



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
BIMETÁLICOS DE MnCu e CoCu**

Marcus Vinícius Figueiredo Horta Moreira

**Belo Horizonte - MG
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS
BIMETÁLICOS DE MnCu e CoCu**

Marcus Vinícius Figueiredo Horta Moreira

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Emerson Fernandes
Pedroso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso (orientador)

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Prof^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Monografia aprovada em 20 de agosto de 2014

**Belo Horizonte - MG
2014**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e meus pais, a minha mãe por seu apoio, força e confiança que me transmitiu durante toda a vida. A meu pai pelo investimento, pelos simples e valiosos ensinamentos e pela cobrança por resultados. Expresso uma enorme gratidão às minha irmãs, que admiro pela dedicação e sucesso profissional. A todos os componentes da grande família, tios e tias, primos e primas em especial a Mark Flávio, Daniel, Tony e Magna.

Ao professor Emerson Pedroso por seus conhecimentos, tempo e paciência empregados na execução desse trabalho. A todos os mestres e professores que tive no decorrer da minha vida de estudante, pois contribuíram para a construção do meu caráter e conhecimento.

À instituição CEFETMG, um ambiente propício á formação de cidadãos e profissionais, capacitados a desempenhar funções de trabalho e de individuo ativo e contribuinte na evolução da sociedade.

E aos amigos que a Química proporcionou o encontro e que estiveram próximos, durante os momentos mais difíceis da graduação Lucas, Leonardo, Rafael e Kátia Carvalho. Àqueles que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

LISTA DE ABREVIATURAS

AA – Absorção Atômica

Bu₄NOH - Tetrabutilamônio hidróxido

BuCu(dxba) - precursor monometálico de fórmula [n-Bu₄N]₂[Cu(dxba)].H₂O

CoCl₂ – Cloreto de cobalto

CoCu(dxba) - Complexo metálico de fórmula CoCu(dxba).7H₂O

DMSO – dimetilsulfóxido

DRX - Difração de Raios X

DTA – Análise Térmica Diferencial

dxba – 2,3-difenilquinoxalina-6,7-bis(oxamato)

FDX - Fluorescência de Raios X

IV - Espectroscopia Vibracional

IV : Espectroscopia de absorção no Infravermelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MnCl₂ – Cloreto de Manganês

MnCu(dxba) - Complexo metálico de fórmula MnCu(dxba).7H₂O

opba - ortofenilenobis(oxamato)

SCM - magnetos de cadeia única (*Single Chain Magnet*)

TG ou TGA - Análise termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

<i>Figura 1: Estrutura do composto $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$. As distâncias mais curtas entre as cadeias estão representadas pelas linhas tracejadas.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2: Reação de obtenção do Complexo $MCu(dxba)$ em que M representa átomos de Mn ou Co.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3: Reação de obtenção do precursor monometálico $[Bu_4N]_2[Cu(dxba)]$.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4: Esquema da estrutura molecular do radical p-nitrofenil nitronil nítróxido.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5: Esquema da estrutura molecular do sal condutor de transferência de carga $[TTF]^+ [TCNQ]^-$.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 6: Representação esquemática da estrutura do acetato de Mn_{12}. O anel externo compreende oito íons Mn^{3+} (círculos grandes com listas transversais), cada um com spin $S = 2$. O tetraedro interno contém quatro íons Mn^{4+} (círculos grandes quadriculados), cada um com spin $S = 3/2$.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7: Curva de histerese de Mn_{12} obtida a 2,1 K.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 8: Esquema da estrutura molecular da cadeia $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 9: Wilhelm Conrad Roentgen descobridor dos raios-X.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 10: Espectro eletromagnético de radiação.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 11: Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 12: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 13: Modelo simplificado da ligação química entre dois átomos.....</i>	<i>19</i>

<i>Figura 14: Tipos de vibração das ligações.</i>	20
<i>Figura 15: Diagrama de blocos para espectrômetro de absorção atômica de feixe único.</i>	21
<i>Figura 16: Representação da lâmpada de cátodo oco.</i>	22
<i>Figura 17: Equação química para a obtenção do composto MnCu(dxba).</i>	24
<i>Figura 18: Equação química para a obtenção do composto CoCu(dxba).</i>	26
<i>Figura 19: Complexos metálicos de manganês e cobalto respectivamente.</i>	28
<i>Figura 20: Micrografia do composto MnCu(dxba) aumentada em x50 evidenciado o tamanho irregular das placas.</i>	29

<i>Figura 21: Micrografia do composto MnCu(dxba) aumentada em x200.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 22: Micrografia do composto CoCu(dxba) aumentada em x50 evidenciado o tamanho irregular das placas.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 23: Micrografia do composto CoCu(dxba) aumentada em x200.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 24: Curva de Difração de Raios-X do composto MnCu(dxba).</i>	<i>32</i>
<i>Figura 25: Curva de Difração de Raios-X do composto CoCu(dxba).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 26: Espectro de absorção de IV do composto MnCu(dxba).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 27: Espectro de absorção de IV do composto CoCu(dxba).....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 28: Diagrama TG do composto MnCu(dxba).</i>	<i>39</i>
<i>Figura 29: Diagrama DTA do composto MnCu(dxba).</i>	<i>40</i>
<i>Figura 30: Diagrama TG do composto CoCu(dxba).....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 31: Diagrama DTA do composto CoCu(dxba).....</i>	<i>41</i>

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Composição centesimal do composto MnCu(dxba).....	25
Tabela 2: Composição centesimal do composto CoCu(dxba)	26
Tabela 3: Tentativa de atribuição de bandas no IV para o composto MnCu(dxba).....	34
Tabela 4: Tentativa de atribuição de bandas no IV para o composto CoCu(dxba)	36
Tabela 5: Resultado Quantitativo da Análise de Fluorescência de Raios X do MnCu(dxba).....	37
Tabela 6: Resultado Quantitativo da Análise de Fluorescência de Raios X do CoCu(dxba)	37
Tabela 7: Análise Elementar para o composto MnCu(dxba).....	38
Tabela 8: Análise Elementar para os compostos CoCu(dxba)	38

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE Mn, Co e Cu

MOREIRA, M. V. F. H.; PEDROSO E. F.

Os magnetos moleculares despertam interesse cada vez maior em físicos e químicos. Devido a sua fundamental aplicação na tecnologia moderna, o estudo das propriedades magnéticas destes materiais, bem como a busca por novos magnetos ainda não descritos, é primordial na pesquisa científica contemporânea. Além de suas propriedades magnéticas muitas outras características estão sendo estudadas nestes compostos, podendo-se destacar propriedades óticas, catalíticas e biológicas.

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de dois polímeros bimetálicos, sendo um de Manganês e Cobre e outro de Cobalto e cobre.

Os complexos MnCu(dxba) e CoCu(dxba) foram sintetizados partindo-se do precursor monometálico Cu(dxba) e dos sais cloreto de cobalto (CoCl₂) e o cloreto de manganês (MnCl₂). Os compostos foram sintetizados em meio aquoso, uma estratégia inédita e diferente das citações dos materiais de referência.

Os compostos obtidos experimentalmente foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FDX), Análise Térmica (TG/DTA), Espectrometria de absorção atômica e Espectroscopia Vibracional no infravermelho (IV). As análises concretizadas em tais produtos confirmaram o sucesso da síntese com a obtenção dos complexos bimetálicos de Mn--Cu e Co—Cu.

Palavras Chave: síntese de compostos de coordenação, polímeros de coordenação, caracterização.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho consiste na tentativa de sintetizar dois novos compostos contendo manganês/cobre e cobalto/cobre a partir de um precursor de cobre monometálico. A utilização de um precursor monometálico de cobre e de cloreto do metal de transição em meio reacional em aquoso consiste em uma estratégia de síntese inédita, em que não consta nos materiais referência.

A observação de propriedades magnéticas na matéria remota a antiguidade e vem fascinando o homem durante séculos. Os primeiros relatos datam de 800 a.C. e são atribuídos aos filósofos gregos. [1]

Ao ouvir a palavra magnetismo é comum pensar nos pequenos ímãs grudados na porta das geladeiras ou mesmo nas questionáveis terapias magnéticas [2]. Podemos lembrar ainda do magnetismo da Terra e da importância da bússola. [3] na história das navegações. A bússola, instrumento inventado pelos chineses por volta do ano 85 d.C. [3] é baseada na propriedade de uma agulha magnetizada de se orientar na direção do campo magnético terrestre, por isso foi instrumento muito importante para a navegação.

O magnetismo, dentre outros conceitos, é um ramo da física que está incumbido de estudar propriedades de sistemas magnéticos, e está associado também com o fenômeno através do qual um objeto atrai outro objeto.

Vários compostos de coordenação estão tendo suas propriedades magnéticas estudadas nos últimos 30 anos. [4] A estratégia de se aglomerar vários íons paramagnéticos em uma mesma molécula foi utilizada para se aumentar o momento magnético destes materiais. Seguindo esta direção no começo do século 21 foi observado que cadeias poliméricas isoladas contendo vários íons metálicos poderiam se comportar como um nanomagnet, criando-se assim os "Single Chain Magnet" ou SCM. Outro modo de se aumentar o momento magnético de moléculas é baseado na obtenção de moléculas contendo vários spins, porem sem a

formação de um polímero. Estas moléculas são denominadas Imãs Moleculares isolados (SMM), pois as moléculas se comportam isoladamente como imãs moleculares. Outra característica importante destas moléculas são o relaxamento magnético lento e histerese magnética de origem molecular.

Uma classe de materiais magnéticos foi descoberta anteriormente aos SCM e SMM. Em meados da década de 80, compostos ferromagnéticos unidimensionais (polímeros 1D) foram extensivamente estudados. Neles há alternância dos centros magnéticos A e B ao longo da direção das cadeias. Estes centros magnéticos A e B podem ser dois metais, dois íons metálicos ou um íon de metálico e um radical orgânico.

O ordenamento ferromagnético tridimensional observado na cadeia $\text{MnCu}(\text{pba-OH})$ (figura 1) foi atribuído ao fato de que, ao longo de uma das direções perpendiculares ao eixo da cadeia, as separações entre cadeias de Mn -- Cu são menores do que as de Cu -- Cu e Mn -- Mn [5].

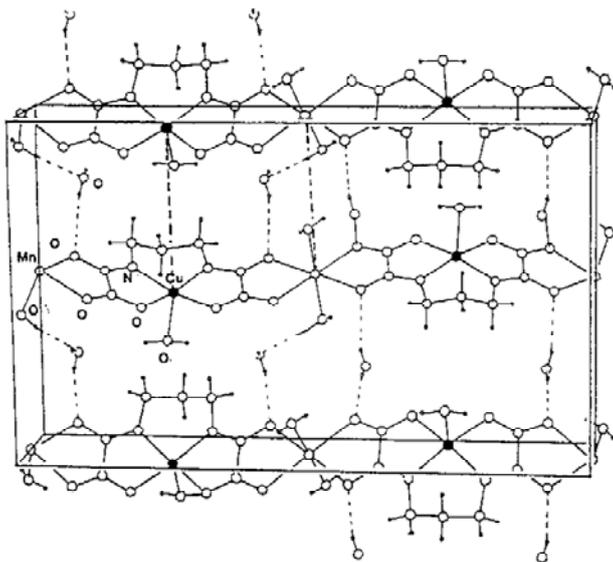


Figura 1: Estrutura do composto $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As distâncias mais curtas entre as cadeias estão representadas pelas linhas tracejadas.

