

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ALUMÍNIO COM
O AURINTRICARBOXILATO DE AMÔNIO (ATA) COMO LIGANTE.**

Jouberty Penha Leal

São Luís

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ALUMÍNIO COM
O AURINTRICARBOXILATO DE AMÔNIO (ATA) COMO LIGANTE.**

Jouberty Penha Leal

Orientador: Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

São Luís

2009

Leal, Jouberty Penha

Síntese e caracterização do complexo de alumínio com o aurintricarboxilato de amônio (ATA) como ligante/ Jouberty Penha Leal. – São Luís, 2009.

77f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão.

Orientador: Hildo Antônio dos Santos Silva

1. Ácido Aurintricarboxílico. 2. Alumínio. Título.

CDU: 546.62:543.3

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE ALUMÍNIO COM
O AURINTRICARBOXILATO DE AMÔNIO (ATA) COMO LIGANTE.**

Jouberty Penha Leal

Aprovada em: / / 2009

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Hildo Antonio dos Santos Silva (Orientador)
DEQUI - UFMA

Prof. Dr. Sebastião Barros Araujo
DEQUI - UFPI

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
DEQUI – UFMA

RAÇÃO AO BOM PASTOR

“O Senhor é o meu pastor. Nada me pode faltar. Em verdes pastagens me faz pousar. Pelas águas tranquilas me conduz e restaura minhas forças. Ele me guia por caminhos justos. Ainda que eu caminhe por vale tenebroso, nenhum mal temerei, pois estás junto a mim. Teu bastão e teu cajado me deixam tranquilo. Diante de mim preparas a mesa, à frente dos meus opressores. Felicidade e amor me seguirão todos os dias da minha vida. Minha morada é a casa do meu Deus pelos dias que não têm fim.”

Salmo 23

Dedico este trabalho

A Toda minha Família, em especial aos meus pais Thomaz Alves e Romaria da Conceição, aos meus irmãos Eronice, Katiusia, Keane, Júnior e Cleidiane e especialmente a minha filha Yasmim Victoria pelo amor, carinho e compreensão a pessoa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, principalmente por ter me dado forças para que eu pudesse encontrar o caminho certo da conquista, que nas vezes em que me sentir fraco e tropecei Ele estava lá para me levantar e me fortalecer.

Ao professor Hildo Antonio dos Santos Silva que contribuiu muito para realização desse trabalho, fazendo um acompanhamento no laboratório e pelas discussões sobre o mesmo.

Ao professor Cícero Bezerra que dedica a sua vida ao ensino, pois cabe ao mestre o mérito de moldar as vocações e incentivar o crescimento do aluno, transformando os seus ideais em realidade.

A minha querida Elisângela Silva e sua família, a colega Mônica e todos que fazem parte da comunidade científica, pela compreensão e companheirismo nos momentos mais difíceis da vida e no profissionalismo.

Aos colegas que fazem ou fizeram parte da família LPQIA pelo companheirismo e alegrias.

A CAPES pela bolsa concedida, a Central Analítica, o LPQA e o laboratório da UNICAMP, pelas análises.

A todos os alunos e professores da Pós-graduação em Química da UFMA.

RESUMO

O complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado e caracterizado com objetivo de entender a coordenação do ligante aurintricarboxilato ao metal alumínio, uma vez que este metal é considerado para comunidade científica como neurotóxico. O composto apresenta fórmula molecular $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. O complexo foi caracterizado por análise elementar, técnicas de absorção de infravermelho e UV-visível, voltametria e palarografia de pulso diferencial, condutância e potenciometria. As frequências vibracionais na região do infravermelho $\nu(\text{AlO})$ para o complexo foram 923cm^{-1} e 707cm^{-1} . Esse complexo apresenta três bandas 233 ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,34 \times 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 318 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 1,84 \times 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e 520 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,0 \times 10^3 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) atribuídas a transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$. Obteve-se o valor de $E_{1/2} = -260 \text{ mV}$ com os eletrodo: Ag/AgCl (eletrodo de referência); carbono vítreo (eletrodo de trabalho) e platina (eletrodo auxiliar) para o complexo a partir da voltametria cíclica e do polarograma de pulso diferencial. A estequiometria 1:1 (M:L) para o complexo foi determinada através do método de Job e confirmado por medidas de condutância. Foi determinado os valores de pKa para o ligante ATA livre: $\text{pK}_1 = 4,80$; $\text{pK}_2 = 5,73$ e $\text{pK}_3 = 10,50$, referentes a primeira, segunda e terceira desprotonação do ligante H_3ATA . A medida potenciométrica para o complexo em estudo apresenta valores de $\text{pK}_1 = 4,41$ e $\text{pK}_2 = 4,55$ para o primeiro e segundo ponto de equivalência respectivamente, o que evidencia a presença de dois hidrogênios ionizáveis presente no complexo.

Palavras Chaves: Ácido Aurintricarboxílico, Alumínio, coordenação, complexos de alumínio

ABSTRACT

The $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ complex was synthesized and characterized in order to understand the coordination aurintricarboxilato the ligand to the metal aluminum, since this metal is considered for the scientific community as neurotoxic. The compound is of the type $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and was characterized by elemental analysis, infrared absorption and UV-visible, polarografia voltammetry and differential pulse, conductance and potentiometry techniques. The vibrational frequencies ν (AlO) for the complex were 923cm^{-1} and 707cm^{-1} . This complex exhibits three bands 233 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,34 \cdot 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 318 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 1,84 \cdot 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) and 520 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) assigned to charge transfer $\pi \rightarrow \pi^*$. We obtained the value of $E_{1/2} = -260 \text{ mV}$ (reference electrode), glassy carbon (working electrode) and platinum (auxiliary electrode) for the complex from the cyclic voltammetry and differential pulse polarogram. The stoichiometry of 1:1 (M:L) for the complex was determined by Job's method and confirmed by measures of conductance. Were determined pKa's for the free ligand ATA: $\text{pK}_1 = 4.80$, $\text{pK}_2 = 5.73$ and $\text{pK}_3 = 10.50$, concerning the first, second and third deprotonation of the ligand H_3ATA . The potentiometric measurement of the complex under study shows value of $\text{pK}_1 = 4.41$ and $\text{pK}_2 = 4.55$ for the first and second equivalence point, respectively, showing the presence of two ionizable hydrogens present in the complex.

Keywords: Aurintricarboxylic acid, Aluminum, coordination, aluminium complex.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita.....	19
Figura 2: Processo de Hall para obtenção de alumínio fundido com a mistura de criolita fundida e alumina eletrolisando em uma célula com ânodos de carbono e um cátodo de aço.....	21
Figura 3: Diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa de acordo com o pH.....	24
Figura 4: Esquema das estruturas de algumas espécies de alumínio: (a) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; (b) $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$; (c) $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAl})_2]^{x-}$; (d) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OA})_3]^{y-}$; (e) $[\text{AlO}_2]^-$	26
Figura 5: Velocidades de substituição da molécula H_2O na presença de vários cátions. Reação de estudo: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^q + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m \text{SO}_4^{2-}]^{q-2} + (n-m) \text{H}_2$	29
Figura 6: Alguns ligantes polidentados com suas respectivas ordens de basicidade: composto A (ânion 1,2-dihidroxibenzeno), composto B (ânion ácido hidrox aromático), composto C (ânion 3-hidroxi-4-piridina), composto D (ânion hidroxamico) e o composto E (ânion 3-hidroxi-2-piridina).....	30
Figura 7: Complexo com ânions que apresentam oxigênios doadores nas formas: (a) monodentados, (b) bidentados, (c) e (d) ligações através de ressonância.....	31
Figura 8: Ligantes que sofre oxidação através de eliminação de hidrogênios nas estruturas.....	32
Figura 9: Ligantes que apresentam elétrons disponíveis no átomo de nitrogênio: (a) nitrenos e (b) carbenos.....	33
Figura 10: Complexo com alumínios formando tripla ligação.....	34
Figura 11: Ligante ácido aurintricarboxílico de amônio (ATA).....	37
Figura 12: Determinação dos parâmetros eletroquímicos em voltametria cíclica.....	45
Figura 13: Determinação dos parâmetros eletroquímicos em polarograma de pulso diferencial: (a) Varredura anódica, b) Varredura catódica.....	46
Figura 14: (a) Espectro eletrônico do ligante livre ATA, $\lambda_{\text{máx.}}$ 304 nm). (b) Espectro eletrônico $\lambda_{\text{máx.}}$ 318 nm para espécie coordenada. Soluções preparadas em balões B ₂ , B ₃ , B ₄ , ..., B ₁₀ . Concentrações do ligante livre e do metal $\text{Al} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$	52
Figura 15: Diagrama de Job do comportamento das absorbâncias corrigidas referentes as espécies ATA^{3-} e Al^{3+} e suas respectivas frações molares.....	53

- Figura 16:** Condutância molar versus quantidade de íons em solução de alguns sais e para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ a um volume de 25 mL de água purificada.....55
- Figura 17:** Espectros vibracionais no infravermelho: (A) do ligante ATA e (B) do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ em pastilha de KBr.....56
- Figura 18:** Espectros eletrônicos em solução aquosa, $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, do ligante ATA de $C = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$; $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ com $C = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$; $\text{pH} = 3,0$; $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$59
- Figura 19:** Espectros de RMN para núcleo de ^{13}C obtidos no estado sólido (a) Ligante livre; (b) Ligante coordenado.....61
- Figura 20:** Espectro de RMN para núcleo de ^{27}Al obtidos no estado sólido.....62
- Figura 21:** Voltamograma cíclico para o íon complexo $[\text{Al}(\text{ATA})]^{2+}$ em solução aquosa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$); $\text{pH} = 2,0$; $C_{\text{exp}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$; potencial inicial -2 V; potencial final 2 V; velocidade de varredura 0,1 V/s; pico catódico (pc) e pico anódico (pa).....63
- Figura 22:** Polarogramas de pulso diferencial para o íon complexo $[\text{Al}(\text{ATA})]^{2+}$ em solução aquosa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$); $\text{pH} = 2,0$; $C_{\text{exp}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$; potencial inicial -2000 mV; potencial final 2000 mV; velocidade de varredura 0,5 mV/s.....64
- Figura 23:** Titulação condutométrica do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ com concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ e quantidade de mmol de OH^- com concentração de NaOH de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$65
- Figura 24:** Curva de titulação potenciométrica (A) e gráfico de Gran para o primeiro ponto de equivalência (B) e o segundo ponto de equivalência (C) do ligante ácido aintricarboxílico de amônio (ATA) com um $V_{\text{ATA}} = 25 \text{ mL}$ de uma solução de $C_{\text{ATA}} = 1,043 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, titulado com uma solução de $C_{\text{NaOH}} = 0,1022 \text{ mol. L}^{-1}$ e um $V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$ de água purificada.....67
- Figura 25:** Curva de titulação potenciométrica (A) e gráfico de Gran no ponto de equivalência (B) do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ com volume de 25 mL de uma solução de $C_{\text{complexo}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, titulado com uma solução de $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ e um $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ de água purificada.....69
- Figura 26:** Derivada segunda da titulação potenciométrica do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$70

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 – Raios iônicos M^{3+} e afinidades por hidróxidos.....	25
Tabela 2: Dados de análise elementar para o complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$	50
Tabela 3: Soluções para o método de Job e seus valores de absorbância máximo para obtenção dos gráficos A_L (ATA livre), A_{ML} (Complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$) e $Abs_{(corrigida)}$ versus $\chi_{ligante\ ATA}$ (Fração Molar do ATA).....	52
Tabela 4: Condutâncias molares de algumas soluções de sais e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$	55
Tabela 5: Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ e o ligante livre ATA em pastilha de KBr.....	57
Tabela 6: Máximo de absorções do ligante ATA e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ obtidos experimentalmente e alguns composto de Al reportados da literatura.....	60
Tabela 7: Valores de pK_a do ligante ATA livre e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ obtidos experimentalmente.....	70

EQUAÇÕES

	Página
Equação 1.....	19
Equação 2.....	20
Equação 3.....	21
Equação 4.....	21
Equação 5.....	21
Equação 6.....	27
Equação 7.....	27
Equação 8.....	31
Equação 9.....	32
Equação 10.....	34
Equação 11.....	50
Equação 12.....	51
Equação 13.....	51
Equação 14.....	64
Equação 15.....	64
Equação 16.....	65
Equação 17.....	65
Equação 18.....	65
Equação 19.....	67
Equação 20.....	68
Equação 21.....	68
Equação 22.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATA	Ácido Aurintricarboxílico de Amônio
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
ABA	Associação Brasileira do Alumínio
B_n	Balão volumétrico
Bipy	Biridina
¹³C	Carbono 13
Al³⁺-HB	Complexo de hipocrelina de alumínio
λ_{máx}	Comprimento de onda máximo
C_{complexo}	Concentração do complexo
C_{ATA}	Concentração do ligante livre
DMSO	Dimetilsulfóxido
ε_{máx}	Épson máximo
μ	Força iônica
χ	Fração molar
L	Ligante
Phen	Ligante fenantrolina
π e π[*]	Ligante (pi) e anti-ligante (pi)
3'4'-diOHF	Ligante 3'4'-dihidróxido flavone
μ-oxo	Ligações de ponte
[O]	Oxidação
py	Piridina
E_{1/2}	Potencial de meia-onda
E⁰	Potencial padrão de redução
THF	Tetrahidrofurano
tmeda	Tetrametiletileno de diaminas
ΔE	Variação de potencial (oxidação – redução)
V_{NaOH}	Volume da base
V_{ATA}	Volume do ligante livre
Al-SN	2,2',3,4-tetrahidroxi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzeno

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
EQUAÇÕES.....	vi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	vii

CAPITULO 1

Página

1. INTRODUÇÃO.....	..18
1. 1 – Considerações Gerais sobre o Alumínio	..18

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DE LITERATURA.....	..24
2. 1 – Algumas Propriedades Química do Alumínio.....	..24
2. 2 – Química de Coordenação do Alumínio.....	..26
2. 2. 1 – Os Átomos O e N como Doadores de Elétrons.....	..30
2. 3 – Toxicidade do Alumínio.....	..35
2. 3. 1 – Fontes de exposição humana e ambiental.....	..35
2. 3. 2 – Efeito do alumínio em plantas.....	..36
2. 4 – O Ácido Aurintricarboxílico de Amônio (ATA) como Ligante.....	..37

CAPITULO 3

3. OBJETIVOS.....	..42
3.1 – Objetivo Geral.....	..42
3.2 – Objetivos Específicos.....	..42

CAPITULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL.....	..44
4. 1 – Metodologia Experimental.....	..44
4. 1. 1 – Análise Elementar.....	..44
4. 1. 2 – Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho.....	..44
4. 1. 3 – Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível.....	..44
4. 1. 4 – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{27}Al , para o ligante livre ATA e para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	..44
4. 1. 5 – Voltametria Cíclica e Polarografia de Pulso Diferencial	..45
4. 1. 6 – Método da Variação Contínua (Método de Job)	..46
4. 1. 7 – Titulação Potenciométrica.....	..47
4. 1. 8 – Medidas de Condutância	..47
4. 2 – Síntese do Novo Complexo de Alumínio	..48
4. 2. 1 – Complexo do Tipo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	..48

CAPITULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	..50
5. 1 – Análise Elementar.....	..50
5. 2 – Método da Variação Contínua (Método de Job).....	..50
5. 3 – Medidas de Condutância.....	..54
5. 4 – Espectro Vibracional na Região do Infravermelho.....	..56
5. 5 – Espectro de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível.....	..58
5. 6 – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{27}Al, para o ligante livre ATA e para o complexo . $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.....	..60

5. 7 – Voltametria Cíclica e Polarografia de Pulso Diferencial.....	..62
5. 8 – Titulação Condutométrica.....	..65
5. 9 – Titulação Potenciométrica.....	..66
 CAPÍTULO 6	
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	..73
REFERÊNCIAS.....	..74



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1. 1 – Considerações gerais sobre o alumínio

O alumínio é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, com boa condutividade elétrica e térmica, baixa densidade e grande resistência à corrosão. Ele pertence ao grupo 13 da tabela periódica e constitui o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, depois apenas do oxigênio e silício. Na natureza ele ocorre sempre na forma combinada, ou seja, na forma de compostos e, em especial, a de óxidos. O seu principal óxido vem do minério da bauxita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, mas também ocorre em complexos aluminossilicatos, como micas e feldspatos.

