no caso dos pirazóis livres, desloca-se para 1572-1512 cm^{-1} quando o pirazol se coordena pelo monodentado.

Quando o ligante atua no modo exobidentado ela se desloca para frequências ainda mais baixas (1520-1490 cm^{-1}), além de ocorrer o desaparecimento da banda νNH .

Os modos vibracionais νNH , respiração do anel (ϕ) e νCH fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre (Figura 10), o modo νNH caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de 3500-2200 cm^{-1} devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares. Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada.

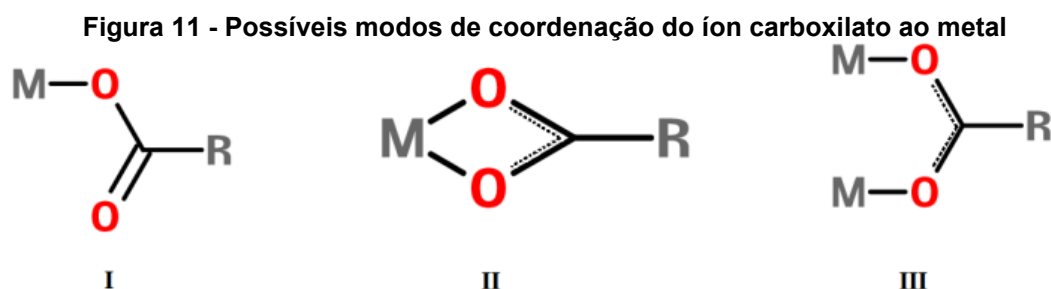
Figura 10 - Espectro de infravermelho para o ligante pirazol livre



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022)

6.3 Investigação espectroscópica do ligante livre fumarato

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante abordar aspectos básicos sobre o comportamento de ligantes carboxilatos, pois para esse tipo de ligante é possível sugerir, por meio dos dados de FT-IR, o modo de coordenação metal-ligante. A coordenação do grupo carboxilato ao metal origina duas bandas intensas, largas e bem características, sendo a mais intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}), o qual pode ser observado entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda menos intensa atribuída ao estiramento simétrico (ν_{s}), que é observada geralmente em torno de 1400 cm^{-1} . A partir da comparação destas bandas originadas do íon carboxilato complexado ao metal, pode-se sugerir o tipo de coordenação metal-ligante (MOREIRA, 2021; DEACON; PHILLIPS, 1980). A coordenação ao metal pode ocorrer, basicamente, de três maneiras, como mostrado na Figura 11.



Fonte: MOREIRA (2021)

A estrutura I é característica de complexos monodentados, a estrutura II relaciona-se a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos bidentado em ponte. Estudos utilizando dados de FT-IR, obtidos para vários acetatos e trifluoroacetatos, além de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips (1980), concluíram que: considerando-se o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_{s}(\text{COO}^-)$], pode-se sugerir de que modo a coordenação ocorre, quando comparada a variações de estiramento ($\Delta\nu$) do grupo carboxilato do sal de sódio (composto iônico) e dos complexos com esse ligante, como mostrado na Tabela 2 (Moreira, 2021).

Tabela 1 - Modos de coordenação possíveis para o grupo carboxilato de sais do ligante em relação a seus complexos, obtidos em função da variação dos estiramentos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$.

$\Delta\nu = [\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$	Modos de coordenação
$\Delta\nu$ complexo $\gg \Delta\nu$ sal de sódio do ligante	I
$\Delta\nu$ complexo $\ll \Delta\nu$ sal de sódio do ligante	II
$\Delta\nu$ complexo $\sim \Delta\nu$ sal de sódio do ligante	III

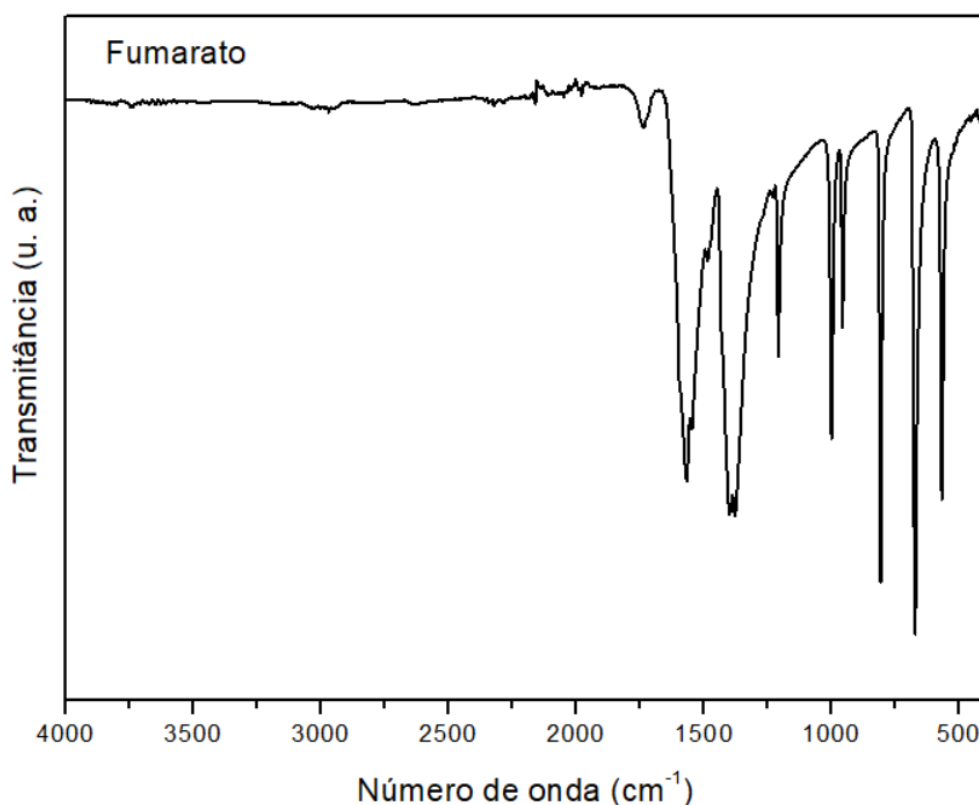
Fonte: MOREIRA (2021)