Esta distribuição das cadeias de $\text{MnCu}(\text{pba})$ que favorece o ordenamento ferromagnético, não possui uma causa específica. Entretanto, as condições de síntese, meio reacional, reagentes, temperatura de reação e método de resfriamento, pode induzir tal configuração.

O trabalho desenvolvido neste projeto teve como objetivo principal obter os compostos de MnCu(dxba) e CoCu(dxba).

A obtenção dos compostos que são objetivo deste trabalho foram realizadas a partir da reação do precursor monomérico, contendo apenas um átomo metálico BuCu(dxba), com sais de cobalto ou de manganês (figura 2).

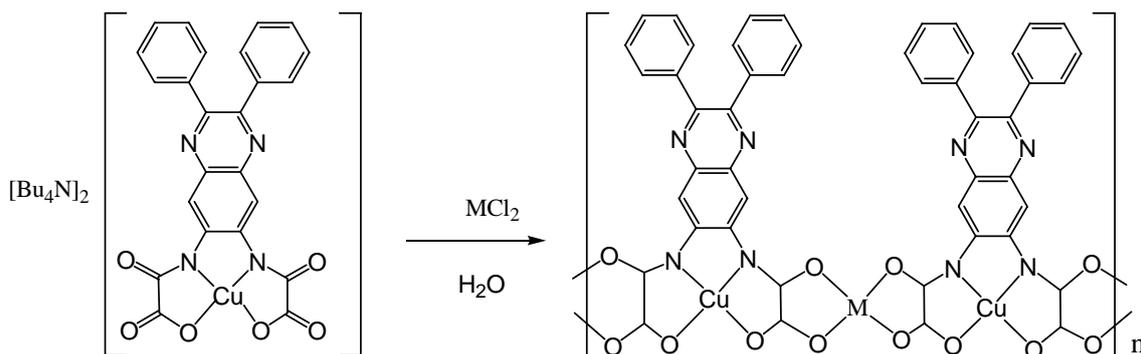


Figura 2: Reação de obtenção do Complexo MCu(dxba) em que M representa átomos de Mn ou Co.

A reação de obtenção do sistema estendido foi realizada em água, pois o precursor BuCu(dxba) é solúvel em água devido à presença do cátion $[\text{Bu}_4\text{N}]^{2+}$ é solúvel em água, o que faz com que o composto se dissocie gerando um ânion $[\text{Cu}(\text{dxba})]^{2-}$. Os cátions de Mn^{2+} ou Co^{2+} são complexados, através das carbonilas, ao ânion gerando o sistema estendido conforme mostrado na figura 1 em que M representa átomos de manganês ou cobalto.

O precursor monometálico de cobre utilizado já estava sintetizado. A síntese do precursor ocorre através da reação entre o Bu_4NOH – hidróxido de Tetrabutilamônio e o ligante orgânico dxba – 2,3-difenilquinoxalina-6,7-bis(oxamato) em $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em meio aquoso (figura2). A reação ocorre em meio básico, pois é maneira de se desprotonar a molécula do ligante retirando hidrogênio das aminas e o radical etila para que ocorra a complexação do cobre.

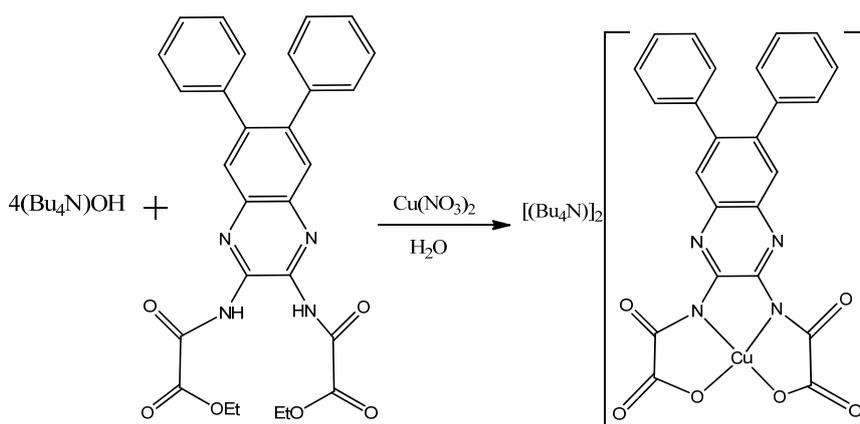


Figura 3: Reação de obtenção do precursor monometálico $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{dxba})]$.

O objetivo deste trabalho é a realização da síntese e caracterização dos complexos polimetálicos, sistemas estendidos, $\text{MnCu}(\text{dxba})$ e $\text{CoCu}(\text{dxba})$. A justificativa de se realizar as sínteses é seu elevado potencial de aplicação tecnológico, como constituinte de dispositivos de armazenamento, leitura e gravação de dados. obtenção de sistemas unidimensionais foi utilizada a proporção estequiométrica de 1 mol de precursor para 1 mol de sal de metal de transição. Essa proporção pré-definida foi obedecida para se diminuir a possibilidade de formação de complexos bi ou tridimensionais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Magnetos Moleculares

Os materiais magnéticos comercialmente empregados, denominados de magnetos clássicos, são constituídos basicamente de metais de elementos de transição, suas ligas e óxidos. As ferrites mais empregadas, obtidas por processo de sinterização, são óxidos de bário e ferro ($\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) e estrôncio e ferro ($\text{SrO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$) que fazem parte de um conjunto das cerâmicas magnéticas [6]. Com o crescente avanço tecnológico, tem surgido a necessidade de se substituir estes materiais por compostos que não apresentem certos inconvenientes como, por exemplo, condutividade elétrica, forte absorção de luz e densidade elevada.

Há aproximadamente duas décadas, os pesquisadores que trabalhavam em magnetoquímica [7], cujo propósito é investigar estruturas de substâncias por métodos baseados em fenômenos magnéticos, começaram a perceber que compostos de coordenação poderiam apresentar propriedades de interesse em aplicações que requeriam campos magnéticos permanentes ou não. A partir destas ideias foi possível a obtenção dos primeiros magnetos moleculares, que são sistemas moleculares capazes de apresentar propriedades magnéticas similares aos 3 magnetos clássicos, como efeitos de memória magnética [7], porém com algumas vantagens tais como solubilidade, supercondutividade, biocompatibilidade e transparência à luz, propriedades estas raramente encontradas em magnetos clássicos. Os magnetos moleculares podem ou não conter íons ou átomos metálicos. Seu magnetismo é devido tanto a um metal quanto a um não metal e são formados por moléculas isoladas ou por polímeros uni-, bi, ou tridimensionais, que sejam portadores de momento magnético. Dependendo da estratégia adotada para sua obtenção, estes magnetos podem ser agrupados em diferentes famílias. Serão apresentadas algumas delas como:

- Compostos puramente orgânicos;
- Compostos de transferência de carga;

- Clusters;
- Sistemas estendidos contendo íons metálicos.

2.2. Compostos de transferência de carga e puramente orgânico

Alguns compostos magnéticos moleculares, utilizam como precursor estruturas do tipo nitróxido [7,8]. O precursor do gênero é o radical p-nitrofenil nitronil nitróxido. Este composto puramente orgânico representado na Figura 3 apresenta temperatura de ordenamento magnético T_c à aproximadamente 0,6 K.

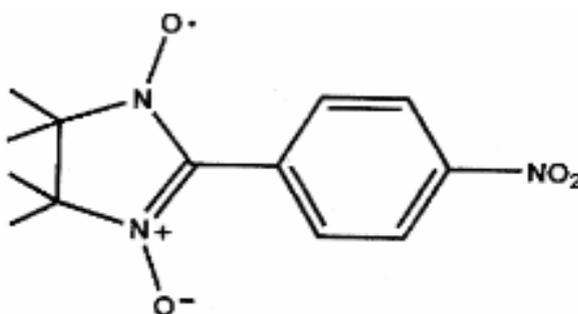


Figura 4: Esquema da estrutura molecular do radical p-nitrofenil nitronil nitróxido.

Outros tipos de radicais orgânicos apresentam propriedades interessantes, como os cátions radicalares derivados do tetratiofulvaleno. A partir deste cátion é possível a obtenção de supercondutores orgânicos [9]. O sal de transferência de carga contendo o cátion radicalar tetratiofulvaleno [TTF] e o ânion 4 tetraciano-p-quinodimetano [TCNQ] é paramagnético até uma temperatura crítica, a partir da qual manifesta supercondutividade. Ambos compostos mencionados nas Figuras 1 e 2 apresentam elétrons desemparelhados nos orbitais p que possuem momento magnético resultante da movimentação da carga em torno do próprio centro e momento angular, resultante do movimento orbital desta carga em torno do núcleo atômico. Estes momentos combinados conferem as propriedades magnéticas manifestadas por estes e vários outros compostos.



Figura 5: Esquema da estrutura molecular do sal condutor de transferência de carga [TTF] + [TCNQ]⁻.

2.3. Clusters

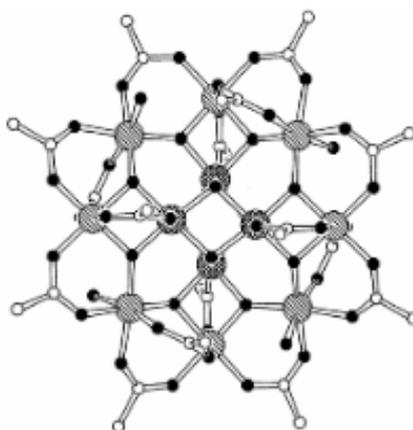


Figura 6: Representação esquemática da estrutura do acetato de Mn₁₂. O anel externo compreende oito íons Mn³⁺ (círculos grandes com listas transversais), cada um com spin $S = 2$. O tetraedro interno contém quatro íons Mn⁴⁺ (círculos grandes quadriculados), cada um com spin $S = 3/2$.

Clusters são agregados formados por vários centros metálicos. A denominação correta é dada apenas para agregados onde existam ligações metal-metal. Com o aumento do interesse por moléculas compostas por vários íons metálicos, este termo está sendo utilizado para denominar também moléculas que não contenham este tipo de ligação. Em 1992 [7b], o grupo do Professor Gatteschi e seus colaboradores, utilizando a estratégia "bottom up" e o acetato como ponte entre íons metálicos, descobriu que

uma molécula contendo doze íons manganês (cf. Figura 3) [8], denominada "acetato de Mn12" ($Mn_{12}Ac$), $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2CH_3COOH$ apresenta propriedades magnéticas interessantes, como relaxação lenta da magnetização (figura 6). [8]

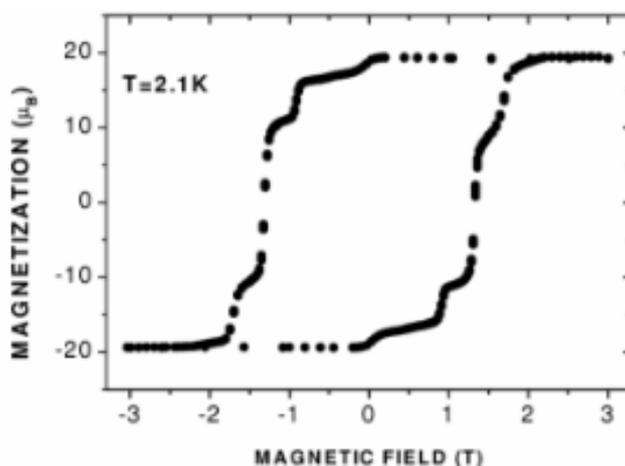


Figura 7: Curva de histerese de Mn12 obtida a 2,1 K.