Seus compostos são normalmente encontrados no estado de oxidação 3+. Apesar de possuir um potencial de redução favorável e redutor, $E^\circ = -1,66\text{V}$ é bastante resistente a exposição à água, ao oxigênio e outros oxidantes. Isto se deve a formação de uma fina e uniforme e protetora camada de óxido de alumínio, a qual confere ao metal uma elevada resistência à corrosão.

Esse óxido de alumínio formado é solúvel em ácidos minerais e álcalis fortes, mas insolúvel em água. Já os sais como nitrato e sulfato de alumínio são hidrossolúveis. Esse metal pode se encontrar ligado a outros metais formando ligas de alumínio, as quais são leves, fortes e facilmente usinadas^{1,2}.

Para obtenção industrial do alumínio metálico algumas etapas são importantes conhecer como: a extração do minério da bauxita que é dissolvido, sedimentado e filtrado que tem como obtenção a alumina (Al_2O_3) através do processo Bayer, que logo em seguida o alumínio é separado da alumina através do processo de Hall³. O processo Bayer^{4, 5, 6} e o processo de Hall⁸, são métodos referentes à obtenção da alumina e do alumínio metálico

respectivamente, e mais conhecido entre as indústrias, e estão ilustrados nas figuras 1 e 2, respectivamente.

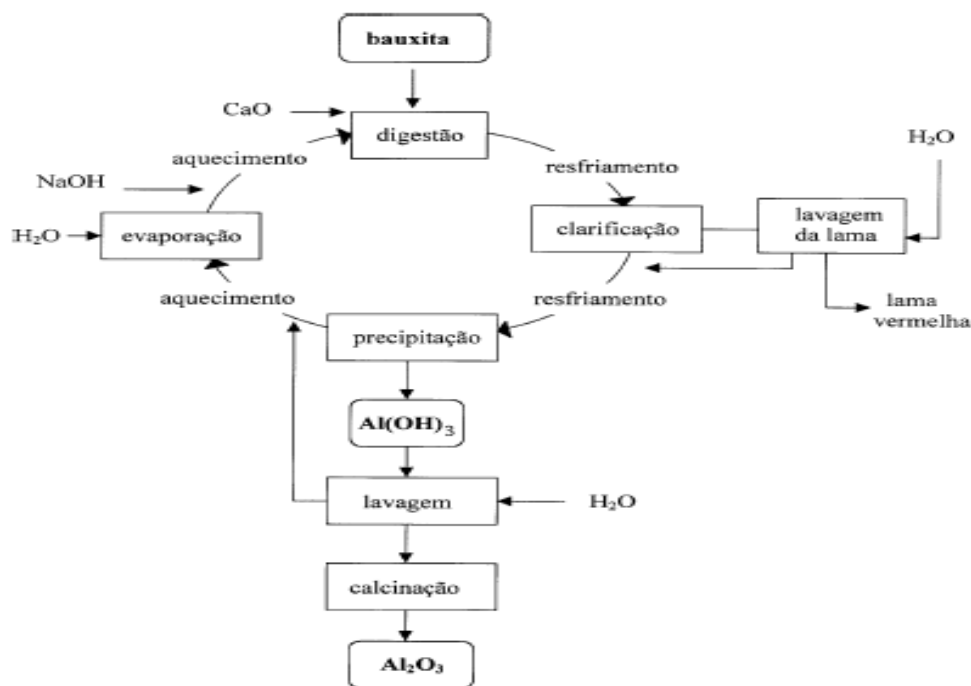
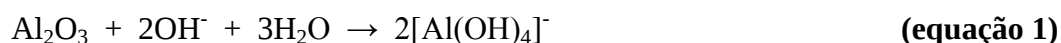


Figura 1: Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita.

O processo Bayer é o principal processo industrial de produção de alumina Al_2O_3 e foi desenvolvido por Karl Josef Bayer em 1888, que é de total importância no processo Hall-Héroult para a produção de alumínio metálico. O minério da bauxita, a matriz inicial para a produção do alumínio, contém apenas cerca de 40% a 60% de alumina, Al_2O_3 , sendo o resto uma mistura de sílica, óxidos de ferro e dióxido de titânio^{4, 5, 6}. No processo Bayer, o minério da bauxita é lavado com uma solução quente de hidróxido de sódio, NaOH, à 250°C convertendo alumina em hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se dissolve na solução de acordo com a equação 2:



Os outros componentes do minério da bauxita não se dissolvem e podem ser filtrados como impurezas sólidas. Depois que o hidróxido de alumínio é dissolvido, a solução aquecida do hidróxido é resfriada para obtenção de um precipitado sólido branco que logo em seguida é dissolvido num banho de criólitos e sais fluoretos, que tem a função de controlar a temperatura, densidade e resistividade do banho e a solubilidade do hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, é aquecido novamente a 1050°C que se decompõe em alumina, Al_2O_3 , liberando vapor de água no processo, como mostra a equação 3:



Após o processo Bayer a alumina obtida do minério da bauxita vai para outro processo de decomposição que é a obtenção do metal alumínio puro da fonte alumina, esse processo foi chamado de processo de Hall-Héroult.

A produção do alumínio metálico pelo processo Hall-Héroult, na qual a alumina (Al_2O_3) é obtida pelo refino do minério da bauxita pelo processo Bayer, o alumínio é removido por sistemas de vácuo para dentro de cadinhos, que são então transferidos para unidades de fundição, onde são refundidos e transformados em uma massa do metal. O alumínio produzido por este processo contém uma quantidade relativamente elevada de impurezas, e para a obtenção de ligas que contem purezas mais elevadas são utilizados outros métodos de refino podendo resultar em índices de 99,999% de pureza na obtenção do alumínio⁷. Posteriormente no processo de Hall a alumina passa por uma célula eletroquímica que misturada com a criolita fundida libera oxigênio e obtém o alumínio puro como ilustrado na figura 2.

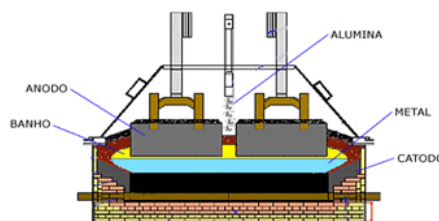


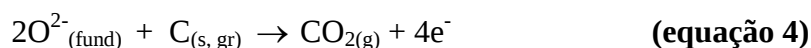
Figura 2: Processo de Hall para obtenção de alumínio fundido com a mistura de criolita fundida e alumina eletrolisando em uma célula com ânodos de carbono e um cátodo de aço⁸.

As semi-reações envolvidas no *processo de Hall* são relacionadas a seguir:

Reação no cátodo:



Reação no ânodo:



Reação total do *processo de Hall* é:



A produção industrial do alumínio tem aumentado significativamente nos últimos anos, e o Brasil se destaca por possuir a terceira maior reserva mundial de bauxita. Os métodos de obtenção do metal requerem uma grande quantidade de energia. Neste aspecto, o nosso país se destaca por possuir um alto potencial de geração de energia hidrelétrica^{3,9}.

O alumínio possui uma variedade de utilidades como na arquitetura, na indústria automobilística e aeronáutica e etc. Podem-se incluir também produtos empregados na purificação da água, de refinação de açúcar, cerveja e papel, produção de vidro, cerâmica, borracha, produtos farmacêuticos, embalagens de produtos alimentícios, dentre muitos outros.

Quando o alumínio foi descoberto verificou-se que a sua separação das rochas que o continham era extremamente difícil^{10a}. Como consequência, durante algum tempo, foi

considerado um metal precioso, mais valioso que o [ouro](#). Com o avanço dos processos de obtenção os preços baixaram continuamente até colapsar em [1889](#), devido à descoberta anterior de um método simples de extração do metal. Atualmente, um dos fatores que estimulam o seu uso é a estabilidade do seu preço, provocada principalmente pela sua reciclagem^{10a}.



CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Algumas Propriedades Químicas do Alumínio

Hidrólise do Alumínio

O íon alumínio (Al^{3+}) assim como outros íons metálicos pode ser hidrolisado em solução aquosa e formar vários hidróxidos complexos, dependendo do pH do meio⁸.

Como pode ser observado na figura 3 o Al^{3+} são formadas as espécies mononucleares, $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ em pH acima de 3,5. Em pH 7,0 o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é precipitado, mas se dissolve em pH acima desse valor formando a espécie $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Embora o Al^{3+} seja um íon pequeno ele possui forte tendência de se hidrolisar, por isso já em $\text{pH} \geq 3,5$ a sua hidrólise já se inicia.

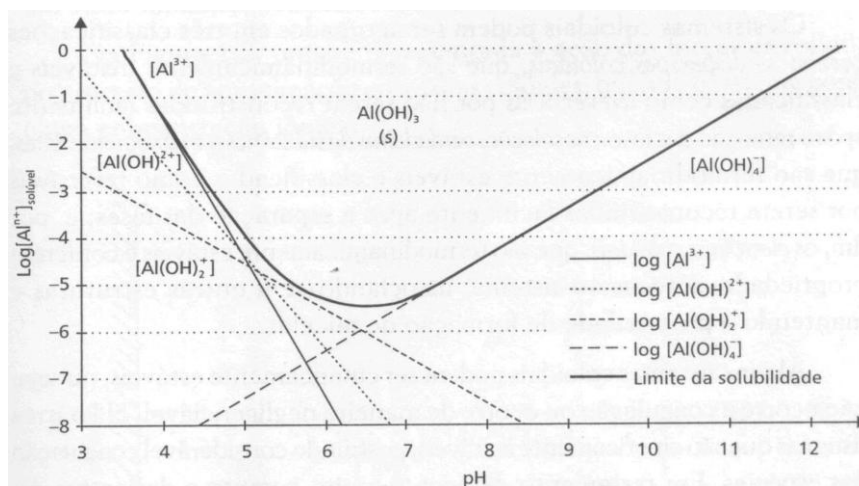


Figura 3: Diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa de acordo com o pH.

O hidróxido de Al^{3+} é menos básico ($\log K_1(\text{OH}^-)=9,1$) do que o íon Fe^{3+} ($\log K_1(\text{OH}^-)=11,8$) e tem uma afinidade muito mais baixa por átomos de nitrogênio que o $\text{Fe}(\text{III})$ ^{10b, c}, como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1: Raios iônicos M^{3+} e afinidades por hidróxidos.

	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Fe^{3+}
Raio iônico (Å)	0,50	0,62	0,80	0,65
$\log K_1(OH^-)$	9,10	11,30	10,00	11,80
$\log K_1(NH_3)$	0,80	4,10	4,00	3,80

O Al^{3+} é um íon mais duro que os demais íons metálicos, com um raio iônico efetivo de 0,50Å, o qual é menor do que outros como os íons citados na tabela 1. Podemos citar valores dos raios iônicos para os íons Ga^{3+} , In^{3+} e Fe^{3+} , 0,62; 0,80 e 0,65Å¹⁹, respectivamente que pode ser valores comparativos com o Al^{3+} .

A acidez do metal é controlada pelo tamanho do íon e pela covalência da ligação M-O. Observa-se na tabela 1 que o íon Al^{3+} por ser menor em relação aos íons do seu grupo 13 e o Fe^{3+} , e muitos outros íons com igual carga podem se hidrolisar mais facilmente dependendo do seu tamanho.

Os princípios da química da hidrólise do alumínio apresentado na figura 3, podem ser empregados no tratamento químico da água¹¹.

Nas soluções alcalinas os íons aluminato ou tetra hidroxó aluminato, $[Al(OH)_4]^-$, apresenta ligações formadas através de pontes entre o alumínio e o oxigênio, em que adquire formas geométricas tetraédricas¹². Além dos íons aluminato, existem polioxoânions contendo a espécie Al^{3+} tetra – coordenado, como mostra a figura 4.

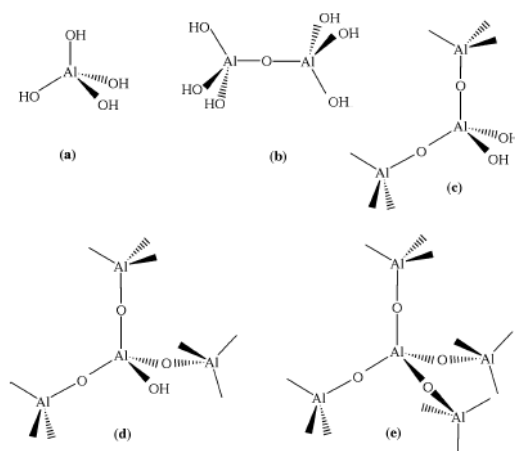
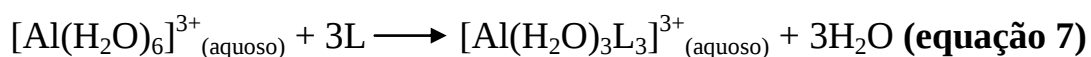


Figura 4: Esquema das estruturas de algumas espécies de alumínio: (a) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; (b) $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$; (c) $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OAl})_2]^-$; (d) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OAl})_3]^-$; (e) $[\text{AlO}_2]^-$.