A coordenação do grupo dicarboxilato, em especial o ligante fumarato, origina duas bandas intensas, largas e bem características, sendo a mais intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}) observado entre 1650 e 1550 cm^{-1} e a outra banda, menos intensa, é atribuída ao estiramento simétrico (ν_s), observada geralmente em torno de 1400 cm^{-1} (MOREIRA, 2021).

A coordenação do grupo fumarato caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ($\nu_{as}\text{COO}^-$) e estiramento simétrico ($\nu_s\text{COO}^-$) no espectro no IV (Figura 12). O grupo fumarato é muito versátil do ponto de vista de coordenação, já que ele apresenta uma dupla ligação C = C, ainda que ela confira uma certa rigidez estrutural ao composto. No entanto, verifica-se uma tendência do ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos. O estiramento assimétrico que ocorre em uma faixa espectral de 1680 a 1590 cm^{-1} e o estiramento simétrico entre 1400 a 1350 cm^{-1} , conferem uma coordenação em ponte do íon carboxilato e o centro metálico. Em uma faixa espectral entre 1600 e 1585 cm^{-1} para o estiramento assimétrico e 1440 a 1380 cm^{-1} para o estiramento simétrico, conferem uma coordenação exo-bidentado e quelante do grupo fumarato ao centro metálico.

A Figura 12 ilustra o espectro de infravermelho para o ligante livre, o dicarboxilato fumarato.

Figura 12 - Espectro vibracional na região de 4000 - 400 cm^{-1} do IV para o ligante livre fumarato



Fonte: Autoria própria (2022).

Por possuir essas características para inferir grupos funcionais e possíveis modos de coordenação, a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi empregada para análise dos 03 complexos sintetizados antes e após à exposição à vapores de NH_3 : $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ -A1, $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ - A2 e $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ - A3.

6.4 Investigação espectroscópica dos complexos sintetizados.

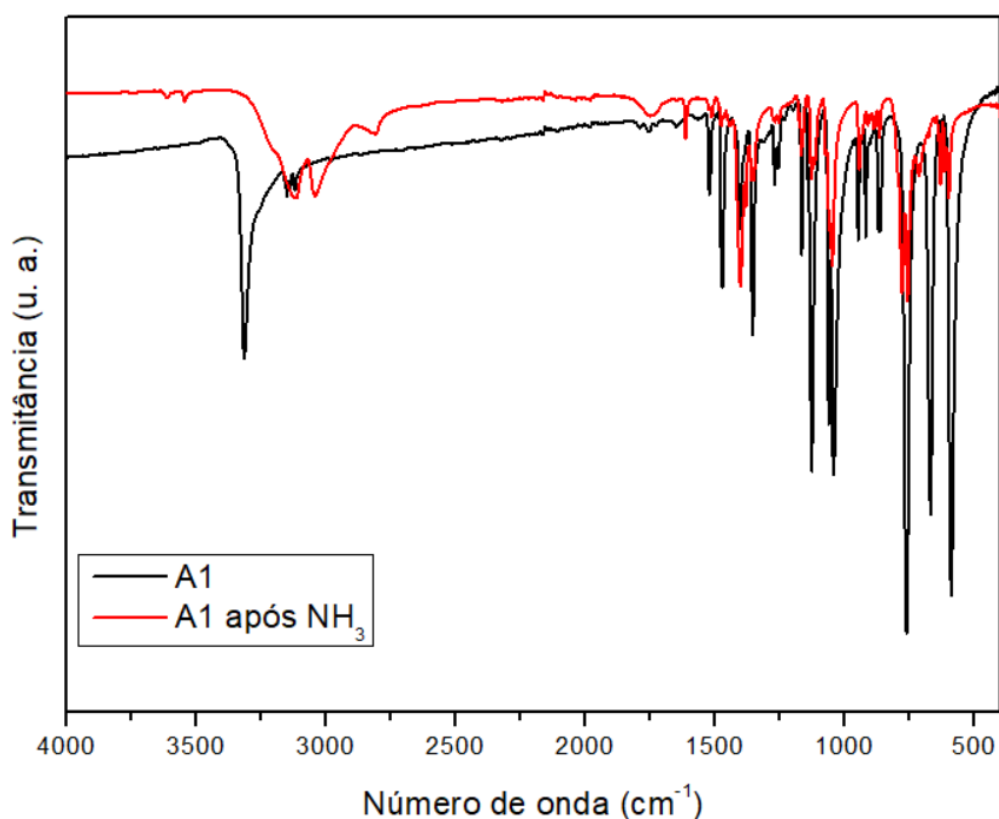
6.4.1 Complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ - A1 antes e após a exposição à vapores de NH_3

Os modos vibracionais νNH , respiração do anel e νCH fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros no IV do ligante livre (Figura 13), o modo νNH caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de 3500-2200 cm^{-1} devido à existência de ligações de hidrogênio provenientes de interações intermoleculares.

Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se pelo modo monodentado pela interação promovida entre a base de Lewis, ou seja, houve o envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada.

Dessa forma, no espectro no IV do composto $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ - A1 (Figura 13) notou-se que as bandas de estiramento νNH tornam-se mais finas ($3301\text{-}3165\text{ cm}^{-1}$) quando comparado ao ligante livre. Simultaneamente, observa-se um deslocamento da banda de respiração do anel (φ) de $1596\text{-}1533\text{ cm}^{-1}$ (pirazol livre) para $1529\text{-}1466\text{ cm}^{-1}$.

Figura8 - Espectro vibracional na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ do IV para o complexo $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ - A1. O espectro em preto (A1) se refere ao complexo antes da exposição e o vermelho (A1 após NH_3) após a exposição a vapores de NH_3 .



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022)

Quando os pirazóis se desprotonam e assumem o modo de coordenação exobidentado, esta banda desloca-se para $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$, juntamente com o desaparecimento da banda νNH .

A presença do pirazol monodentado no composto A1 foi sugerida pelo o aparecimento de três bandas νCH em $810, 777, 688\text{ cm}^{-1}$.

Observando os espectros do composto A1 e do composto exposto a vapores de NH_3 , notou-se um alargamento da banda na região de 3125 a 3029 cm^{-1} , confirmando a coordenação da amônia ao centro metálico.

6.4.2 Complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ - A2 antes e após a exposição à vapores de NH_3

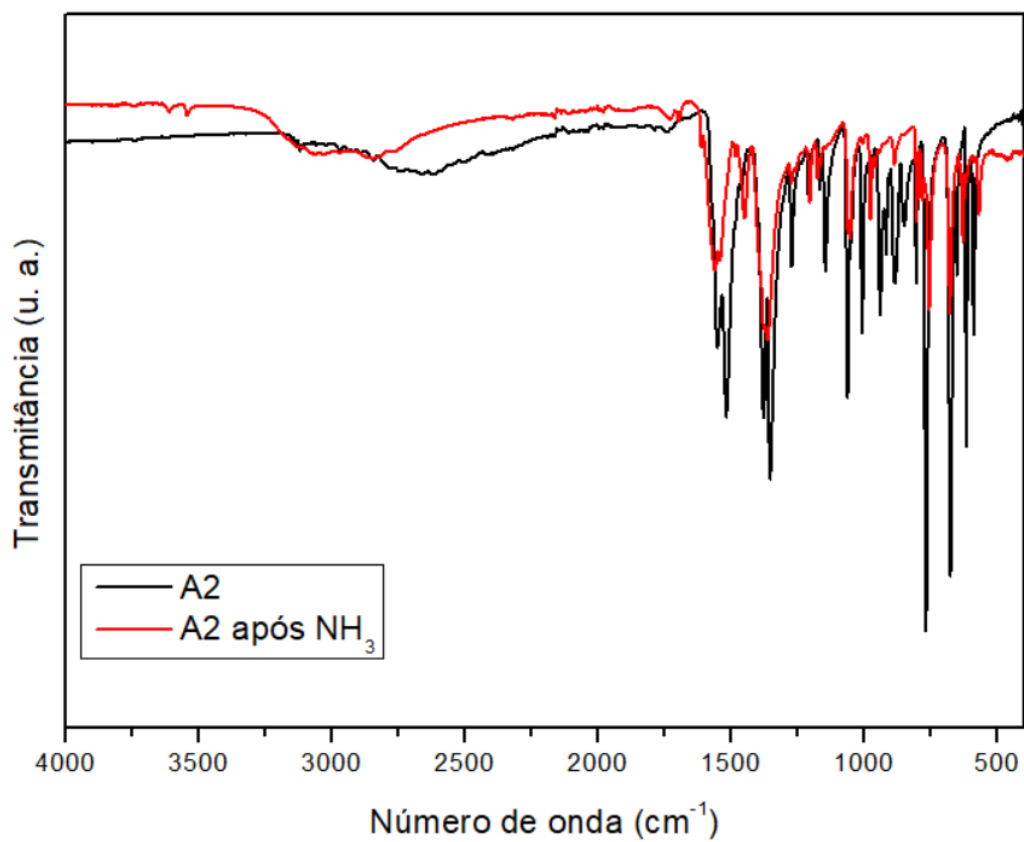
A coordenação monodentada do pirazol ao cobre (II) foi sugerida pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Além das importantes bandas referentes aos modos νNH e ϕ (respiração do anel), a coordenação mono ou bidentada dos pirazois também é evidenciada através da banda referente à ligante livre e também o deslocamento da banda ϕ (respiração do anel) de 1577 cm^{-1} deformação angular da ligação C-H.