As moléculas de Mn12 são constituídas por 12 íons manganês, sendo que quatro são tetravalentes Mn (IV) e arranjados como um tetraedro, e ao redor deste tetraedro forma-se outro anel onde se encontram oito íons Mn(III) arranjados como um anel. Os spins entre estas espécies de diferentes números de oxidação estão acoplados antiferromagneticamente (oposição entre os spins). Por este motivo a diferença do produto entre oito íons manganês com spin igual a 2 e quatro manganês com spin igual a 3/2 gera um saldo de spin resultante (S) igual a dez. O composto exibe relaxação lenta da magnetização a baixas temperaturas (da ordem de meses a 2 K).

Estas moléculas ficam isoladas magneticamente uma das outras de forma a não apresentar ordenamento magnético tridimensional, comportando-se como um nanomagnetito ou "single-molecule magnet" (SMM). Se este composto for magnetizado pela aplicação de um campo magnético ele reterá esta magnetização por meses. Cada molécula dá origem a uma curva de histerese (magnetito duro), conforme pode ser vista na Figura 6, que é a condição para armazenamento de informação magnética.

2.4. Sistemas estendidos contendo íons metálicos

Os compostos estendidos contendo metais de transição são baseados na utilização de ligantes orgânicos que operam como pontes entre centros metálicos. Estas pontes têm a capacidade de coordenar a duas ou mais unidades metálicas. A interação dos spins transmitida pela ponte é prevista com base em cálculos e modelos teóricos, bastando saber quais são os orbitais que contém os elétrons desemparelhados (orbital magnético) [10]. Muitos trabalhos foram desenvolvidos utilizando pontes como cianeto, que geram compostos estruturalmente tridimensionais, como por exemplo, o azul da prússia [11], e pontes do tipo oxalato, responsáveis pelas interações entre spins de centros metálicos.

Em 1986, foi sintetizada a cadeia $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pioneira de uma estratégia que consiste da intercalação de diferentes íons metálicos utilizando como ponte molecular o ligante 1,3-propilenobis(oxamato) (cf. Figura 7).

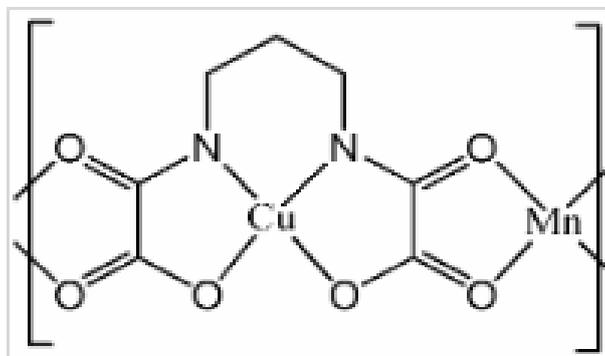


Figura 8: Esquema da estrutura molecular da cadeia $\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este composto quando magnetizado apresenta uma temperatura de transição (T_N) de uma fase paramagnética para outra antiferromagnética, com ordenamento do tipo antiferromagnético de seus momentos magnéticos.

2.5. Propriedades magnéticas dos materiais

As propriedades magnéticas dos materiais são o resultado da combinação de todos estes momentos de dipolo magnético. Estas propriedades podem ser divididas em três tipos básicos: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo.

O paramagnetismo existe em todos os materiais, mas é tão fraco que em geral não pode ser observado quando o material possui uma das outras duas propriedades. Todo material diamagnético submetido a um campo magnético externo \vec{B}_{ext} , apresenta um momento dipolar magnético orientado no sentido oposto do vetor de \vec{B}_{ext} . Se o campo \vec{B}_{ext} é não uniforme, o material diamagnético é repellido da região onde o campo magnético é mais intenso para a região onde o campo magnético é menos intenso.

O paramagnetismo é observado em materiais que contêm elementos da família dos metais de transição, das terras raras (lantanídeos e actinídeos). Todo material paramagnético submetido a um campo magnético externo \vec{B}_{ext} apresenta um momento dipolar magnético orientado no mesmo sentido que \vec{B}_{ext} . Se o campo \vec{B}_{ext} é não-uniforme, o material paramagnético é atraído da região onde o campo magnético é menos intenso para a região onde o campo magnético é mais intenso.

O ferromagnetismo é observado apenas no ferro, no níquel, no cobalto e alguns outros elementos (em compostos e ligas destes elementos). Um material ferromagnético submetido a um campo magnético externo \vec{B}_{ext} adquire um forte momento dipolar magnético na direção de \vec{B}_{ext} . Se o campo é não-uniforme, o material ferromagnético é atraído da região onde o campo magnético é menos intenso para a região onde o campo magnético é mais intenso.

2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Suas imagens possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Além da química, sua utilização é comum também em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, metalurgia, física, medicina e geologia.

2.7. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 8 de novembro de 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (Figura 13) quando o realizava experimentos com os raios catódicos. Röntgen trabalhando com descargas elétricas em uma ampola de Crookes constatou que na região do vidro onde incidiam os raios catódicos (elétrons) emanava certa radiação, que provocava luminosidade em substâncias fluorescentes. Devido às características e origem desconhecidas, foi chamada de raios X. Ele deu esse nome por não saber do que se tratava a natureza desses raios, até que mais tarde se descobriu que se tratava de ondas eletromagnéticas.

Esta descoberta trouxe quatro grandes campos de pesquisa:

- Radiografia médica;
- Radiografia industrial;
- Difração de raios x e a
- Espectrometria de fluorescência de raios X



Figura 9: Wilhelm Conrad Roentgen descobridor dos raios-X.

Os raios - X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10nm a 0,1nm (ou 1,0 a 100Å). Acima dessa faixa temos os Raios Gama, cujos comprimentos de onda são menores que 0,1nm.

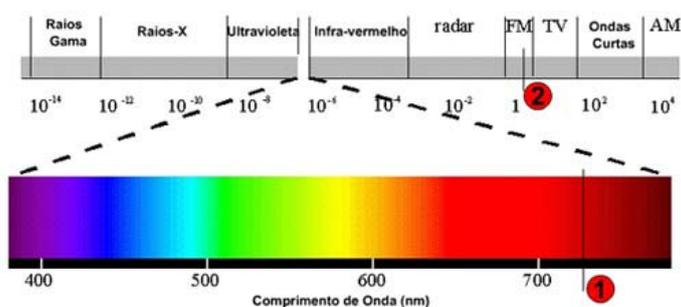


Figura 10: Espectro eletromagnético de radiação.

2.8. Fluorescência de Raios X (FDX)

A análise por fluorescência de raios X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ($Z > 13$). O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico.

Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A detecção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra.

Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da amostra.

2.9. Análise Térmica - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Esta definição é tão abrangente que garante que todo engenheiro é, em algum momento de sua carreira, um termo-analista. Entretanto, esta abrangência confere às análises térmicas certas conotações que podem levar a interpretações errôneas. Restringir a análise térmica a uma análise química ou de composição seria, por sua vez, limitá-la demasiadamente. Desta forma a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações.

2.9.1. Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é a técnica em que se mede a mudança de peso de uma substância em função da variação de temperatura ou do tempo [12]. Podendo ser definida como a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada.

Termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA - do inglês Thermogravimetric analysis) é uma técnica destrutiva no ramo de análises térmicas, na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.

Seu princípio de funcionamento é simples: analisar a perda ou a agregação de massa à amostra em temperaturas variadas [13]. Em geral os métodos térmicos encontram ampla aplicação tanto no controle de qualidade quanto na pesquisa de produtos industriais (a exemplo de polímeros, fármacos, argilas, minerais e ligas metálicas) [14].

Um aparelho de Termogravimetria apresenta como peças principais: uma balança de precisão, cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares e um sistema de passagem de gás (comumente chamado de purga).

A amostra em questão é inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo. O sistema de controle atmosférico é de grande importância, pois os gases presentes no momento da análise podem ou não reagir com a amostra, tendo efeitos diretos nas variações de massa.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. Como mostra a figura 10 a seguir:

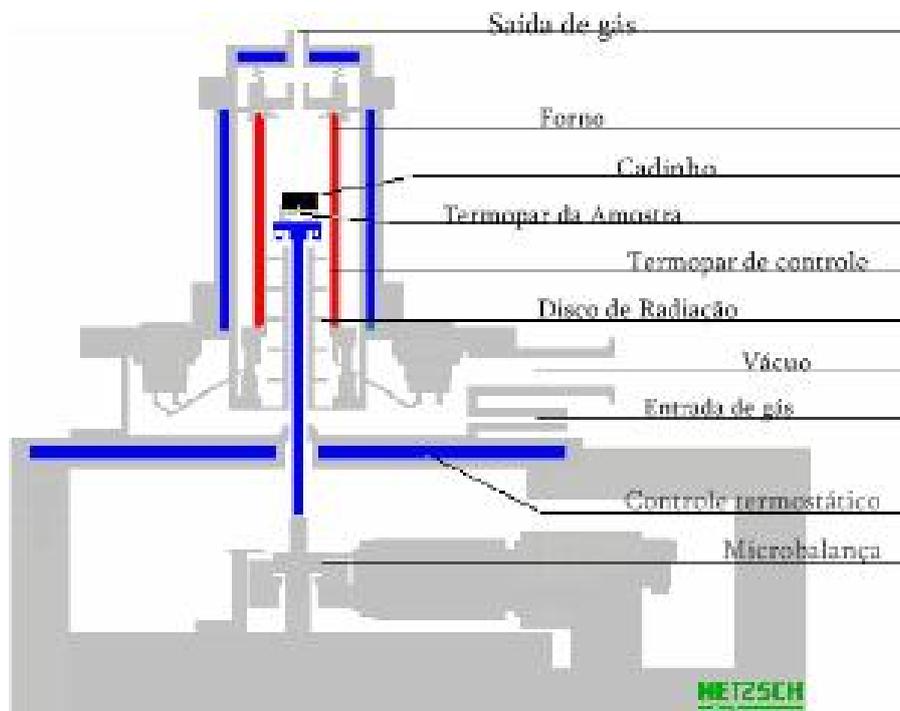


Figura 11: Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria.

2.9.2. Análise térmica diferencial (DTA)

Dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência, e pirômetro óptico, estavam todos completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Como resultado, foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas. Então, LeChatelier (1887), um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT_s / dt versus t , para identificar argilas.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts-Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra. Ele também suprime a alta temperatura

de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores.

Um segundo termopar foi colocado na substância inerte estando suficientemente afastado da amostra de modo a não sofrer sua influência. A diferença de temperatura, ΔT ou $T - T_i$, era observada diretamente no galvanômetro enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura da amostra. Saladin (1904) aperfeiçoou este método através do desenvolvimento de um gravador fotográfico da ΔT versus T_i . Um gravador fotográfico versátil baseado em um cilindro em rotação foi desenvolvido por Kurnakov (1904). Este instrumento foi extensivamente utilizado por trabalhadores Russos por muitos anos colaborando para a formação de seu grupo ativo em DTA.