2. 2 – Química de Coordenação do Alumínio

Um complexo é formado na presença de um átomo metálico central, em que, a ele é ligado os íons ou moléculas, onde chamamos de ligante. A formação dos complexos pode ser considerada uma reação ácido-base de Lewis, na qual os metais são os receptores de pares eletrônicos e os ligantes os doadores elétrons, funcionando assim como ácidos e bases, respectivamente. O íon Al^{3+} tem alta afinidade por ligantes duros tais como fenantrolina, hidroxipiridinona, aurintricarboxílico e etc, onde alguns dos ligantes citados e outros deles apresentam bastante elétrons disponíveis em suas moléculas. Esse íon metálico forma complexos bastante estáveis com ligantes polidentados que possuam oxigênio e nitrogênio como átomos doadores de elétrons e em geral apresenta número de coordenação (NC) 6. Um íon metálico pode possuir mais de um número de coordenação (NC). Alguns átomos metálicos apresentam numero de coordenação 2 (Ag^+). NC 4 (Cu^+ , Cu^{2+} , Pt^{2+}); NC 6 (Al^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), dentre outros. Os ligantes podem influenciar o número de coordenação do centro metálico.

As reações genéricas abaixo representam a formação de alguns complexos de alumínio:



Os ligantes podem ser classificados segundo o número de átomos doadores presentes na estrutura, ou número de sítios disponíveis para se ligar ao centro metálico. Assim pode ser mono, bi, tri e tetradentados. Acima de dois sítios podem ser chamados de polidentados. Quando o ligante estabelece mais de uma ligação ele é chamado de quelante. No tratamento de intoxicação por metais pesados e outros elementos, agentes quelantes são administrados para “seqüestrar” íons metálicos formando um complexo, os quais chamamos de quelato e assim possibilitando a eliminação do íon indesejado do organismo. Este procedimento é adotado na medicina e é denominado de quelação. A maioria dos complexos de Al^{3+} formados por ligantes polidentados têm o oxigênio como átomo doador e a afinidade desse ligante pelo metal aqui em estudo também aumenta com a basicidade do grupo ligante doador.

São conhecidos muitos complexos quelatos de alumínio com O e N como átomos doadores de elétrons^{10, 13, 14}. Estes apresentam ligações fortes como, por exemplo, o EDTA¹⁵, o ligante ácido 8-hidróxi-7-(arilazo)-quinolina-5-ácido sulfônico e o ligante ácido oxiamido, NHCOCO_2 , quando coordenado ao íon metálico Al^{3+} forma o complexo¹⁷ $[\text{Al}(\text{NHCOCO}_2)_3]^{3-}$.

Os complexos do tipo AlL_nH_m ($n = 1, 2 \text{ e } 3$; $m = 0, 1, 2 \text{ e } 3$) foram sintetizados¹⁶ com vista numa possível aplicação: a terapia de quelação do Al^{3+} empregando os ácidos 3-

hidroxi-4-piridinacarboxílico e 4-hidroxi-3-piridinacarboxílico. Assim muitos outros complexos de alumínio polidentados são sintetizados como promissores na quelação do alumínio.

Como os íons Al^{3+} e Fe^{3+} são ácidos duros, um quelante aplicado ao íon Fe^{3+} pode a princípio, ser também empregado para outros íons e o Al^{3+} . O ligante desferrioxamina (DFO) é hexadentado e empregado na desintoxicação de alumínio em pacientes portadores de doenças ósseas. Segundo a literatura¹⁷, foi testado o efeito quelante para estes dois íons metálicos podendo ser encontrado os complexos Al-DFO e o Fe-DFO, sendo o primeiro encontrado em maior proporção em relação ao segundo em pH fisiológico¹⁷. Em trabalhos mais recentes¹⁸ vê-se que o efeito quelante é tão importante que é tratado com uma técnica no processo de desintoxicação para os íons Al^{3+} e Fe^{3+} . A química da desferrioxamina e os hidroxipiridinona em relação à quelação do alumínio e os resultados dos estudos mais recentes com estes agentes têm sido revisados¹⁷.

A hidrólise do íon Al^{3+} e a sua redução a complexação, pode ser facilitada com ligantes que contenham oxigênio e nitrogênio nas suas estruturas visto que o alumínio é um ácido duro, daí a sua grande afinidade por ligantes, os quais são considerados como bases duras¹³.

A estabilidade dos complexos está relacionada tanto com a capacidade de complexação dos metais quanto com afinidade do íon metálico pelos ligantes. A reação de substituição de ligantes nos íons Al^{3+} é lenta²⁰, como indicado na figura 5.

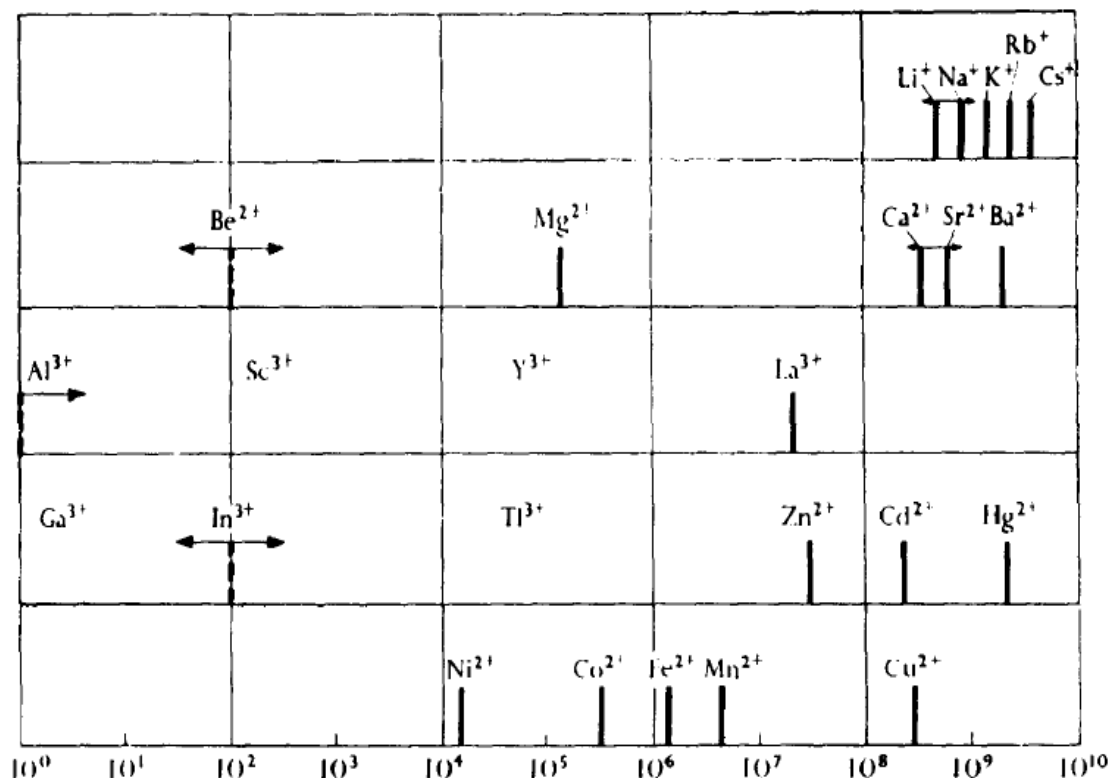
Características das reações de substituição (sec^{-1})

Figura 5: Velocidades de substituição da molécula H_2O na presença de vários cátions. Reação de estudo: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^q + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m \text{SO}_4^{2-}]^{q-2} + (n-m)\text{H}_2\text{O}$

A hidrólise do Al^{3+} leva a uma pequena e significativa concentração de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em solução, que pode contribuir para o transporte do íon Al^{3+} no ambiente. A presença de íon fluoreto (F^{1-}) provoca aumento da solubilidade e do transporte de Al^{3+} . A desferrioxamine-B como ligante na presença de Al^{3+} forma complexo muito estável. Esse ligante foi sugerido para o tratamento de acúmulo de alumínio no organismo. Além disso, o 1,2-dimetil-3-hidroxi-4-piridinona um quelante, constitui uma estabilidade com o Al^{3+} e também poderá encontrar aplicação para a remoção do metal em organismo vivo²¹.

Os grupos doadores acima indicam que suas afinidades por Al^{3+} variam com a basicidade, como afirmado anteriormante, a qual pode ser medida em solução aquosa pela

constante de protonação. Assim os ligantes com alta afinidade por Al^{3+} também tem alta afinidade pelo íon H^+ . Neste caso se leva em consideração a competição do H^+ em equilíbrio $\text{Al}^{3+}\text{-L}$ em solução aquosa, onde L é o ligante²¹. A figura 6 ilustra algumas estruturas de ligantes polidentados e suas respectivas ordens de basicidade.

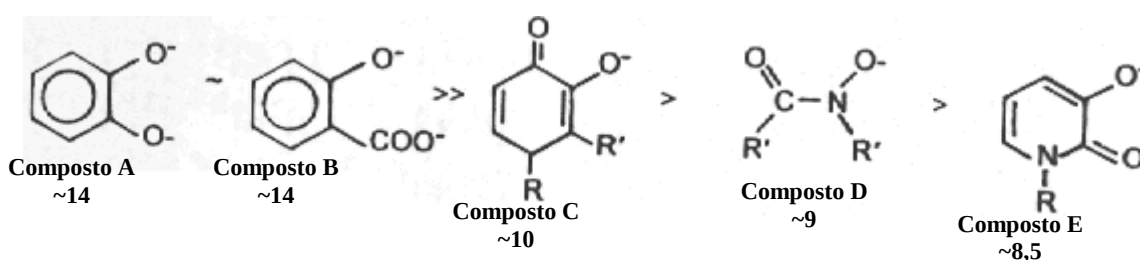


Figura 6: Alguns ligantes polidentados com suas respectivas ordens de basicidade: composto A (ânion 1,2-dihidroxibenzeno), composto B (ânion ácido hidroxí aromático), composto C (ânion 3-hidroxi-4-piridina), composto D (ânion hidroxâmico) e o composto E (ânion 3-hidroxi-2-piridina).

2. 2. 1 – Os Átomos O e N como Doadores de Elétrons

Os átomos de oxigênios, os quais são doadores de elétrons, estão presentes na água, metanol, THF, cetona e DMSO, os quais são empregados como solventes. Alguns solventes podem também complexar com cátions metálicos formando complexos, esses ligantes apresentam oxigênios doadores que podem se ligar através das formas monodentada, bidentada com o Al^{3+} ou ainda através de ressonância^{22,23}, como mostra a figura 7.

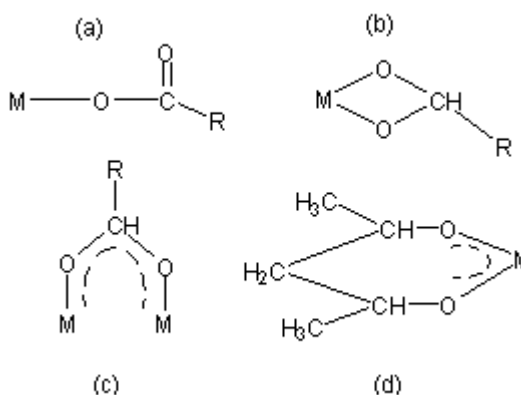
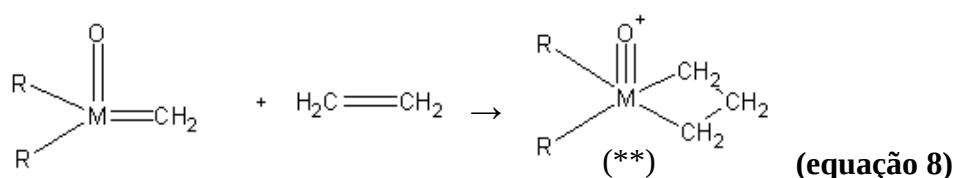


Figura 7: Complexo com ânions que apresentam oxigênios doadores nas formas: (a) monodentados, (b) bidentados, (c) e (d) ligações através de ressonância.

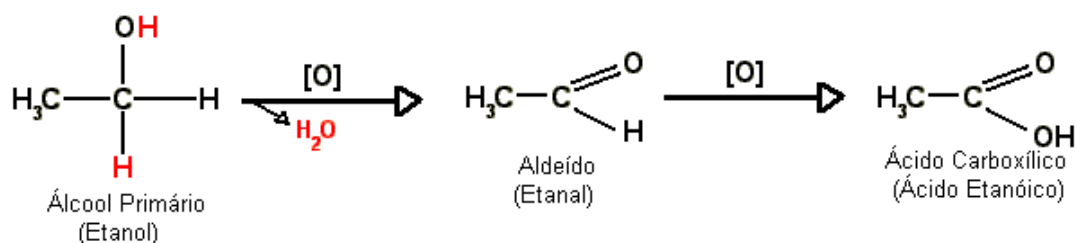
Alguns destes ligantes na figura 7 apresentam ligações ponte com o metal alumínio formando complexos com ângulos em torno de 140 e 180 graus entre o radical do tipo (μ -oxo) e o metal, $M - O - M$ ($M = \text{alumínio}$)^{24b}. As ligações formadas por pontes ($M - O - M$) podem ser observadas no espectro vibracional²⁵ na região entre 800 a 900 cm^{-1} .

Outras ligações que podem ser formadas nos complexos de alumínio estão presentes nas reações de epóxidos e olefinas metálicas como mostra a equação 8²⁶. O composto formado do tipo metalcíclico (ver estrutura**) é estabilizado através de ligações formadas entre o alumínio e o oxigênio que está presente no complexo²⁷.



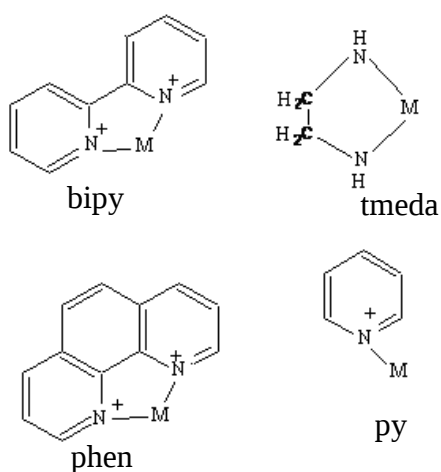
Os ligantes que contêm oxigênio nas suas estruturas e que reagem com o alumínio para formação de complexos, como mostrado na equação 8, não são os únicos que podem ter

um aumento na quantidade de ligações formadas em reações químicas. A classe de compostos nitrogenados (algumas aminas), e que tem a tendência de reagir com o alumínio na presença de alcenos, também pode ter um aumento na quantidade de ligações. Os ligantes nitrogenados podem sofrer oxidação que facilita a formação de complexos com o alumínio²⁶, por exemplo, nas aminas primárias e secundárias pode sofrer oxidação por eliminação de hidrogênio no átomo de nitrogênio, reação essa semelhante ao que acontece com a oxidação de alcoóis (ver equação 9)²⁶.