Nos espectros no IV dos complexos, foi observado o afinamento da banda referente ao modo νNH (aproximadamente 3200 cm^{-1}) comparada à banda do para 1517 cm^{-1} . Este modo de coordenação também é evidenciado pelo aparecimento de duas bandas γCH nos espectros dos complexos A2 (antes e depois da exposição a vapores de NH_3) em 756 e 654 cm^{-1} .

A coordenação do grupo fumarato também se caracterizou pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) em 1563 cm^{-1} e estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) em 1341 cm^{-1} nos espectros no IV.

Ao analisar o complex A2 exposto à vapores de NH_3 , observou-se os modos vibracionais de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) em 1569 cm^{-1} e estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) em 1364 cm^{-1} , conforme representado pela Figura 14.

Figura 14 - Espectro vibracional na região de 4000-400 cm^{-1} do IV para o complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ - A2. O espectro em preto (A2) se refere ao complexo antes da exposição e o vermelho (A2 após NH_3) após a exposição a vapores de NH_3 .

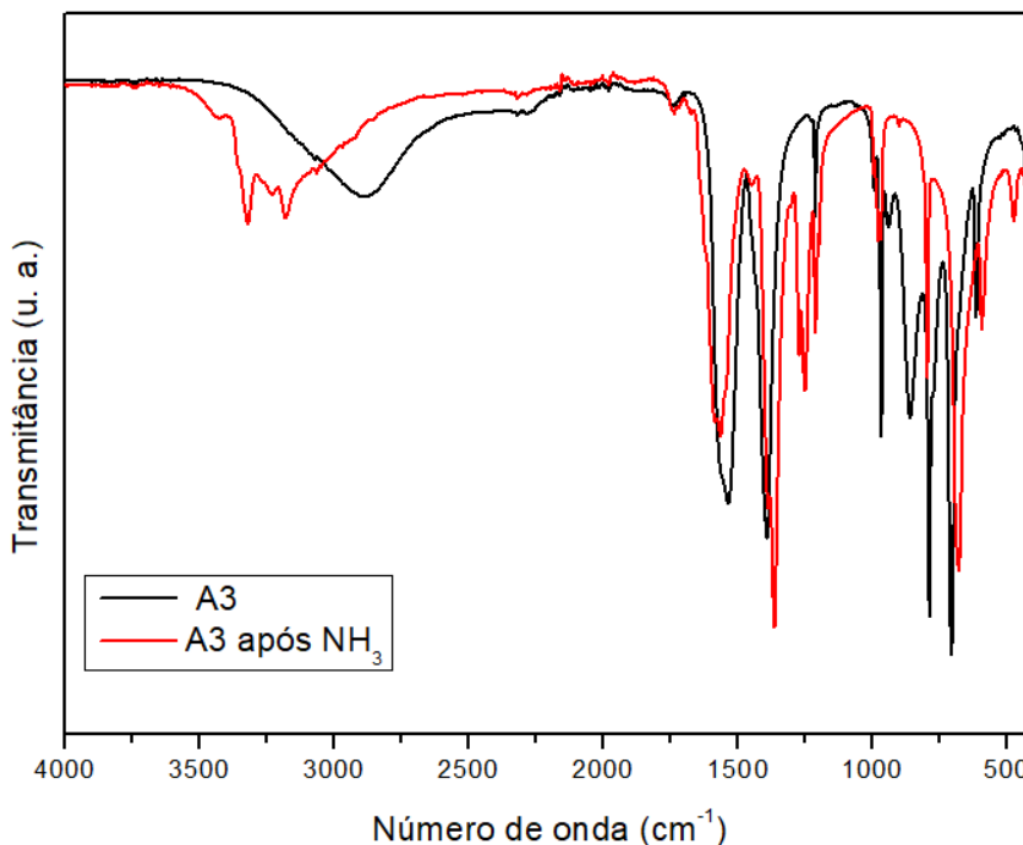


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022)

6.4.3 Complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ - A3 antes e após a exposição à vapores de NH_3

Dessa forma, no espectro no IV do composto A3, Figura 15, notou-se que as bandas de coordenação do grupo fumarato também se caracterizou pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico (ν_{asCOO^-}) em 1546 cm^{-1} e estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}) em 1387 cm^{-1} nos espectros no IV. Para o composto A3 exposto ao vapor de NH_3 apresentou os modos vibracionais estiramento assimétrico (ν_{asCOO^-}) em 1546 cm^{-1} e estiramento simétrico (ν_{sCOO^-}) em 1387 cm^{-1} . Analisando o espectro vibracional composto de partida A3 e do composto A3 exposto ao vapor de NH_3 (Figura 13), observou-se a coordenação do ligante amim (NH_3) ao centro metálico devido o aparecimento dos modos vibracionais ν_{NH} , caracterizado por uma absorção larga na região de $3500\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ devido à existência de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Figura 15 - Espectro vibracional na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ do IV para o complexo $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ - A3. O espectro em preto (A3) se refere ao complexo antes da exposição e o vermelho (A3 após NH_3) após a exposição a vapores de NH_3



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA (2022).

Conforme mencionado anteriormente, para a interação iônica, a absorção (ν_{COO^-}) do grupo RCOOM ocorre praticamente na mesma região do ânion RCOO^- , pois a possibilidade de ressonância é máxima, resultando em um caráter parcial da ligação dupla C-O.

