

ALEXANDRE CUIN

**SÍNTESE, ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPLEXOS DE
MOLIBDÊNIO, PRATA E CHUMBO COM
ÁCIDOS α -HIDROXICARBOXÍLICOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Antonio Carlos Massabni

Araraquara

2004

FICHA CATALOGRÁFICA

C966s Cuin, Alexandre
 Síntese, estrutura e propriedades de complexos de molibdênio, prata e chumbo com ácidos alfa-hidroxicarboxílicos/ Alexandre Cuin. – Araraquara : [s.n.], 2004.
 117 f. : il.

 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
 Orientador: Antonio Carlos Massabni

 1. Molibdênio. 2. Prata. 3. Chumbo. 4. Bioinorgânica. I. Título.

ALEXANDRE CUIN

**Síntese, Estrutura e Propriedades de Complexos de
Molibdênio, Prata e Chumbo com
Ácidos α -Hidroxicarboxílicos**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Antonio Carlos Massabni

Araraquara, 22 de outubro de 2004

Banca Examinadora

Profa. Dra. Wanda de Oliveira

Departamento de Química Fundamental – USP-SP

Profa. Dra. Vânia Martins Nogueira

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP

Prof. Dr. Luiz Antonio de Andrade Oliveira

Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – UNESP

Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – UNICAMP

1 – Dados Pessoais

1.1 - Nascimento: 21/03/1974

1.2 - Nacionalidade: Brasileira

1.3 - Naturalidade: São Paulo – S.Paulo

1.4 - Estado Civil: Solteiro

1.5 – Filiação: Ernesto Cuin e Marina Russo Cuin

1.6 - Profissão: Bacharel em Química Tecnológica

1.7 - Documento de Identidade - RG: 23.678.524-2 – SSP-SP

1.8 - Cadastro de Pessoa Física – CPF: 168.461.658-19

1.9 - Endereço:

Rua Luiz de Camões, 1238 - Quitandinha - Araraquara/SP - CEP 14800-165

1.10 - Endereço Profissional:

Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha - Araraquara/SP - CEP 14800-970

2 – Formação Acadêmica

2.1. Graduação

Bacharel em Química Tecnológica

Curso de Química, concluído em 07/12/1998

Instituição: Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista – UNESP

2.2. Pós-graduação – Mestrado e Doutorado

Mestrado em Química: fev/1999 a junh/2001

Doutorado em Química: julh/2001 a outubro/2004

Área de concentração: Química Inorgânica

Instituição: Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista – UNESP

3 – Publicações Científicas

3.1. Nacionais

- 3.1.1 – Massabni, A.C.; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; “*A química do alho*” – Revista de Oxidologia, São Paulo-SP, v.5, p.13-16, 1998;
- 3.1.2 – Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; Melnikov, P.; “*O mercúrio e a saúde humana*” – Revista de Oxidologia, São Paulo-SP, v.6, p. 16-19, 1999;
- 3.1.3 – Melnikov, P.; Massabni, A.C.; **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Corbi, J.J.; “*O cádmio e seus efeitos no homem e no meio ambiente*” – Jornal de Bioquímica Médica, ano XI, nº 4 (out/nov/dez), p. 5-6, 2002.

3.2. Internacionais

- 3.2.1 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; Massabni, A.C.; “*Powder X-ray characterization of djenkolic acid*” – Powder Diffraction, v.16(1), p.46-47, 2001;
- 3.2.2 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Massabni A.C.; “*Molybdenum complexes with alpha-hydroxyacids*”, Journal of Inorganic Biochemistry, v.86(1), p.336, 2001, (Resumo);
- 3.2.3 – Melnikov, P.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Hollanda, H.A.; “*Powder X-Ray characterization of sildenafil base*”, Journal of Inorganic Biochemistry, v.86(1), p.337, 2001, (Resumo);
- 3.2.4 – Melnikov, P.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Cavicchioli, M.; Guimarães, W.R.; “*Physicochemical properties of sildenafil citrate (Viagra) and sildenafil base*”; Journal of Pharmaceutical Sciences, v.92(10), p. 2140-2143, 2003;
- 3.2.5 – Santos, A.; Bellin, I.C.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Rosa, A.H; Resende, M.O.O.; Rocha, J.C.; Melnikov, P.; “*Competition between humic substances and alpha-amino acids by metal species: possible therapeutical applications*” Journal of the Brazilian Chemical Society, 15 (3): 437-440, 2004.

3.3. Patente

- 3.3.1 – Depósito da patente intitulada “*Complexos de prata com ácidos glicólico, mandélico, málico e tartárico. Preparação, composição e atividade micobactericida*”, em outubro de 2003.

3.4. International Center for Diffraction Data – ICDD

- 3.4.1 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Massabni, A.C.; Cavicchioli, M.; JCPDS - CD-ROM, 1999, “*S,S-methylenebis (cysteine), Djenkolic Acid*”, File - 50-1912;
- 3.4.2 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; JCPDS – CD-ROM, 2001, “*Rubidium Europium Chromium Oxide*”, file 52-505;
- 3.4.3 – Melnikov, P.; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; JCPDS – CD-ROM, 2001, “*Rubidium Gadolinium Chromium Oxide*”, file 52-511;
- 3.4.4 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2001, “*Ammonium Molybdenum Glycolate*”, file 52-2001;
- 3.4.5 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2001, “*Ammonium Molybdenum Mandelate*”, file 52-2002;
- 3.4.6 – Melnikov, P.; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Hollanda, A.H.; JCPDS - CD-ROM, 2001, “*Sildenafil Base*”, file 52-2006;
- 3.4.7 – Melnikov, P.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; JCPDS – CD-ROM, 2001, “*Rubidium Holmium Chromate*”, file 52-1836;
- 3.4.8 – Melnikov, P.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; JCPDS – CD-ROM, 2001, “*Rubidium Dysprosium Chromate*”, file 52-1837;
- 3.4.9 – Melnikov, P.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; JCPDS – CD-ROM, 2002, “*Lutetium Arsenate Phosphate, $\text{Lu}_2\text{PO}_4\text{AsO}_4$* ”, file 54-826;
- 3.4.10 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS – CD-ROM, 2003, “*Silver Mandelate*”, 54-1558;

- 3.4.11 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Sodium Adrenalinedecahydroxytetrascandate Monohydrate*”, AO-5147;
- 3.4.12 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Lead Malate*”, AO-5833;
- 3.4.13 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Lead Mandelate Monohydrate*”, AO-5834;
- 3.4.14 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Lead Glycolate*”, AO-5835;
- 3.4.15 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Litium Molibdenum Glycolate Hemihydrate*”, in press;
- 3.4.16 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Sodium Molibdenum Glycolate Hydrate*”, in press;
- 3.4.17 – **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Potassium Molibdenum Glycolate Hydrate*”, in press;
- 3.4.18 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Rubidium Molibdenum Glycolate Hydrate*”, in press;
- 3.4.19 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; JCPDS - CD-ROM, 2003, “*Cesium Molibdenum Glycolate Hydrate*”, in press.

4 – Trabalhos Apresentados em Congressos e Eventos Científicos

4.1. Nacionais

- 4.1.1 – **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; “*Complexos sólidos de Mo(VI) com ácidos α -hidroxicarboxílicos*” – XL Congresso Brasileiro de Química – livro de resumos, QI 350 - 23 a 26 de outubro de 2000, Recife/PE;

- 4.1.2 – Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; “*Síntese e caracterização de cobalto(II) com sulfoxido de metionina*” – XL Congresso Brasileiro de Química – livro de resumos, QI 365 - 23 a 26 de outubro de 2000, Recife/PE;
- 4.1.3 – **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Santos, F.J.; Massabni, A.C.; Melnikov, P.; - “*Complexos de cátions mistos contendo os íons amônio e dioxovanadil (VO_2^+) com ácido tartárico*” – 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – livro de resumos, QI 5 - 20 a 26 de maio de 2000, Poços de Caldas/MG;
- 4.1.4 – Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; - “*Substituição Isotópica: Uma ferramenta auxiliar na caracterização de moléculas orgânicas*” – 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – livro de resumos, QI 23 - 20 a 26 de maio de 2000, Poços de Caldas/MG;
- 4.1.5 – **Cuin, A.**; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; Melnikov, P.; Massabni, A. C.; – “*Complexação de íons $Me(II)$ com ácido djenkólico*” – I Congresso de Pesquisa e Extensão da Universidade São Francisco, anais, p. 33 – 04 a 06 de novembro de 1998, Bragança Paulista/SP;
- 4.1.6 – Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Massabni, A. C.; Melnikov, P.; – *Síntese e caracterização de complexos metálicos com ácido djenkólico* – 45ª Jornada Farmacêutica da UNESP / Seminários em Toxicologia, anais, 11.4, p. 42 – 09 a 14 de Agosto de 1998, Araraquara/SP;
- 4.1.7 – Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Massabni, A. C.; Melnikov, P.; – *Caracterização do djenkolato de potássio por difratometria de raios X* – 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, livro de resumos, QI-102 – 25 a 28 de maio de 1999, Poços de Caldas/MG;
- 4.1.8 – Silva Filho, A.D.S.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; - *Complexos de ácido djenkólico com níquel(II), cobalto(II), cobre(II) e cádmio(II)* - XXVII Semana da Química - livro de resumos, 25 a 30 de outubro de 1997;
- 4.1.9 – Massabni, A.C.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Cavicchioli, M.; “*Complexos metálicos de aminoácidos, α -hidroxiácidos e adoçantes como potenciais agentes*

quimioterápicos”, Mostra de Tecnologia da Unesp, de 28 a 30 de outubro de 2002, Centro de Convenções Rebouças, São Paulo, SP;

4.1.10 – **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P., “*Complexos de molibdênio(VI) com ácidos α -hidroxicarboxílicos*”, XIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, de 21 a 26 de outubro de 2001, Instituto de Química, Araraquara, SP;

4.1.11 – Santos, A.; Bellin, I.C.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Rosa, A.H.; Resende, M.O.O. Rocha, J.C.; Melnikov, P.; “*Competição de Ligantes por Espécies Metálicas: Substâncias Húmicas Versus α -aminoácidos*”, 4º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, de 19 a 22 de novembro de 2001, UFV, Viçosa, MG.

4.2. Internacionais

4.2.1 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; “*Molybdenum complexes with α -hydroxyacids*” – 10th International Conference on Bioinorganic Chemistry – ICBIC10, august, 2001, Florence/Italy;

4.2.2 – Melnikov, P.; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Hollanda, A.H.; “*Powder X-ray characterization of sildenafil base*” – 10th International Conference on Bioinorganic Chemistry – ICBIC10, august, 2001, Florence/Italy;

4.2.3 – **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Melnikov, P.; Massabni, A.C.; “*A mixed complex of ammonium and vanadyl ions with tartaric acid*” – 7th International Conference on Heteroatom Chemistry in University of Western Ontario, proceedings, P-21– July, 13 to 18, 2000, London, Ontário/ Canada;

4.2.4 – Melnikov, P.; **Cuin, A.**; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; Massabni, A. C.; “*X-Ray characterization of djenkolic acid*” – 5th International Conference on Heteroatom Chemistry in University of Western Ontário, proceedings, P-97 – July, 05 to 10, 1998, London, Ontario/ Canada;

- 4.2.5 – **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; “*Solid complexes of molybdenum (VI) with hydroxycarboxylic acids*”, XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry Joint Brazilian / Italian Inorganic Chemistry Meeting, september 01 – 04, 2002, Ouro Preto, MG, Brasil;
- 4.2.6 – Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; “*Synthesis and characterization of copper(II) complex with deoxyallin*”, XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry Joint Brazilian / Italian Inorganic Chemistry Meeting, september 01 – 04, 2002, Ouro Preto, MG, Brasil;
- 4.2.7 – Santos, A.; Bellin, I.C.; Corbi, P.P.; **Cuin, A.**; Rosa, A.H.; Resende, M.O.O. Rocha, J.C.; Melnikov, P.; “*Complexation of metal ions by humic substances and α -amino acids. A comparative study*”, Proceedings the International Humic Substances Society. Twentieth Anniversary Conference Humic Substances: Nature’s Most Versatile Materials, July 21 – 26, 2002, Boston, Massachusetts, USA;
- 4.2.8 – **Cuin, A.**; Cavicchioli, M.; Corbi, P.P.; Leite, C.Q.F. Costa-Neto, C.M.; Massabni, A.C.; “Complexos de Ag(I) e Pd(II): Síntese, caracterização e aplicações”, XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30/maio a 02/junho, Salvador, Bahia;
- 4.2.9 – **Cuin, A.**; Massabni, A.C.; “Síntese, caracterização e estudo fotoquímico de compostos de molibdênio (VI) com sais do ácido glicólico”, XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30/maio a 02/junho, Salvador, Bahia.

4.3. Textos em jornais e revistas

- 4.3.1 – Massabni, A.C.; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Costa-Neto, C.M.; Leite, C.Q.F.; “*Combate ao câncer*”; Jornal da UNESP, São Paulo, SP, Brasil, v.174, p.10, 03/fev/2003;

- 4.3.2 – Massabni, A.C.; Corbi, P.P.; Cavicchioli, M.; **Cuin, A.**; Costa-Neto, C.M.; Moreira, A.G.; “*Novo coquetel contra o câncer*”; Scientific American – Brasil, Brasil, v.11, p21, 02/abril/2003.

5 – Outras Atividades

- 5.1 – Participação como banca de avaliação da monografia intitulada: “*Design de estruturas com diferentes nuclearidades mediante o emprego de complexos contendo pseudohaletos*” do graduando Valtair Marcos Cristante, em 10 de dezembro de 2002, no Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP;
- 5.2 – Palestra intitulada: “*Os Metais no Corpo Humano*”, ministrada aos alunos de primeiro ano do curso de Farmácia e Bioquímica da UNIP – Universidade Paulista – Campus de Araraquara, em 08 de novembro de 2002;
- 5.3 – Participação na programação de recepção aos alunos ingressantes de 2003 dos cursos Bacharelado e Licenciatura em Química, como ex-aluno homenageado pelo Diretório Acadêmico Waldemar Safiotti – DAWS, em 10 de março de 2003;
- 5.4 – Seminário geral de pós-graduação intitulado “*Estrutura, funcionamento e reações da visão*”, em 24 de outubro de 2003. Conceito: aprovado;
- 5.5 – Participação como banca de avaliação da monografia intitulada: “*Estudo do luminóforo Sr_2CeO_4 a partir de diferentes métodos utilizando precursores oxalato*” do graduando Jefferson Luiz Ferrari, em 11 de dezembro de 2003, no Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP;
- 5.6 – Participação do curso “*Medicinal Inorganic Chemistry*”, ministrado pelo Prof. Dr. Nicolas Farrell, em 2004.

Agradecimentos

Agradeço:

À **DEUS**, pois é através Dele que encontro paz e força para seguir minha vida com alegria;

Aos **meus Pais**, Ernesto e Marina, aos **meus irmãos**, Oscar, Vander e Paula, aos **meus sobrinhos**, Danilo, Breno, Pedro, Lara, Beatriz, Maria Victória, foi difícil suportar a ausência de todos, porém, hoje sentimos orgulho de termos vencido mais uma etapa;

Aos amigos da **REPÚBLICA ATECUBANOS**, foram 10 anos de convivência... É quase impossível traduzir em palavras minha gratidão por tantos momentos bons vividos naquele ambiente de harmoniosa bagunça... Vida longa a esta república;

À **Inna Martha Nangoi**, após tantos encontros e desencontros, finalmente, nos encontramos... Que sejamos felizes;

Ao amigo e orientador **Prof. Antonio Carlos Massabni**, por ter me orientado durante esta importante etapa e por ter sido compreensivo em todos os momentos;

Aos amigos **Pedro, Maurício, Luciana, Rafael e Flávia**, pela convivência tranquila que tivemos no grupo de pesquisa;

Aos **formandos de 1998** que mesmo ‘espalhados’ pelo Brasil e pelo mundo estamos sempre em contato e promovendo encontros;

A um grupo especial de pessoas que me ajudou muito a concluir esta Tese, **Luciana** (A.E.), **Sílvia e Nivaldo** (RMN), **Ademir** (E.A.A.), **Irene** (I.V.), **Ricardo** (Raios X e BET), **Ives** (MET/EDX) e **Gaspar** (Parte Gráfica);

Aos funcionários das seções de Graduação, Pós-graduação, Técnica Acadêmica, Comunicações, Finanças, Contabilidade e demais funcionários do Instituto de Química;

A todos os professores do Instituto de Química;

À **Profª Drª Clarisse Queico F. Leite** e à **Dra Denise Nakamura Sato**, ambas do Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP, pela colaboração na avaliação da atividade micobactericida dos complexos de prata;

À **Profª Drª Maria Stella G Radii** e ao doutorando **Rodrigo R. Kitagawa**, ambos do Departamento de Microbiologia e Bacteriologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP pela colaboração na avaliação da citotoxicidade dos complexos de prata;

Aos membros da banca examinadora do Exame de Qualificação, **Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira** e **Profa. Dra. Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira**, pelas sugestões;

Aos membros da banca examinadora da Defesa de Doutorado, **Profa. Dra. Wanda de Oliveira**, **Profa. Dra. Vânia Martins Nogueira**, **Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi**, **Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira** e **Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni** (orientador) pelas sugestões;

À **Fapesp** pela bolsa concedida.