(equação 9)

As bipyridinas (bipy), piridinas (py), tetrametiletileno de diaminas (tmeda) e a 1,10-fenantrolina (phen) são ligantes nitrogenados que sofrem oxidação (ver figura 8), os quais são bons ligantes para coordenação ao centro metálico, por exemplo, o alumínio²⁷.

**Figura 8:** Ligantes que sofre oxidação através de eliminação de hidrogênios nas estruturas.

Outros ligantes relacionados a este tipo de comportamento de oxidação são as iminas, as quais são compostos orgânicos que são chamados também de base de Schiff²⁸. Esses ligantes têm a tendência de reagir com alguns metais através de uma ligação sigma (σ) e que apresentam elétrons disponíveis nas suas estruturas no átomo de nitrogênio como foi mencionado na figura 8 para os ligantes bipy e phen e que também podem apresentar esse comportamento de oxidação com a saída de um átomo de hidrogênios nas suas estruturas²⁹.

Outros complexos que podem ser formados com o alumínio e ligantes que apresentam nitrogênios com elétrons disponíveis são aqueles que constituem a função nitreno, NR_2 . Na sua estrutura o nitrogênio apresenta um par de elétrons disponível para formar uma ligação com o alumínio esse comportamento serve também para os ligantes que apresentam a função alquil ou aril, ou seja, os chamados carbenos³⁰ (ver figura 9).

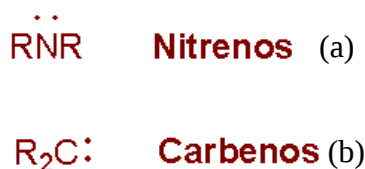


Figura 9: Ligantes que apresentam elétrons disponíveis no átomo de nitrogênio: (a) nitrenos e (b) carbenos.

Essas reações entre o alumínio com nitrenos e carbenos em geral envolvem ligantes volumosos que são solúveis em alcanos voláteis a altas temperaturas e formam complexos especialmente estudados na química de coordenação³⁰. Para a formação de um complexo do tipo $\text{Al}(\text{NR}_2)_n$, as reações envolvidas para esses complexos ocorrem através de uma decomposição, na qual os hidretos são eliminados dos ligantes nitrenos ajudando na formação do mesmo²⁷.

Geralmente as ligações entre o nitrogênio e o alumínio formam um grande número de ligações, que tem a formação de complexos dímeros que se manifestam através das

ligações²⁷ Al – Al, por exemplo, o complexo $\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_6$, (Me = radical metil), como ilustrado na figura 10.

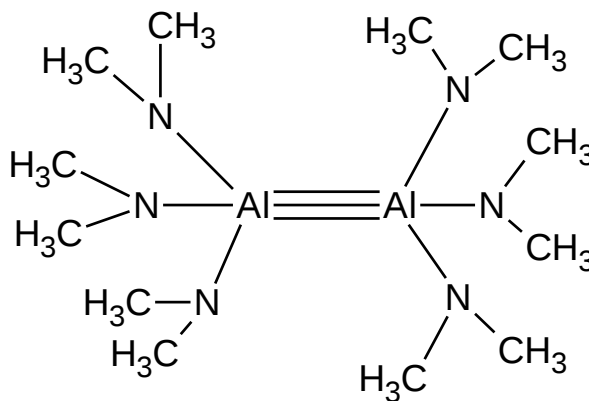
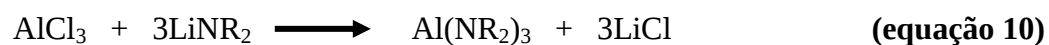


Figura 10: Complexo com alumínio formando tripla ligação.

Os complexos do tipo $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ são formados a partir da reação de cloreto de alumínio (AlCl_3) com compostos do tipo LiNR_2 principalmente na presença de ácidos, como pode ser observado na equação 10.



2.3 – Toxicidade do alumínio

2.3.1 – Fontes de exposição humana e ambiental

O alumínio é liberado para o ambiente natural por processos antropogênicos. Esse metal é encontrado em solos derivados de poeiras de atividades de mineração, da agricultura e de partículas de combustão de carvão lançadas pelas indústrias siderúrgicas. Essas atividades têm contribuído para contaminação do ar, água e solo. A contaminação pelo alumínio ocorre sobre tudo em meio ácido, como comentado anteriormente.

Ainda que haja uma grande discussão sobre o mecanismo de atuação do alumínio no organismo, a qual ainda não é totalmente elucidada, estudos científicos da Food and Drug Administration (FDA), órgão oficial de saúde dos Estados Unidos que avalia e regulamenta o uso de alimentos e drogas para o consumo da população, classificou o alumínio na categoria de “Produto Reconhecido como Seguro”, o qual poderá ser amplamente empregado em utensílios domésticos, desodorantes, medicamentos, em embalagens de alimentos, entre outras³¹.

Testes em animais indicam que o alumínio é um elemento neurotóxico. Há existência consideráveis de que o alumínio é neurotóxico³². O Al^{3+} pode ativar alguns processos, inibir algumas enzimas, e capaz de fazer interligação com as macromoléculas. A doença de Alzheimer envolve a formação de um emaranhado neurofibrilares em que o Al^{3+} é um bom candidato a se ligar aos sítios de fósforos presentes nessas macromoléculas³².

A toxicidade aguda do Al^{3+} não é comum, sendo uma exposição prolongada tornou-se muito menos comum, mas ocasionalmente ainda ocorre. A presença excessiva de alumínio no organismo pode provocar cólicas abdominais, constipação intestinal, crises convulsivas,

cefaléia, distúrbios de aprendizado, déficit de coordenação motora, demência pré-senil, padrão de fala alterada, diminuição das funções hepáticas e renais³².

Alguns estudos responsabilizam a presença do alumínio no organismo por algumas doenças neurodegenerativas, incluindo a doença de Alzheimer e de problemas degenerativos dos ossos, ainda que não se tenha um conhecimento dessas doenças provocadas pelo metal no organismo, o tratamento referente ao acúmulo de alumínio no organismo pode ser alcançado através de ligantes quelantes.

2. 3. 2 – Efeito do alumínio em plantas

O efeito do Alumínio não é apenas estudado no organismo humano, mas também o seu impacto no desenvolvimento de algumas plantas³³. Neste aspecto, a literatura³⁴ avaliou culturas de trigo quanto à tolerância ao alumínio e à sensibilidade ao ácido giberélico (AG3)³³.

2. 4 – O Ácido Aurintricarboxilato de Amônio (ATA) como Ligante

O aurintricarboxilato (ATA) é um ácido orgânico quelante de cor vermelho escuro tendendo a marrom, cujo ponto de fusão é 300°C . O ATA é uma composto polimérico que se forma quando se mistura o ácido salicílico e formaldeído tratado com ácido sulfúrico e nitrato de sódio. O ligante ATA apresenta cinco pontos de coordenação, dois nos grupos fenólicos e três nos grupos carboxílicos. A coordenação do ligante ao centro metálico acontece preferencialmente através dos sítios referentes aos grupos carboxílicos presente na estrutura do ATA, como mostra a figura 11.

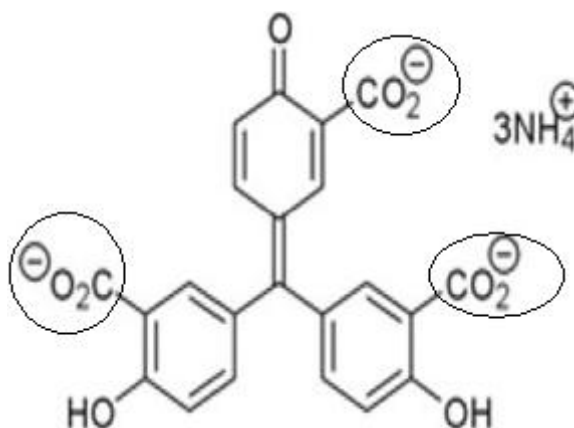


Figura 11: Ligante ácido aurintricarboxilato de amônio (ATA).

O ATA foi isolado e os seus constituintes de baixa massa molecular foram isolados e caracterizados por técnicas espectroscópicas. Nove desses componentes de baixa massa molecular do ATA foram isolados empregando uma coluna de sílica gel e cromatografia em camada delgada³⁵. As estruturas destes compostos foram elucidadas por RMN de ¹H e ¹³C em conjunto com outras técnicas^{35, 36}.

Através da investigação das reações de alumínio com o aurintricarboxílico sob diferentes condições chegou-se ao emprego do método colorimétrico para determinação de Al em águas³⁷. Logo depois, foram efetuadas modificações³⁸ no método desenvolvido por YOE at all no sentido de melhorar as condições experimentais e indicar em que meio esse método é mais sensível, inclusive citando os possíveis interferentes. Mais tarde este método foi adaptado para se determinar Al em plantas³⁹. Atualmente o ATA é amplamente estudado em sistemas biológicos. Em 1957 BANERJEE at all aplicou o método espectrofotométrico⁴⁰ para se determinar alumínio em ligas de titânio por este ser relativamente rápido, simples e facilmente aplicável a diferentes concentrações de alumínio, sendo encontrando agora aplicações experimentais e comerciais, uma vez que o método recomendado para a determinação de alumínio em titânio e suas ligas era o gravimétrico, segundo o comitê consultivo de metalurgia.

O interesse no estudo do ATA tem sido estimulado pela observação de que ele impede o efeito citopático do HIV-1 em ATH8, MT-4, e CABANA-78 em culturas de células⁴¹. Foi desenvolvido um sensor potenciométrico específico para Cr(III) empregando o ATA em sílica modificada. A esse estudo foi sintetizado uma nova resina quelante, ácido aurintricarboxílico em sílica modificada. Essa resina se comportou como um trocador de íon seletivo quelante para Cr (III) na faixa de pH 3,8 - 5,5 e aplicado como sensor de íons Cr(III) em amostra de aço certificado e de alimentos⁴².

O ATA polimeriza facilmente em solução aquosa formando um radical livre estável, o qual inibe as interações proteína-ácido nucléico. É um potente inibidor da topoisomerase ribonuclease II que impede a ligação do ácido nucléico com a enzima. Esse ligante foi testado dentre outros compostos no combate a enzima liberada pelas peçonhas

ofídicas. Essas enzimas degradam os ácidos nucleicos e seus constituintes⁴³. Há estudo⁴⁴ do comportamento eletroquímico desse ligante com alguns lantanídeos, tais como: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} .

O ligante ATA pode ser convertido de um ácido tricarboxílico para um sal de amônio através da reação de adição de um amino alifático terciário, tal como, o trietilamino, que utiliza como solvente uma solução de clorofórmio em que forma assim um íon carboxilato, daí a confirmação da estrutura ácida do ligante ATA⁹.



CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 - Geral

Sintetizar e caracterizar o complexo de alumínio com o ligante polidentado: Ácido aurintricarboxilato de amônio (ATA).

3.2 - Específico

- Caracterizar o novo complexo em estudo por:
 - ✓ Análise elementar de C, H e S.
 - ✓ Espectroscopia eletrônica e vibracional no infravermelho
 - ✓ Espectroscopia de absorção na região do Uv-visível
 - ✓ Ressonância Magnética Nuclear (RMN)
 - ✓ Voltametria cíclica e de pulso diferencial
 - ✓ Determinar os pKa do ligante ATA livre e do complexo em estudo.
 - ✓ Determinar a estequiometria através de técnicas analíticas tais como: método da variação contínua (método de Job), medidas de condutância, titulação condutométrica e titulação potenciométrica.



CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. 1 – Metodologia Experimental

4. 1. 1 – Análise Elementar

A análise elementar de C, H e S foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

4. 1. 2 – Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho

Todos os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro BOMER FTIR MB-102, na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. As amostras sólidas dos complexos $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram preparadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio, KBr, na proporção de 1:100 aproximadamente.

4. 1. 3 – Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos nas regiões do visível e do ultravioleta empregando-se um espectrofotômetro visible Varian Cary 50. Foram utilizadas celas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm. As medidas foram efetuadas em solução aquosa de ácido trifluoroacético e sulfúrico com força iônica $\mu = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, e pH 3,0.

4. 1. 4 – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) para ^{13}C e ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear para ^{13}C e ^{27}Al foram obtidos no estado sólido, à temperatura ambiente, no espectrotômetro Bruker AC 300.

4. 1. 5 – Voltametria Cíclica e Polarografia de Pulso Diferencial

Os voltamogramas cíclicos e polarogramas de pulso diferencial dos complexos sintetizados foram obtidos em um sistema eletroquímico com um instrumento CV 50 W BAS, acoplado a um microcomputador. Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: Ag/AgCl (eletrodo de referência); carbono vítreo (eletrodo de trabalho) e platina (eletrodo auxiliar). Todas as medidas foram efetuadas $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ e os complexos foram dissolvidos em soluções de $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L, previamente desaeradas com argônio durante 15 minutos em uma cela eletroquímica.

Os parâmetros eletroquímicos: corrente de pico anódico (I_{pa}), corrente de pico catódico (I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}) e o potencial de meia onda, $E_{1/2}$, (obtido pela media aritmética dos potenciais E_{pa} e E_{pc}) foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos e dos picos dos polarogramas de pulso diferencial, como indicado nas figuras 12 e 13 (a e b).

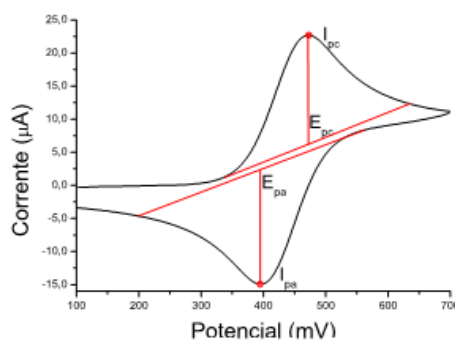


Figura 12: Determinação dos parâmetros eletroquímicos em voltametria cíclica.