Na interação monodentada, a ordem de ligação C-O é apreciavelmente afetada e uma configuração pseudo éster é obtida, RCOOM. Ocorre um acréscimo no valor da banda de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as COO}^-}$), um decréscimo no valor da banda de estiramento simétrico ($\nu_{\text{s COO}^-}$) e conseqüentemente um acréscimo no $[\Delta\nu_{\text{as COO}^-} - \Delta\nu_{\text{s COO}^-}]$. Valores relativamente altos de $\Delta\nu$ (acima de 200 cm^{-1}), normalmente são indicativos de coordenação monodentada.

Para o complexo A3 a variação do $\Delta\nu$ foi equivalente a 159 cm^{-1} e para o complexo após a exposição a vapores de NH_3 o $\Delta\nu$ foi de 233 cm^{-1} .

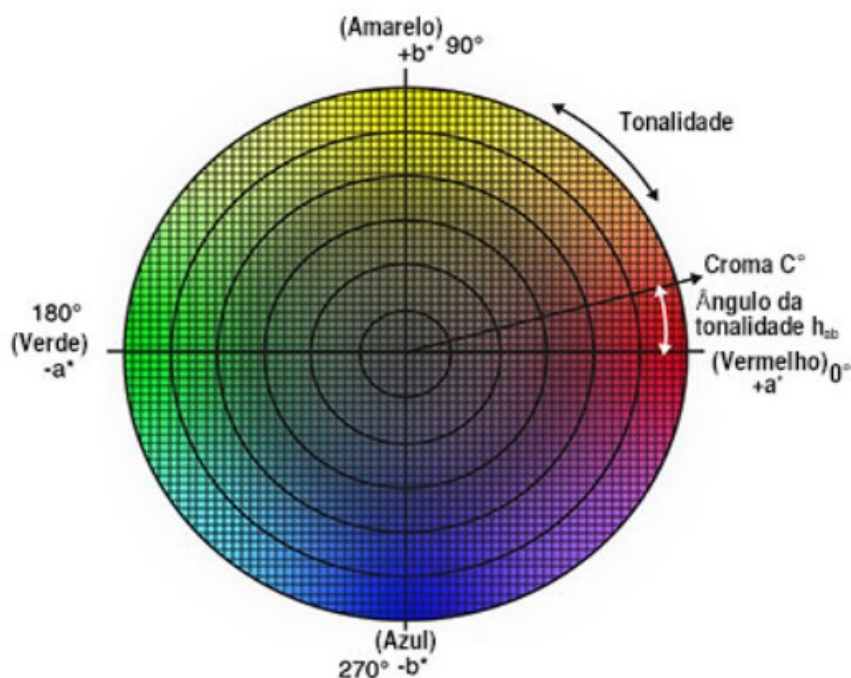
O efeito do vapocrômismo na coloração de A1, A2 e A3 foram descritos a seguir.

6.5 Análise das cores

Buscando utilizar modelo de espaço de cor que permita determinar em valores de cor mensurados eletronicamente diferenças próximas das perceptíveis pelo olho humano realizou o cálculo do índice ΔE_{00} utilizando o modelo CIE2000, o cálculo foi realizado utilizando a ferramenta online CIE2000 Calculator, esta emprega bibliotecas open source para determinação do ΔE_{00} a partir de valores de RGB das amostras a serem comparadas (COLORMINE.ORG, 2022).

A Figura1 representa o espaço de cor obtido pelo método CIELAB. O vetor de saturação C, representa a distância do eixo de luminosidade (L) e inicia em zero no centro. O ângulo de tonalidade (h) começa no eixo +a, e se movimenta em sentido anti-horário. É expresso em graus, onde 0° é vermelho e 90° é amarelo, 180° é verde e 270° representa azul.

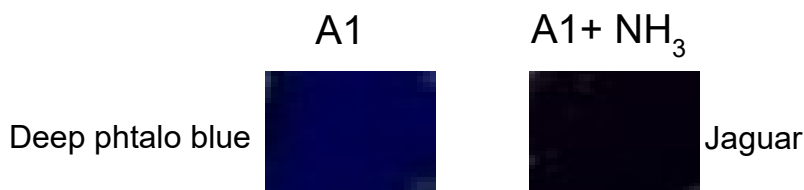
Figura9 - Posição das formulações no diagrama de cromaticidade.



Fonte: KONICA MINOLTA (2022).

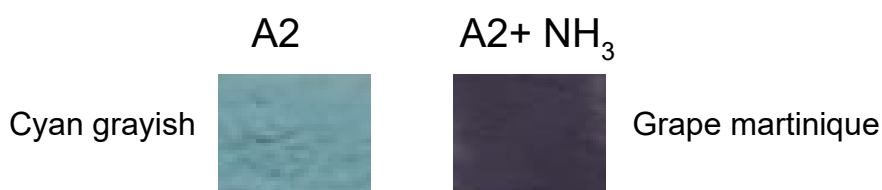
A alteração da cor apresentada pelos complexos A1, A2 e A3 estão ilustradas pelas figuras 16 -18.

Figura 16 - Composto A1 antes e após à exposição a amônia (A1+ NH₃).



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 17 - Composto A2 antes e após à exposição a amônia (A2+ NH₃).