Argilas e minerais de silicato formavam o assunto principal dos estudos iniciais baseados na DTA, entendendo-se pelos próximos 40 anos. Por causa das aplicações predominantemente geológicas a DTA foi desenvolvida primeiramente por ceramistas, mineralogistas, cientistas do solo, e outros geologistas.

A era moderna da instrumentação para a DTA começou com a introdução por Stone (1951) de um instrumento de controle dinâmico de atmosferas. Este sistema permitiu o fluxo de um gás ou vapor através do suporte da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As pressões parciais dos componentes ativos na fase gasosa podiam ser controladas durante o ensaio de DTA. O efeito da atmosfera em relação a uma reação podia agora ser efetivamente estudado.

Em tempos mais recentes a rápida evolução dos polímeros e plásticos, em particular, foi impulsionada pelo desenvolvimento da técnica e instrumentos. Medidas precisas, rápidas, e simples de fenômenos como temperatura de fusão, transição vítrea, e cristalização, bem como a habilidade de acompanhar processos de cura, degradação, e oxidação de polímeros e materiais associados têm levado a uma ampla aceitação das análises térmicas.

DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

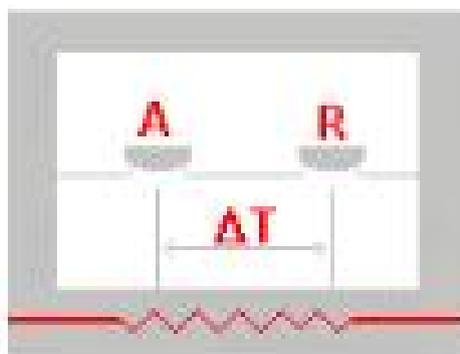


Figura 12: Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A figura 11 acima, mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura, quando a substância e a referência são submetidas a um processo térmico controlado. [12]

A análise térmica diferencial (DTA - do inglês "Diferencial thermal analysis") é uma das análises térmicas mais usadas em conjunto com TGA. Seu princípio básico é o mesmo que o do TGA: obter informação através da mudança de temperatura. Fazem uso de dois sensores sendo um a referência, no qual o sinal depende da diferença entre a resposta dos dois (origem do nome "diferencial"). A DTA difere do TGA por não dependerem da variação de massa. Tal desempenha um importante papel em análises simultâneas com a de TGA, pois são capazes de identificar transições de fase sem variação de massa.

A principal função do acoplamento TGA-DTA é prover maior resolução em temperaturas específicas nas quais a variação de massa é pequena e sucessiva a outras perdas de massa deixando a visualização apenas pelo gráfico de massa por temperatura, típico de TGA, muito difícil de ser interpretado.

Aplicações da DTA:

1. Alívio de tensões;
2. Análises de copolímeros e blendas;
3. Catálises; Capacidade calorífica;
4. Condutividade térmica;
5. Controle de qualidade;
6. Determinação de pureza;
7. Diagramas de fase;
8. Entalpia das transições;
9. Estabilidade térmica e oxidativa;
10. Grau de cristalinidade;
11. Intervalo de fusão;
12. Nucleação;
13. Transição vítrea;
14. Transições mesofase;
15. Taxas de cristalização e reações.

2.10. Espectroscopia Vibracional (IV)

Espectroscopia Vibracional também conhecida como espectrometria no infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia vibracional mede diferenças de energia entre estados vibracionais diferentes.

Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Nesse caso, os dois átomos e a ligação entre eles

são tratados como um oscilador harmônico simples formado por duas massas ligadas por uma mola (figura 12). [15]



Ligação \equiv mola

Figura 13: Modelo simplificado da ligação química entre dois átomos.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação, relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação. Conforme demonstra a figura 13.

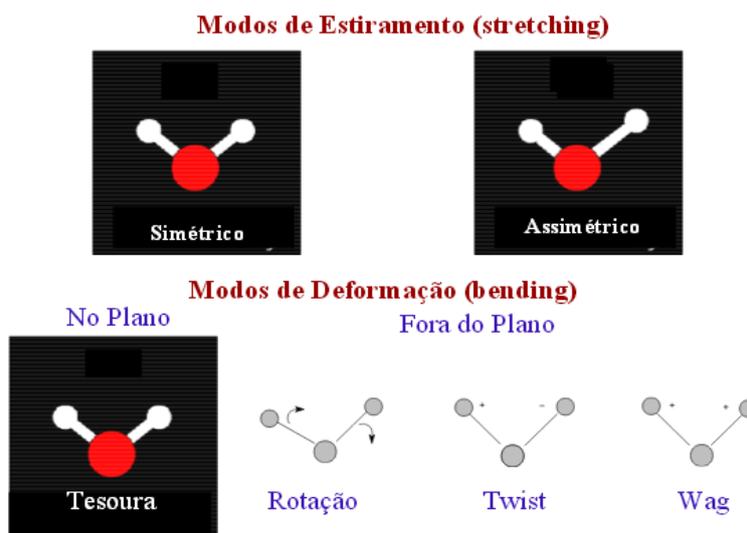


Figura 14: Tipos de vibração das ligações.

A espectroscopia no infravermelho é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, pois ela é uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas. Os instrumentos agora são pequenos, e podem ser transportados, mesmo para medidas de campo. Com a crescente tecnologia em filtragem computacional e manipulação de resultados, agora as amostras em solução podem ser medidas com precisão (a água produz uma banda larga de absorbância na faixa de interesse, o que daria um espectro ilegível sem esse tratamento computacional). Algumas máquinas até mesmo dirão automaticamente que substância está sendo analisada a partir de milhares de espectros de referência armazenados na memória.

Medindo-se a uma frequência específica ao longo do tempo, mudanças no caráter ou na quantidade de uma ligação em particular podem ser medidas, isso é especialmente útil na medida do grau de polimerização na manufatura de polímeros. As máquinas modernas podem tirar medidas na faixa de interesse frequentemente, como 32 vezes por segundo. Isso pode ser feito enquanto se fazem medidas simultâneas com outras técnicas. Isso faz com que as observações de reações químicas sejam processadas mais rapidamente, de forma mais precisa e mais exata.

2.11. Absorção Atômica (AA)

A espectroscopia de absorção atômica em chama (EAA) é certamente o método mais empregado para a determinação quantitativa de metais[14]. A razão é devido sua simplicidade, efetividade e custo relativamente baixo. A técnica de AA, empregada para determinação qualitativa e quantitativa de elementos metálicos consiste na absorção de radiação eletromagnética na região de frequências do ultravioleta, do espectro eletromagnético, conforme a figura 14. Após serem excitados, através de uma fonte de energia no caso a chama de gás acetileno a 3.000 °C, os elétrons absorvem a energia da radiação eletromagnética.

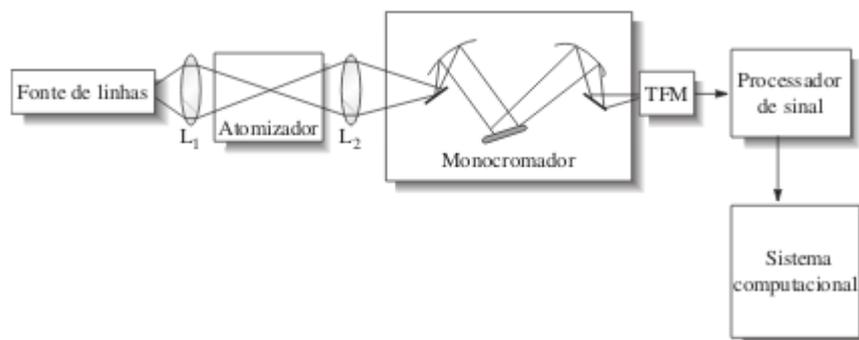


Figura 15: Diagrama de blocos para espectrômetro de absorção atômica de feixe único.

Na figura 14 a radiação de uma fonte de linhas é focalizada no vapor atômico da chama. A radiação é dessa forma atenuada e entra então em um monocromador, o qual isola a linha de interesse. Em seguida, a potência radiante da fonte, é medida pelo tubo fotomultiplicador (TFM). O sinal é então processado e dirigido para um sistema computacional para fornecer a saída.

A radiação eletromagnética, emitida por lâmpadas de cátodo oco representada pela figura 15, faz os elétrons excitados sofrer saltos quânticos.

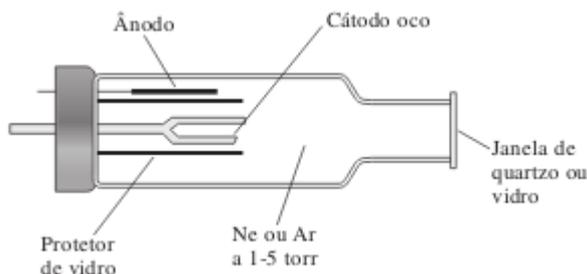


Figura 16: Representação da lâmpada de cátodo oco.

A emissão de radiação nas lâmpadas de cátodo oco ocorre quando é aplicado cerca de 300V entre os eletrodos da lâmpada o suficiente para produzir a ionização do gás inerte - argônio - gerando uma corrente elétrica de 5 a 10mA quando os cátions e os elétrons migram para os eletrodos. Se o potencial é suficientemente alto os cátions de argônio se chocam com o cátodo com energia necessária para desalojar alguns átomos do metal e assim produzir uma nuvem atômica processo de sputtering - onde átomos ou íons são ejetados de uma superfície por um feixe de partículas carregadas - A etapa fundamental ocorre quando alguns desses átomos excitados do cátodo retornam ao estado fundamental emitindo radiação que será absorvida pelo analito para a sua identificação e quantificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. 3-MATERIAIS

Substâncias sintetizadas: $\text{MnCu(dxba)} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCu(dxba)} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Precursor monometálico utilizado: $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu(dxba)}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.3.1 Reagentes

Cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Cloreto de manganês hexahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Ligante orgânico 2,3-difenilquinoxalina-6,7-bis(oxamato)

3.3.2 Materiais

Balança Analítica 0,001 g

Bastão de vidro

Béqueres de 50 mL

Cadinho de alumina

Dissecador

Papel de filtro

Placa de petri

Proveta de 25mL e 50mL

Sistema a vácuo

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos polímeros de coordenação

A parte experimental deste trabalho foi realizada a partir da síntese de dois complexos de metais de transição caracterizando-os posteriormente. Utilizando o precursor monometálico $\text{Cu}(\text{dxba})$ procedeu-se a síntese com os seguintes sais MnCl_2 e CoCl_2 .