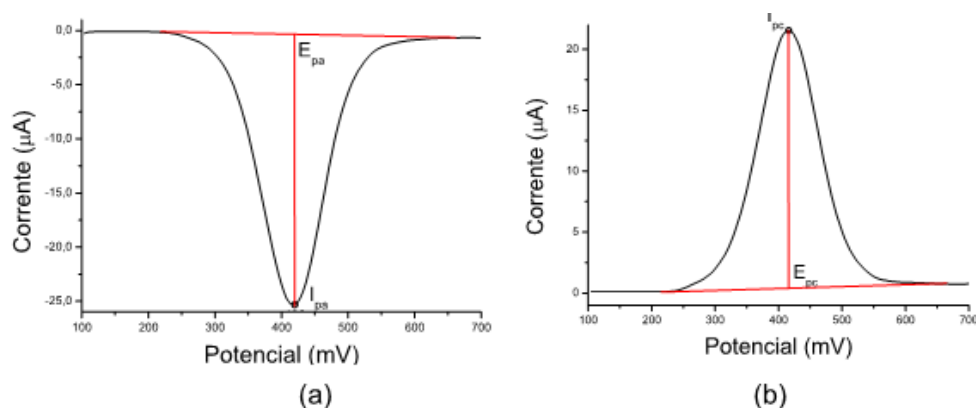


Figura 13: Determinação dos parâmetros eletroquímicos em polarograma de pulso diferencial: (a) Varredura anódica, b) Varredura catódica.

4. 1. 6 – Método da Variação Contínua (Método de Job)

O método consiste em preparar soluções de diferentes em quantidade de matéria do metal (M) e do ligante (L), no entanto, a soma das quantidades de M e L deve ser sempre constante. Determina-se a absorvância de todas as soluções e traça-se um gráfico de absorvância versus fração molar (χ) para o ligante livre e metal. O ponto de inflexão marca a estequiometria do complexo.

Procedimento:

- Foi preparada uma solução do Al (solução = S_{Al}) com concentração de $9,969 \times 10^{-4}$ mol. L^{-1} utilizando a matriz $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ com massa de 0,03320 g dissolvida em 50 mL de água deionizada (B_1), solução que foi utilizada para retirada de alíquotas de 10 mL de volume e colocada em balões 10 mL, sendo que foi utilizado 11 balões (B_1 , B_2 , B_3 , ..., B_{11}). Da mesma forma procedeu para o ligante ATA (solução = S_{ATA}), com exceção do preparo da solução que utilizou como matriz o reagente o ácido

aurintricarboxilato de amônio ($C_{22}H_{23}N_3O_9$) com concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ e massa 23,90 mg que foi dissolvida em 50 mL de água deionizada (B_{11}).

4. 1. 7 – Titulação Potenciométrica

As medidas potenciométricas foram efetuadas em um medidor de pH DM 21 da DIGIMED. As soluções utilizadas foram hidróxido de sódio padronizado e soluções do ligante ATA livre e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ $t=25,0 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. 1. 8 – Medidas de Condutância

O condutivímetro da Digimed, modelo CD-21, foi empregado nas medidas de condutância e titulações condutométricas. Os experimentos foram realizados em uma cela de vidro, de parede dupla e termostatizada em temperatura ambiente. A constante da cela foi determinada através de solução padronizada de KCl $0,113 \text{ cm}^{-1}$ ($K=1,2 \text{ cm}^{-1}$). Utilizou-se água Milli-Q (purificada) no preparo de todas as soluções.

4. 2 – Síntese do Novo Complexo de Alumínio

A síntese foi realizada em solução tampão de fosfato dissódico e ácido cítrico, (Na_2HPO_4 / $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), em meio ácido com o valor de $\text{pH} = 3,8$, o qual permite a forma iônica do alumínio no momento da mistura com os ligantes ATA e em solução.

4. 2. 1 – Complexo do Tipo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Foi dissolvido 1,0003 g (1,5 mmol) de sulfato de alumínio, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$, e 0,71016 g (1,5 mmol) do ligante ATA, em 50 mL de solução tampão $\text{pH} = 3,8$ na proporção de 1:1 de metal:ligante. A mistura permaneceu reagindo por 5 horas em refluxo, ocorrendo à formação de um precipitado marrom escuro. A mistura foi resfriada, filtrada e o sólido lavado várias vezes com etanol. Rendimento: 95,3%.



CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Análise Elementar

✓ Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A análise elementar para carbono (C), hidrogênio (H) e enxofre (S) pode fornecer uma indicação da fórmula molecular para um composto. A fórmula proposta para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é consistente com os dados obtidos, segundo a tabela 2.

Tabela 2: Dados de análise elementar para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Situação	% C	% H	% S
Experimental	47,70	3,90	5,54
Calculado	47,67	3,87	5,73
%Erro Relativo	0,07	0,90	3,31

5.2 – Método da Variação Contínua (Método de Job)

O método da variação contínua ou método de Job nos permite identificar a estequiometria de um determinado complexo (ML_n) predominante através de diferentes medidas de absorbâncias na região do visível para comprimentos de onda satisfatório tanto do ligante livre quanto do complexo. A estas medidas de absorbâncias existe um valor máximo da mesma ou absorbância corrigida que corresponde a uma estequiometria do complexo predominante que pode ser calculada utilizando a seguinte equação 11.

$$A_c = \varepsilon_M \cdot C_M - \varepsilon_L \cdot C_L \quad (\text{equação 11})$$

Onde: A_c = Absorbância corrigida

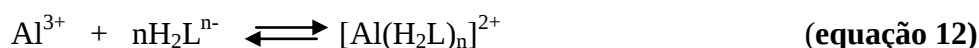
ϵ_M = Absorvidade molar do metal

C_M = Concentração do metal

ϵ_L = Absorvidade molar

C_L = Concentração do ligante ATA

Assim o método da variação contínua se aplica a este trabalho através da seguinte equação 12 proposta:



Sendo que a absorbância máxima ou corrigida é observada quando a fração molar do ligante livre (χ_L) for calculada pela expressão:

$$\chi_L = n / (n + 1) \quad \text{(equação 13)}$$

onde: χ_L = Fração molar do ligante livre

n = número de mols ou quantidade de matéria

A figura 14 refere-se ao comportamento espectral do complexo $[Al(H_2L)]^{2+}$ e a figura 15 ao gráfico do método de Job, onde: $L = ATA^{3-}$.

Como pode ser observado na figura 14 o comprimento de onda máximo do complexo em 318 nm não se deslocou no momento em que estava sendo feito as leituras espectrais, sendo concordante com o método de Job^{58, 59}.

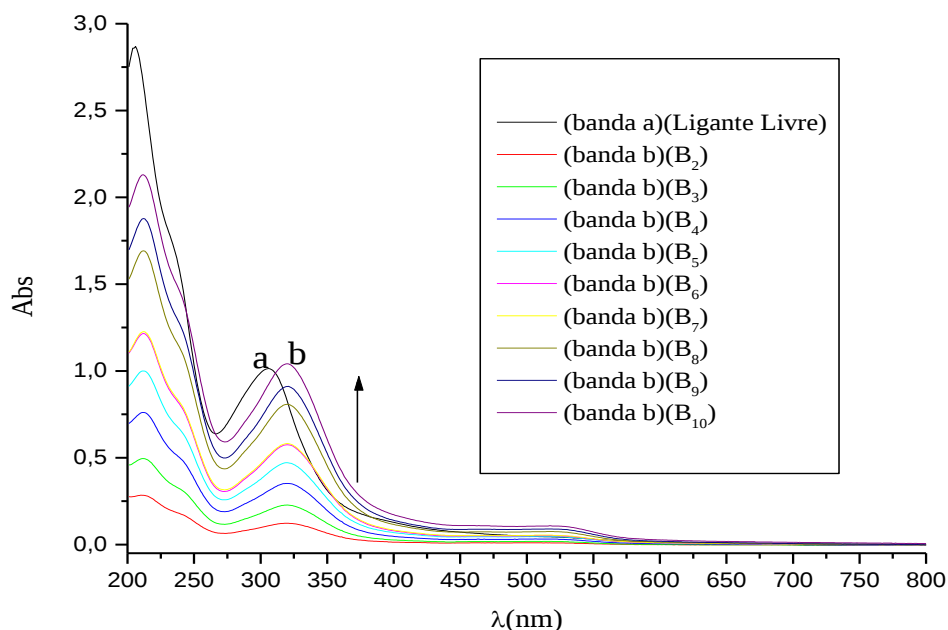


Figura 14: (a) Espectro eletrônico do ligante livre ATA, $\lambda_{\text{máx.}}$ 304 nm). (b) Espectro eletrônico $\lambda_{\text{máx.}}$ 318 nm para espécie coordenada. Soluções preparadas em balões B₂, B₃, B₄, ..., B₁₀. Concentrações do ligante livre e do metal Al = $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹; μ = 0,10 mol. L⁻¹.

A tabela 3 lista os valores referentes aos volumes do ligante e do metal em volume final de 10mL, os valores de χ_{ligante} e os obtidos a partir dos espectros ilustrados na figura 14

Tabela 3: Soluções para o método de Job e seus valores de absorbância máximo para obtenção dos gráficos A_L (ATA livre), A_{ML} (Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e $\text{Abs}_{(\text{corrigida})}$ versus $\chi_{\text{ligante ATA}}$ (Fração Molar do ATA).

Balões	Vol.(S _{Al}) + Vol.(S _{ATA})		$\chi_{\text{ligane ATA}}$	A_L	A_{ML}	$\text{Abs}_{(\text{corrigida})}$
B ₁	10,0 mL	0,0 mL	0	0	0	0
B ₂	9,0 mL	1,0 mL	0,1	0,108	0,123	0,015
B ₃	8,0 mL	2,0 mL	0,2	0,199	0,228	0,029
B ₄	7,0 mL	3,0 mL	0,3	0,310	0,352	0,042
B ₅	6,0 mL	4,0 mL	0,4	0,415	0,471	0,056
B ₆	5,0 mL	5,0 mL	0,5	0,504	0,575	0,071
B ₇	4,0 mL	6,0 mL	0,6	0,513	0,582	0,069
B ₈	3,0 mL	7,0 mL	0,7	0,711	0,776	0,065
B ₉	2,0 mL	8,0 mL	0,8	0,799	0,857	0,058
B ₁₀	1,0 mL	9,0 mL	0,9	0,922	0,974	0,052
B ₁₁	0,0 mL	10,0 mL	1	1,014	0	0

A figura 15 ilustra o diagrama de Job para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$. A absorbância corrigida obteve um valor máximo em 0,071, o qual corresponde a um valor de $\chi_L = 0,5$. Se esse valor de fração molar do ligante livre de 0,5 for usado no calculo utilizando equação 13, encontrará uma quantidade de números de moles (n) igual a 1,0 e pela estequiometria do complexo sugerida na equação 12 o resultado obtido é concordante com a estequiometria típica dos complexos do tipo ML, ou seja, a relação estequiométrica 1:1 ligante:metal^{58,59}. Este valor de χ_L está relacionado a uma estequiometria de 1:1 do Al:L como pode ser observado a partir do gráfico ilustrado na figura 15.

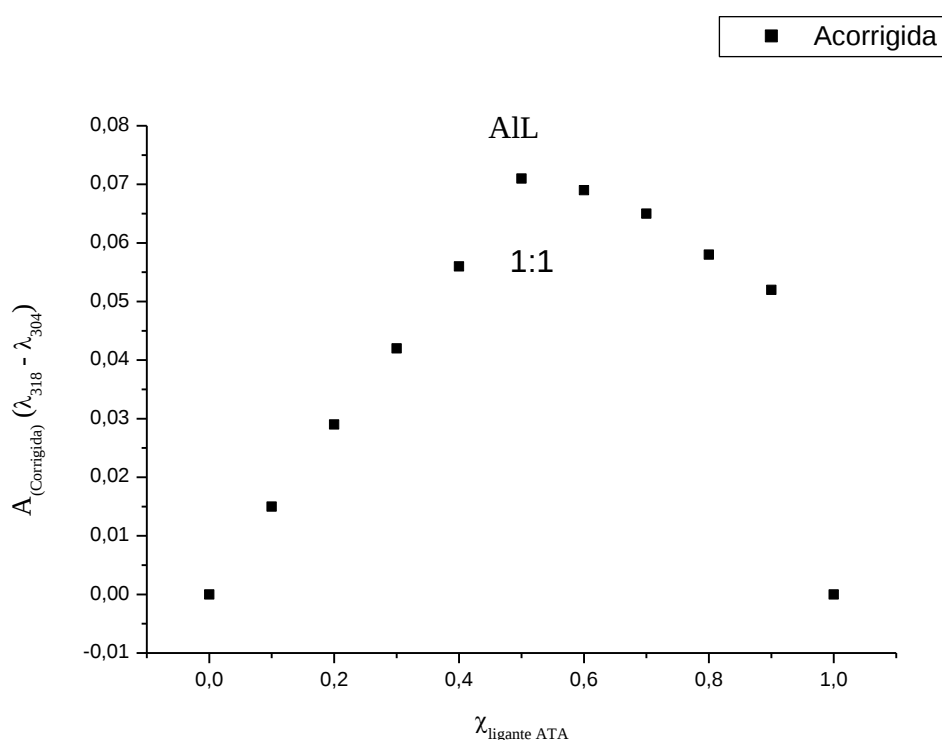


Figura 15: Diagrama de Job do comportamento das absorbâncias corrigidas referentes as espécies ATA^{3-} e Al^{3+} e suas respectivas frações molares.

5.3 – Medidas de Condutância

Para efeito de comparação foram utilizados os valores de condutâncias molares de algumas soluções aquosas com sais de estequiometrias diferentes, as quais foram preparadas com as mesmas condições do complexo estudado. O comportamento dos sais e do complexo está ilustrado na figura 16.

Conforme observado no gráfico, o comportamento do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é semelhante a espécie que possui dois íons em solução, cujo o valor de condutância molar do respectivo complexo é de $151 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ listado na tabela 4 que é próximo ao valor do sal iônico Na^+Cl^- . Este valor de condutância molar do complexo em estudo quando comparado com os valores atribuídos para os sais iônicos com estequiometrias de 1:1, 1:2, 1:3 e 1:4 é concordante com a estequiometria sugerida de 1:1 metal:ligante para o respectivo complexo em estudo. A estequiometria 1:1 também pode ser reforçada pela correlação linear observada entre a quantidade de íons em solução e os valores de condutâncias molares, figura 16.