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura18 - Composto A3 antes e após a exposição à amônia (A3+ NH₃).



Fonte: Autoria própria (2022)

Todos os complexos apresentaram diminuição do componente L após a exposição à amônia, isso demonstra que todos apresentaram diminuição da luminosidade aproximando do preto.

Em relação ao componente a^* , os complexos A2 e A3 antes da exposição mostraram-se voltados à coloração verde, já o complexo A1 apresentou a coloração vermelha. Após a exposição à amônia o complexo A1 apresentou diminuição do componente a^* demonstrando deslocamento em direção a coloração verde. Já os complexos A2 e A3 apresentaram deslocamento em direção a cor vermelha. Em relação a b^* , todos os complexos apresentaram-se voltados para a coloração azul e após a exposição os compostos apresentaram deslocamentos.

Em relação a saturação indicada pelo fator C, o complexo A1 apresentou diminuição frente a exposição de amônia, seguido do complexo A2 que

apresentou pouco efeito nesse fator, o complexo A3 apresentou elevação da saturação quando expostos ao gás amônio.

Quando avaliado o efeito da exposição na tonalidade da cor do complexo, pode-se observar que o fator h apresentou-se pouco afetado após a exposição no complexo A1, comportamento diferente dos complexos A2 e A3 que apresentaram aumento do ângulo demonstrando, que o complexo A2 mudou a tonalidade partindo de valores entre o verde e azul para valores representando tonalidade entre o azul e o vermelho, já o complexo A3 apresentou alteração de tons entre o verde e azul para valores entre o azul e o vermelho.

Os fatores apresentados demonstram alterações na coloração decorrentes a exposição do complexo a moléculas de amônio utilizando o modelo de espaço de cor CIELAB, o emprego desse modelo para avaliação de diferenças perceptíveis pelo olho humano pode apresentar conclusões equivocadas principalmente em amostras como o complexo A3 que apresentou aumento da saturação após a exposição a amônio.

Os valores de ΔE_{00} obtidos pela comparação dos diferentes complexos quando expostos a vapores de amônia demonstraram que o complexo A2 apresentou alteração mais significativa de cor com ΔE_{00} de 41,16 e 45,00 respectivamente alterações de cor, o complexo A1 apresentou alteração menos significativa de cor com ΔE_{00} de 20,82 e 6,12.

Valores de ΔE_{00} tem relevante importância em setores industriais, valores mínimos são estabelecidos de forma determinar valores mínimos que detectam diferenças perceptíveis pelo olho humano, esses valores podem variar dependendo da amostra e da iluminação da amostra no momento da digitalização da imagem, em geral diferenças de cores em amostras que apresentam ΔE_{00} inferior a 2 são classificadas como imperceptíveis.

Tabela 2 - L* luminosidade; a* coordenada verde (-) /vermelho (+); b* coordenada azul(-) /amarelo (+); C* croma; h ângulo de tonalidade; ΔE diferença total de cor pelo CIE2000

	A1		A2		A3	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
L	5	1	62	25	70	35
a	31	3	-12	7	-9	15
b	-44	-5	-8	-9	-10	-45
C	54	6	15	11	13	48
h	305	301	215	308	231	288
ΔE	20,82		41,16		45,00	

Fonte: Autoria própria (2022)

Deve-se ressaltar que os complexos vapocrômicos tem potencial para aplicação em sensores, demandando apresentar diferenças perceptível de cor quando exposto a molécula alvo em condições de luminosidade triviais ao ambiente de trabalho, que no presente estudo buscou realizar a digitalização da imagem em condições de luminosidade o mais próximo da realidade de aplicação de um possível sensor.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os compostos de coordenação $[\text{Cu}(\text{pz})_6]^{2+}$ (A1), $[\text{Cu}(\text{fum})_2(\text{pz})_2]^{2-}$ (A2) e $[\text{Cu}(\text{fum})_3]^{4-}$ (A3) foram sintetizados utilizando os ligantes de fumarato e pirazol. A amostra A3 apresentou maior estabilidade térmica.

As análises pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirmaram a coordenação dos ligantes ao centro metálico Cu^{2+} .

O caráter vapocrômico foi revelado após as três amostras apresentarem mudanças de coloração quando expostos à vapores de NH_3 . Os valores de ΔE_{00} indicaram que os todos os complexos apresentam coloração perceptível pelo olho humano, sendo que complexos A2 e A3 apresentaram maior potencialidade para serem aplicados como sensores químicos vapocrômicos.