Lista de Figuras

Figura 1: Reações catalíticas promovidas pela xantina-oxidase e pela xantina-desidrogenase	5
Figura 2: Esquema da formação de nanopartículas de prata	8
Figura 3: MET das nanopartículas de C14-Ag (a), C18-Ag (b) e C18 ω -Ag (c)	8
Figura 4: Estrutura dos ácidos glicólico (a), málico (b), tartárico (c) e mandélico (d)	12
Figura 5: Esquema de preparação dos compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	22
Figura 6: Espectros IV dos compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	37
Figura 7: Espectro RMN- ^{13}C do ácido glicólico em D_2O	39
Figura 8: Espectro RMN- ^{13}C do $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ em D_2O	40
Figura 9: Estrutura do ácido mandélico	41
Figura 10: Espectro RMN- ^{13}C do ácido mandélico em D_2O	42
Figura 11: Espectro RMN- ^{13}C do $K_2[MoO_2(C_8H_6O_3)_2]$ em D_2O	43
Figura 12: Esquema da estrutura do ácido tartárico	43
Figura 13: Espectro RMN- ^{13}C do ácido tartárico em D_2O	44
Figura 14: Espectro de RMN- ^{13}C do $K_2[MoO_3(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$ em D_2O	45
Figura 15: Estrutura do íon polimérico $MoO_3(C_2O_4)^{2-}$ ^[34]	46
Figura 16: Difratoograma do $Li_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	51
Figura 17: Difratoograma do $Na_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	51
Figura 18: Difratoograma do $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	52
Figura 19: Difratoograma do $Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	52
Figura 20: Difratoograma do $Cs_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	53
Figura 21: Espectro IV do $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	57
Figura 22: Espectro RPE do $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ após radiação UV	60
Figura 23: Mecanismo de oxirredução via descarboxilação do ligante ^[4]	61
Figura 24: Mecanismo reversível para a fotorredução de Mo(VI)	62
Figura 25: Espectro eletrônico das soluções do $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	63
Figura 26: Espectro eletrônico das soluções do sal de amônio do ácido glicólico	64
Figura 27: Espectro eletrônico das soluções de molibdato de amônio nas concentrações de	64
Figura 28: Espectros eletrônicos das soluções do complexo, o metal e o ligante após radiação U.V.	66
Figura 29: Espectros do $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ puro, após radiação da lâmpada de mercúrio e após radiação solar	67
Figura 30: Espectros eletrônicos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, após radiação UV	68
Figura 31: Espectros eletrônicos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, após radiação solar	68
Figura 32: Espectros eletrônicos das soluções do $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, o complexo com 10% de excesso de ligante e o complexo com 10% de excesso de molibdênio	70
Figura 33: Espectros eletrônicos das soluções do $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ em pHs 5 e 1-2	71
Figura 34: TG/DTA do $[AgC_2H_3O_3]$	76

Figura 35: TG/DTA do $[Ag_2C_4H_4O_3]$	77
Figura 36: TG/DTA do $[Ag_2C_4H_4O_6]$	78
Figura 37: TG/DTA do $[AgC_8H_7O_3]$	79
Figura 38: Espectro IV do mandelato de prata	80
Figura 39: Difratoograma do $[AgC_8H_7O_3]$	81
Figura 40: MET dos complexos glicolato de prata (a) e malato de prata (b)	83
Figura 41: MET dos complexos tartarato de prata (a) e mandelato de prata (b)	84
Figura 42: MET do tartarato de prata (a) e do mandelato de prata (b) após a radiação UV	85
Figura 43: MET do glicolato de prata (a) e do malato de prata (b) após tratamento térmico	86
Figura 44: MET do mandelato de prata a 175°C (a) e a 220°C (b)	87
Figura 45: MET do tartarato de prata a 150°C(a), 190°C(b) e 220°C(c)	88
Figura 46: Difratoogramas do glicolato de prata(a) e do malato de prata(b)	89
Figura 47: Difratoogramas do mandelato de prata em diferentes temperaturas	90
Figura 48: Difratoogramas do tartarato de prata em diferentes temperaturas	91
Figura 49: Citotoxicidade dos complexos de prata	97
Figura 50: Citotoxicidade dos ácidos livres	98
Figura 51: Citotoxicidade do nitrato de prata	98
Figura 52: TG/DTA do $[PbC_8H_6O_3]$	101
Figura 53: Espectro IV do $[PbC_2H_2O_3]$	102
Figura 54: Espectro IV do $[PbC_4H_4O_5]$	103
Figura 55: Espectro IV do $[PbC_8H_6O_3]$	103
Figura 56: Difratoograma do $[PbC_2H_2O_3]$	105
Figura 57: Difratoograma do $[PbC_4H_4O_5]$	105
Figura 58: Difratoograma do $[PbC_8H_6O_3]$	106

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores calculados e experimentais para a série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	36
Tabela 2: Frequências observadas nos espectros IV da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	38
Tabela 3: Frequências observadas no espectro de RMN- ^{13}C para os ácidos livres e para seus respectivos complexos	46
Tabela 4: Frequências observadas no espectro de RMN- 1H para os ácidos livres e para seus respectivos complexos	49
Tabela 5: Parâmetros de rede cristalina dos compostos do tipo $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	50
Tabela 6: Reflexões observadas no difratograma do $Li_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	53
Tabela 7: Reflexões observadas no difratograma do $Na_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	54
Tabela 8: Reflexões observadas no difratograma do $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	54
Tabela 9: Reflexões observadas no difratograma do $Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	55
Tabela 10: Reflexões observadas no difratograma do $Cs_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	56
Tabela 11: Frequências observadas no espectro do $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	58
Tabela 12: Cores observadas nos complexos após a exposição à radiação UV	59
Tabela 13: Área superficial do MoO_3 obtido após calcinação do sol-gel dos complexos $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $(NH_4)_2[MoO_2(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$ e $(NH_4)_2[MoO_2(C_8H_6O_3)_2]$	73
Tabela 14: Valores das análises de C e H para os complexos de prata	75
Tabela 15: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $[AgC_8H_7O_3]$	81
Tabela 16: Determinação da CIM do glicolato de prata	93
Tabela 17: Determinação da CIM do malato de prata	93
Tabela 18: Determinação da CIM do tartarato de prata	94
Tabela 19: Determinação da CIM do mandelato de prata	95
Tabela 20: Resultados CIM para os compostos de prata	95
Tabela 21: Citotoxicidade dos complexos, ácidos e $AgNO_3$	97
Tabela 22: Análise Elementar dos complexos glicolato, malato e mandelato de chumbo	100
Tabela 23: Frequências observadas nos espectros dos complexos com chumbo(II)	104
Tabela 24: Parâmetros de rede cristalina dos complexos glicolato de chumbo (1), malato de chumbo (2) e mandelato de chumbo (3)	106
Tabela 25: Reflexões observadas no difratograma do $[PbC_2H_2O_3]$	107
Tabela 26: Reflexões observadas no difratograma do $[PbC_4H_4O_5]$	108
Tabela 27: Reflexões observadas no difratograma do $[PbC_8H_6O_3]$	109

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de complexos obtidos a partir da interação de ácidos α -hidroxicarboxílicos ou de seus respectivos sais, com óxidos de molibdênio e de chumbo e com o nitrato de prata. Os ácidos α -hidroxicarboxílicos utilizados foram os ácidos glicólico ($C_2H_4O_3$), málico ($C_4H_6O_5$), tartárico ($C_4H_6O_6$) e mandélico ($C_8H_8O_3$). Foram sintetizados treze compostos, sendo seis com o íon Mo(VI), quatro com o íon Ag(I) e três com o íon Pb(II). Além destes compostos, foram reпреparados três compostos, $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $(NH_4)_2[MoO_2(C_8H_6O_3)_2]$ e $(NH_4)_2[MoO_3(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$. A partir destes três complexos foram obtidos óxidos (MoO_3) com áreas superficiais entre 1,0 e 3,0 m^2/g .

Cinco compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, onde $M = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+ ; $C_2H_2O_3^{2-} = \text{glicolato}^{2-}$ e $n = 1$ ou $1/2$, foram preparados a partir da adição de $MoO_3(s)$ em solução do sal alcalino desejado do ácido glicólico na proporção molar metal:ligante 1:2. Os compostos no estado sólido foram separados da solução por filtração após concentração e adição de etanol absoluto. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia IV e difratometria de raios X. Foi realizado um estudo complementar de espectroscopia de RMN de 1H e de ^{13}C para os compostos $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $K_2[MoO_2(C_8H_6O_3)_2]$ e $K_2[MoO_3(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$.

Os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$ são fotossensíveis à radiação UV, sendo o complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, o que apresenta maior fotossensibilidade.

O composto $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ foi obtido a partir de MoO_3 e ácido málico utilizando-se a metodologia descrita para os compostos da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O complexo obtido foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia IV e difração de raios X.

Com AgNO_3 foram obtidos os complexos glicolato, malato, tartarato e mandelato de prata. Estes complexos foram caracterizados por análises elementar e térmica (TG/DTA) e por espectroscopia IV. São propostas as seguintes fórmulas moleculares para os complexos: $[\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3]$, $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5]$, $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ e $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$.

Através do tratamento térmico ou por incidência de radiação UV, estes complexos podem formar partículas nanométricas de prata. Com o mandelato de prata, por exemplo, foram obtidas partículas de cerca de 5 nm.

Os quatro complexos de prata descritos apresentaram atividade bactericida contra as micobactérias do gênero *M.tuberculosis*, *M.avium* e *M.kansasii* com CIM (Concentração Mínima Inibitória) abaixo de 16 $\mu\text{g/mL}$. Porém, estes complexos apresentaram citotoxicidade acima da concentração de 15 $\mu\text{g/mL}$. Os testes foram realizados utilizando-se as células McCoy B.

Os complexos $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$, $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ e $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$ foram obtidos a partir de PbO e os ácidos glicólico, málico e mandélico, respectivamente. Estes complexos foram preparados facilmente pela adição do óxido à solução aquosa contendo o ácido desejado. Os complexos no estado sólido foram caracterizados por análises elementar e térmica (TG/DTA), por espectroscopias de absorção atômica e no IV e por difratometria de raios X.

Abstract

The aim of this work is study of solid complexes prepared by the reaction of α -hydroxycarboxylic acids or the respective salts with molybdenum or lead oxides and silver nitrate. Glycolic ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$), malic ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), tartaric ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) and mandelic ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) acids were the α -hydroxycarboxylic acids used in this work. Thirteen complexes were obtained: six complexes with Mo(VI), four complexes with Ag(I) and three complexes with Pb(II). The complexes $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ and $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ were prepared again in order to measure specific area of the respective oxides after calcination. These three compounds led to the formation of MoO_3 with superficial area ranging from 1.0 to 3.0 m^2/g .

The compounds of the series $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3^{2-} = \text{glicolate}^{2-}$ and $n = 1$ or $1/2$, were synthesized in aqueous medium by the reaction of the respective salt of the glycolic acid with molybdenum trioxide. Molar ratio of 1:2 metal:ligand was used. The solution was concentrated until the formation of a viscous product. The solid complexes were obtained by addition of ethanol. The complexes were characterized by elemental analysis (C, H and O), thermal analysis (TG/DTA), infrared spectroscopy and X-ray diffractometry (powder method). An additional study using nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C) was performed with $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ and $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]\cdot\text{H}_2\text{O}$. These compounds showed to be photosensitive to the UV radiation. The complex $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ was the most photosensitive.

The complex $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ was obtained from MoO_3 with malic acid by the use of the same methodology of synthesis of the complexes of type $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. This complex was characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry.

The silver complexes were prepared by the reaction of aqueous solutions of silver nitrate with aqueous solutions of the salts of glycolic, malic, tartaric and mandelic acid. The solid complexes obtained were characterized by elemental and thermal (TG/DTA) analysis and infrared spectroscopy. The following molecular formulas are proposed for the compounds: $[\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3]$, $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5]$, $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ and $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$.

The silver complexes led to the formation of nanoparticles after thermal treatment or UV radiation. Particles of 5 nm were obtained when silver mandelate was heated to 220°C.

The four silver complexes have a good activity over the *mycobacteria*, *M.tuberculosis*, *M.avium* and *M.kansasii* with MIC (Minimal Inhibitory Concentration) values lower than 16 µg/mL. However, the silver complexes showed to be cytotoxic in concentration higher than 15 µg/mL. The tests were performed with the McCoy B cells.

The three lead complexes $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$, $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ and $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$ were obtained by the reaction of solid PbO with aqueous solutions of glycolic, malic or mandelic acids. These solid complexes were characterized by elemental and thermal (TG/DTA) analysis, absorption atomic spectroscopy, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry.

SUMÁRIO

1 – Dados Pessoais	i
2 – Formação Acadêmica	i
2.1. Graduação	i
2.2. Pós-graduação – Mestrado e Doutorado	i
3 – Publicações Científicas	ii
3.1. Nacionais	ii
3.2. Internacionais	ii
3.3. Patente	iii
3.4. International Center for Diffraction Data – ICDD	iii
4 – Trabalhos Apresentados em Congressos e Eventos Científicos	iv
4.1. Nacionais	iv
4.2. Internacionais	vi
4.3. Textos em jornais e revistas	vii
5 – Outras Atividades	viii
Agradecimentos	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xvi
Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Considerações Gerais	1
I.2 – Molibdênio	3
I.3 – Prata	6
I.4 – Chumbo	11
I.5 – Ligantes	11
Capítulo II – Objetivos	15
II.1 – Objetivo Principal	15
II.2 – Objetivos Específicos	15
Capítulo III – Parte Experimental	16
III.1 – Reagentes	16
III.2 – Equipamentos	17
III.3 – Técnicas	19
III.4 – Síntese dos complexos do tipo $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$	21
III.5 – Síntese do complexo $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	22
III.6 – Fotoquímica dos complexos envolvendo o íon Mo(VI)	23

III.7 – Obtenção de MoO_3	26
III.8 – Síntese dos complexos envolvendo o íon prata(I)	26
III.9 – Obtenção de nanopartículas	27
III.10 – Testes biológicos	28
III.10.a – Atividade antimicobacteriana	28
III.10.b – Atividade citotóxica	33
III.11 – Síntese dos complexos envolvendo o íon chumbo(II)	34
Capítulo IV – Resultados e Discussões	35
IV.1 – Compostos envolvendo o íon Mo(VI)	35
IV.1.a – Caracterização da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	35
IV.1.b – Caracterização do complexo $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	56
IV.1.c – Fotoquímica dos complexos envolvendo o íon Mo(VI)	59
IV.1.d – Obtenção de MoO_3	72
IV.2 – Compostos envolvendo o íon Ag(I)	74
IV.2.a – Caracterização dos complexos	74
IV.2.b – Obtenção de nanopartículas de prata	82
IV.2.c – Testes biológicos	92
IV.3 – Compostos envolvendo o íon chumbo(II)	99
IV.3.a – Caracterização dos complexos	99
Capítulo V – Considerações Finais	110
V.1 – Compostos envolvendo o íon Mo(VI)	110
V.2 – Compostos envolvendo o íon Ag(I)	111
V.3 – Compostos envolvendo o íon Pb(II)	111
Capítulo VI – Perspectivas	112
Capítulo VII – Referências	113

Capítulo I – Introdução

1.1 – Considerações Gerais

O estudo da interação de ácidos α -hidroxicarboxílicos com espécies que contém metais dos grupos VB (vanádio e nióbio) e VIB (molibdênio e tungstênio) vem sendo desenvolvido em nossos laboratórios há algum tempo, resultando em duas teses de doutorado^[1,2] e uma dissertação de mestrado^[3] defendidas no Instituto de Química da UNESP, além de uma publicação que descreve os aspectos estruturais e o comportamento fotoquímico dos complexos de Nb(V)^[4], uma bolsa de iniciação científica financiada pela FAPESP^[5], uma monografia^[6] e vários trabalhos apresentados em Congressos.

Um dos pontos interessantes dos complexos que se formam é o estudo da fotossensibilidade dos compostos, tanto em solução como no estado sólido. Há tempos a fotossensibilidade em sistemas de ácidos α -hidroxicarboxílicos com metais de transição vem sendo discutida na literatura. Fairbrother e Taylor^[7], e, posteriormente, Ruzdic e Brnicevic^[8] descreveram a sensibilidade dos sistemas resultantes da interação de alguns destes ácidos com Nb(V). Outros estudos também foram realizados utilizando-se outros cátions metálicos, como por exemplo, o Cu(II), que, quando exposto à radiação ultravioleta, reduz-se a Cu(I)^[9]. O íon Fe(III) reduz-se a Fe(II) em soluções dos ácidos oxálico, láctico, málico, cítrico e tartárico, quando exposto à mesma radiação^[10]. Há também estudos envolvendo a fotossensibilidade dos íons UO_2^{2+} com os ácidos oxálico, láctico, málico, cítrico e tartárico^[11,12]. Em todos estes sistemas, a oxidação do ligante e a redução do metal são irreversíveis.