Síntese do composto $\text{MnCu}(\text{dxba}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

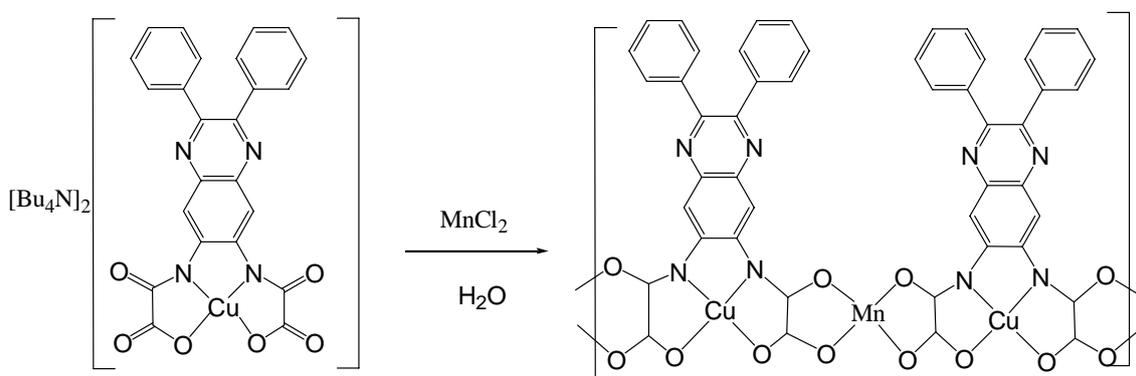


Figura 17: Equação química para a obtenção do composto $\text{MnCu}(\text{dxba})$.

O procedimento se iniciou medindo-se 0,3660g ($3,59 \times 10^{-4}$ mols) do precursor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{dxba})]$, solubilizado-o em seguida em 50mL de água destilada. Esta solução foi dividida em dois béqueres, contendo 25 mL cada. No primeiro béquer adicionou-se 5mL de uma solução composta de 0,0850g ($3,63 \times 10^{-4}$ mols) de $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10mL de água. O segundo béquer foi reservado para a realização da síntese do composto contendo cobalto.

A solução contendo o precursor monometálico acrescido do sal de manganês foi acondicionada em placas de petri tampadas com parafilme.

Após duas semanas o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água e seco em dissecador sob vácuo. Foi realizada uma análise centesimal, baseada na razão da massa dos átomos constituintes e do composto.

Fórmula molecular: $\text{MnCuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{13}$ (MM= 699,00 g mol⁻¹)

Tabela 1: Composição centesimal do composto MnCu(dxba)

	Mn	Cu	C	H	N	O
% Calc.	7,86	9,09	41,24	4,04	8,02	29,76

Rendimento teórico: 0,1255 g

Rendimento experimental: 0,0360g (28,70%)

Síntese do composto $\text{CoCu}(\text{dxba}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

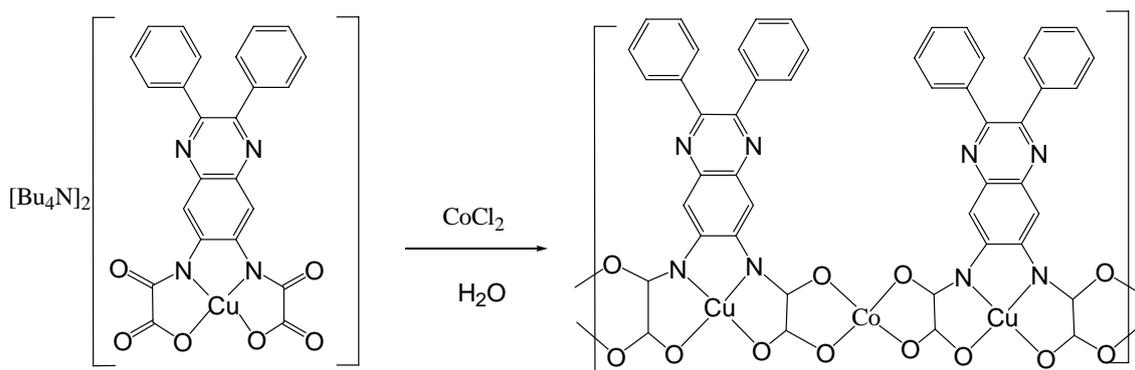


Figura 18: Equação química para a obtenção do composto $\text{CoCu}(\text{dxba})$.

Partindo-se de um béquer contendo 25mL de uma solução composta de 0,3660g ($3,59 \times 10^{-4}$ mols) do precursor $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Cu}(\text{dxba})]$ em 50mL de água destilada, adicionou-se 5mL de uma solução composta de 0,0853g ($3,58 \times 10^{-4}$ mols) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10mL de água. A solução contendo o precursor monometálico acrescido do sal de cobalto foi acondicionada em placas de petri tampadas com parafilme.

Após duas semanas o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água e seco em dissecador sob vácuo. Foi realizada uma análise centesimal, baseada na razão da massa dos átomos constituintes e do composto.

Fórmula molecular: $\text{CoCuC}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{13}$ ($\text{MM} = 703.00\text{g mol}^{-1}$)

Tabela 2: Composição centesimal do composto $\text{CoCu}(\text{dxba})$

	Co	Cu	C	H	N	O
% Calc.	8.38	9.04	41.01	4.01	7.97	29.59

Rendimento teórico: 0,1262g

Rendimento experimental: 0,0870g (68,94%)

Foram realizadas micrografias através da Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, utilizando-se o aparelho SHIMADZU SSX-550.

Os difratogramas foram realizados na faixa de 4 a 40° (2 θ), passos de 0,04° (2 θ) e tempo de integração de 1 segundo por passo, por meio do aparelho Shimadzu X-ray Diffractometer XRD-7000. A amostra foi dispersa em placa de vidro com área de aproximadamente 0,5 cm². Foi utilizada uma fonte de radiação de Mo ($k\alpha_1$) com comprimento de onda de 0,7090 Å.

A análise por Espectroscopia Vibracional foi realizada no aparelho SHIMADZU IRPrestige -21 usando-se um ATR na faixa de 300 a 400cm⁻¹.

A Fluorescência de Raios X SHIMADZU EDX-720 foi realizada em atmosfera: ar com o colimador: 10(mm).

Absorção Atômica PerkinElmer Z100, foi realizada em chama de gás acetileno e com lâmpadas de cátodo oco dos respectivos metais cobre, Manganês e Cobalto.

A Análise Térmica com SHIMADZU DTG-60H, nas condições de atmosfera de Nitrogênio e fluxo de gás 50[ml/min], também foi realizada para os compostos sintetizados.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese

Logo após a adição da solução de manganês e cobalto à solução contendo o precursor de cobre observou-se a formação de uma solução levemente turva, o que evidencia a formação de parte do produto da síntese. Após mais duas semanas observou-se que as soluções ainda apresentavam a formação de sólidos muito finos, porém em maior quantidade. A coloração da solução se tornou um pouco mais clara, visto que uma parte considerável dos compostos dissolvidos reagiu e decantou na solução. Foi tentada a separação destes sólidos por filtração a vácuo, porém como os mesmos eram muito finos foi necessário utilizar a decantação por centrifugação. Durante a etapa de decantação o tubo de ensaio contendo o compostos de manganês quebrou, fazendo com que o rendimento da síntese diminuísse consideravelmente. Após a etapa de secagem a vácuo observou-se a formação de um filme muito fino de cor verde para ambos os compostos, porém a tonalidade desta cor é levemente diferente para os dois compostos. O composto contendo manganês apresentou coloração verde clara e o de cobalto uma coloração verde escura. Esses filmes foram quebrados e transferidos para um papel de alumínio para medição de massa obtida para cada um dos complexos (figura 18).



Figura 19: Complexos metálicos de manganês e cobalto respectivamente.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível verificar que os dois compostos não formaram cristais com tamanho apreciável (figuras 19 a 22).

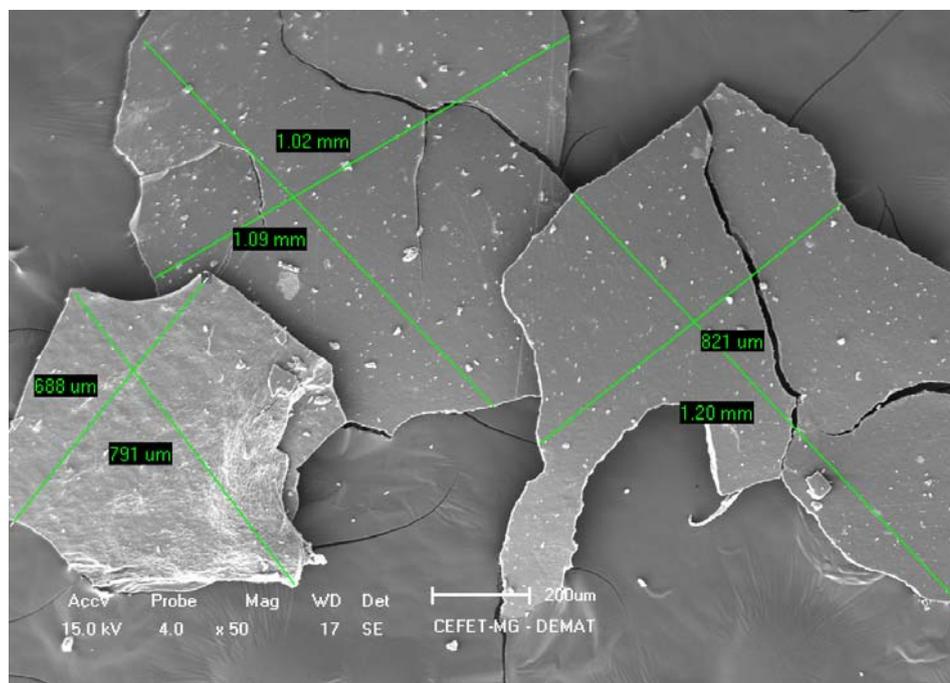


Figura 20: Micrografia do composto MnCu(dxba) evidenciado o tamanho irregular das placas.

Outro fato observado é a homogeneidade das placas formadas, pois possuem um padrão de textura em sua superfície, sobressaltando-se apenas alguns pontos característicos que podem evidenciar a presença de impurezas. A textura observada nas placas está de acordo com as observações feitas durante o processo de síntese, visto que os primeiros sinais de formação dos compostos ocorreram logo após a mistura dos reagentes. Normalmente quando compostos de coordenação se formam muito rapidamente obtém-se um pó muito fino, que não pode ser filtrado devido a sua baixa granulometria. Foi medido o tamanho das placas, que se formaram por quebra de pedaços maiores.

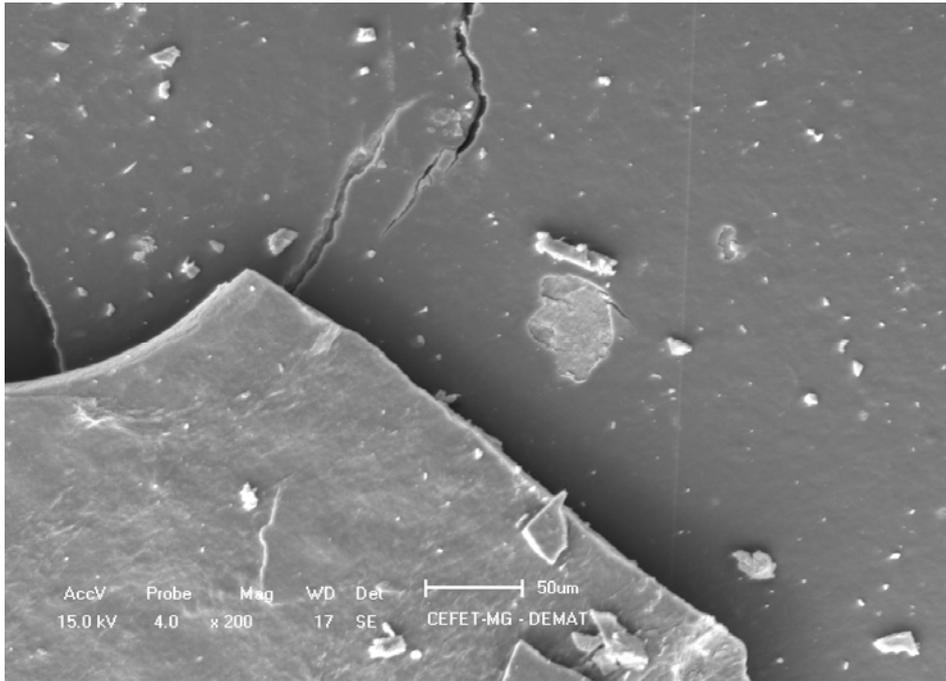


Figura 21: Micrografia do composto MnCu(dxba).