REFERÊNCIAS

- ALBINO, E. D.; SANTOS, B. R.; STEVANATO, A. Síntese de compostos de coordenação contendo cobre (II) com ligantes dicarboxilatos: estudo de suas propriedades vapocrômicas. **O Conhecimento Científico na Química 2**. Ponta Grossa: Ed. Atena, p. 265-281, 2021.
- ALVES, D. L. Síntese e caracterização de complexos de cobre(II) contendo hidrazidas alifáticas e 1,10 – fenantrolina. 2022. 38 f. TCC (Graduação) - Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.
- ALVES, F. S.; BEMBO, L. H.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y. Thermoanalytical study of heavier trivalent lanthanides fumarates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. n. 113, p. 739 - 744, 2013.
- ANAND, S. S.; PHILIP, B. K.; MEHENDALE, H. M. Volatile organic compounds. **Encyclopedia Of Toxicology**, v. 3, p. 967-970, 2014.
- ATKINS, P. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BATISTUTI, M. R. Classificação de fungos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. 2012. 174 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.
- BENITO, Q.; BALOGH, C. M.; EL MOLL, H.; GACOIN, T.; CORDIER, M; RAKHMATULLIN, A.; LATOUCHE, C.; MARTINEAU-CORCOS, C.; PERRUCHAS, S. Luminescence vapochromism of a dynamic copper iodide mesocate. **Chemistry. European Journal**, v.24, n.71, p 18868-18872.
- BROADBENT, A. D. A critical review of the development of the cie1931 rgb color matching functions. **Wiley Periodicals, Inc**, Québec, v. 29, n. 4, p. 267-272, 2003.
- BROWN, T. L.; LEMAY, Jr. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química, a Ciência Central**. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Halc, 2005.
- CASTRO, J.R.M.; BRANCO, D.L.; BALBO, V.R.; OLIVEIRA, M.F.; ANDRADE, J.F. Determinação de amônia no ar utilizando um sensor piezelétrico de quartzo. **Eclética Química**, v. 36, n. 2, p. 21- 49, 2011.
- CHARLES A. P. **Digital Video and HDTV: Algorithms and Interfaces**. Burlington: Morgan Kaufmann Publishers, 2003.

COLORMINE.ORG. CIE2000 Calculator. Disponível em:
<<http://colormine.org/delta-e-calculator/Cie2000>>. Acesso em: 08 dez. 2022.

CORRÊA, J. R. A. Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Caracterização estrutural e propriedades vapocrômicas. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

COSTA, L. C. Avaliação higiênico-sanitária e físico-química de carne moída in natura comercializada em Campo Mourão - PR. 2014. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnóloga de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

CURIEL, D.; MÁZ-MONTOYA, M.; SÁNCHEZ, G. Complexation and sensing of dicarboxylate anions and dicarboxylic acids. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 284, p. 19-66, 2015.

DALL'OGGIO, C.; HOEHNE, L. Compostos de coordenação e a química inorgânica. **Revista Destaques Acadêmicos**, Lajeado, v. 5, n. 4, p. 79-83, 2013.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Review**, v. 33, p. 227-250, 1980.

DIAS, I. M. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação contendo ligantes pirazólicos funcionalizados. 2019. 171 f. Dissertação (mestrado) - Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2019.

FARROKHPOUR, H.; JOUYPAZADEH, H.; KARBASIZADEH, M. Theoretical study of the vapochromic properties of a mononuclear Pd(II) complex with piroxicam ligands for the detection of the vapor of several solvents. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116508, 2021.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FRIEDMAN, A.; ELBAZ, L. Heterogeneous electrocatalytic reduction of carbon dioxide with transition metal complexes. **Journal Of Catalysis**, v. 395, p. 23 - 35, 2021.

GÖRGÉNYI, M.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; KIRÁLY, Z. Solubility of volatile organic compounds in aqueous ammonia solution. *Chemosphere*, v. 59, n. 8, p. 1083-1090, 2005.

GUO, H; LEE, S.C; CHAN, L.Y; LI, W.M. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p.57- 66, 2004.

HAMAGUCHI, T.; SATOMI, N.; ANDO, I. Synthesis, characterization and vapochromic behavior of bis-2-(2-pyridyl) ethylamine copper (II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 474, p. 113-116, 2018.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**. V. 2, 4 ed. LTC: Grupo GEN, 2013.

JAIN, A. K. **Fundamental of digital image processing**. Nova Jersey: Prentice Hall, 1989.

KATO, M.; YOSHIDA, M.; SUN, Y.; KOBAYASHI, A. New aspects of vapochromic metal complexes: cooperative phenomena in functions and structures. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 51, p. 100477, 2022.

KNESEBECK, A. M. Síntese química de ácido málico com o catalisador montmorilonita k10. 2019. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

KONICA, M. Compreendendo o Espaço de Cor CIE L*C*h. Disponível em: <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>. Acesso em: 08 ago. 2022.

KURIYAMA, S.; NISHIBAYASHI, Y. Development of catalytic nitrogen fixation using transition metal complexes not relevant to nitrogenases. *Tetrahedron*, v. 83, p. 131986, 2021.

KWON, J. W.; PARK, H. W.; KIM, W. J.; KIM, M. G.; LEE, S. J. Exposure to volatile organic compounds and airway inflammation. **Environmental Health**, v. 17, n. 1, p. 1-8, 2018.

LEFEBVRE, J.; BATCHELOR, R. J.; LEZNOFF, D. B. [Cu[Au(CN)₂]₂(DMSO)₂]:golden polymorphs that exhibit vapochromic behavior. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 126, n. 49, p. 16117-16125, 2004.

LEGENDRE, A. D. O. Novas espécies moleculares e supramoleculares de cobre(II) contendo aminas bidentadas: síntese, caracterização estrutural e investigação do comportamento vapocrômico. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

LI, K.; CHEN, Y.; WANG, J.; YANG, C. Diverse emission properties of transition metal complexes beyond exclusive single phosphorescence and their wide applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 433, p. 213755, 2021.

LIU, Z.; LITTLE, J. C. Materials responsible for formaldehyde and volatile organic compound (VOC) emissions. **Toxicity Of Building Materials**, v. p. 76-121, 2012.