Estudos realizados em nossos laboratórios mostraram que o Nb(V) se reduz a Nb(III), em solução de ácido cítrico, liberando gás carbônico proveniente da descarboxilação do ligante^[4].

Papaconstantinou e col.^[13] observaram que soluções de Mo(VI) ou W(VI) com alguns compostos orgânicos apresentaram coloração azul quando expostos à luz do sol, porém, nenhum estudo quantitativo a respeito das reações envolvidas foi realizado.

Yamase e col.^[14,15,16], também descreveram a formação de compostos de cor azul quando sais de Mo(VI) eram expostos à radiação UV. O mecanismo proposto pelos autores é reversível e envolve a formação do radical ($\cdot\text{OH}$).

Além da fotoquímica, o molibdênio desempenha diversas e importantes funções em organismos vivos, estando presente em muitas enzimas, geralmente na forma dos íons Mo(IV), Mo(V) e Mo(VI).

Na indústria, os óxidos de molibdênio possuem várias aplicações e entre elas podemos citar seu emprego como catalisadores, pigmentos, lubrificantes, inibidores de corrosão, revestimentos, protetores de chamas, aditivos anti-desgaste e, quando preparados na forma de filme, podem ser utilizados como sensores para gases^[17]. Estes óxidos podem ser preparados por várias técnicas, como eletrodeposição, evaporação direta do óxido sob vácuo, deposição do vapor de um material organometálico (MOCVD) e método sol-gel, entre outros^[18].

Além dos trabalhos relativos aos sistemas descritos anteriormente, há também estudos envolvendo ácidos α -hidroxicarboxílicos com outros metais, estando entre eles, a prata e o chumbo.

Os compostos envolvendo o íon prata(I) e os ácidos glicólico^[19], láctico^[20], málico^[21], tartárico^[22] e cítrico^[23] estão descritos na literatura. Não está descrita na literatura a formação de compostos envolvendo a prata com o ácido mandélico. Assim, como muitos compostos de prata, estes compostos possuem propriedades bactericidas, possibilitando o estudo das propriedades biológicas.

Na área de materiais, também é descrito que, complexos de prata(I) após tratamento térmico^[24,25] ou por incidência de radiação^[26], podem formar partículas nanométricas.

Os compostos obtidos a partir da interação de espécies contendo chumbo e os ácidos α -hidroxicarboxílicos, têm interesse na área de materiais, particularmente na obtenção de óxidos mistos que contém o chumbo^[27,28].

Outra área promissora refere-se à utilização destes ligantes para desintoxicação humana provocada pelo excesso de chumbo acumulado no corpo^[29,30].

Um breve levantamento bibliográfico das propriedades gerais dos cátions metálicos de maior interesse e dos ligantes utilizados neste trabalho foi realizado. Os metais que foram alvos deste levantamento foram: molibdênio, prata e chumbo. Os ligantes pesquisados foram os sais dos ácidos glicólico, mandélico, tartárico e málico. Para melhor compreensão, este levantamento bibliográfico foi sub-dividido em tópicos, como segue.

1.2 – Molibdênio

O molibdênio é um metal do grupo VIB e apresenta vários estados de oxidação, sendo que o estado máximo e mais estável é o 6+. Uma das

principais características deste metal é a capacidade de seus trióxidos formarem sais com óxidos básicos. Os molibdatos mais simples possuem composição análoga à dos sulfatos. Outra característica deste elemento é a acentuada tendência em formar, por condensação, derivados dos oxiácidos do tipo H_2MoO_4 . Assim, os molibdatos podem formar longas cadeias de poliácidos e heteropoliácidos altamente condensadas.

Muitos óxidos de molibdênio são conhecidos, sendo que os mais simples são: o trióxido (MoO_3), o pentóxido (Mo_2O_5) e o dióxido de molibdênio (MoO_2). Outros óxidos não estequiométricos também são conhecidos e possuem complicadas geometrias ^[31,32,33].

O MoO_3 é um sólido branco à temperatura ambiente, mas torna-se amarelo quando aquecido. Na fusão de MoO_3 com óxidos de metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos, há formação de óxidos mistos que não existem em solução aquosa. Usualmente estes óxidos possuem poliedros $(\text{MoO}_6)_n^{6-}$ em sua estrutura e sua estabilidade depende do tamanho do cátion alcalino/alcalino-terroso ^[31].

A fotossensibilidade envolvendo ácidos α -hidroxicarboxílicos e metais de transição, particularmente com o molibdênio, foi descrita por Yamase e col. ^[14,15,16]. Estes autores descreveram um mecanismo reversível de fotorredução dos sistemas que envolvem sais ou complexos com Mo(VI) .

Outro trabalho que evidencia a fotossensibilidade de complexos de molibdênio é descrito por Cindric e col. ^[34]. Nesse trabalho é apresentada a série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ e } \text{Cs}^+$ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ é o ânion do ácido oxálico. Os autores descrevem que o complexo obtido é fotossensível

e que o complexo preparado com o íon lítio não pôde ser obtido por ser extremamente fotossensível.

Em bioinorgânica, o molibdênio é considerado como sendo elemento-traço, ou seja, um elemento essencial na dieta humana em pequenas quantidades. Algumas enzimas necessitam do molibdênio para exercerem suas atividades. Um pequeno número de Mo-proteínas é conhecido quando se compara o molibdênio com outros metais de transição^[35]. Duas enzimas que contêm molibdênio são a nitrogenase e a nitrato-redutase. Sabe-se, por exemplo, que a enzima nitrogenase é capaz de transformar nitrogênio molecular (N_2) em amônia (NH_3) e a nitrato-redutase transforma íons nitrato (NO_3^-) também em amônia. Essas enzimas, presentes em bactérias, agem em raízes de muitas plantas. Além das duas enzimas citadas também são Mo-enzimas a aldeído-desidrogenase, a sulfito-oxidase, a xantina-oxidase e a xantina-desidrogenase.

A enzima aldeído-desidrogenase converte o grupo aldeído ($R-CHO$) em grupo ácido ($R-COOH$) e a sulfito-oxidase catalisa a transformação do sulfito (SO_3^{2-}) em sulfato (SO_4^{2-}). A xantina-oxidase e a xantina-desidrogenase transformam xantina em ácido úrico, como mostra a Figura 1^[36].

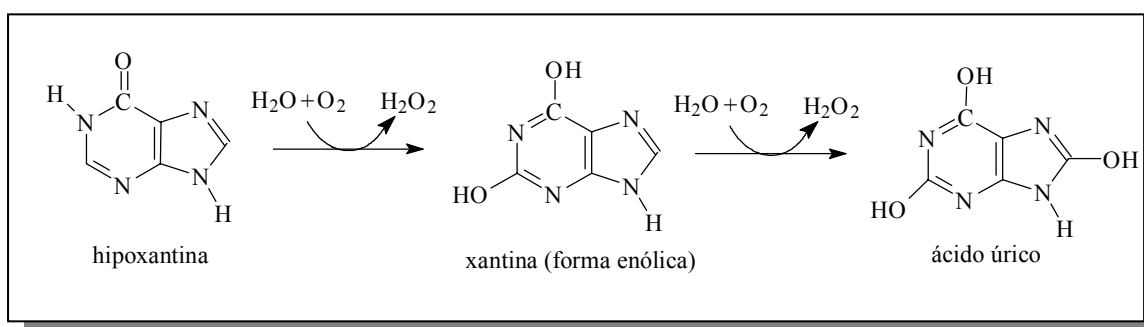


Figura 1: Reações catalíticas promovidas pela xantina-oxidase e pela xantina-desidrogenase

Nos sistemas enzimáticos, o molibdênio é encontrado nos estados 4+ e 6+. O estado pentavalente somente é detectado como intermediário nas reações enzimáticas [37,38].

As propriedades estruturais, bem como a relevância biológica do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, onde $(C_2H_2O_3^{2-}) = \text{glicolato}^{2-} = \text{glyc}^{2-}$, e de sua forma reduzida $K_6[(MoO_2)_8(\text{glyc})_6(\text{Hglyc})_2] \cdot 10H_2O$, foram recentemente descritas por Zhou e col. [39]. Neste trabalho, os autores descrevem, além do complexo com o ácido glicólico e sua forma reduzida, um outro complexo de molibdênio com ácido láctico. Todos os complexos obtidos mimetizam o cofator FeMoCo.

Na área de materiais, os óxidos de molibdênio, especialmente o MoO_3 , são muito utilizados em cátodos de baterias, catálise heterogênea e materiais eletrocromicos [40,41]. Em todas essas aplicações é desejável que o óxido metálico obtido tenha uma alta área superficial, acima de $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Os principais métodos de obtenção de materiais finamente divididos, ou seja, com alta área superficial, são os métodos de aerosol, condensação de fase gasosa e calcinação de pó cristalino ou a fase sol-gel. Dentre estes métodos, destaca-se a calcinação de um material na fase sol-gel, por dois motivos: as temperaturas relativamente baixas em relação aos demais e a homogeneidade do sistema.

1.3 – Prata

A prata possui distribuição eletrônica $[Kr]4d^{10}5s^1$ e seu estado de oxidação pode variar de 0 a 3. Porém, os estados mais conhecidos e estáveis são 0 e 1. Devido à elevada carga nuclear efetiva que atua sobre os elétrons mais externos, as distâncias internucleares nos compostos são baixas

elevando a densidade. O ouro, por exemplo, que se encontra no mesmo grupo da prata e possui uma camada eletrônica a mais, tem o raio iônico pouco maior a prata. Os compostos envolvendo a prata têm energias reticulares elevadas e muitos deles tendem a ser pouco solúveis em água. A prata metálica é muito utilizada em ligas, em particular com o cobre, que forma a ‘prata de Sterling’ (92,5% Ag e 7,5% Cu). A prata reage prontamente com o ácido sulfídrico (H_2S) para formar um composto preto de Ag_2S , pouco solúvel em água. Soluções contendo cianeto ou amônio alcalinizadas e com agentes oxidantes como a água oxigenada, por exemplo, são bons solventes para a prata, pois formam os íons $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ e $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ respectivamente^[32].

Na química de materiais, alguns trabalhos evidenciam a síntese de nanopartículas de prata^[24,25,26]. Abe e col.^[42], por exemplo, sintetizaram partículas de aproximadamente 5nm, partindo de sais de prata de ácidos graxos, decompostos termicamente a 250°C sob atmosfera de nitrogênio. Após essa decomposição as partículas eram suspensas em tolueno e colocadas em uma superfície hidrofílica de um filme de tetraóxido de ósmio. Após esse tratamento foram obtidas as imagens das partículas em um microscópio eletrônico de transmissão (MET). A Figura 2 mostra o esquema de formação de nanopartículas de prata a partir dos precursores (sais de prata de ácidos graxos), proposto por Abe e col.^[42], enquanto que a Figura 3 mostra as micrografias das partículas obtidas através deste método.

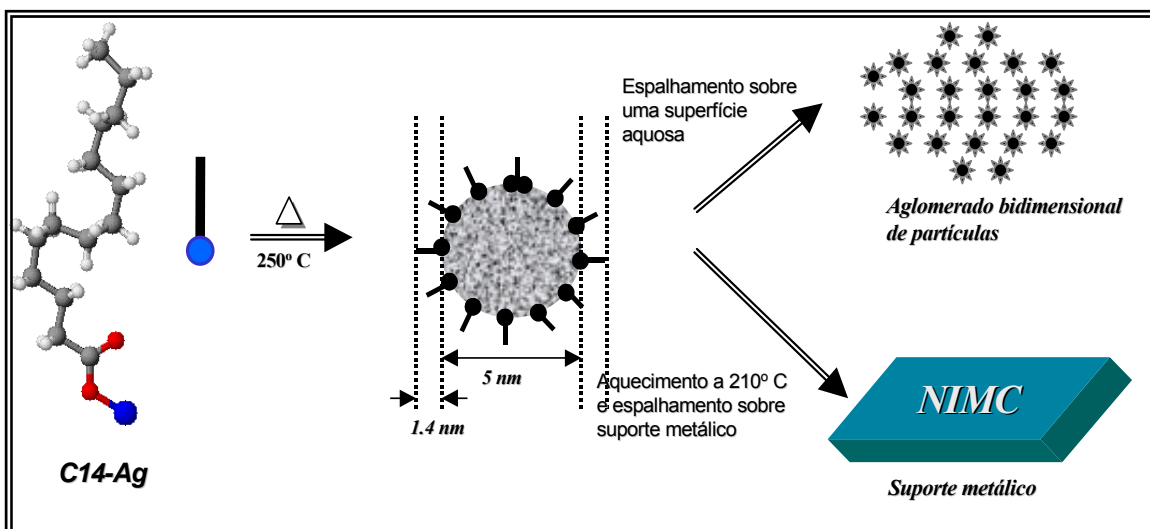


Figura 2: Esquema da formação de nanopartículas de prata

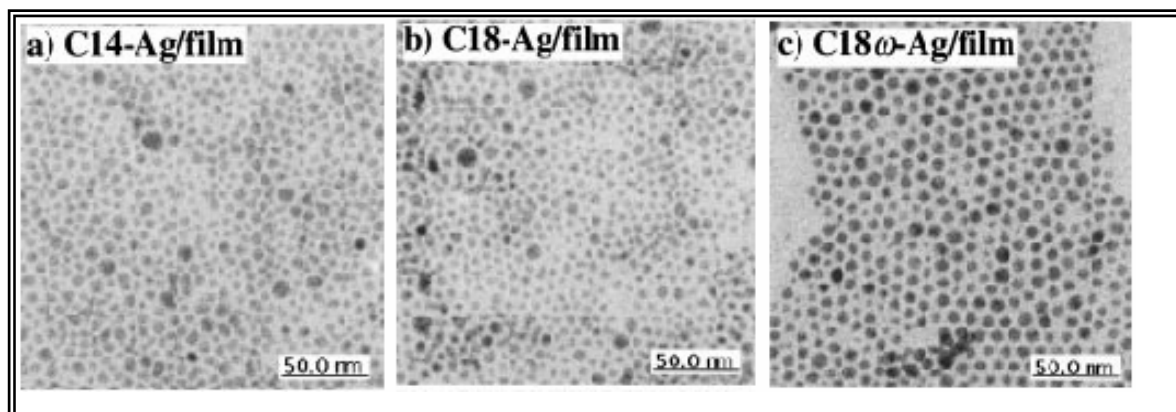
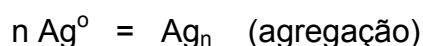
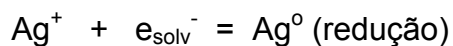


Figura 3: MET das nanopartículas de C14-Ag (a), C18-Ag (b) e C18ω-Ag (c)

Zhu e col.^[43] sintetizaram nanocompósitos de prata em matriz de poli(acrilamida). A síntese consistiu em dissolver AgNO_3 em etanol absoluto, adicionando-se o monômero acrilamida. A seguir, a amostra foi irradiada por um campo de $2,6 \times 10^{15}\text{ Bq}$ de raios γ do ^{60}Co . Esta radiação foi responsável pela formação de elétrons solvatados na solução não aquosa, provocando a redução dos íons Ag^+ e, conseqüentemente, levando à formação de nanopartículas de prata metálica. Este processo pode ser resumido pelas equações:



A radiação provoca a polimerização rápida do monômero da acrilamida possibilitando que as partículas de prata fiquem dispersas na “rede” da poliacrilamida.

Em outro trabalho de Zhu e col.^[26] nanopartículas de prata foram preparadas a partir de uma solução de nitrato de prata. As partículas foram obtidas por tratamento térmico combinado com radiação γ .

Analisando-se os trabalhos envolvendo a síntese de nanopartículas de prata, pode-se concluir que os métodos de preparação de nanopartículas mais utilizados envolvem o tratamento térmico e/ou incidência de radiação. Pode-se também concluir que os melhores resultados são conseguidos quando se parte de compostos de prata com ligantes orgânicos, ao invés de nitrato de prata. Isto porque o nitrato de prata possui alta concentração de prata, o que dificulta a dispersão das partículas de pequeno tamanho. Portanto, é importante a obtenção de um composto de prata que não possua alta concentração de prata, necessária à formação de partículas menores do que as já descritas na literatura. Um composto de prata com esta característica é o mais indicado para a elaboração de nanopartículas de prata.