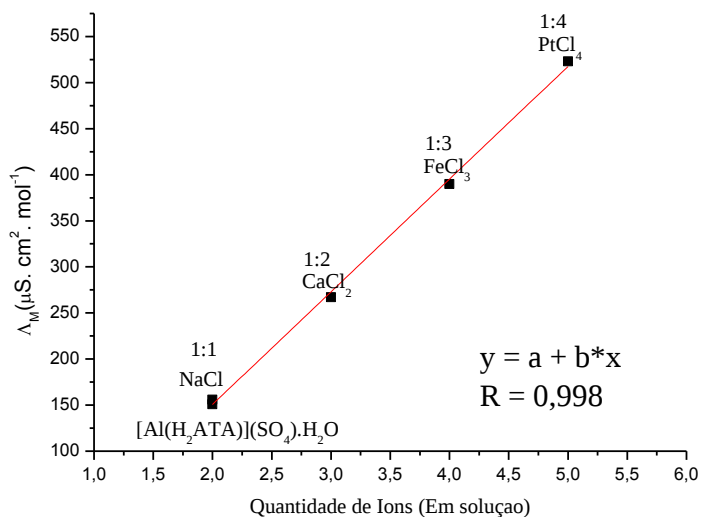


Figura 16: Condutância molar versus quantidade de íons em solução de alguns sais e para o complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ a um volume de 25 mL de água purificada.

A tabela 4 lista os valores das condutâncias molares de algumas soluções de sais e para o complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$.

Tabela 4: Condutâncias molares de algumas soluções de sais e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$.

Quantidades de Íons	Sais e o $[Al(H_2ATA)](SO_4) \cdot H_2O$	$\Lambda_M (\mu S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
2	$Al[(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$	151
2	NaCl	156
3	$CaCl_2$	267
4	$FeCl_3$	390
5	$PtCl_4$	523

5. 4 – Espectro Vibracional na Região do Infravermelho

✓ Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A espectroscopia vibracional do ligante ATA e do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, estão ilustrado na figura 17 e apresentam bandas de estiramentos bastante semelhantes. Essas bandas são características de estiramentos que acontecem nos principais grupos funcionais do ligante livre e do complexo.

O íon sulfato livre, SO_4^{2-} , apresenta quatro frequências vibracionais fundamentais, mas apenas duas são ativas no infravermelho. Elas ocorrem 1104 cm^{-1} com intensidade muito alta e em 604 cm^{-1} com forte intensidade⁴⁶. No espectro do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ elas são observadas em 1105 cm^{-1} e 598 cm^{-1} respectivamente.

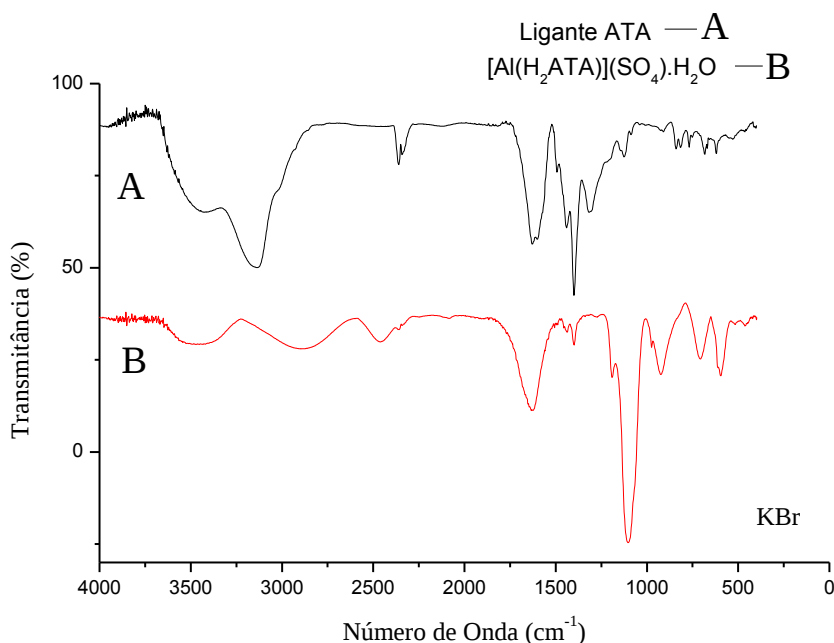


Figura 17: Espectros vibracionais no infravermelho: (A) do ligante ATA e (B) do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ em pastilha de KBr.

Os espectros vibracionais tanto para o ligante livre quanto para o complexo apresentaram os picos referentes aos grupos (N-H), (O-H), (C=O), (C=C), (C-O), (Al-O). Estes os valores podem ser mais bem interpretados a partir da tabela 5.

Tabela 5: Principais bandas atribuídas aos modos vibracionais do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ e o ligante livre ATA em pastilha de KBr.

Frequências de Estiramentos $\nu(\text{cm}^{-1})$								
Atribuições	(N-H)	(O-H)	(C=O)	C=C	(C-O)	(Al-O)	(S-O)	[Ref]
Ligante Livre	$f(3420)$	$L(2895)$	$F(1630)$	$m(1450)$	$F(1129)$	(921)		47
$[(\text{NH}_4)_3\text{ATA}]$	$f(3421)$	$m(3136)$	$m(1630)$	$m(1441)$	$f(1126)$			(*)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$		$f(2897)$	$m(1633)$	$m(1436)$	$F(1103)$	$f(923)$ $f(707)$		(*)
H_3ATA			$\nu(1650)$	$\nu(1350)$				48
Cu_2ATA			$\nu(1670)$	$\nu(1280)$				49
$[\text{EtAlL}_2]$		$l(2900)$				$m(708)$		50
$[\text{Al}(\text{Q})_3]$		$f(2923)$ $l(2852)$	$\nu(1600)$	$\nu(1433)$		(804) (741)		51
SO_4^{2-}							1104 604 1105 e 598	46 46 (*)

ν =Estiramento; F =forte; f =fraca; m =média; l =banda larga, (*) = Este Trabalho

$L = C_{11}H_{12}NO^- = HO(C_6H_4)CH=NC_6H_5$

O espectro (B) do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ apresenta duas frequências de estirametos na região de $923cm^{-1}$ e $707cm^{-1}$ que podem ser atribuídas ao estiramento O–Al que segundo a literatura⁴⁷⁻⁴⁹ mostram a formação de complexos de alumínio com oxigênios π -doadores. No espectro (B), referente ao complexo, aparece um pico forte na região de $1103cm^{-1}$ referente à carbonila coordenada $\nu(COO^-)$, a qual corresponde ao oxigênio coordenado ao centro metálico⁴⁶. Esse estiramento pode corresponder a uma possível formação da estrutura proposta para o complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ já que o ligante livre

ATA, apresenta três oxigênios doadores na sua estrutura. Outra forma de se observar a formação da estrutura do complexo é o desaparecimento do estiramento 3421cm^{-1} no espectro (B) correspondente a frequência $\nu(\text{NH})$, que é característica da espécie catiônica NH_4^+ do ligante livre ATA, mostrando que no complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sintetizado não apresenta espécie desse tipo.

Segundo a literatura⁵⁰, os sais ácidos carboxílicos de amônio que apresentam o ânion carboxilato ($\text{R} - \text{COO}^-\text{NH}_4^+$) em suas estruturas chega a ter bandas de estiramentos na região de 1650 , 1600 e 1550 cm^{-1} que assegura ser dos estiramentos das ligações seguintes $\text{C}=\text{O}$, $\text{C} - \text{O}$ e do estiramento simétrico $\text{C}(\text{---}\text{O})_2^-$, respectivamente. As bandas de estiramentos da tabela 5.03, para o ligante ATA e o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, são concordantes com os dados da literatura⁵⁰.

5. 5 – Espectro de Absorção na Região do Ultravioleta – Visível

✓ Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Ligante ATA

A figura 18 ilustra os espectros eletrônicos do ligante livre ATA e do complexo de alumínio, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. O ligante livre ATA (espectro pontilhado) apresenta duas bandas de absorção e o complexo três bandas de absorção.

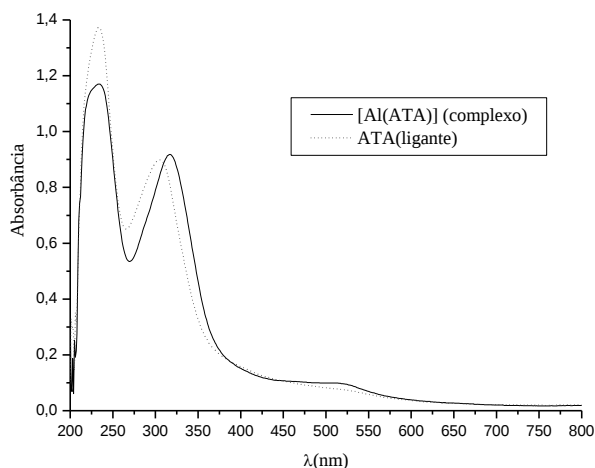


Figura 18: Espectros eletrônicos em solução aquosa, $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, do ligante ATA de $C = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,10 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 3,0$; $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com $C = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,10 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 3,0$; $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

O espectro eletrônico do complexo $\text{Al}(\text{dpt})_3$ apresenta três bandas de absorção 354, nm ($\epsilon = 6,5 \times 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 412 nm também com valor de ϵ na ordem de $10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e 520 nm ($\epsilon = 5,5 \times 10^3 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), as quais são atribuída a transição de transferência de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ como reporta a literatura¹⁴. Por comparação as três bandas 233 ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,34 \times 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 318 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 1,84 \times 10^4 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e 520 nm ($\epsilon_{\text{máx}} = 2,0 \times 10^3 \text{ L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) observadas no complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são atribuídas a referida transição.

Na tabela 6 estão relacionados os valores de absorção máxima e os comprimentos de onda para o ligante ATA, e seus respectivos valores de absorvidades molares para o ligante ATA para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e outros complexos de alumínio reportados na literatura.

Tabela 6: Máximo de absorções do ligante ATA e do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtidos experimentalmente e alguns composto de Al reportados da literatura.

Complexo/Ligante	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}} \times 10^4 (\text{L. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ref.
ATA	233 / 304	2,74 / 1,80	a
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$	233 / 318 / 514	2,34 / 1,84 / 2,0	a
Al-SN	325	5,4	54
Al^{3+} -HB	315 / 349	5,8 / 2,3	55
$[\text{Al}(3'4'\text{diOHf})]$	310	2,2	56
$[\text{Al}(5'7'\text{diOHf})]$	316 / 220	1,3 / 4,4	57
$\text{Al}(\text{dpt})_3$	354 / 412 / 520	6,5 / - / 0,55	

a – Este trabalho

Comparando-se o espectro eletrônico do ligante ATA e o espectro do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ verifica-se que um deslocamento de 14 nm para região de menor energia. Esse deslocamento é um indicativo de que ocorreu uma mudança na esfera de coordenação do Al pela interação dos oxigênios π -doadores do ligante ATA do carboxílico e o metal (O–Al), levando a formação complexo organoalumínio.

5. 6 – Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{27}Al para o ligante livre ATA e para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Notadamente há um deslocamento químico dos picos no espectro de RMN para o

núcleo de ^{13}C referentes aos carbonos dos grupos carboxílicos do ligante livre ATA quando comparados com os picos do espectro dos mesmos carbonos desse ligante coordenado ao centro metálico. Esse deslocamento sugere a coordenação do ligante ATA ao metal.

No ligante livre os picos 122,2; 125,2; 133,6; 135,1 ppm são atribuídos aos carbonos dos anéis e os carbonos fenólicos em 150,3 ppm. Como pode ser observado na figura 19 a região de 150 a 185 ppm do espectro de RMN para ^{13}C apresenta picos bastante alargados dificultando a visualização dos carbonos referentes aos grupos carboxílicos nessa faixa⁵⁵. O alargamento se deve ao fato desses espectros serem obtido no estado sólido. Ainda nessa mesma região é encontrado um pico referentes ao (CO^-) do ligante ATA, o qual se coordenará ao centro metálico através do oxigênio. Observa-se no espectro do ligante livre com relação ao espectro coordenado um deslocamento químico bastante pronunciado de 150,3 para 173,2 ppm.

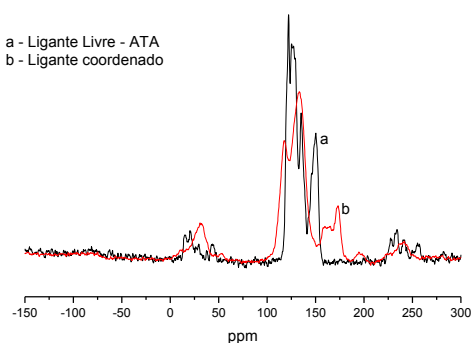


Figura 19: Espectros de RMN para núcleo de ^{13}C obtidos no estado sólido.
(a) Ligante livre; (b) Ligante coordenado.

O espectro de RMN para ^{27}Al , figura 20, aparece em -2,28 ppm de acordo com esperado para os complexos de alumínio²⁴. A literatura²⁴ reporta a dificuldade na atribuição de complexos com ligantes polidentados devido a sua baixa simetria, picos alargados. O tipo de ligante mono bi, tri, ou polidentado influenciará no alargamento dos picos²⁴.

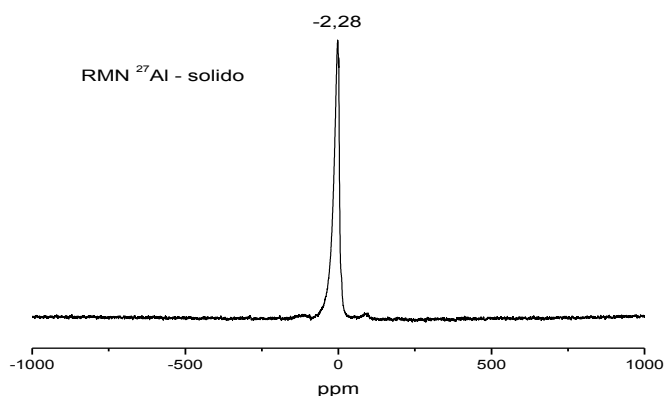


Figura 20: Espectro de RMN para núcleo de ^{27}Al obtidos no estado sólido.

5. 7 – Voltametria Cíclica e Polarografia de Pulso Diferencial

✓ Voltamograma e Polarograma Para o Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

A voltametria cíclica e a polarografia de pulso diferencial foram empregadas para analisar o comportamento eletroquímico do complexo em estudo. As medidas foram efetuadas em $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ pH = 2,0, $\mu = 0,1\text{mol. L}^{-1}$ e concentrações em torno de $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol. L}^{-1}$, em meio aquoso a 25°C , sendo os potenciais redox medidos em relação ao eletrodo Ag/AgCl.