LOGVINENKO, A. D. The geometric structure of color. **Journal Of Vision, Association for Research in Vision and Ophthalmology (ARVO)**. v. 15, n. 1, p. 16-16, 2015.

LUNARDI, W. G.; BATISTA, S. C.; Síntese e caracterização de um complexo de cobre (II) com ácido salicílico. In: SEMINÁRIO DE PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO DO IF-SC, 1., 2016, Criciúma. **Anais [...]**. Criciúma: Ifsc, 2016. p. 97-97.

MAXWELL, J. C. XVIII.— Experiments on Colour, as perceived by the Eye, with Remarks on Colour-Blindness. *Transactions Of The Royal Society Of Edinburgh*, v. 21, n. 2, p. 275-298, 1857.

MCGRAW, K. E.; RIGGS, D. W.; RAI, S.; NAVAS-ACIEN, A.; XIE, Z.; LORKIEWICZ, P.; LYNCH, J.; ZAFAR, N.; KRISHNASAMY, S.; TAYLOR, K.C.; CONKLIN, D.J.; FILIPPIS, A. P.D; SRIVASTAVA, S.; BHATNAGAR, A. Exposure to volatile organic compounds acrolein, 1,3-butadiene, and crotonaldehyde is associated with vascular dysfunction. **Environmental Research**, v. 196, p. 110903, 2021.

MOREIRA, J. M. Síntese e caracterização de compostos metálicos com ligantes nitrogenados/carboxilatos para uso como fotossensibilizadores em células solares. 2021. 90 f. Dissertação (Doutorado) – Curso de química Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2021.

NETTO, A.V. D. G; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, pp. 1208-1217, 2008.

OVENS, J. S.; LEZNOFF, D. B. Raman detected sensing of volatile organic compounds by vapochromic $[Cu[AuX_2(CN)_2]_2$ (X = Cl, Br) coordination polymer materials. **Chemistry Of Materials**, v. 27, n. 5, p. 1465-1478, 2015.

Padappayil R.P.; Borger J. Ammonia Toxicity. **StatPearls Publishing**, 2022.

PAROD, R. J. Ammonia. **Encyclopedia Of Toxicology**, v. 1, p. 101-102, 2005.

RODGERS, G. E. **Química inorgânica descritiva, de coordenação e de estado sólido**. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2018.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. COBRE. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 161-162, 2012.

ROLEWICZ-KALIŃSKA, Anna; LELIĆIŃSKA-SERAFIN, Krystyna; MANCZARSKI, Piotr. Volatile organic compounds, ammonia and hydrogen sulphide removal using a two-stage membrane biofiltration process. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 165, p. 69-80, 2021.

SALONEN, H. J.; PASANEN, Anna-Liisa; LAPPALAINEN, S. K.; RIUTTALA, H. M.; TUOMI, Tapani M.; PASANEN, P. O.; BÄCK, B. C.; REIJULA, K. E. Airborne concentrations of volatile organic compounds, formaldehyde and ammonia in finnish office buildings with suspected indoor air problems. **Journal Of Occupational And Environmental Hygiene**, v. 6, n. 3, p. 200-209, 2009.

SANTIAGO, P. H. D. O. Síntese, avaliação estrutural e espectroscópica de complexos de cobre(II) com ligantes hidrazona. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

SANTOS, A. O. D. Avaliação do potencial vapocrômico de compostos de coordenação de cobre(II) com ligantes dicarboxilatos e pirazol. 2021. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciada em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. 2004. 140 f. Dissertação (Doutorado) - Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SHARMA; WENCHENG; DALAL. The CIEDE2000 color-difference formula: implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Wiley Periodicals**, v. 30, n. 21, p. 21-30, 2004.

SILVA, L.; VICTOR, M.; LOPES, W.; CUNHA, S. COBRE: produção industrial e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1154-1161, 2019.

SILVA, P. B. D. Investigação da atividade biológica de complexos de cobre(II) contendo ligantes nitrogenados. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SOARES, L. C. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação contendo um ligante pirazólico funcionalizado. 2019. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2019.

STEVANATO, A. Investigação estrutural e efeitos imunológicos e tuberculostáticos de complexos de paládio (II). 2009. 177f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

STEVANATO, A.; SANTOS, B. R.; SILVA, C. D.; VIEIRA, D. D. C. Complexos de cobre(II) com ligantes dicarboxilatos: investigação de seu comportamento vapocrômico. In: CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2., 2020. Online: Eng Mat, 2020.

TIAGO, F. D. S. Descrição teórica de complexos de metais de transição com ligantes hidrazona com potencial aplicação farmacológica. 2015. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

WANG, S.; ANG, H.M.; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. **Environment International**, v. 33, n. 5, p. 694-705, 2007.

WENGER, O. S. Vapochromism in Organometallic and Coordination Complexes: chemical sensors for volatile organic compounds. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 5, p. 3686-3733, 2013.

YAN, F.; LI, N.; HIROTA, K. QHSL: a quantum hue, saturation, and lightness color model. **Information Sciences**, v. 577, p. 196-213, out. 2021.

YOUNG, T. II. The Bakerian Lecture. On the theory of light and colours. *Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London*, v. 92, p. 12 - 48, 1802.