Na área da química medicinal, é sabido que o íon prata tem atividade bactericida^[44,45]. Compostos que contêm prata têm sido utilizados como agentes antissépticos desde o início do século XIX. Por volta de 1880, soluções de nitrato de prata já eram muito utilizadas como antisséptico e para prevenir a oftalmia neonatal. A solução mais utilizada era na concentração de 2% em massa. A oftalmia neonatal pode causar sérios problemas em recém-nascidos e é consequência de uma infecção conjuntiva provocada por *gonococci*. O uso

desta solução reduziu a incidência da oftalmia de 13,6% para 0,5%. Apesar de ser um excelente agente antisséptico, o AgNO_3 tem uso limitado porque possui algumas desvantagens, tais como desequilíbrio dentro das células e a metaemoglobinemia, que é o aumento da concentração de metaemoglobina no sangue com conseqüente diminuição da hemoglobina. A metaemoglobina tem a mesma estrutura que a hemoglobina, porém contém como centro ativo o íon Fe^{3+} . Assim, a metaemoglobina não faz o transporte de O_2 para as células e tecidos com a mesma labilidade que a hemoglobina (Fe^{2+}). Outras duas desvantagens do AgNO_3 são a hipotonicidade, caracterizada pela perda da força muscular e o curto tempo de estocagem das soluções de prata, pois o íon Ag^+ se reduz com facilidade para prata metálica. Além dessas desvantagens, o excesso de prata pode provocar o argirismo, ou seja, o acúmulo de prata coloidal nos tecidos.

Por volta de 1940, surgiu a sulfadiazina de prata (SSD), que consiste na reação entre a sulfadiazina de sódio e o nitrato de prata em solução. O produto desta reação é pouco solúvel em água. Para o tratamento de queimaduras a SSD é usada na forma de cremes. Portanto, a SSD foi uma alternativa de agente bactericida de uso tópico para queimaduras. Apesar da resistência bacterial à SSD ter aumentado desde 1940, este composto ainda é amplamente utilizado na medicina.

Os compostos de prata também podem apresentar alta toxicidade. A alternativa de uso para este caso, é a utilização destes compostos com agentes desinfetantes de ambientes ou aparelhos que não podem ser esterilizadas por temperatura^[46].

1.4 – Chumbo

O chumbo, apesar de pertencer à ‘família do carbono’ – IVA, tem todas as propriedades de um metal. Seus estados de oxidação mais comuns são 0, 2^+ e 4^+ e não possui formas alotrópicas. Por ser um metal com resistência à corrosão atmosférica e ao ataques de alguns ácidos, tem emprego em indústrias químicas e em revestimentos de cabos e tubos ^[32].

Outro emprego do chumbo, atualmente, é na obtenção de materiais com propriedades mecânico-elétricas. Estes materiais são conhecidos como PZT – ‘Lead (Plumbum) Zirconate-Titanate’ e são largamente utilizados em filmes finos, capacitores, sensores e microbombas ^[47,48].

O chumbo, bem como seus derivados, é considerado altamente tóxico aos organismos vivos por inativar algumas enzimas e por ser acumulativo. Ao interagir com o corpo humano, liga-se a moléculas e/ou enzimas. Mesmo em baixas concentrações pode atingir os sistemas neuromuscular, gastrointestinal e renal. Os distúrbios neurológicos resultam de uma exposição prolongada e intensa, enquanto que os problemas gastrointestinais são mais comuns em estágios iniciais da intoxicação ^[30].

1.5 – Ligantes

Dentro da classe dos ácidos α -hidroxicarboxílicos, os mais conhecidos são os ácidos glicólico, láctico, málico, tartárico, cítrico e mandélico, além do oxálico, que, apesar de não ser um ácido α -hidroxicarboxílico típico, tem comportamento químico análogo. Neste trabalho, dar-se-á ênfase a algumas propriedades e aplicações de somente quatro destes ligantes destacados, que

são os ácidos glicólico, málico, tartárico e mandélico, apresentados na Figura 4.

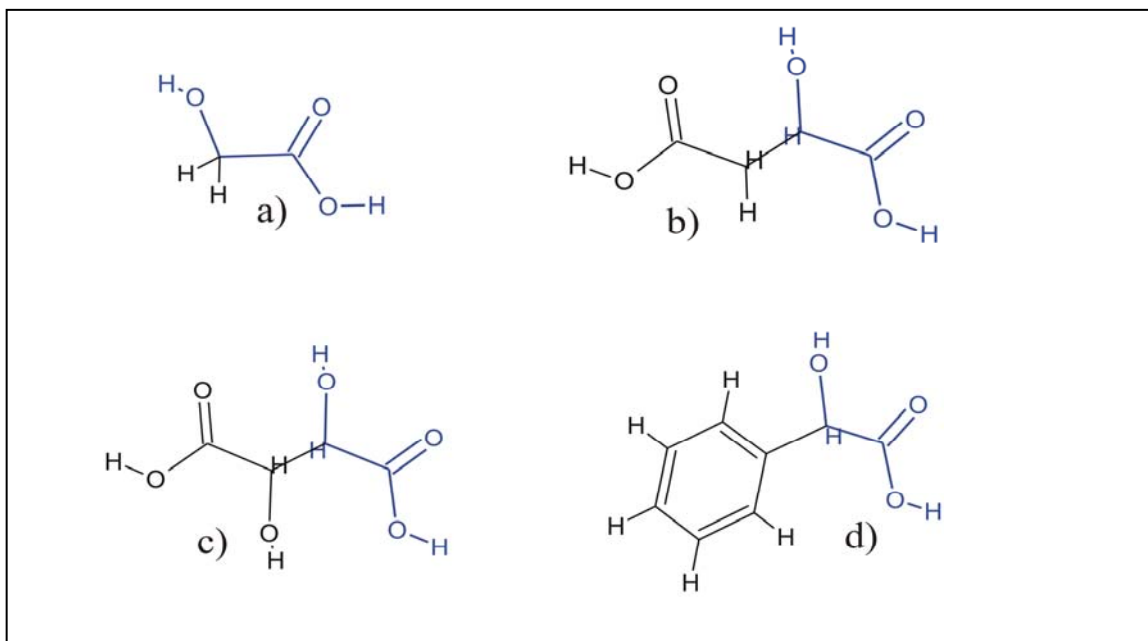


Figura 4: Estrutura dos ácidos glicólico (a), málico (b), tartárico (c) e mandélico (d)

Ácido glicólico ou ácido hidroxiaacético ou ácido hidroxietanóico, ($C_2H_4O_3$), possui massa molar de $76,05\text{g mol}^{-1}$ (C 31,58%; H 5,31% e O 63,11%), ponto de fusão de 80°C e $\text{pK}_a = 3,83$. Constituinte natural do suco da cana de açúcar, pode ser obtido industrialmente pela ação de NaOH sobre o ácido monocloroacético ou também por redução eletrolítica do ácido oxálico^[49]. Também há citações do uso deste ácido em compostos anti-tumorais^[50], nesse caso os dois íons cloreto do complexo N,N'-(+/-)-2-benzil-1,2-diaminobutanodichloroplatinato(II), são substituídos pelo ânion do ácido glicólico, desta forma, o novo complexo formado possui maior solubilidade em água, sem, no entanto, diminuir a atividade antitumoral. Na Indústria é empregado em processos têxteis e como controlador de pH em muitos processos industriais. Este ácido, também vem sendo largamente utilizado em dermatologia, geralmente na forma de cremes ou soluções por

diversos profissionais da área médica e farmacêutica nos cuidados com a pele e como anti-inflamatório^[51,52,53].

A prática em ortopedia e pesquisas nesta área sugerem que os derivados poliméricos dos ácidos glicólico e lático, tais como, o poliglicólico e o polilático, respectivamente, deverão ter muitas aplicações no futuro. Esses polímeros já são qualificados como biomaterias, pois se degradam *in vivo* através de simples hidrólise, produzindo os ácidos originais que posteriormente são incorporados no ciclo do ácido cítrico e, depois, excretados. Portanto, esses polímeros, bem como os ácidos originais, têm demonstrado satisfatória biocompatibilidade com organismos vivos, podendo assim, ser utilizados no organismo humano sem afetar seu bom funcionamento^[54].

Ácido málico ou ácido hidroxibutanodióico, hidroxí-succínico, ($C_4H_6O_5$), tem massa molar de $134,09 \text{ g mol}^{-1}$, (C 35,83%, H 4,51%; O 59,66%) e ponto de fusão de $131-132^\circ\text{C}$. Ocorre naturalmente como o isômero L. É encontrado em muitas plantas e frutas, especilamente em maçãs^[49].

Este ácido parece ser efetivo no tratamento da toxicidade causada por alumínio em animais de laboratório^[55]. Na forma de sal de magnésio, tem se mostrado efetivo no tratamento da fibromialgia – lesão do músculo^[56,57].

Ácido DL-tartárico ou ácido 2,3-di-hidroxibutanodióico ou ácido tartárico racêmico, ($C_4H_6O_6$), tem massa molar de $150,09 \text{ g mol}^{-1}$ (C 32,01%; H 4,03% e O 63,96%), ponto de fusão de 206°C e dois pKas: $pK_1 = 2,96$ e $pK_2 = 4,24$. Pode ser encontrado em pequenas quantidades na fabricação de

vinhos, precipitando na forma de sal de potássio. Pode ser obtido industrialmente pelo aquecimento de uma solução aquosa de NaOH com ácido L-tartárico^[49].

Recentemente, este ácido vem sendo utilizado como precursor polimérico para a obtenção de fibras de NbC, TaC e Mo₂O^[58], bem como para outros materiais do tipo PMN (chumbo-magnésio-niobato)^[59].

Por ser de fácil biotransformação, o ácido tartárico têm usos difundidos nas indústrias farmacêuticas e de alimentos^[60]. Em 1989, Anasuya e Sasikala, descreveram este ácido como um importante agente na prevenção de pedras no sistema urinário dos ratos^[61].

Ácido mandélico ou ácido hidroxibenzenoacético ou ácido benzilglicólico, (C₈H₈O₃), possui massa molar de 152,14 g mol⁻¹; (C 63,15%; H 5,31% e O 31,55%), ponto de fusão de 119°C e pKa = 4,81 ^[49]. É encontrado em amêndoas. Por ser uma substância considerada atóxica, pode ser ingerida oralmente e excretada pela urina e está sendo utilizada como antisséptico urinário, inibindo várias bactérias^[62]. Além do ácido glicólico, o ácido mandélico também foi utilizado para aumentar a solubilidade do composto anti-tumoral N,N'-(+/-)-2-benzil-1,2-diaminobutanodichloroplatinato(II)^[50].

Capítulo II – Objetivos

II.1 – Objetivo Principal

Síntese, caracterização e propriedades de compostos obtidos a partir da interação entre os íons metálicos molibdênio(VI), prata(I) e chumbo(II) com ácidos α -hidroxicarboxílicos ou seus respectivos sais.

II.2 – Objetivos Específicos

Compostos de Mo(VI) com ácidos α -hidroxicarboxílicos:

- Síntese e caracterização dos complexos;
- Estudo do comportamento fotoquímico;
- Obtenção de óxido de MoO₃ com alta área específica.

Compostos de Ag(I) com ácidos α -hidroxicarboxílicos:

- Síntese e caracterização dos complexos;
- Obtenção de nanopartículas;
- Testes biológicos.

Compostos de Pb(II) com ácidos α -hidroxicarboxílicos:

- Síntese e caracterização dos complexos.

Capítulo III – Parte Experimental

III.1 – Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes:

Reagente	Origem	Pureza
Hidróxido de lítio monoidratado [LiOH·H ₂ O]	Acros Organics	Comercial
Carbonato de lítio [LiCO ₃]	Merck	99,0%
Hidróxido de sódio [NaOH]	Merck	99%
Carbonato de sódio [Na ₂ CO ₃]	Ecibra	99,5%
Hidróxido de potássio [KOH]	Sigma	≥ 85%
Carbonato de rubídio [Rb ₂ CO ₃]	Aldrich	99%
Carbonato de rubídio [Rb ₂ CO ₃]	Acros Organics	99%
Carbonato de cézio [Cs ₂ CO ₃]	Acros Organics	99,5%
Trióxido de molibdênio [MoO ₃]	Acros Organics	99,8%
Molibdato de amônio (NH ₄) ₆ [Mo ₇ O ₂₄]·4H ₂ O	Meck	Comercial
Nitrato de prata [AgNO ₃]	Acros Organics	99+%
Nitrato de chumbo [Pb(NO ₃) ₂]	Acros Organics	Comercial
Ácido glicólico [C ₂ H ₄ O ₃]	Merck	99,5%
Ácido glicólico [C ₂ H ₄ O ₃]	Aldrich	99%
Ácido mandélico [C ₈ H ₈ O ₃]	Riedel-deHaën	99,5%
Ácido málico [C ₄ H ₆ O ₅]	Synth	99%
Ácido tartárico [C ₄ H ₆ O ₆]	Synth	99%

III.2 – Equipamentos

- **Análise Elementar:** as análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram feitas no Instituto de Química de Araraquara-UNESP, utilizando-se o equipamento *CE Instruments* Modelo *EA1110 CHNS-O* com o método “Flash”. Também foi utilizado o equipamento, *Analizador Elementar*, modelo *EA1108 CHNS-O* que pertence à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar);

- **Análise Térmica (TG/DTA):** as análises térmicas foram feitas utilizando-se os equipamentos *TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA*, pertencente ao Instituto de Química – UNESP e *Simultaneous Thermal Analysis STA-409* da *NETZSCH* com controlador *TASC 414/2* do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM da UFSCar/UNESP; Todas as análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min;

- **Absorção Atômica:** as análises por espectroscopia de absorção atômica foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara-UNESP, com o espectrofotômetro *Perkin-Elmer AAnalyst 300*;

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV):** os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram registrados nos espectrofotômetros *Perkin Elmer Spectrum 2000* e no espectrofotômetro *Perkin Elmer Impact 400*, usando-se o composto na forma sólida com matriz de brometo de potássio. Estes equipamentos pertencem ao Instituto de Química – Unesp;

- ***Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis)***: as medidas de espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível foram feitas no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, utilizando-se o espectrofotômetro *Perkin Elmer Lambda 14P*, em solução aquosa e no estado sólido (reflectância difusa);

- ***Difratometria de Raios X (DR-X)***: os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se o difratômetro *Siemens Kristalloflex*, radiação Cu-K α . Este equipamento pertence ao Instituto de Química – UNESP. Os dados foram coletados utilizando-se passo de 0,05° e tempo de 2s, com 2 θ variando de 4 a 70°. Os parâmetros foram refinados utilizando-se os programas “AFPAR” e “dhkl” (CNRS, Bordeaux, França);

- ***Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)***: os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) para ^{13}C e ^1H dos compostos envolvendo o íon molibdênio(VI), em solução, foram obtidos no equipamento Unit Inova 500. O solvente utilizado foi água deuterada (D_2O) 99,8%. Este equipamento pertence ao Instituto de Química – UNESP;

- ***Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)***: para se obter os espectros de ressonância paramagnética eletrônica, foi utilizado o espectrômetro *Bruker ESP300E*, instalado no Instituto de Química da USP – São Carlos;

- ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)***: a microscopia eletrônica de transmissão dos compostos envolvendo a prata foi realizada com o equipamento Philips CM200. Também com este equipamento, foi realizada a

espectroscopia dispersiva de raios X (EDX). Este equipamento pertence ao Instituto de Química – UNESP;

- **Área Superficial:** as análises de área superficial foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, utilizando-se o aparelho ASAP 2010 da micromeritics, baseado no método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET);

- **Fonte de radiação UV:** foi utilizada a lâmpada de mercúrio da Cromato VUE, modelo C81. Com emissão de radiação em 266nm e 315nm.

III.3 – Técnicas

- **Análise Elementar:** análise quantitativa dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre para determinação das composições químicas dos complexos;

- **Análise Térmica (TG/DTA):** determinação da composição e da estabilidade térmica dos complexos, a partir da análise de suas propriedades físicas, em função da variação da temperatura. Tal técnica pode, ainda, fornecer informações indiretas sobre os sítios de coordenação dos metais aos ligantes, de acordo com as perdas de massa que ocorrem em determinadas temperaturas;

- **Absorção Atômica:** determinação quantitativa de íons metálicos presentes em um composto, para se estabelecer sua composição química;

• ***Espectroscopia no Infravermelho(IV):*** determinação dos grupos químicos presentes em moléculas em geral (ligações químicas) e informações acerca dos sítios de coordenação dos íons metálicos aos ligantes nos complexos;

• ***Espectroscopia UV–Visível (UV-Vis):*** determinação do número de coordenação, geometria e do estado de oxidação dos íons metálicos nos complexos;

• ***Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):*** com esta técnica se obtém informações acerca da estrutura dos complexos através da análise do deslocamento químico e da respectiva constante de acoplamento de cada átomo presente nos compostos;

• ***Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE):*** detecta a presença de elétrons desemparelhados presentes na amostra. Pode fornecer informações acerca do estado de oxidação do íon metálico ou indicar possíveis mecanismos para uma reação;

• ***Difratometria de raios X – Método do Pó:*** análise cristalográfica e identificação dos parâmetros das células unitárias (cúbica, tetragonal, etc.) dos complexos, utilizando técnicas instrumentais e programas computacionais (Diffrac, AFRAP e outros) de tratamento de dados;

• ***Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET):*** imagens ampliadas até 1.000.000 vezes do material que se está analisando. É possível, por exemplo, obter informações acerca do tamanho de partícula do material;

•**Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX):** esta técnica utiliza os raios X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento de elétrons pelo equipamento. A energia destes raios é uma característica intrínseca de cada elemento. Pode-se determinar os elementos presentes na amostra de forma semiquantitativa;

•**Análise de Adsorção de Gás:** análise quantitativa da área superficial através da adsorção do gás hélio, por massa de amostra. O método mais conhecido e, por nós utilizado, foi o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller – BET.