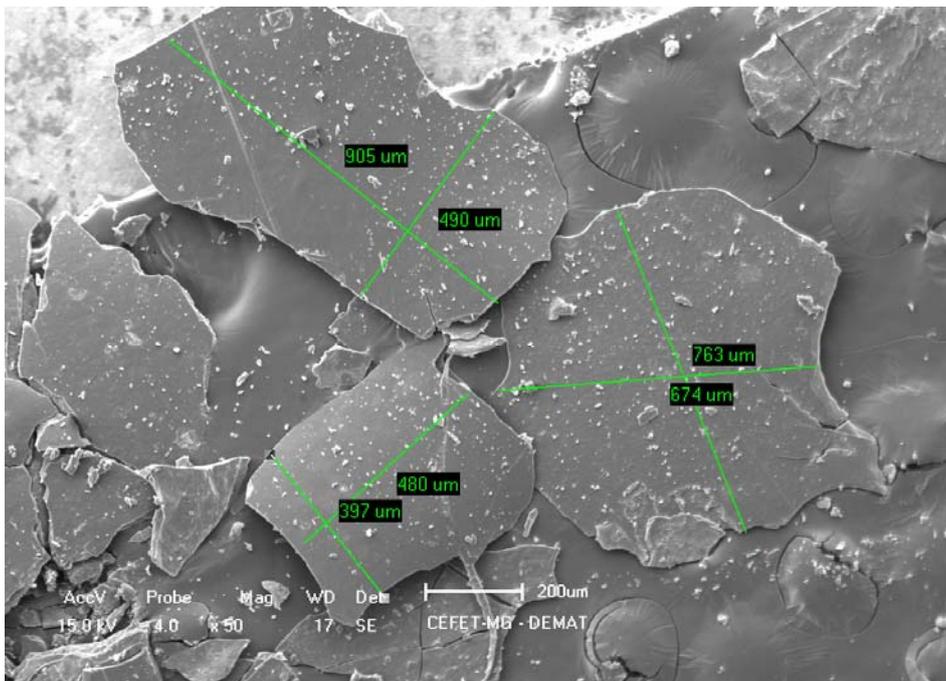


Figura 22: Micrografia do composto CoCu(dxba) evidenciado o tamanho irregular das placas.

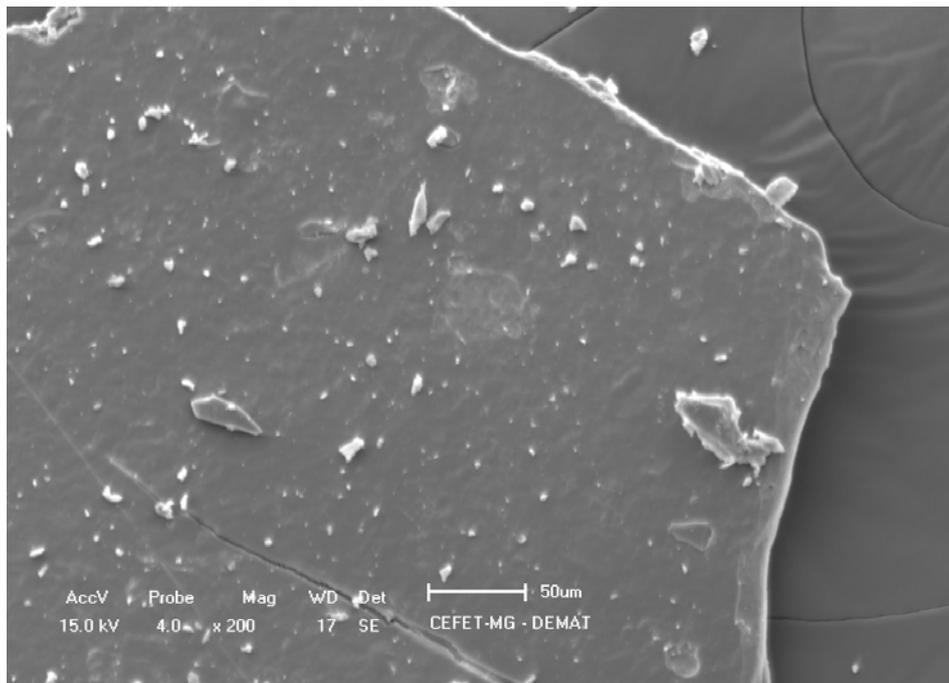


Figura 23: Micrografia do composto CoCu(dxba).

5.3 Difração de Raios-X

As linhas de difração observadas no difratograma não permitem conclusões sobre a cristalinidade dos compostos. Isso ocorre, devido não se verificar picos característicos de difração de raios x. Os compostos sintetizados não constam em bibliotecas de consulta, pois são inéditos, além disso, são pouco cristalinos. Os dados de DRX permitem corroborar as observações realizadas nas micrografias de MEV. Os processos de síntese de compostos de coordenação, quando realizados levam a formação de pós finos, normalmente originando produtos de baixa cristalinidade, conforme observado nos difratogramas dos compostos sintetizados (figuras 23 e 24).

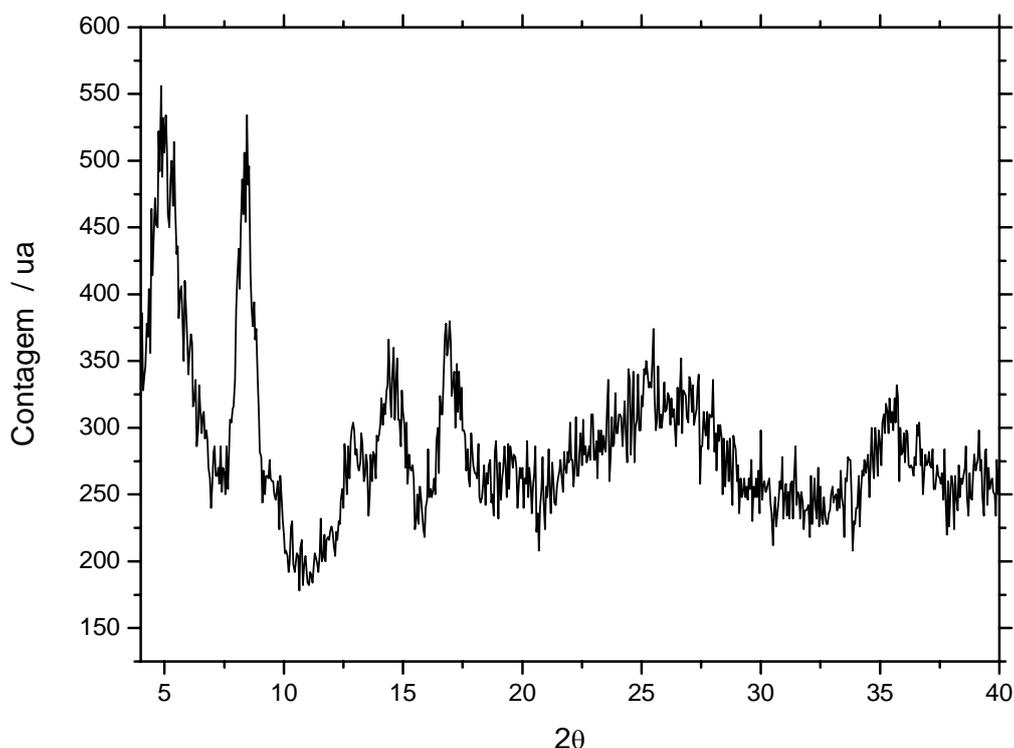


Figura 24: Difratogramas de Raios-X do composto $MnCu(dxba)$, com θ em graus.

Os dois difratogramas são semelhantes, principalmente pela presença dos dois picos abaixo de 10° . Este fato pode indicar que os dois compostos apresentam estrutura semelhante. Além disso, essa constatação permite elucidar que os compostos são formados por cadeias unidimensionais com

íons M-Cu-M intercaladas por ligantes dxba (M =Mn ou Co). Esse fato será comprovado através das análises químicas.

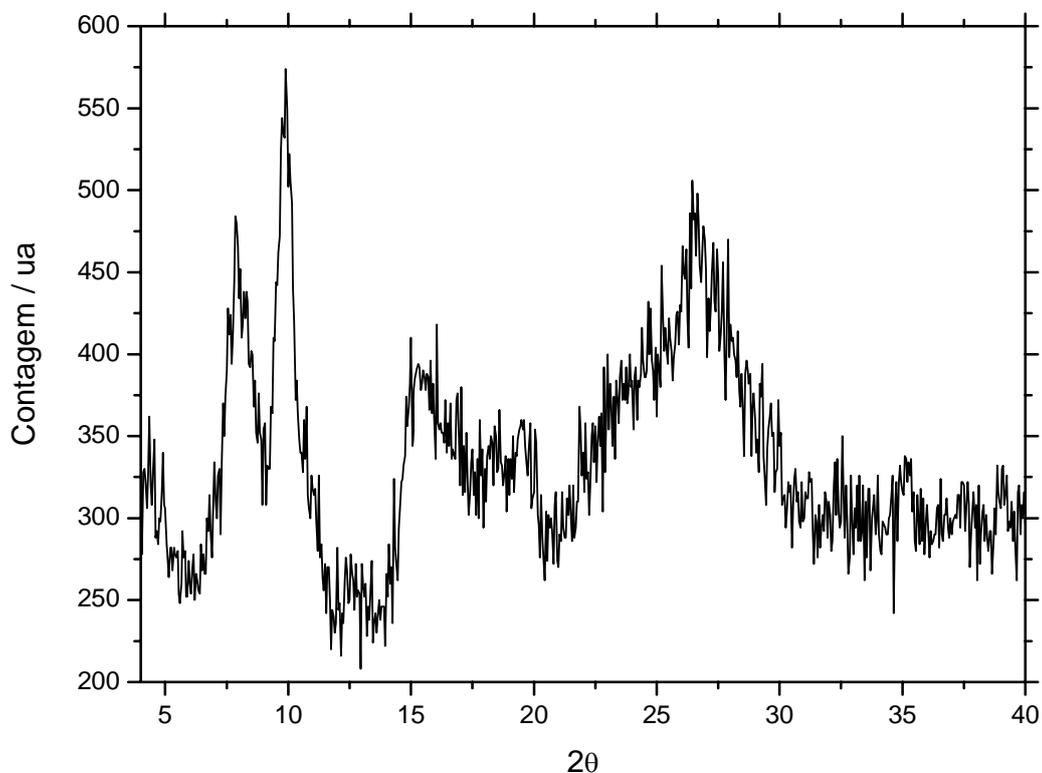


Figura 25: Difratogramas de Raios-X do composto CoCu(dxba), com θ em graus.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho

Observa-se através das análises do espectro de absorção no infravermelho que o precursor buCu(dxba) foi responsável pelo padrão de bandas de absorção dos compostos MnCu(dxba) e CoCu(dxba), já que possui natureza orgânica.