Observou-se que a baixas velocidades de varredura compreendida entre 0,01 a 0,05 V/s, os voltamogramas não apresentam as componentes anódica e catódica bem definidas, a qual só passa a ser observada com razoável definição a partir de 0,1 V/s. As figuras 21 e 22 apresentam o voltamograma e o polarograma de pulso diferencial (varredura catódica), respectivamente, com $E_{1/2}$ igual a $-0,28 \pm 0,01$ V para o íon complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+}$. O processo eletroquímico envolvendo o par $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+/0}$ apresenta à temperatura ambiente e baixas velocidades de varredura ($V \leq 0,010$ V/s) comportamento irreversível tendo em vista que os valores dos picos anódicos e catódicos diferem acima de 0,1V. Em geral a característica mais marcante de um voltamograma cíclico de um sistema totalmente irreversível é a ausência de um pico no sentido inverso. No entanto, tal característica por si só não implica necessariamente na irreversibilidade do processo de transferência de elétrons, mas pode ser também devido a uma reação química rápida⁵⁶.

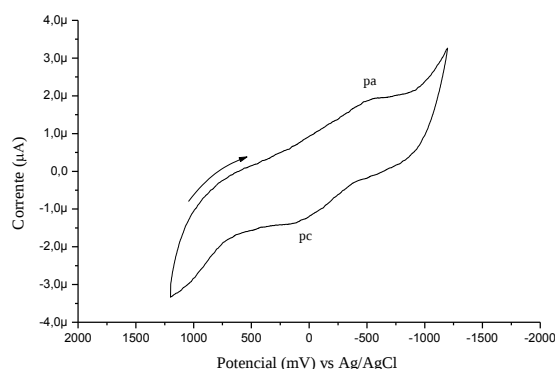


Figura 21: Voltamograma cíclico para o íon complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+}$ em solução aquosa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$); pH = 2,0; $C_{\text{exp}} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; $\mu = 0,2$ mol. L^{-1} ; potencial inicial -2 V; potencial final 2 V; velocidade de varredura 0,1 V/s; pico catódico (pc) e pico anódico (pa).

Reações propostas para o comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

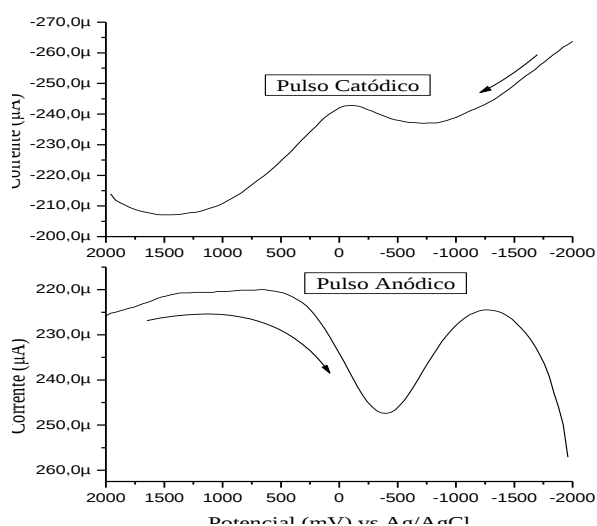
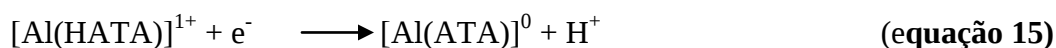
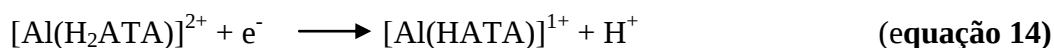


Figura 22: Polarogramas de pulso diferencial para o íon complexo $[\text{Al}(\text{ATA})]^{2+}$ em solução aquosa ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$); pH = 2,0; $C_{\text{exp}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; $\mu = 0,2 \text{ mol. L}^{-1}$; potencial inicial -2000 mV; potencial final 2000 mV; velocidade de varredura 0,5 mV/s.

Os parâmetros eletroquímicos experimentais: $I_{\text{pa}} = 1,93 \text{ } \mu\text{A}$ (corrente anódica); $I_{\text{pc}} = -1,41 \text{ } \mu\text{A}$ (corrente catódica); $E_{\text{pc}} = -120 \text{ mV}$ (potencial catódico); $E_{\text{pa}} = -400 \text{ mV}$ (potencial anódico); $E_{1/2} = -260 \text{ mV}$ (potencial de semi-onda) e $\Delta E = +280 \text{ mV}$. O valor experimental de potencial $E_{1/2} = -260 \text{ mV}$ do íon complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+}$ pode ser comparado com o potencial do complexo reduzido 1,3-difeniltriazonida de alumínio, $[\text{Al}(\text{dpt})_3]^-$, ($E_{1/2} = -0,20\text{V}$), reportado na literatura⁵⁷.

5. 8 – Titulação Condutométrica

A figura 23 mostra a titulação condutométrica para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{L})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde $\text{L} = \text{ATA}$, em presença de base forte (NaOH), como titulante no experimento, sendo sugerida a seguinte equação para a titulação:

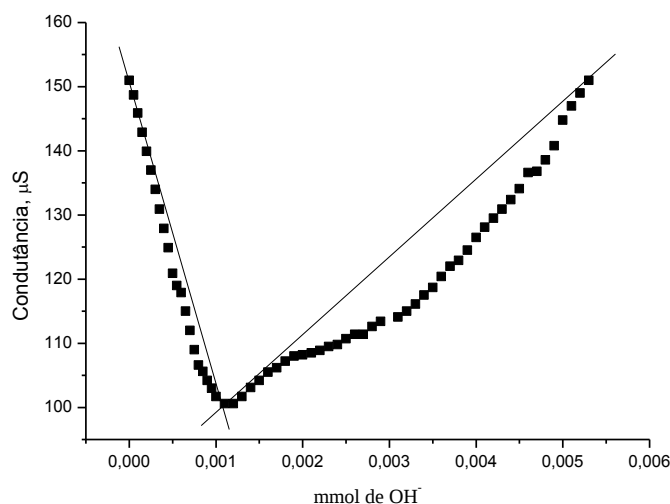
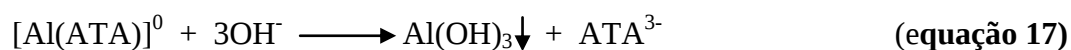


Figura 23: Titulação condutométrica do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ e quantidade de mmol de OH^- com concentração de NaOH de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

Conforme observado na figura 23, a intersecção entre as duas curvas corresponde ao

ponto de equivalência. Esse comportamento corresponde ao ponto de neutralidade entre a quantidade de 0,025 mmol de H^+ presente no complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ e a quantidade de 0,02 mmol de hidroxilas (OH^-) do titulante, na qual o resultado é concordante com a equação 16 sugerida. O decréscimo e o aumento da condutância na titulação estão relacionados às variações de concentração das espécies iônicas⁶⁰ que participam da reação, como sugerida na equação 16. Após o ponto de neutralidade toda concentração de H^+ é consumida pela presença de hidroxilas (OH^-) em solução e o alumínio (Al^{3+}) se hidrolisa com o excesso de OH^- como indicado nas equações 16, 17 e 18. Uma série de medidas da condutância, antes e depois do ponto de equivalência, assinala o ponto final da titulação como uma descontinuidade na variação da condutância⁶⁰.

5. 9 – Titulação Potenciométrica

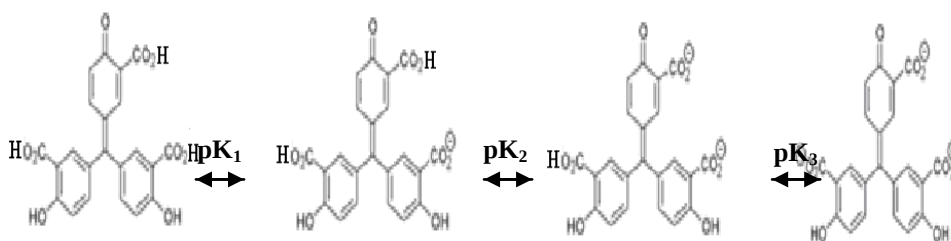
✓ Titulação para o ligante livre ATA

Ainda que seu emprego tenha sido bastante reduzido em virtude do desenvolvimento de técnicas analíticas mais rápidas e com bons limites de detecção³ a titulação potenciométrica constitui uma ferramenta muito útil para auxiliar na compreensão de equilíbrios químicos, principalmente o equilíbrio ácido-base, sendo possível observar o comportamento de substâncias com diferentes concentrações na presença de outras⁶¹.

A técnica é aplicada a este trabalho para justificar o equilíbrio de protonação e desprotonação do ligante livre H_3ATA e do complexo com fórmula molecular proposta

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que consiste em observar um aumento de pH a medida em que é adicionado o volume de titulante (NaOH).

Equilíbrio proposto para a titulação do ligante livre H_3ATA , equação 19:



(equação 19)

A figura 24 refere-se à titulação potenciométrica e o gráfico de Gran para o ligante livre H_3ATA .

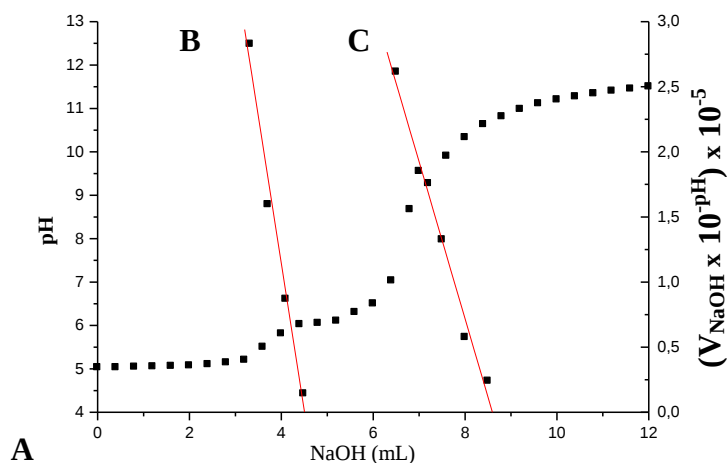


Figura 24: Curva de titulação potenciométrica (A) e gráfico de Gran para o primeiro ponto de equivalência (B) e o segundo ponto de equivalência (C) do ligante ácido aintricarboxílico de amônio (ATA) com um $V_{\text{ATA}} = 25 \text{ mL}$ de uma solução de $C_{\text{ATA}} = 1,043 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, titulado com uma solução de $C_{\text{NaOH}} = 0,1022 \text{ mol. L}^{-1}$ e um $V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL}$ de água purificada.

O ligante ATA em soluções aquosas se comporta como um ácido fraco poliprótico, em que na sua dissociação apresenta três hidrogênios ionizáveis presentes nos oxigênios dos radicais carboxilatos ($-\text{COO}^-$) como mostra a equação 20 de equilíbrio. Determinou-se por titulação potenciométrica os seguintes valores: $\text{pK}_1 = 4,80$; $\text{pK}_2 = 5,73$ e $\text{pK}_3 = 10,50$ referentes a primeira, segunda e terceira desprotonação do ligante H_3ATA , respectivamente, sendo que o último valor foi determinado aplicando a equação 20.

$$\mathbf{K_3 = K_1 \cdot K_2} \quad \textbf{(equação 20)}$$

Onde: $\mathbf{K_3}$ = Constante de desprotonação da espécie ATA^{3-}

$\mathbf{K_2}$ = Constante de desprotonação da espécie HATA^{2-}

$\mathbf{K_1}$ = Constante de desprotonação da espécie $\text{H}_2\text{ATA}^{1-}$

✓ **Para o Complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

A titulação potenciométrica e o gráfico de Gran para o complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+}$ estão ilustrado na figura 25 que tem o sistema de equilíbrio proposto nas equações 21 e 22.



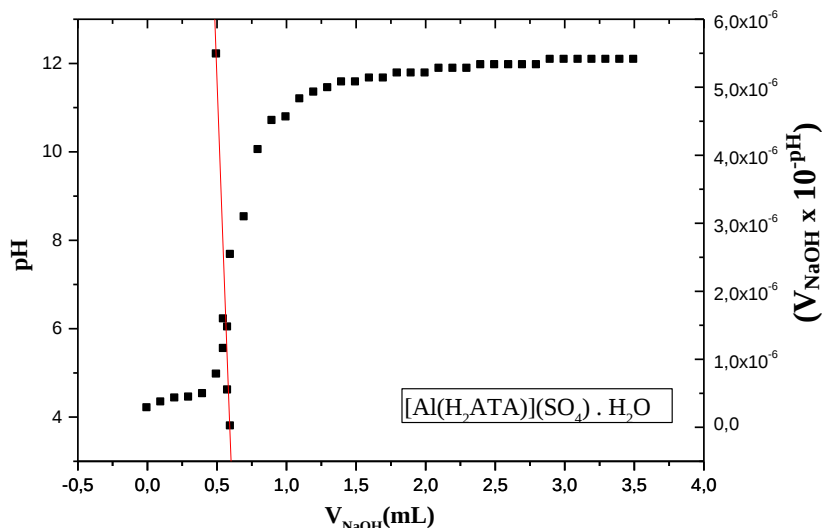


Figura 25: Curva de titulação potenciométrica (A) e gráfico de Gran no ponto de equivalência (B) do complexo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com volume de 25 mL de uma solução de $C_{\text{complexo}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, titulado com uma solução de $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ e um $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ de água purificada.

A medida potenciométrica para o complexo em estudo apresenta um valor de $\text{p}K_1 = 4,41$ e $\text{p}K_2 = 4,55$ para o primeiro e segundo ponto de equivalência respectivamente, o que evidencia a presença de dois hidrogênios ionizáveis presente no complexo. O primeiro $\text{p}K_1$ é considerável e indica a existência da interação do ligante com o metal na forma protonada em meio ácido e sugere a formação dos seguintes complexos com o ligante na forma protonada $[\text{Al}(\text{H}_2\text{ATA})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{HATA})]^{1+}$ e $[\text{Al}(\text{ATA})]^0$ com +2, +1 e 0 as cargas correspondentes ao complexo⁶².

Os dados obtidos quantitativamente mostram que para neutralizar 0,025 mmol de H^+ presente no complexo foram necessários 0,059 mmol de OH^- , o que indica que no sistema de equilíbrio proposto pelas equações 21 e 22 os resultados da titulação potenciométrica para o complexo são concordantes com o equilíbrio⁶².

O primeiro e o segundo pontos de equivalência e seus valores de pK_a podem ser determinados também através da segunda derivada da titulação potenciométrica, como mostra a figura 26.