III.4 – Síntese dos complexos do tipo $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$

Os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, onde $(C_2H_2O_3^{2-})$ = glicolato²⁻, M = metal alcalino e n = 1 ou ½, foram obtidos, de modo geral, dissolvendo-se 20 mmol de ácido glicólico em 20mL de água, ajustando-se o pH em aproximadamente 5 pela adição de hidróxido de lítio, sódio ou potássio e carbonato de rubídio ou cério e adicionando-se 10 mmol de MoO_3 , na forma sólida e lentamente, na proporção molar metal:ligante de 1:2. A solução ficou sob agitação e aquecimento a 60°C durante 4 horas. Os compostos na forma sólida foram obtidos após concentrar as soluções e adicionar etanol absoluto. Os compostos sólidos após serem recolhidos por filtração, foram secos em dessecador sob P_4O_{10} . Todos os complexos obtidos tiveram rendimentos superiores a 90%. Na Figura 5 é apresentado um esquema desta preparação.

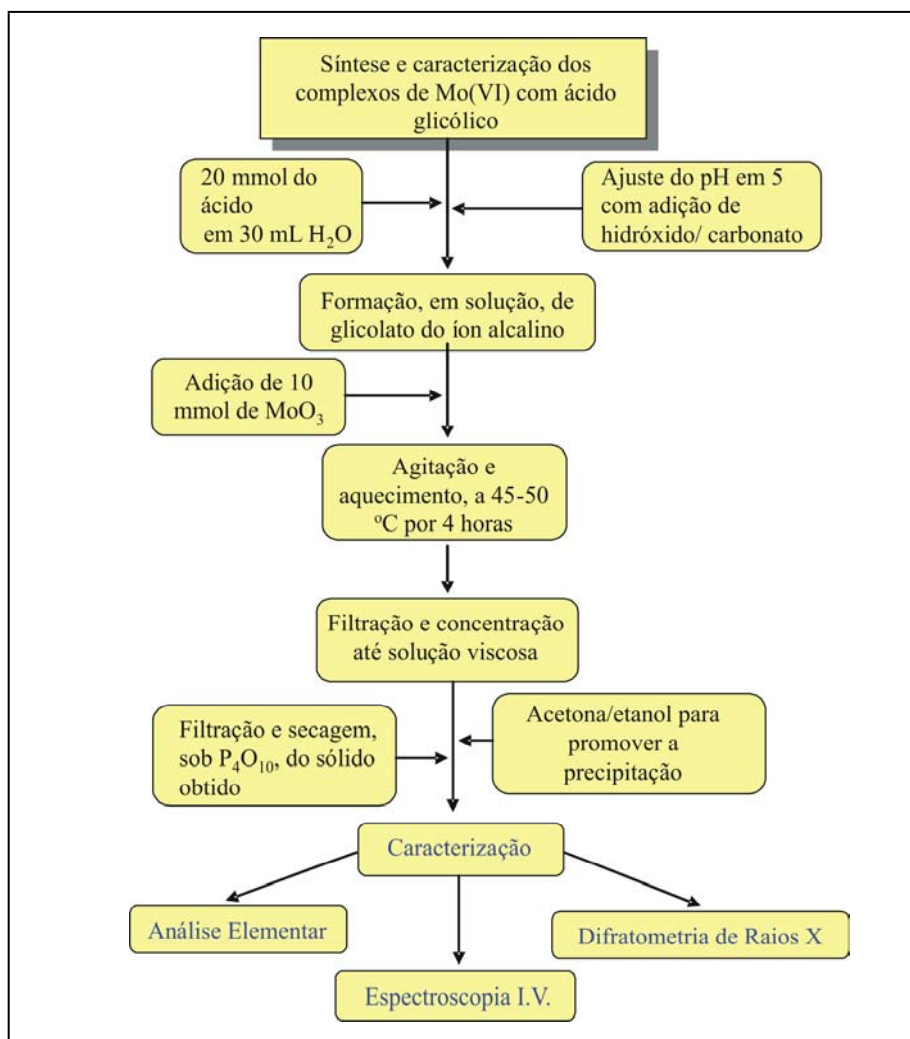


Figura 5: Esquema de preparação dos compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$

III.5 – Síntese do complexo $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$

O complexo $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$, onde $(C_4H_5O_6^{2-}) = \text{malato}^{2-}$, foi obtido seguindo-se a metodologia adotada para obtenção da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$. Uma massa de 1,44 g de MoO_3 (10 mmol) sólido, foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de 20mL de H_2O contendo 2,68 g de ácido málico (20 mmol) e 0,800 g de hidróxido de sódio (20 mmol). Esta solução ficou sob agitação e aquecimento a 60°C durante 4 horas. Após este período, filtrou-se para retirar o pouco material particulado presente na solução e o sobrenadante foi concentrado até obter-se uma solução viscosa. Sob forte

agitação adicionou-se a esta solução viscosa, gotas de etanol absoluto até o aparecimento de turvação na solução. Após alguns minutos sob agitação, observou-se a formação de um precipitado branco. Esse precipitado foi separado da solução por filtração e lavado somente com etanol absoluto gelado. O composto foi recolhido e seco em dessecador sob P_4O_{10} .

III.6 – Fotoquímica dos complexos envolvendo o íon Mo(VI)

Para realizar os ensaios de fotossensibilidade dos compostos obtidos a partir da interação entre MoO_3 com sais dos ácidos glicólico, mandélico e tartárico foram utilizadas como fonte de radiação UV uma lâmpada de mercúrio e a luz do sol no período 10h30min e 11h30min. Todos os experimentos foram realizados utilizando-se tubos de vidro. As soluções foram desaeradas borbulhando-se nitrogênio gasoso. Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 40 e 45°C, pois as soluções se aquecem ao serem expostas à luz solar.

Preparação das soluções dos compostos obtidos no mestrado

Os complexos $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $(NH_4)_2[MoO_2(C_8H_6O_3)_2]$ e $(NH_4)_2[MoO_3(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$ obtidos anteriormente^[3] foram repreparados no doutorado. Foram preparadas 3 soluções de 25mL na concentração de 0,40mol/L para cada um dos compostos e expostas à radiação UV da lâmpada de mercúrio e da luz solar. Os compostos foram pesados em uma balança analítica e dissolvidos em água destilada em um balão volumétrico de 25mL. As massas utilizadas dos compostos foram: 3,302g, 4,643g e 3,463g, respectivamente.

Preparação das soluções do composto $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, a partir do sal de amônio do ácido glicólico e do metal em diferentes concentrações

Dos três complexos repreparados^[3], somente com o complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ocorreu redução do centro metálico, passando de Mo(VI) a Mo(V). Os novos testes fotoquímicos foram realizados com este complexo. A massa de 3,302g, correspondente a 10mmol do complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, foi pesada e dissolvida em água destilada obtendo-se 100mL de uma solução de concentração 0,10mol/L. A partir desta solução preparou-se, por diluição de 10,0mL a 100mL, uma outra solução do mesmo composto na concentração de 0,010mol/L. Este procedimento se repetiu para se obter soluções nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L. De modo análogo, foram obtidas cinco outras soluções contendo somente o molibdato de amônio – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A massa de 1,766g foi pesada e dissolvida em água destilada obtendo-se 100 mL de uma solução 0,10mol/L de molibdênio na forma de molibdato. A partir desta solução, as demais soluções foram obtidas através de diluições. Soluções nas concentrações de $2,0 \times 10^{-1}$, $2,0 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L do ligante (sal de amônio do ácido glicólico) também foram obtidas. A solução de 0,20mol/L foi obtida dissolvendo-se 1,521g em 50,0mL de água destilada e ajustando-se o pH da solução entre 5 a 5,5 pela adição de hidróxido de amônio concentrado. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico e o volume completado para 100mL. A partir desta solução, as demais soluções de $2,0 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L, foram obtidas por diluição.

Preparação das soluções dos compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$

Os complexos do tipo $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, onde M = metais alcalinos e $n = 1$ e $\frac{1}{2}$, foram preparados com diferentes bases para se evidenciar a influência do metal alcalino no processo fotoquímico.

Foram preparadas soluções de 25,0mL de concentração 0,10 mol/L para cada composto da série. Para se obter estas soluções, as seguintes massas foram utilizadas, 0,7458g, 0,8276g, 0,9306g, 1,162g e 1,398g para os complexos obtidos com sais de lítio, sódio, potássio, rubídio e célio, respectivamente.

Preparação das soluções do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$

Dentre os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, o complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, preparado com KOH, mostrou-se ser o mais fotossensível. A influência do excesso de ligante ou do metal e do pH foi testada para as soluções contendo o composto com o íon potássio.

A massa de 0,9308g (10mmol) do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ foi dissolvida em 25,0mL de uma solução contendo 1mmol de KOH e 2 mmol de ácido glicólico, correspondente a 10% de excesso do ligante. A mesma massa do complexo foi dissolvida em uma solução contendo 1 mmol do sal K_2MoO_4 , obtido por calcinação do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$.

Adicionou-se ácido nítrico 1:1 ($HNO_3:H_2O$) até o pH ficar entre 1 e 2 a uma solução de 25,0mL de concentração de 0,10mol/L do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$.

III.7 – Obtenção de MoO_3

Foram feitos alguns testes com os complexos resultantes da interação do trióxido de molibdênio com o sal de amônio dos ácidos glicólico, tartárico e mandélico, obtidos anteriormente^[3].

Na tentativa de se obter trióxido de molibdênio com alta área específica, as soluções em pH 5 contendo os complexos foram concentradas através de aquecimento a 60°C por algumas horas. Formaram-se soluções muito viscosas, que foram calcinadas em temperaturas entre 300 e 550°C, com velocidade de aquecimento de 5°C/min e patamares de 1 hora nas temperaturas de 150°C, 250°C e na temperatura final. Os óxidos obtidos foram recolhidos e analisados pela técnica de ASAP utilizando-se o método BET.

III.8 – Síntese dos complexos envolvendo o íon prata(I)

Os complexos dos ácidos α -hidroxicarboxílicos com nitrato de prata foram obtidos por duas metodologias. Inicialmente, os compostos foram preparados dissolvendo-se AgNO_3 numa solução (20,0mL) dos ácidos glicólico e mandélico na proporção de 1:1, metal:ligante, e dos ácidos tartárico e málico na proporção de 2:1 metal:ligante. Após agitação por 10 minutos, pode-se recolher o precipitado por filtração.

Outra metodologia, no entanto, foi utilizada para se obter maior rendimento na síntese. Os ácidos α -hidroxicarboxílicos foram transformados em seus respectivos sais de sódio pela adição de uma solução de NaOH diluída. Com o pH entre 4 e 5, adicionou-se a esta solução, a solução de nitrato

de prata. Após repouso em um refrigerador ao abrigo da luz por dez minutos obteve-se um pó fino que foi recolhido e seco em dessecador sob P_4O_{10} . A massa de nitrato de prata utilizada com os ácidos glicólico e mandélico foi de 1,700g (10mmol) enquanto para os ácidos málico e tartárico foi de 3,400g. As massas dos ácidos glicólico, málico, tartárico e mandélico foram de 0,7605g, 1,501g, 1,340g e 1,521g, respectivamente. Em ambos os procedimentos, os rendimentos foram perto de 100%.

III.9 – Obtenção de nanopartículas

Na tentativa de síntese de nanopartículas de prata, foram utilizadas duas metodologias: por tratamento térmico e por incidência de radiação UV. Os compostos de prata com os ácidos tartárico e mandélico, por exemplo, têm similaridade com os sistemas utilizados em outros trabalhos ^[42,43].

Os compostos malato e glicolato de prata foram submetidos às temperaturas de início de perda de massa, em 190 e 205 °C, respectivamente. Também foi realizado o tratamento térmico até a temperatura de 900 °C. Os produtos obtidos, bem como os complexos originais, foram analisados por difração de raios X. As análises por MET e EDX, também foram realizadas para as amostras, exceto para as amostras tratadas até 900°C.

O mandelato de prata foi submetido ao tratamento térmico nas temperaturas 170°C, 220°C e 900°C. Os produtos obtidos e o composto original foram analisados por difração de raios X. Análises por MET/EDX também foram realizadas para as amostras, exceto para o mandelato de prata tratado até 900°C.

O tartarato de prata foi submetido às temperaturas de 140, 150, 160, 170, 180, 190, 220, 230, 450 e 900°C. Todos os produtos obtidos, incluindo-se o composto original, foram analisados por difração de raios X. Nas temperaturas de 150, 190 e 220°C os compostos e o complexo original, foram analisados por MET/EDX.

No estado sólido, os compostos de prata foram expostos à radiação UV da lâmpada de mercúrio por 1 hora. Os compostos antes e após a exposição UV, foram analisados por MET e EDX.

A dispersão do pó em tolueno num banho de ultra-som por 5 minutos foi realizada antes e depois da incidência de radiação UV ou do tratamento térmico.

III.10 – Testes biológicos

III.10.a – Atividade antimicobacteriana

Para avaliar a atividade antibacteriana dos compostos obtidos com prata foram utilizadas bactérias do gênero *Micobacterium* – *M.Tuberculosis*, *M. Avium* e *M.Kansasii*. Os compostos testados foram os complexos obtidos com os ácidos glicólico, málico, tartárico e mandélico.

Em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Clarisse Queico F. Leite, do Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp, foram feitos testes microbiológicos com os complexos resultantes da interação entre o nitrato de prata com os ácidos α -hidroxicarboxílicos.

A metodologia descrita a seguir nos foi fornecida pelos responsáveis pela execução dos testes nos laboratórios de microbiologia.

Preparação do caldo 7H₉

A massa de 4,7g do meio 7H₉ foi dissolvida em 900mL de água destilada, acrescentando-se 2,0mL de glicerol. Após homogeneização, o meio foi esterilizado a 121° C por 15 minutos. Após resfriamento, acrescentou-se ao meio a mistura enriquecedora (OADC).

Preparação do meio de LJ

Ovos caipiras frescos, esterilizados com álcool 70%, foram adicionados à base do meio, que possui a seguinte formulação:

fosfato mono potássico	→ 2,50g
sulfato de magnésio	→0,24g
citrato de magnésio	→0,60g
L-asparagina	→3,60g
água destilada	→600mL
glicerol	→12,0mL
corante verde malaquita	→0,40g

A base do meio foi esterilizada a 120°C, durante 15 minutos. Após o resfriamento, 1000mL dos ovos caipiras liqüefeitos foram adicionados. O meio foi transferido para tubos de rosca e coagulado a 85° C por 40 minutos.

Preparação da solução reveladora

Foi feita uma mistura 1:1 de Alamar Blue e solução de Tween 80 a 10%. Esta mistura foi preparada imediatamente antes da adição aos orifícios da microplaca.

Preparação da suspensão bacteriana

Foi transferida uma alçada cheia de bactérias, proveniente do meio de LJ, para um tubo de ensaio contendo esferas de vidro e 0,50mL de água destilada estéril. Após agitação para a desagregação da massa celular, foi adicionada mais água estéril (2,0 a 3,0mL). Após nova agitação, gotas desta suspensão foram transferidas para um outro tubo contendo água, até se conseguir uma turvação equivalente à escala 1 de McFarland. A partir desta suspensão, foram feitas diluições sucessivas. Para se diluir 10 vezes, o volume de 0,50mL desta suspensão foi transferido para um tubo contendo 4,5mL de água estéril. Para se fazer a diluição de 100 vezes, o volume de 0,5mL da suspensão diluída 10 vezes foi transferido para outro tubo contendo 4,5mL de água estéril e assim sucessivamente, obtendo-se diferentes diluições da suspensão original.

Preparação das soluções e diluições dos fármacos e semeadura para o método da macrodiluição em tubos

Cada composto de prata foi dissolvido em água para se obter soluções na concentração de 256µg/mL. A partir destas soluções iniciais, foram preparadas diferentes diluições em múltiplos de dois.

Após a preparação das diluições, adicionou-se a cada tubo 10,0µL da suspensão bacteriana previamente preparada. O controle foi preparado da mesma forma, empregando-se a suspensão bacteriana na diluição 10^{-3} . Estas soluções foram incubadas a 37° C e a leitura feita em três dias diferentes, a partir da incubação.

Preparação das diluições e semeadura para o método da microdiluição em placa

Neste método, as diluições seriadas em múltiplos de dois, também foram obtidas, mas em uma placa com 96 orifícios (oito fileiras verticais e doze horizontais). Os orifícios da periferia receberam 200 μ L de água destilada estéril, para evitar evaporação durante a incubação. Cada orifício recebeu volume total de 200 μ L entre meio 7H₉, fármacos ou extratos vegetais, e suspensão bacteriana.