Através da análise do Espectro de Absorção Infravermelho para o composto MnCu(dxba), figura 25, é possível identificar que na região de bandas de maior energia há uma banda de 3218 cm^{-1} que é característica da presença de água (ν O-H) (Tabela 3). As carbonilas podem ser evidenciadas pela presença das bandas em 1587 e 1554 cm^{-1} (ν C=O). Os anéis aromáticos, fenilas e quinoxalina, foram identificadas através das bandas de estiramentos C=C e C=N em 1470 , 1420 e 1351 cm^{-1} respectivamente e

pelas bandas características de δ C-H em 1182 cm^{-1} e 772 cm^{-1} . O estiramento das ligações Cu-O são correlacionadas a banda em 557 cm^{-1} .

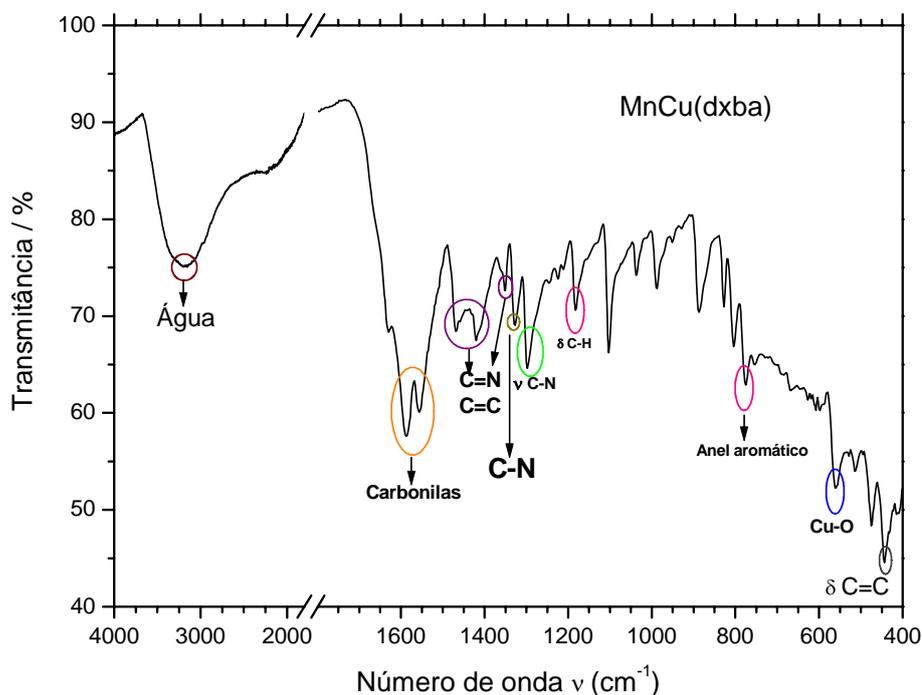


Figura 26: Espectro de absorção de IV do composto MnCu(dxba).

Tabela 3: Tentativa de atribuição de bandas no IV para o composto MnCu(dxba)

Bandas/cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3218 _F	VO-H de água
1584 _F , 1556 _F	VC = O
1470 _F , 1420 _{fr} , 1351 _{fr}	VC = N aromático, C=C aromático
1327 _m	VC-N
1182 _F	δ C-H no plano
775	δ C=C
557 _m	vCu-O
442 _F	δ C=C fora do plano

onde F = Forte, m = média, fr = fraca

O Espectro de Absorção Infravermelho para o composto CoCu(dxba) , figura 26, permite identificar que na região de bandas de maior energia há uma banda de 3221 cm^{-1} que é característica da presença de água (v O-H) (Tabela 4).

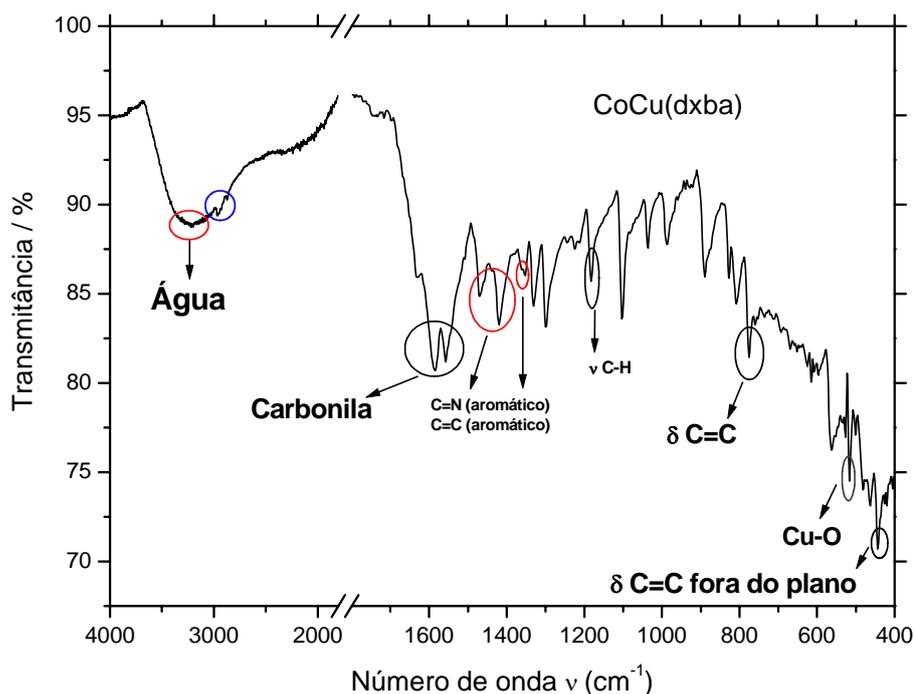


Figura 27: Espectro de absorção de IV do composto CoCu(dxba).

As carbonilas podem ser evidenciadas pela presença das bandas em 1585 e 1553 cm^{-1} (ν C=O). Identificaram-se, anéis aromáticos, fenilas e quinoxalina, através das bandas de estiramentos C=C e C=N em 1471, 1419 e 1351 cm^{-1} e pelas bandas características de δ C-H em 1182 cm^{-1} e 774 cm^{-1} . O estiramento das ligações Cu-O são correlacionadas à banda em 517 cm^{-1} .

Tabela 4: Tentativa de atribuição de bandas no IV para o composto CoCu(dxba)

Bandas/cm⁻¹	Tentativas de atribuição
3221 _F	νO-H de água
1585 _F , 1553 _F	νC = O
1471 _F , 1419 _{fr} , 1351 _{fr}	νC = N aromático, C=C aromático
1327 _m	νC-N
1182 _F	δC-H no plano
774	δC=C
517 _m	νCu-O
443 _F	δC=C fora do plano

onde F = Forte, m = média, fr = fraca

A principal diferença entre o precursor buCu(dxba) e os compostos sintetizados se situa nas carbonilas, que no caso do precursor apresentam-se livres e no caso dos compostos sintetizados neste trabalho são utilizadas para a realização de ligações químicas com os metais Mn e Co. Desta forma observou-se que no caso do precursor de cobre, conforme referências existe uma banda muito intensa característica da presença de carbonilas em 1680cm⁻¹. [16] Nos compostos obtidos neste trabalho as bandas de carbonilas estão situadas em energias menores, o que nos faz crer que as carbonilas estão coordenadas aos átomos metálicos. Como os átomos de oxigênio agem como bases de Lewis nestas ligações, doando densidade eletrônica ao metal, as ligações C=O enfraquecem, fazendo com que estas vibrações apareçam mais a direita do espectro infravermelho.

5.5 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios-X é uma técnica que nos permite fazer uma análise qualitativa e, em alguns casos, quantitativa sobre a constituição das substâncias. Desta forma acreditou-se que esta técnica seria útil para a quantificação dos elementos químicos que compõem as amostras MnCu(dxba) e CoCu(dxba).

Através de uma análise das tabelas 5 e 6 é evidente a constatação de que esta técnica, por não determinar a presença de carbono e hidrogênio, não apresenta grande utilidade. Outra constatação que pode ser observada é a presença de silício na amostra MnCu(dxba), que devido a quebra do tubo de ensaio foi contaminada com algumas partículas de vidro. A mais importante informação que poderíamos extrair deste resultado seria a presença dos metais Mn e Co e de sua proporção. Neste ponto a técnica mostrou claramente a presença de Mn e Cu na amostra de MnCu(dxba) e Co e Cu na amostra CoCu(dxba), porem a proporção entre estes metais não representa os valores esperados, visto que é uma proporção mássica cujo total deve ser 100%. Um resultado mais plausível seria uma proporção entre os dois metais bem mais próxima de 1:1. Desta forma uma análise elementar por espectrometria de absorção atômica seria a técnica mais própria.

Tabela 5: Resultado Quantitativo da Análise de Fluorescência de Raios X do MnCu(dxba)

Analito	Resultado %
Cu	53,071
Mn	36,132
Si	4,640
Ca	1,916
Br	1,056
Ba	0,771
Fe	0,696
K	0,611
S	0,497
Ag	0,430
Ni	0,181

Tabela 6: Resultado Quantitativo da Análise de Fluorescência de Raios X do CoCu(dxba)

Analito	Resultado %
Cu	53,147
Co	36,218
Cl	8,021
Br	1,433
S	0,977
Ca	0,204

5.6 Espectrometria de Absorção Atômica

Nas tabelas 7 e 8 podem ser observados os resultados. No caso da amostra de MnCu(dxba) pode se observar que a concentração de Mn é levemente menor que Cu, visto que este último tem um massa molar maior. Pode se observar concluir que a relação entre cobre e manganês nesta amostra é muito próxima a 1:1, o que confirma a fórmula proposta.

Tabela 7: Análise Elementar para o composto MnCu(dxba)

Analito	Resultado Quantitativo Mássico %
Mn	6,59
Cu	6,97

No caso da amostra CoCu(dxba) é apresentado um resultado muito semelhante. A única diferença é que a amostra de MnCu(dxba) apresenta uma percentagem menor de metais. Isso pode ser ocasionado pela presença de moléculas de solvente na amostra MnCu(dxba), o que faz com que a proporção dos metais seja menor.

Tabela 8: Análise Elementar para os compostos CoCu(dxba)

Analito	Resultado Quantitativo Mássico %
Co	7,88
Cu	8,19

Com a análise das tabelas acima podemos observar que a técnica de fluorescência de raios X pode ser utilizada para amostras de complexos de metais de transição, ainda que a mesma apresente resultados diferentes daqueles observados por técnicas mais sensíveis.

5.7 Termogravimetria

Foram realizadas análises térmicas para o composto $\text{MnCu}(\text{dxba})$, que possibilitaram a obtenção de dois gráficos TG e DTA. Através do gráfico de Perda de Massa Percentual em relação à Temperatura (figura 27) é possível determinar que o composto tem uma perda de massa que começa a temperatura ambiente até aproximadamente 243°C , que é relativo a 17%, etapa associada à desidratação do composto.