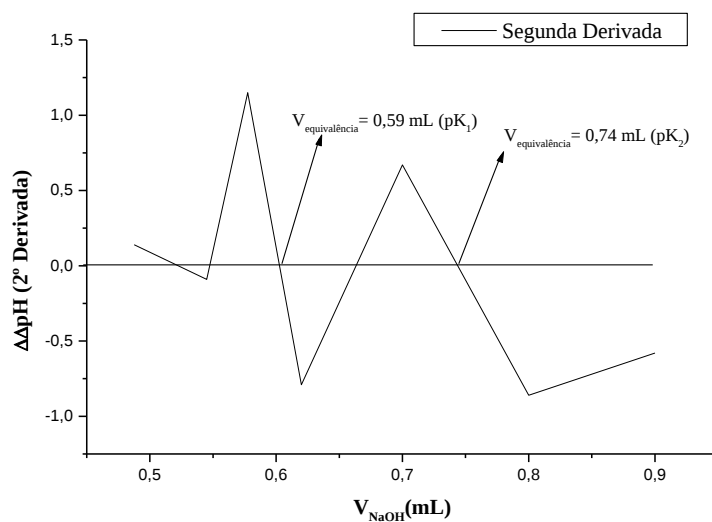


Figura 26: Derivada segunda da titulação potenciométrica do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$.

A tabela 7 mostra os valores de pK_a para o ligante livre ATA e o complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ determinados nas figuras 24 e 25 respectivamente.

Tabela 7: Valores de pK_a do ligante ATA livre e do complexo $[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ obtidos experimentalmente.

	pK_1	pK_2
H_3ATA (ligante livre)	4,80	5,73
$[Al(H_2ATA)]SO_4 \cdot H_2O$ (complexo)	4,41	4,55

Observa-se na tabela, que o primeiro valor de pK_a do complexo indica que existe a interação do ligante livre com o metal na sua forma protonada e que a medida que os valores de pK_a do ligante livre e ele coordenado diminui, a força de interação entre o metal e o ligante também diminui, sendo sugerido a um complexo menos estável em meio ácido.



CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados de análise elementar são consistentes com a fórmula proposta, $[Al(H_2ATA)](SO_4).H_2O$, para o complexo. A estequiometria do complexo foi determinada pelo método de Job. O resultado obtido é concordante com a estequiometria típica dos complexos do tipo ML.

Os picos referentes aos estiramentos NH, OH, C=O, COO, C-O, SO_4 na espectroscopia vibracional do ligante ATA e Al-O para o complexo $[Al(H_2ATA)](SO_4).H_2O$ são consistentes com as suas respectivas frequências.

O deslocamento de 14 nm do espectro eletrônico do ligante livre para a espécie coordenada é um indicativo de que ocorreu uma mudança na esfera de coordenação do Al pela interação dos oxigênios π -doador do ligante ATA com o íon metálico levando a formação complexo organoalumínio.

O deslocamento químico dos picos no espectro de RMN para o núcleo de ^{13}C referentes aos carbonos dos grupos carboxílicos do ligante livre ATA quando comparados com os picos do espectro dos mesmos carbonos desse ligante na presença do íon metálico sugere a coordenação do ligante ATA ao metal.

O método de Job aplicado ao sistema Al-ATA é consistente com a estequiometria dos complexos do tipo ML, ou seja, cuja relação estequiométrica é 1:1 ligante:metal. Esta estequiometria é reforçada pelo emprego da técnica de condutância.

As determinações dos valores de pKa referentes aos três sítios de coordenação o que possibilitou uma melhor compreensão da interação do desse ligante ao íon Al^{3+} . Já os resultados da titulação potenciométrica para o complexo são concordantes com o equilíbrio proposto.

REFERENCIAS

- 1 – LEE, J. D.; Química Inorgânica não tão Concisa, 5ª edição, 1999.
- 2 – WADE, K.; BANISTER, A. J. Pergamon texts in inorganic chemistry in: the chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium. Pergamon Press. vol. 12, 1973
- 3 – ROCHA LIMA, M. H.; “A indústria do alumínio primário no Brasil: perspectivas de relações comerciais com a china”. p. 1-10. abril de 1998.
- 4 – Ullmann’s Encyclopedia - Industrial inorganic chemicals and products. Willey-VCH: Weinheim, vol. 1, p. 25- 83, 1998.
- 5 – Processo desenvolvido pelo químico alemão Karl Joseph Bayer, e patentado em agosto de 1888.
- 6 – BUCHNER, W.; SCHIELBS, R.; WINTER, G.; BUCHEL, K. H.; Industrial inorganic chemistry. VCH Publishers: New York, p. 247-255, 1989
- 7 – TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSOM, M.; Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. vol. 51, p. 844, 1979.
- 8 – MIYAZAWA, M. Determinação potenciométrica indireta de alumínio tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto. 1990. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Paulo, SP. p. 1-262.
- 9 – Associação Brasileira do Alumínio – ABAL, termo de referência da indústria do alumínio-programa especial de exportação, setor de metais não ferrosos – alumínio, maio de 1999.
- 10 – (a) www.realpack.com.br/historia-do-aluminio.asp
(b) MARTELL, a. E.; HANCOCK, R. D. Metal Complexes in aqueous Solutions. Plenum Press, New York, 1996.
(c) BANERJEE, D. K. Spectrophotometric determination of aluminum in titanium and titanium alloys. Analytical Chemistry, vol. 29, no. 1, p. 55-60, 1957
- 11 – Vera, R. Leopoldo Constantino.; Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento ditático. Quim. Nova, vol. 25, No. 3, p. 490-498, 2002.
- 12 – BRADLEY, S. M.; HANNA, J. V.; J. Am. Chem. Soc. vol. 116, p. 7771, 1994.
- 13 – PAULETTO, Marení Maria. Estudo da Interação do Alumínio com o Ácido Glucônico. 2005. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul.
- 14 – ROBINSON, G. H. Coordination Chemistry of Aluminium. Clemson University: VCH Publishers, p. 93, 1993.

- 15 – SMITH, R. M. Critical Stability Constants. Plenum. New York. vol. 4, p. 1974-1977, 1982.
- 16 – Valerio B. Di MARCO, Robert A. YOKEL, Maria Grazia FERLIN, Andréa Tapparo, and G. Giorgio BOMBI. Evaluation of 3,4-hydroxypyridinecarboxylic acids as possible bidentate chelating agents for aluminium(III): synthesis and metal_ligand solution chemistry. Eur. J. Inorg. Chem., p. 2648_2655, 2002.
- 17 – Robert A. Y. Aluminum chelation principles and recent advances. Coordination Chemistry Reviews, vol. 228 p. 97-113, 2002.
- 18 – DEAN, A. FERLIN, M. G. BRUN, Paola, CASTAGLIUOLO, I. BADOCCO, D. Dimethyl-4-hydroxy-3-pyridinecarboxylic acid and 4-hydroxy-2-methyl-3-pyridinecarboxylic acid as new possible chelating agents for iron and aluminium. Dalton Trans. p. 1815–1824, 2009.
- 19 – MARTELL, a. E.; HANCOCK, R. D. Metal Complexes in aqueous Solutions. Plenum Press, New York, 1996
- 20 – WILLIAMS, R.J.P. Aluminium and biological systems: an introduction. Coord. Chem. Rev. 149 p.1-9.1996.
- 21 – [Martell, A. E.](#) [Hancock, R. D.](#) [Smith, R. M.](#) [Motekaitis, R. J.](#) Coordination of Al(III) in the environment and in biological systems. Coordination Chemistry Reviews, vol. 149, p. 311-328. 1996
- 22 – FACKLER, J. P.; [The effect of end-group substitutions and use of a mixed solvent.](#) Prog. Inorg. Chem. vol. 7, p. 361, 1966.
- 23 – MOTEKAITIS, R. J. The effect of end-group substitutions and use of a mixed solvent system on β -diketones and their iron complexes. Inorganica Chimica Acta. vol. 278, p. 170-177, 1998.
- 24 – (a) GRIFFITH, W. P.; Coord. Chem. Rev. Vol. 5, p. 549, 1970.

– (b) DAY, V. W.; KLEMPERER, W. G.; Science. vol. 228, p. 533, 1985.
- 25 – COLLMAN, J. P.; HEGEDUS, L. S.; NORTON, J. R.; FINKE, R. G. Principles and applications of organic transition metal chemistry. University Science Books, Sausalito, California, p. 59-65, 1987.
- 26 – RAPPÉ, A. K.; GODDARD, W. R.; J. Am. Chem. Soc. vol. 102, p. 5114, 1980.
- 27 – COLLMAN, J. P.; HEGEDUS, L. S.; NORTON, J. R.; FINKE, R. G. Principles and applications of organic transition metal chemistry. University Science Books, Sausalito, California, p. 59-65, 1987.

- 28 – IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/I02957.html>
- 29 – VAN KOTEN, G.; VRIEZE, K.; Adv. Inor. Chem. R. vol. 21, p. 152, 1978.
- 30 – CHISHOLM, M. H.; BRADLEY, D. C.; Acc. Chem. Res. vol. 9, p. 273, 1982.
- 31 – <http://www.abal.org.br/alusaude/produtoseguro.asp>. Acessado em 20/07/2009
- 32 – MARTIN, R.B. Aluminum: A Neurotoxic Product of Acid Rain. Acc. Chem. Res. vol. 27, p. 204-210, 1994.
- 33 – WILLIAMS, R. J. P. Aluminium and biological systems: an introduction. Coord. Chem. vol. 149 p. 1-9. 1996.
- 34 – SILVA et AL, S. A. Toxicidade do alumínio e efeito do ácido giberélico em linhas quase isogênicas de trigo com o caráter permanência verde e maturação sincronizada. Ciência Rural, Santa Maria, vol. 36, n. 3, p.765-771, mai-jun, 2006).
- 35 – [Wang, P.](#), [Kozłowski, J.](#), [Cushman, M.](#) Isolation and structure elucidation of low molecular weight components of aurintricarboxylic acid (ATA). Journal of Organic Chemistry, vol. 57, no. 14, p. 3861-3866, 1992.
- 36 – [Cushman, M.](#), [Kanamathareddy, S.](#) Synthesis of the covalent hydrate of the incorrectly assumed structure of aurintricarboxylic acid (ATA). Tetrahedron, vol. 46, vol. 5, p. 1491-1498, 1990.
- 37 – YOE, J. H. AND HILL, W. L.; An investigation of the reaction of aluminum with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental conditions, and its application to the colorimetric determination of aluminum in water. University of Virginia, J. Am. Chem. Soc. vol. 49, No. 41, p. 2395-2407, 1927.
- 38 – ROLLER, P. S. Colorimetric determination of aluminum with aurintricarboxylic acid. Journal of the American Chemical Society . vol. 55, no. 6, p. 2437-2438, 1933.
- 39 – WINTER, B.; THRUAN, W. E.; BIRD, O. D. The determination of aluminum in plants. I. a study of the use of aurintricarboxylic acid for the colorimetric determination of aluminum. Journal of the American Chemical Society, vol. 51 no. 9, p. 2721-2731, 1929.
- 40 – BANERJEE, D. K. Ion exchange-spectrophotometric determination of aluminum. in titanium and titanium alloys an aluminum method. Analytical Chemistry vol. 29, no. 1, p. 55-60, 1957.
- 41 – CUSHMAN, M.; WANG, P.; STOWELL, J. G.; SCHOLS, D. AND CLERCQ, E. Structural investigation and anti-HIV activities of high molecular weight ATA polymers. J. Org. Chem. vol. 57, p. 7241-7248, 1992.

- 42 – SHARMA, R. K, GOEL, A. Development of a Cr(III)-specific potentiometric sensor using Aurin tricarboxylic acid modified sílica. *Analytica Chimica Acta*, vol. 534, p. 137–142, 2005.
- 43 – NASCIMENTO, J. M. Caracterização da DNase da peçonha da serpente *Bothrops alternatus* : comparação com a DNase acida de mamíferos envolvida em apoptose. Tese apresentada ao Instituto de Biologia para obtenção do Título de Doutor em Biologia Funcional e Molecular, na área de Bioquímica. 2008.
- 44 – [Abd El Wahed, M. G.](#), [Aly, S. A.](#), [Hammad, H. A.](#) Electrical properties of some lanthanide-aurintricarboxylic acid complexes. *Soil Science Society of America Journal*, vol. 52, no.1, p. 67-75, 1988.
- 45 – ALBERT, A.; SERJEANT, P. E. The determination of ionization constante: a laboratory manual. Condon, Chapman and Hall, p. 115, 1971.
- 46 – NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectral of inorganic and coordination compounds. 4.ed. New York, John Wiley. 484p, 1986.
- 47 – MARTELL, A. E.; J. Am. Chem. Soc. Vol. 106, 1984, p. 5513.
- 48 – COWAN, J. A.; Inorganic Biochemistry: An Introduction, New York, VCH Editora, p. 7, 1993.
- 49 – VAN DEN BERG, C. M. G.; MURPHY, K.; RILEY, J. P.; *Analytica Chimica Acta*. Vol. 188, p. 177, 1986.
- 50 – WILKINS, R. G. GOULD, R. F. In mechanisms of inorganic reactions. Ed.; American Chemical Society; Washington, DC. vol. 49, p. 55-80.
- 51 – UYSAL, ÜLKÜ D. 2,2', 3,4-Tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzene for spectrophotometric determination of aluminium in pharmaceutical suspensions and granite. *Analytica Chimica Acta*. vol. 545, p. 109, 2005.
- 52 – ZHAO, Jingquan. The aluminium(III) complex of hypocrellin B as a PDT photosensitizer. *New J. Chem.* vol. 25, p. 848, 2001.
- 53 – CORNARD, Jean – Paul. Complexes of Al(III) with 3'4'-dihydroxy-flavone: characterization, theoretical and spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*. vol. 57, p. 593, 2001.
- 54 – HENRY, William P. Binding of hydroxychromones with Al^{3+} in methanol. *Polyhedron*. vol. 26, p. 7, 2007.
- 55 – SORREL, T. N. Interpreting Spetra of organic molecules. Science books. California, 1988.

- 56 – GREEF, R. et al. Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood Limited, New York, 1985.)
- 57 – OHNISHI, S.; CONNELL, H. M.; J. Amer. Chem. Soc. vol. 87, p. 2293-2299, 1965.
- 58 – HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa. Tradução de Carlos Aberto da Silva Richl. Rio de Janeiro: ED. LTC, p. 564, 1999.
- 59 – Sawyer, D. T, Heineman, W. R, Beebe, J. M. Chemistry experiments for instrumental methods. John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1984.
- 60 – FATIBELLO-FILHO, O. Determinação condutométrica de captopril em formulações farmacêuticas utilizando sulfato de cobre (II) como titulante. *Quim. Nova*, vol. 31, no. 2, p. 349-352, 2008.
- 61 – OLIVEIRA, A. F. Uma planilha eletrônica para simulação de titulação de mistura de compostos polipróticos. *Quim. Nova*, vol. 30, no. 1, p. 224-228, 2007.
- 62 – ROSSO, N. D. Estudo da Estabilidade do Complexo Ácido Fítico e o Íon Ni (II). *Ciênc. Tecnol. Campinas*, vol. 26, no. 1, p. 19-26, 2006.