Os orifícios restantes foram empregados para os controles necessários: controle do meio (200 μ L de meio 7H₉, sem bactérias), controle positivo (100 μ L de meio 7H₉ + 100 μ L de suspensão bacteriana) e controle da droga (150 μ L de meio 7H₉ + 50 μ L da droga a ser testada). Incubou-se as placas a 37° C e, após o 5º dia de incubação, foram adicionados 25 μ L de Alamar blue em um dos orifícios que continha o controle positivo.

Leitura e obtenção dos resultados – Método da macro-diluição em tubos

Observou-se a ocorrência ou não de turvação nos tubos preparados. A turvação indica a resistência micobacteriana às concentrações testadas. Essa turvação foi comparada com a dos tubos de controle.

A Concentração Inibitória Mínima (CIM) foi considerada como a concentração de droga contida no primeiro meio de cultura da série, a qual inibe o crescimento visível das bactérias (Koneman, 1989).

Leitura e obtenção dos resultados – Método da microdiluição em placa

A manutenção da cor azul nos orifícios é interpretada como ausência de crescimento bacteriano e o desenvolvimento de cor rósea, como presença de crescimento bacteriano. A CIM é definida como a menor concentração da droga capaz de impedir a mudança de cor de azul para rosa.

Leitura e obtenção dos resultados – Avaliação da ação bactericida ou bacteriostática

Baseando-se nos valores de CIM obtidos após o período de experimentação, foi inoculada uma alçada da primeira solução, na qual não se observou crescimento bacteriano, em um tubo contendo meio de LJ. Após o período de incubação necessário, foi observado o aparecimento ou a ausência de colônias de micobactérias.

Para a avaliação da atividade anti-micobacteriana *in vitro* foi determinada a Concentração Inibitória Mínima (CIM) através do método das diluições sucessivas em placas.

III.10.b – Atividade citotóxica

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a Prof^a Dr^a Maria Stella Gonçalves Raddi e com o doutorando Rodrigo Rezende Kitagawa, ambos do Departamento de Microbiologia e Bacteriologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP – Campus de Araraquara. A metodologia descrita a seguir foi utilizada por estes pesquisadores.

A citotoxicidade dos compostos de prata foi testada utilizando-se as células McCoy B (ATCC 1696), que são células fibroblastóides *in vitro* de tecido conjuntivo de camundongo. Estas células foram mantidas em meio Eagle (Instituto Adolfo Lutz, adição de 7,5% de soro fetal bovino – Cutilab). Após tripsinização (2,0mL de solução de tripsina 0,20% + versene 0,020%, Instituto Adolfo Lutz), as células foram contadas em câmara de Neubauer e 200µL do meio contendo, aproximadamente, 6×10^4 células/mL foram inoculados em microplacas para cultura de tecido (corning cod. 25860) as quais foram incubadas a 35-37°C. Após 24 horas, o meio foi removido e cada orifício tratado com concentrações de 15,60; 31,25; 62,50; 125,0; 250,0 e 500,0 µg/mL das substâncias-teste. Após incubação por 24 horas, as placas foram preparadas para o teste do vermelho neutro^[63,64]. Os testes foram acompanhados de crescimento-controle (sem adição da substância em estudo) e controle negativo (adição da substância ao orifício sem crescimento celular) realizados em triplicata.

A curva dose-efeito (concentração x absorbância) para determinação do índice citotóxico (IC_{50}), concentração do agente que reduz em 50% a absorbância espectrofotométrica, foi obtida através de análise de regressão linear.

III.11 – Síntese dos complexos envolvendo o íon chumbo(II)

Foram preparados três complexos a partir da interação de óxido de chumbo (PbO) com os ácidos α -hidroxicarboxílicos glicólico, málico e mandélico. De um modo geral, os complexos foram obtidos adicionando-se óxido de chumbo a 20,0 mL de uma solução contendo 10mmol do ácido desejado. A solução resultante ficou sob agitação e aquecimento a 60°C por 2 horas. Após este tempo, a solução foi filtrada e o precipitado recolhido. A massa de óxido de chumbo utilizada para cada preparação foi de 2,232g (10mmol) e as massas dos ácidos glicólico, málico e mandélico foram de 0,7605g, 1,341g e 1,521g, respectivamente. Os três complexos foram obtidos com rendimentos superiores a 90%.

Capítulo IV – Resultados e Discussões

IV.1 – Compostos envolvendo o íon Mo(VI)

Os compostos resultantes da interação entre trióxido de molibdênio e os sais de metais alcalinos do ácido glicólico foram caracterizados por análise elementar, análise térmica (TG/DTA), espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C e ^1H) e por difratometria de raios X.

O composto resultante da interação entre MoO_3 e o sal de sódio do ácido málico foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) e por difratometria de raios X.

IV.1.a – Caracterização da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Os resultados de análise elementar sugerem que todos os compostos seguem a proporção metal:ligante de 1:2, assim como no complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[3]}$. Estes dados também sugerem que os compostos formados com os íons lítio e sódio têm uma proporção de 0,5 mol de moléculas de água por complexo, enquanto que para os demais compostos de K, Rb e Cs, a proporção é de 1:1, água:complexo. Os resultados estão descritos na Tabela 1.

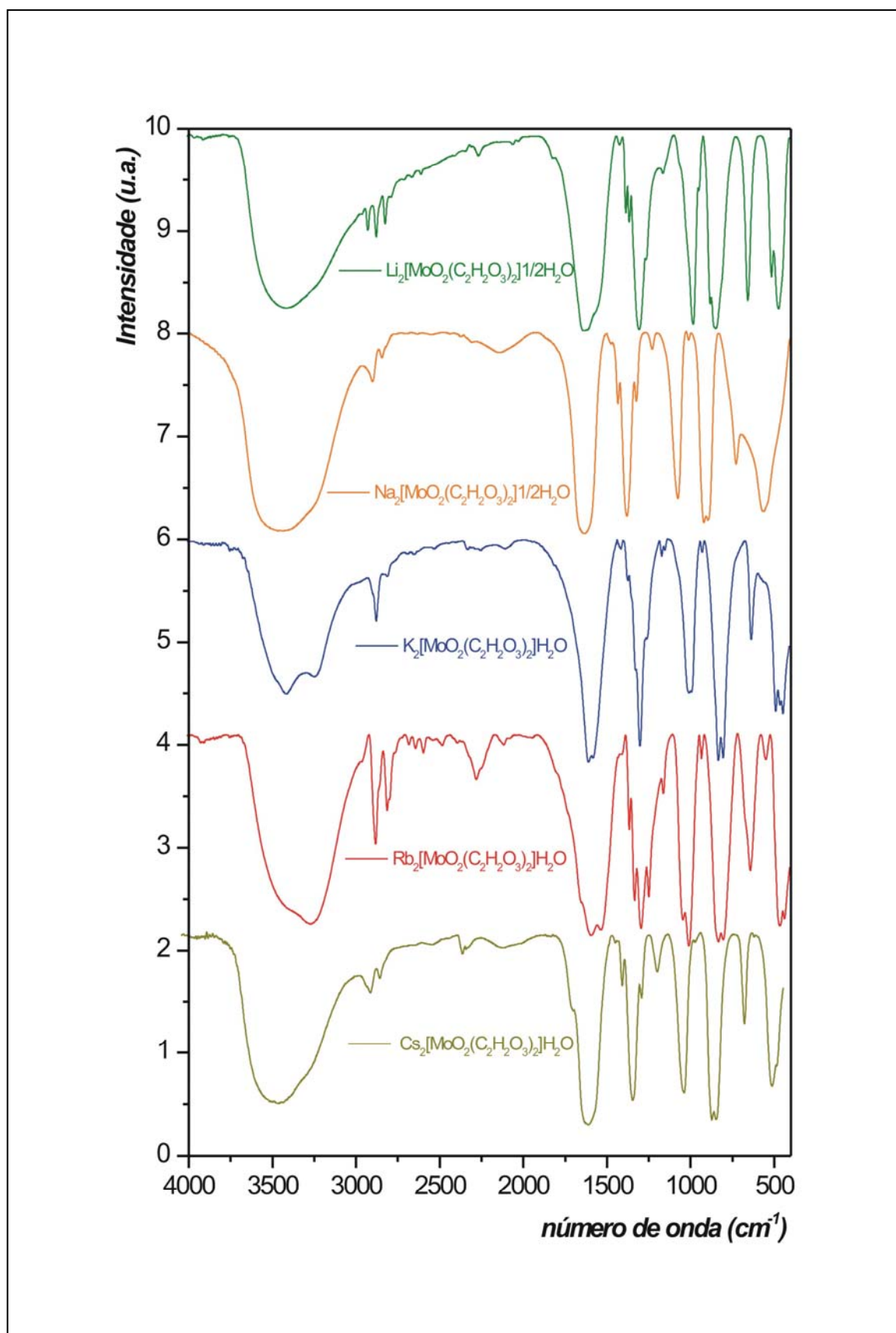
Tabela 1: Valores calculados e experimentais para a série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$

Compostos	Porcentagens Calculadas		Resultados Experimentais	
	%C	%H	%C	%H
$Li_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	16,11	1,68	16,51	1,62
$Na_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	14,51	1,52	14,5	1,58
$K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	12,91	1,63	12,86	1,51
$Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	10,33	1,30	10,06	1,21
$Cs_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	8,58	1,08	9,08	1,08

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Todos os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$ foram analisados por espectroscopia vibracional na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Os cinco espectros obtidos são muito semelhantes e apresentam as vibrações de movimentos simétrico e assimétrico típicas do grupo carboxilato coordenado de forma monodentada^[65,66], na região de 1680 a 1628 e 1360 a 1380 cm^{-1} , respectivamente. Os espectros também apresentam vibrações típicas de molécula de água, na região de 3400 cm^{-1} e bandas referentes às vibrações simétrica e assimétrica do grupo MoO_4^{2-} , localizadas na região compreendida entre 970 e 890 cm^{-1} [67,68,69].

Os espectros de absorção na região do infravermelho para todos os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, são apresentados na Figura 6.

Figura 6: Espectros IV dos compostos da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

As principais bandas de absorção na região de 4000 a 400 cm^{-1} são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Frequências observadas nos espectros IV da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Composto	Freq. (cm^{-1})	Atribuição	Grupo	Biblig.
$\text{Li}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3400 (vs)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	H_2O	65,66
	1688 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{ass}}}$	COO^-	
	1469 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}}$	COO^-	
	1056 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	926 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}}$	MoO_2^{2+}	67,68, 69
	-	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{ass}}}$	MoO_2^{2+}	
	739 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	
$\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3440(vs)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	H_2O	65,66
	1632 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{ass}}}$	COO^-	
	1380 (s)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}}$	COO^-	
	1075 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	920 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}}$	MoO_2^{2+}	67,68, 69
	895 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{ass}}}$	MoO_2^{2+}	
	727 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	
$\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3415 a 3247(s)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	H_2O	65,66
	1653 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{ass}}}$	COO^-	
	1364 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}}$	COO^-	
	1062 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	917 (s)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}}$	MoO_2^{2+}	64,65, 66
	885 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{ass}}}$	MoO_2^{2+}	
	749 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	
$\text{Rb}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3280 (s)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	H_2O	65,66
	1646 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{ass}}}$	COO^-	
	1364 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}}$	COO^-	
	1085 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	910 (s)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}}$	MoO_2^{2+}	67,68, 69
	883 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{ass}}}$	MoO_2^{2+}	
	729 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	
$\text{Cs}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3430 (s)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	H_2O	65,66
	1628 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{ass}}}$	COO^-	
	1376 (s)	$\nu_{\text{C}=\text{O}_{\text{sim}}}$	COO^-	
	1076 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	913 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}}$	MoO_2^{2+}	67,68, 69
	890 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}_{\text{ass}}}$	MoO_2^{2+}	
	724 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	

vs = muito forte; s = forte; m = média

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e de ^1H

Os complexos $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabela 1), $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ ($\%C_{\text{cal}}=37,9$ e $\%C_{\text{exp}}=37,5$; $\%H_{\text{cal}}=2,39$ e $\%H_{\text{exp}}=2,15$) e $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\%C_{\text{cal}}=12,4$ e $\%C_{\text{exp}}=12,2$; $\%H_{\text{calc}}=1,56$ e $\%H_{\text{exp}}=1,41$), resultantes da reação entre trióxido de molibdênio e os ácidos glicólico, mandélico e tartárico, respectivamente, foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em água deuterada (D_2O). Foram obtidos também os espectros de RMN- ^{13}C dos ácidos livres utilizados, dissolvidos em D_2O .

Na Figura 7 é apresentado o espectro RMN- ^{13}C do ácido glicólico (HOCH_2COOH). O carbono do grupo COOH tem absorção em 176,4(5) ppm enquanto o carbono do grupo COH (hidroxil) alfa ao grupo carboxílico tem absorção em 59,5(3) ppm.

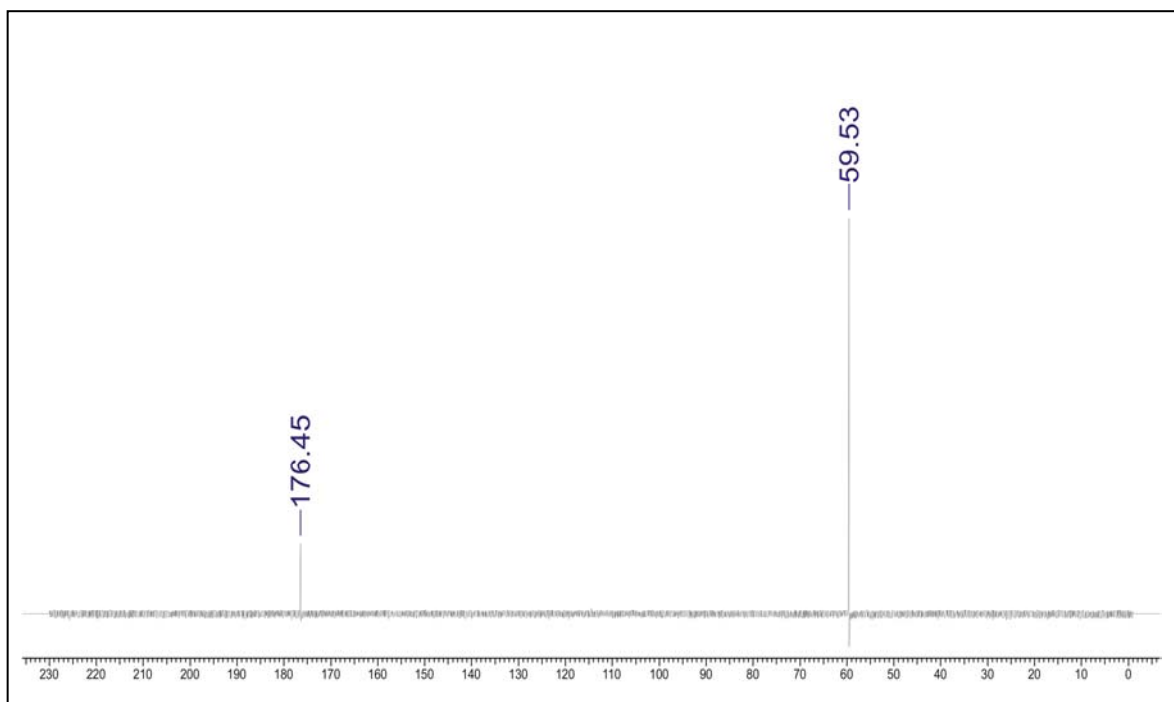


Figura 7: Espectro RMN- ^{13}C do ácido glicólico em D_2O

Na Figura 8 é apresentado o espectro de RMN- ^{13}C do complexo preparado a partir de MoO_3 e ácido glicólico, de fórmula proposta

$\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Recentemente este complexo foi descrito na literatura^[39].

Em relação ao ligante original, os sinais referentes aos carbonos dos grupos COOH e COH estão deslocados para campo baixo em 9 e em 14 ppm, respectivamente. Estes deslocamentos indicam alteração nos ambientes químicos destes átomos. O deslocamento para campo baixo indica que ocorreu uma diminuição na densidade eletrônica dos átomos que estão sendo analisados. Os deslocamentos observados eram previstos, pois se supõe que ambos os grupos estejam coordenados ao molibdênio(VI), que está em alto estado de oxidação e, portanto, retira densidade eletrônica dos grupos carboxílico e hidroxil.