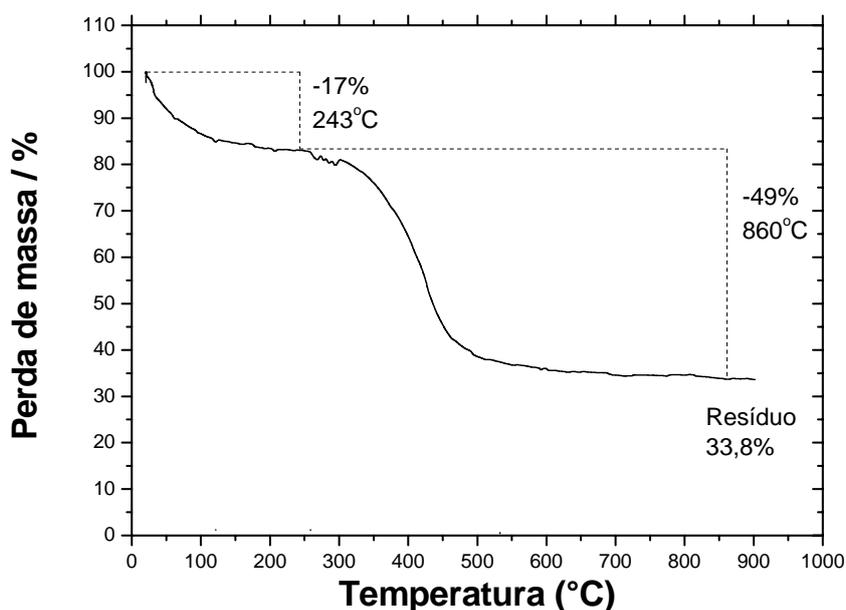


Figura 28: Diagrama TG do composto $\text{MnCu}(\text{dxba})$.

Observa-se também que entre 150 e 240°C a perda de massa representa algo muito próximo a 17%. Esta perda de massa pode estar associada a presença de moléculas de água coordenadas aos metais e pressas a estrutura do complexo. Moléculas de água de umidade também podem estar presentes. Sendo assim acredita-se que este composto apresenta aproximadamente 7 moléculas de água. Com esta análise acredita-se que este composto apresenta a seguinte fórmula química $\text{MnCu}(\text{dxba}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = 699 \text{ g mol}^{-1}$). Com esta proposta a percentagem dos metais apresenta-se como um valor próximo do esperado, ou seja, equivalente a

múltiplos da massa molecular da água 18 g.mol^{-1} , porém ainda um pouco alto.

Acredita-se assim que esta amostra apresenta algum tipo de contaminante. A segunda perda de massa, que representa 49% e termina por volta de 550°C , representa a decomposição do ligante e formação dos respectivos óxidos. O resíduo observado representa 33,8% da massa, sendo compostos basicamente de óxidos de cobre e manganês.

O gráfico de DTA mostra basicamente um perfil exotérmico do processo de decomposição do complexo (figura 28).

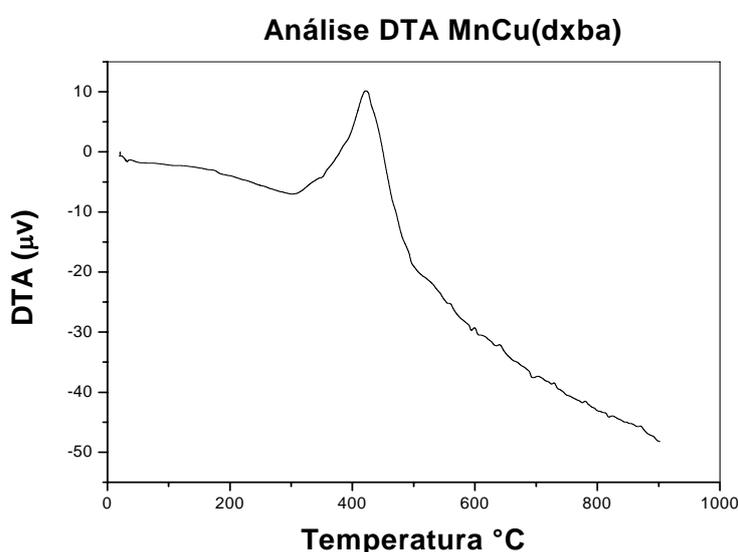


Figura 29: Diagrama DTA do composto MnCu(dxba).

As análises do composto CoCu(dxba) nos mostram curvas semelhantes. Através do gráfico de Perda de Massa Percentual em relação à Temperatura (figura 29) observa-se uma perda de massa de aproximadamente 18% até uma temperatura de 140°C que pode ser associada a presença de 7 moléculas de água. Desta temperatura até aproximadamente 800°C observa-se uma perda de massa de 63%, sendo associada a decomposição do composto. Um resíduo, 18,8%, composto basicamente de óxidos de cobalto e cobre pode ser observado a temperaturas acima de 750°C . A partir desta análise é possível propor a seguinte fórmula química para este composto $\text{CoCu(dxba)}.7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MM} = 703 \text{ g mol}^{-1}$).

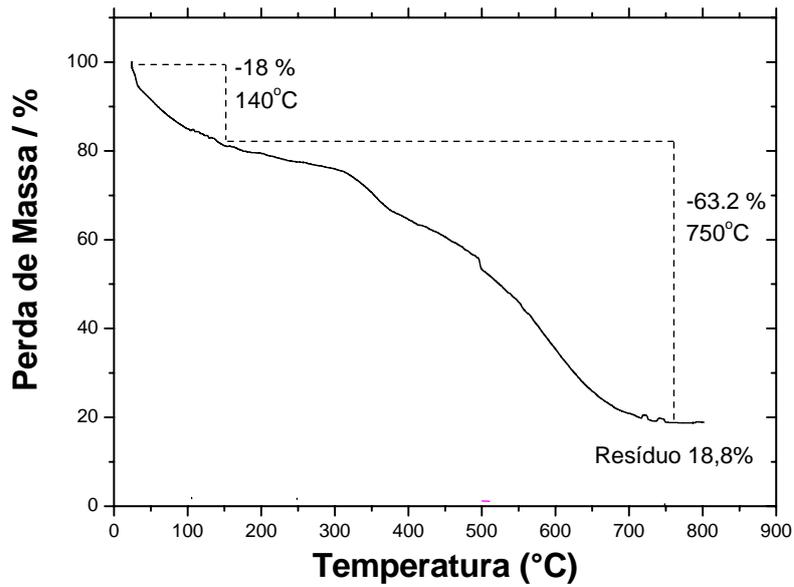


Figura 30: Diagrama TG do composto CoCu(dxba).

Com a análise do gráfico de Análise Térmica Diferencial (figura 30) determinou-se a presença de dois processos exotérmicos na faixa de temperatura compreendida entre 400 e 700°C associados basicamente a decomposição do composto.

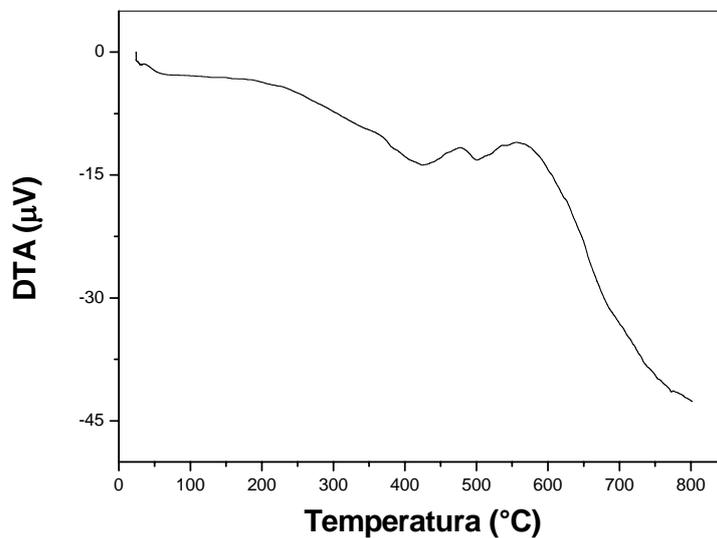


Figura 31: Diagrama DTA do composto CoCu(dxba).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidos dois novos compostos contendo manganês/cobre e cobalto/cobre a partir de um precursor de cobre monometálico. O precursor monometálico e o cloreto do metal de transição foram postos para reagir em meio aquoso. As condições de reação são um pouco diferentes das adotadas em outros trabalhos usados como referência, em que a síntese ocorre em dimetilsulfóxido e utilizando-se sais de acetato ou nitrato de metais de transição.

A consequência de se utilizar água é constatada pela presença de bandas nos espectros IV e nas curvas TG.

Através das caracterizações de MEV e DRX foi possível observar que os produtos apresentam baixa cristalinidade e não são formados por cristais de tamanho apreciável. Este fato pode estar associado à rápida precipitação dos produtos, pois são insolúveis em água.

A realização destes processos de síntese utilizando-se concentrações mais baixas dos compostos de partida, a substituição dos ânions dos metais de transição, o tipo de solvente, bem como de temperaturas mais altas pode favorecer a formação de complexos com um grau cristalinidade maior e consequente maior pureza, viabilizando-se a realização de outros estudos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. E.W. Lee, Magnetism: An Introduction Survey, Dover Publications, Inc.: Nova York, 1970.
- [2]. M. Knobel, *Ciência Hoje*, 2000, 27, 32-38.
- [3]. A. Still, *Soul of Lodestone – The Background of Magnetical Science*, Murray Hill Books, Inc., 1946.
- [4]. Hao-Ling Sun, Zhe-Ming Wang, Song Gao - Strategies towards single-chain magnets, *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, 2010.
- [5]. Petra J. van Koningsbruggen, la Olivier Kahn,*Ja Keitaro Nakatani, Ia Yu Pei, la Jean Pierre Renard, Marc Drillon, Patrick Legoll Magnetism of ACu" Bimetallic Chain Compounds (A = Fe, Co, Ni): One- and Three-Dimensional Behaviors, *Inorganic Chemistry*. 1990.
- [6]. A. C. F. M. Costa, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, *Cerâmica* 2003, 49, 168-173; b) S. M. Gheno, R. R. Corrêa, P. I. P. Filho, *Cerâmica* 2005, 51, 139-143.
- [7]. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Verlag Chemie: Nova York, 1993.
- [8]. a) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 180, 327. b) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* 1993, 363, 147; c) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* 1991, 180, 327, 1991.
- [9]. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 1456.
- [10]. M. Verdaguer, *Polyhedron*, 2001, 20, 1115-1128.
- [11]. H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 2704.
- [12]. VOGEL, *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002. HARRIS, D.C., *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2005.

- [13]. PerkinElmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide", perkinelmer.com - TGABeginnersGuide.pdf visitado em 25/06/2014
- [14]. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. Princípios de Análise Instrumental. [S.l.]: Bookman, 2002. ISBN 85-7307-976-2
- [15]. Silverstein, Robert M. (Robert Milton), Webster, Francis X., Kiembe, David J. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [16]. Pedroso, Emerson F. Tese de Doutorado, Departamento de Química. UFMG. 2005.