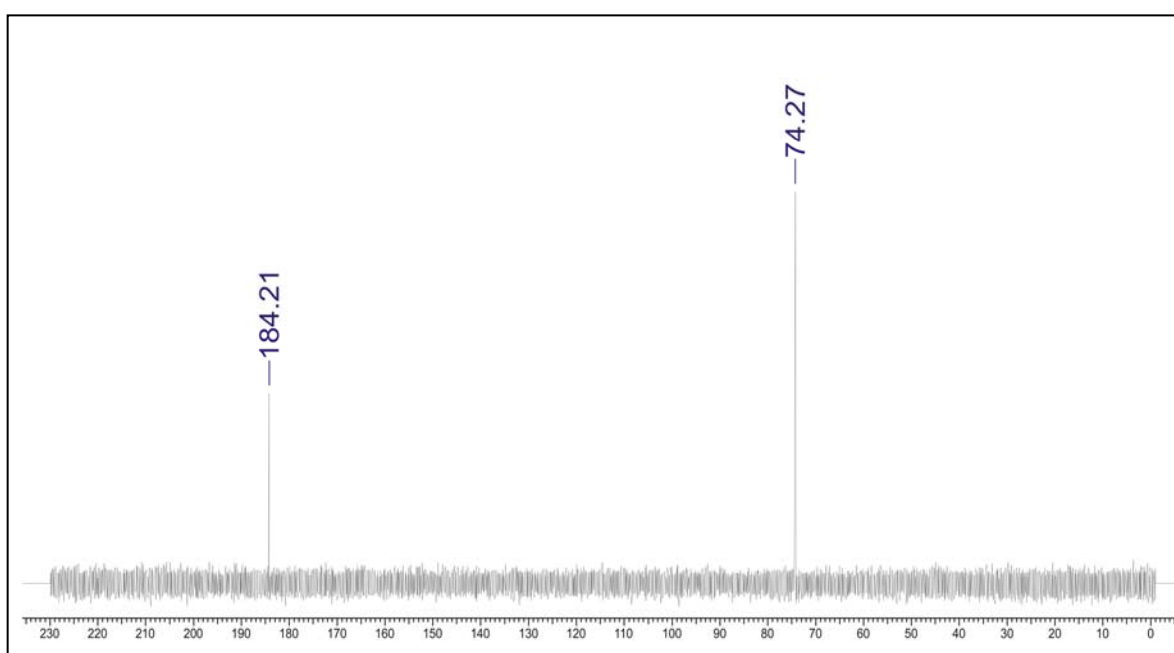


Figura 8: Espectro RMN- ^{13}C do $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ em D_2O

Na Figura 9 é apresentado um esquema da estrutura do ácido mandélico. Na estrutura descrita, os átomos de carbono foram substituídos pelos números de 1 a 6. Os átomos de carbono marcados como sendo 4a e 4b possuem o mesmo ambiente químico e, portanto, têm a mesma absorção na

espectroscopia de RMN- ^{13}C . De modo análogo, os átomos marcados como sendo 5a e 5b também absorvem na mesma frequência.

O carbono 1 do ácido mandélico tem absorção em 176,4(6) ppm, muito próxima à absorção do carbono do grupo carbonil do ácido glicólico, que está em 176,4(5) ppm. Porém, a absorção do carbono 2 em 73,1(5) ppm do ácido mandélico está pouco mais de 14 ppm deslocada para campo baixo em relação ao carbono equivalente do ácido glicólico. Este deslocamento acontece devido à presença do anel aromático que está ligado ao carbono 2 do ácido mandélico.

O carbono 3 é o carbono quaternário do anel aromático e tem absorção típica na faixa de 135 a 140 ppm. Neste caso, a absorção está em 138,2(9). Os carbonos representados por 4a,4b,5a,5b e 6 tem absorção na região de 130 a 127 ppm. Na Figura 10 é possível observar os sinais em 127,3(3) e em 129,3(4) ppm. No detalhe da Figura 10 é possível observar, além do sinal em 129,3(4) ppm, mais um sinal em 129,2(9) ppm.

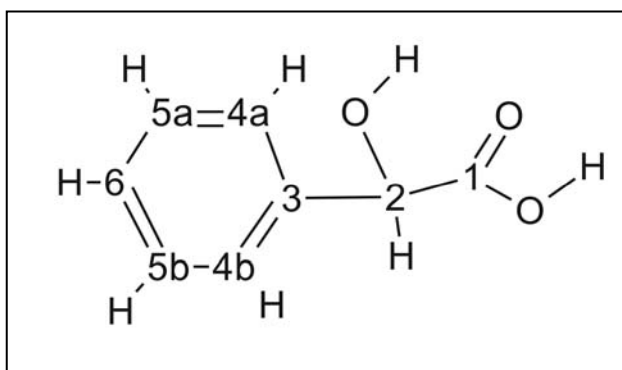


Figura 9: Estrutura do ácido mandélico

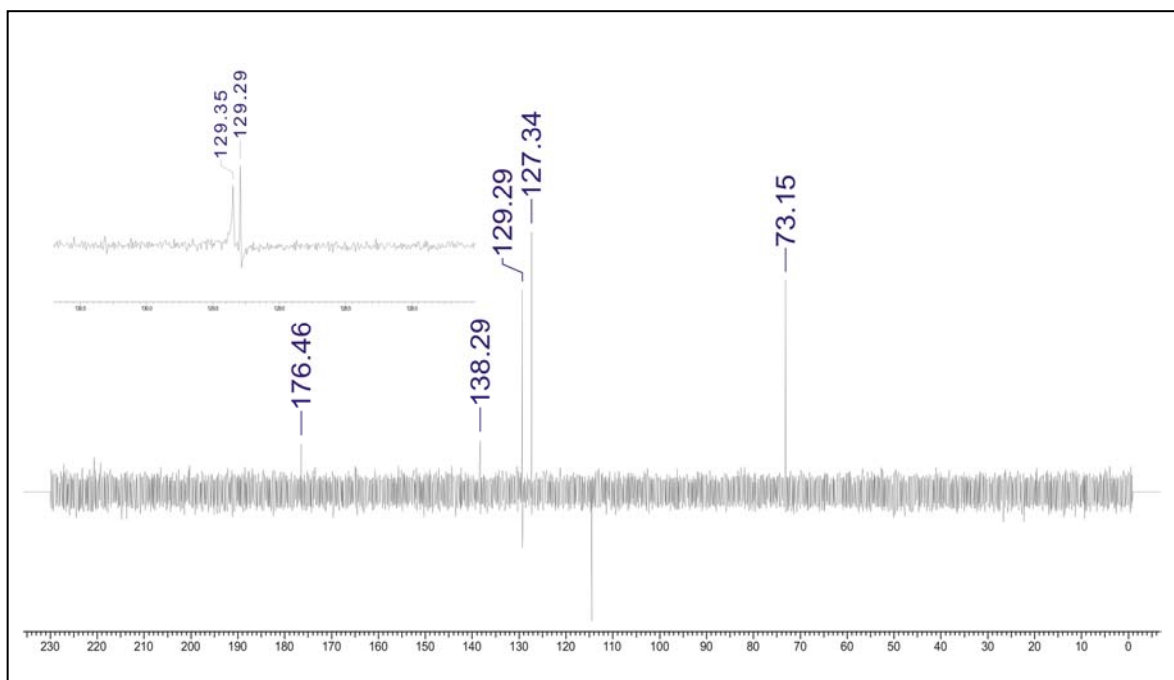


Figura 10: Espectro RMN- ^{13}C do ácido mandélico em D_2O

Na Figura 11 está representado o espectro RMN- ^{13}C do complexo obtido a partir de MoO_3 e ácido mandélico. A fórmula proposta para este complexo é $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$.

Analisando-se o espectro apresentado na Figura 11 e comparando-o com o espectro obtido para o ácido mandélico (Figura 10) é possível observar que há deslocamento para campo baixo dos sinais referentes aos carbonos dos grupos COOH e COH . O carbono do grupo carboxílico foi deslocado em aproximadamente 14 ppm, enquanto o carbono do grupo hidroxil foi deslocado em 13 ppm. Os demais carbonos não tiveram deslocamentos consideráveis. O deslocamento, também para campo baixo, do carbono quartenário do anel aromático, por exemplo, foi de apenas 1,8 ppm.

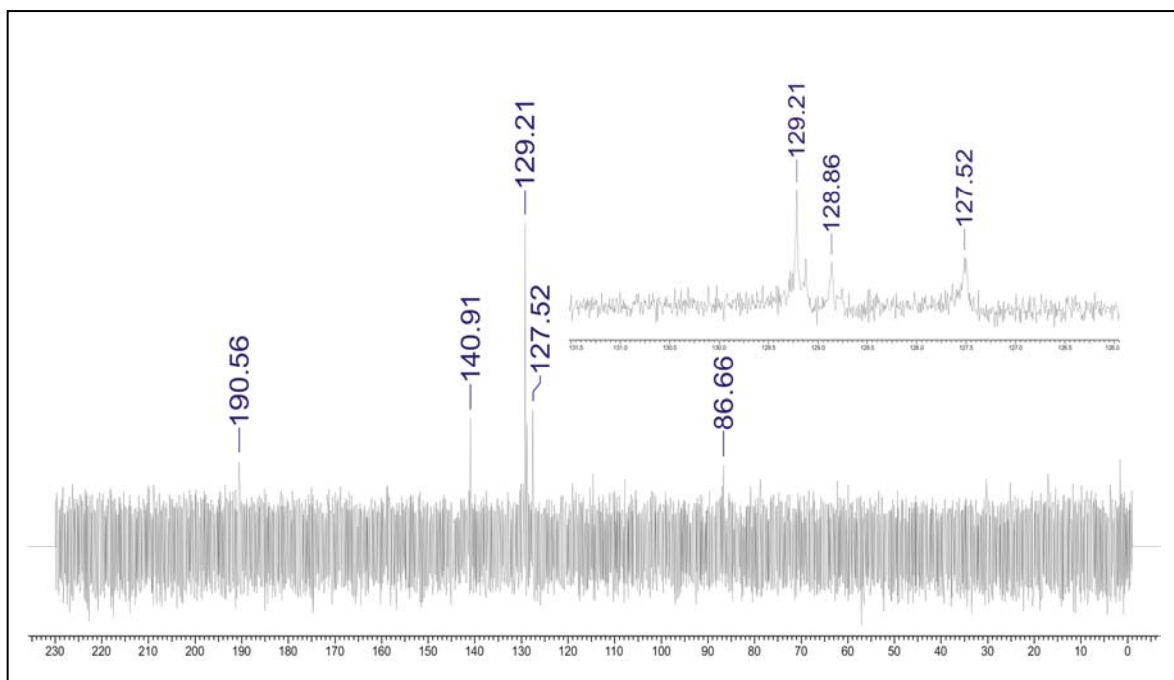


Figura 11: Espectro RMN- ^{13}C do $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ em D_2O

Na Figura 12 é apresentada a estrutura do ácido tartárico, com os átomos de carbono substituídos pelos números 1 e 2. Os átomos de carbono marcados como sendo 1a e 1b possuem o mesmo ambiente químico e, portanto, apresentam a mesma absorção no espectro de RMN- ^{13}C . De modo análogo, os átomos marcados como sendo 2a e 2b também apresentam absorção na mesma frequência.

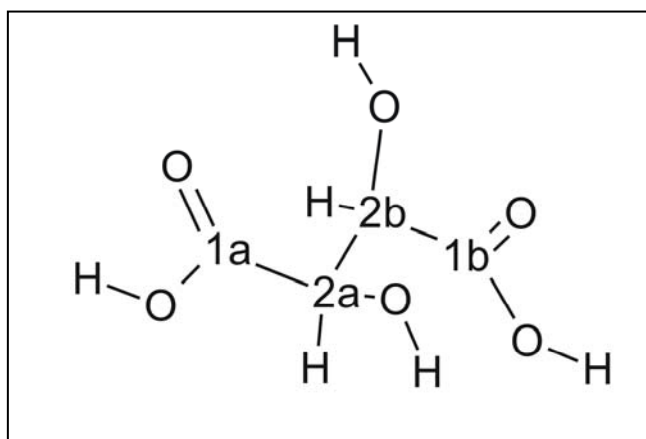


Figura 12: Esquema da estrutura do ácido tartárico

O espectro de RMN- ^{13}C do ácido tartárico em água deuterada é apresentado na Figura 13. Neste espectro ocorrem duas absorções, uma em 72,0(3) ppm, referente aos carbonos 2a e 2b e outra absorção em 174,6(1) ppm referente aos carbonos 1a e 1b.

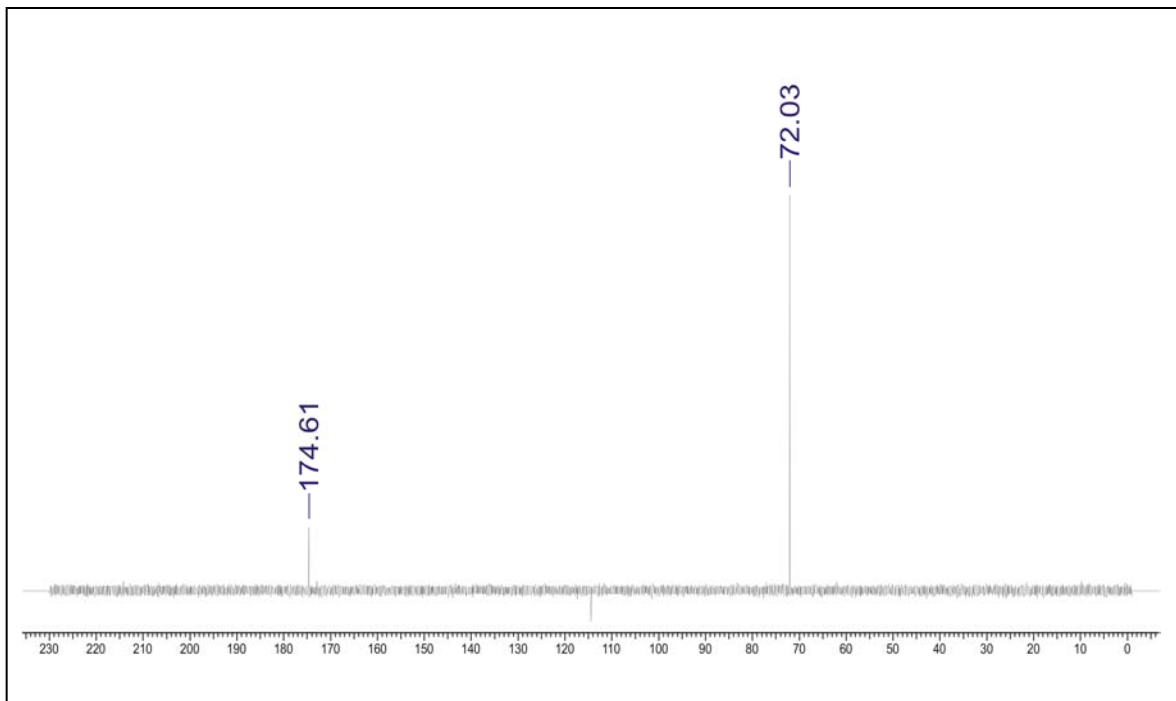


Figura 13: Espectro RMN- ^{13}C do ácido tartárico em D_2O

O espectro de RMN- ^{13}C do complexo $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, representado na Figura 14, apresenta absorções nas regiões de 73 a 89 ppm e de 176 a 184 ppm. Estas absorções são referentes aos carbonos dos grupos COH e COOH, respectivamente e estão deslocadas para campo baixo em relação às mesmas absorções dos mesmos grupos do ácido tartárico dissolvido em D_2O . Estes deslocamentos indicam que estes grupos (COOH e COH) estão coordenados ao íon Mo(VI) .

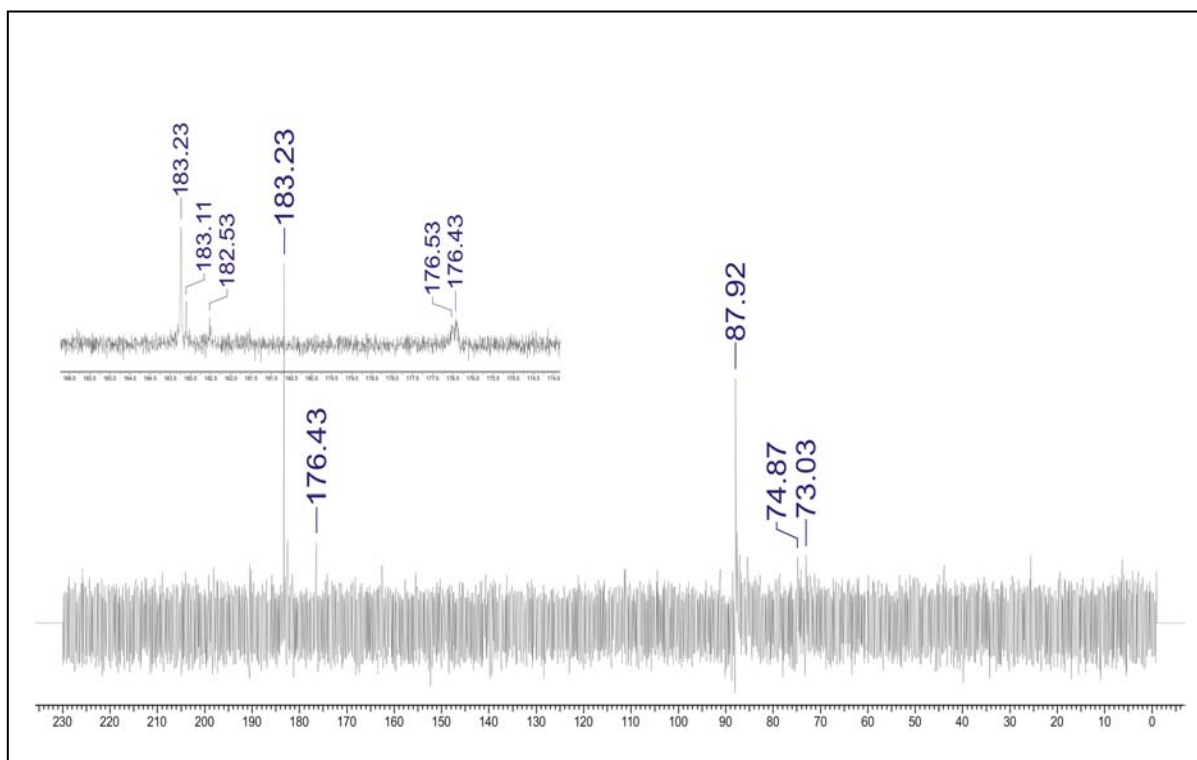


Figura 14: Espectro de RMN- ^{13}C do $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ em D_2O

Cindric et al.^[34] descreveram o complexo $\text{M}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]$, onde $\text{M} = \text{Na}$, K , Rb e Cs e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ é o ânion oxalato. A estrutura proposta para este complexo polimérico é descrita na Figura 15. O complexo $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, possivelmente tem estrutura similar ao complexo descrito por Cindric e col.^[34], com o ânion oxalato substituído pelo tartarato.

O espectro de RMN- ^{13}C do complexo $\text{K}_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, mostra que os quatro carbonos existentes no ligante possuem ambientes químicos distintos. Uma proposta de estrutura do complexo envolveria um grupo carboxílico e o seu grupo hidroxil alfa participando da coordenação ao íon Mo(VI) , que por sua vez estaria ligado a dois átomos de oxigênio terminais e a dois outros átomos de oxigênio em ponte com outros íons de Mo(VI) . Os outros dois grupos (carboxílico e hidroxil) presentes no ligante estariam na forma protonada, ou seja, COOH e OH .

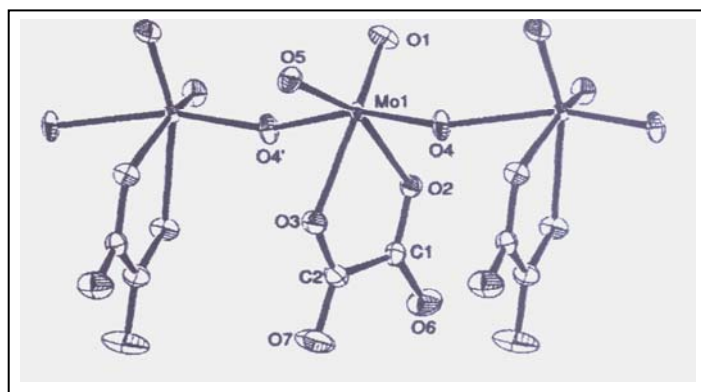


Figura 15: Estrutura do íon polimérico $\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ [34].

As absorções, em ppm, observadas nos espectros de RMN- ^{13}C dos ácidos glicólico, mandélico e tartárico, bem como de seus respectivos complexos com o íon Mo(VI) são apresentados na Tabela 3. As frequências de absorção para os carbonos do anel aromático do ácido mandélico e do mandelato de molibdênio, são apresentadas na Tabela 3 como faixas de absorção e não suas frequências absolutas.

Tabela 3: Frequências observadas no espectro de RMN- ^{13}C para os ácidos livres e para seus respectivos complexos

Grupo	Composto					
	ácido glicólico	Mo-glicolato	ácido mandélico	Mo-mandelato	ácido tartárico	Mo-tartarato
carboxílico	176,4(5)	184,2(1)	176,4(6)	190,5(6)	174,6(1)	*
hidroxil	59,5(3)	74,2(7)	73,1(5)	86,6(4)	72,0(3)	‡
aromático	-	-	127-39	127-141	-	-

* absorções em 73,0(5); 74,8(9); 85,4(7); 87,9(5) e 88,5(7) ppm.

‡ absorções em 176,4(2); 176,5(1); 182,5(1); 183,1(1) e 183,2(3) ppm.

RMN-¹H em solução de D₂O dos complexos envolvendo o íon Mo(VI)

Os espectros de RMN de hidrogênio (¹H) também foram obtidos a partir dos complexos e dos ácidos livres dissolvidos em água deuterada (D₂O). Todos os espectros são muito simples e não são apresentados neste trabalho.

Os espectros do ácido glicólico e de seu respectivo complexo com o íon Mo(VI) são muito simples, existindo somente dois sinais em cada espectro. O ácido glicólico, quando dissolvido em água deuterada, tem a substituição dos ¹H ionizáveis em solução aquosa dos grupos carboxílico e hidroxil por deutério (D). Portanto, o ácido glicólico passa a ter a fórmula DOOCCH₂OD. O pico de absorção observado em 4,1(1) ppm é referente aos hidrogênios do grupo -CH₂OD, que possuem o mesmo ambiente químico e, portanto, absorvem na mesma frequência. O outro pico observado está em 4,6(6) ppm e é referente ao hidrogênio da água formada pela substituição descrita acima e por 0,02% de H₂O existente na água deuterada. Para o glicolato de molibdênio observa-se que o pico de absorção dos hidrogênios do grupo hidroxil está deslocado em 0,6(8) ppm para campo baixo, indicando, novamente, que o grupo hidroxil coordena-se ao Mo(VI). Por ser um complexo hidratado é possível identificar uma forte absorção referente ao ¹H da água em 4,6(5) ppm.

O ácido mandélico, bem como seu respectivo complexo com molibdênio, também foi analisado por espectroscopia de RMN-¹H. O pico em 4,6(6) ppm, referente ao ¹H da água, é observado em ambos os espectros. No espectro do ácido mandélico é observado um singleto em 5,2(5) ppm (de intensidade 1) referente ao hidrogênio ligado ao carbono 2 (vide Figura 9) e um quintupletto (de intensidade 5) entre 7,4 e 7,5 ppm, que são sinais referentes aos

hidrogênios no anel aromático. No complexo, há os mesmos sinais de singlete e quintuplete, porém estão deslocados em 0,4(5) e em 0,1(5) ppm para campo baixo, respectivamente, indicando que o íon Mo(VI) causa uma pequena diminuição na densidade eletrônica do grupo hidroxil.

Para o ácido tartárico (vide Figura 12), também ocorre substituição, por deutério, dos hidrogênios ligados aos oxigênios. Portanto, é possível observar somente dois sinais, um em 4,6(7) ppm para a típica absorção de hidrogênio da água e outro em 4,6(2) ppm referente aos dois hidrogênios ligados aos carbonos 2a e 2b (vide Figura 12). Estes hidrogênios possuem o mesmo ambiente químico e, portanto, possuem a mesma absorção.

Para o complexo $K_2[MoO_3(C_4H_4O_6)] \cdot H_2O$, também observa-se o sinal do hidrogênio da água, que neste caso, está em 4,6(5) ppm. Há outros dois sinais um em 5,0(2) ppm e outro em 5,1(0) ppm, demonstrando que o ambiente químico dos grupos alfa aos grupos carboxílicos, carbonos 2a e 2b da Figura 12, desloca-se para campo baixo, de forma não simétrica.

Os resultados da espectroscopia de RMN- 1H para os ácidos glicólico, mandélico e tartárico e seus respectivos complexos dissolvidos em água deuterada são apresentados na Tabela 4. Assim como foi apresentado na Tabela 3, as frequências de absorção para o anel aromático estão representadas como faixas de absorção e não como absorções absolutas.

Tabela 4: Frequências observadas no espectro de RMN-¹H para os ácidos livres e para seus respectivos complexos

	Composto					
Grupo	ácido glicólico	Mo-glicolato	ácido mandélico	Mo-mandelato	ácido tartárico	Mo-tartarato
CH	4,1(1)	4,7(9)	5,2(5)	5,7(0)	4,6(2)	5,0(2)
aromático			7,4(2-5)	7,(57-60)		

Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$ foram obtidos no intervalo 2θ entre 4 e 70°, com tempo de contagem de 2s, passo 0,05°, radiação $CuK\alpha$ e monocromatizada por cristal de grafite. Os parâmetros de rede cristalina foram refinados usando-se o conjunto de programas AFRAP. Todos os compostos desta série encaixam-se no sistema cristalino ortorrômbico. Os parâmetros dos compostos da série são descritos na Tabela 5.

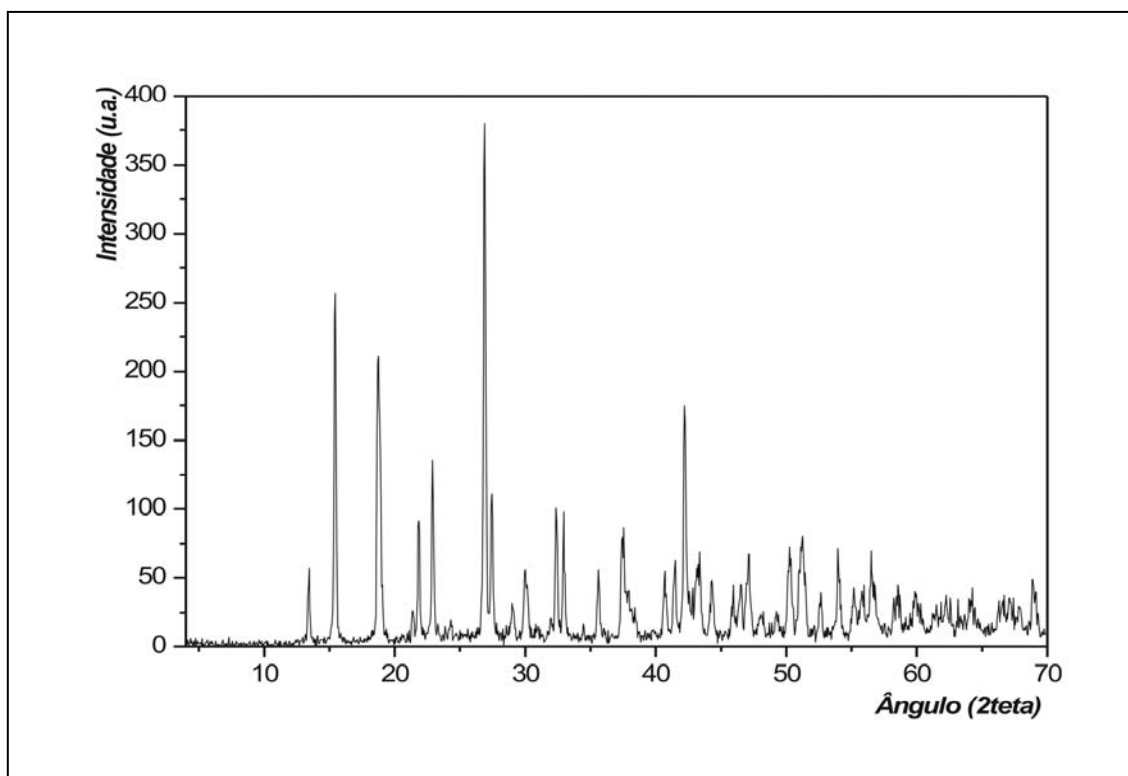
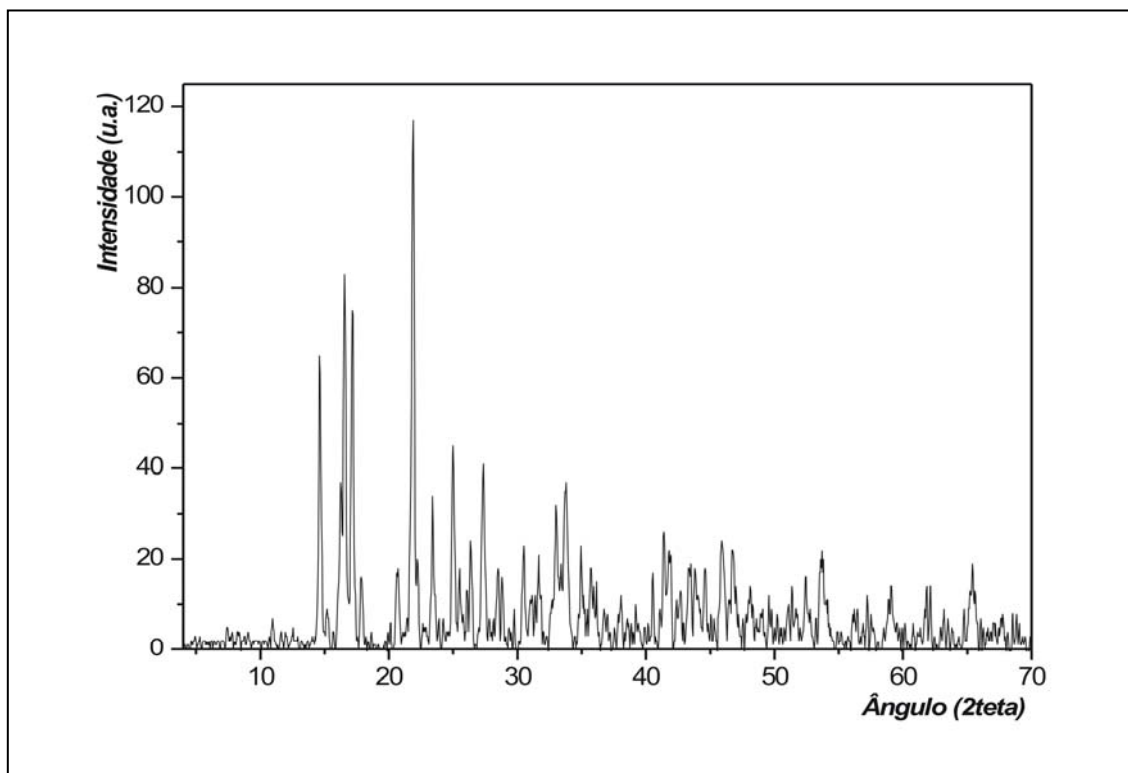
As Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 representam os difratogramas dos compostos $Li_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$, $Na_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$, $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, $Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ e $Cs_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, respectivamente. As indexações das reflexões obtidas nos difratogramas dos compostos são descritas nas Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10, respectivamente.

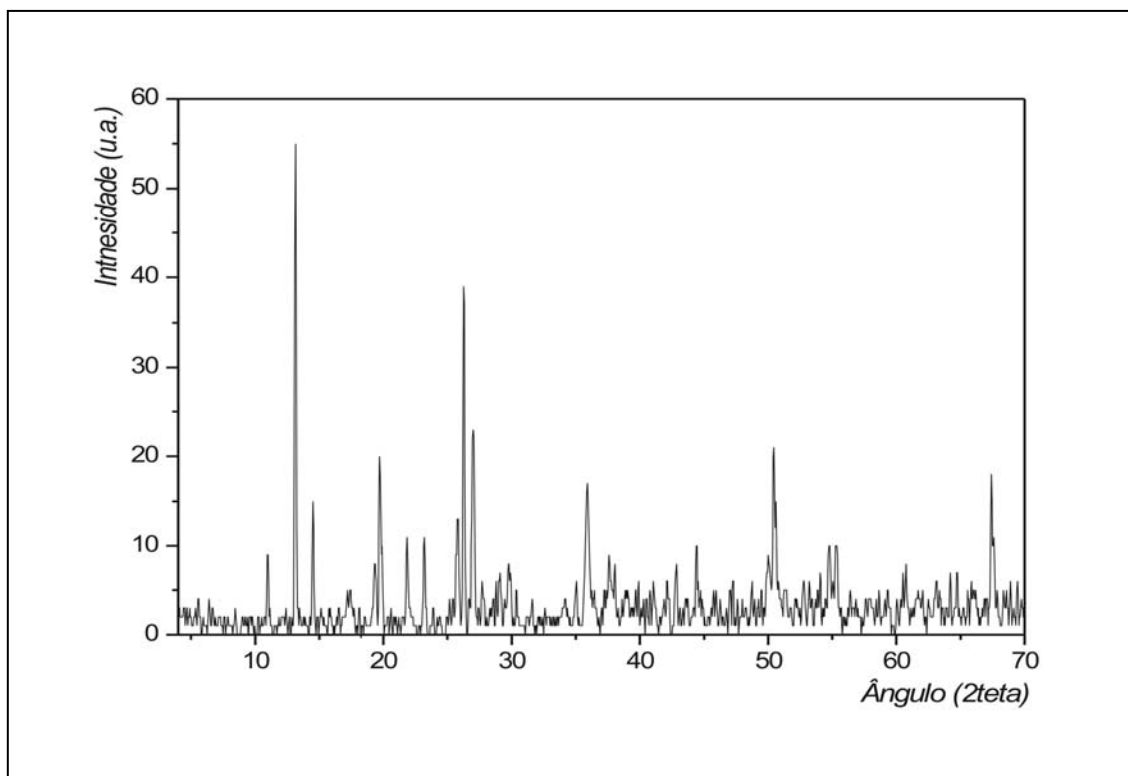
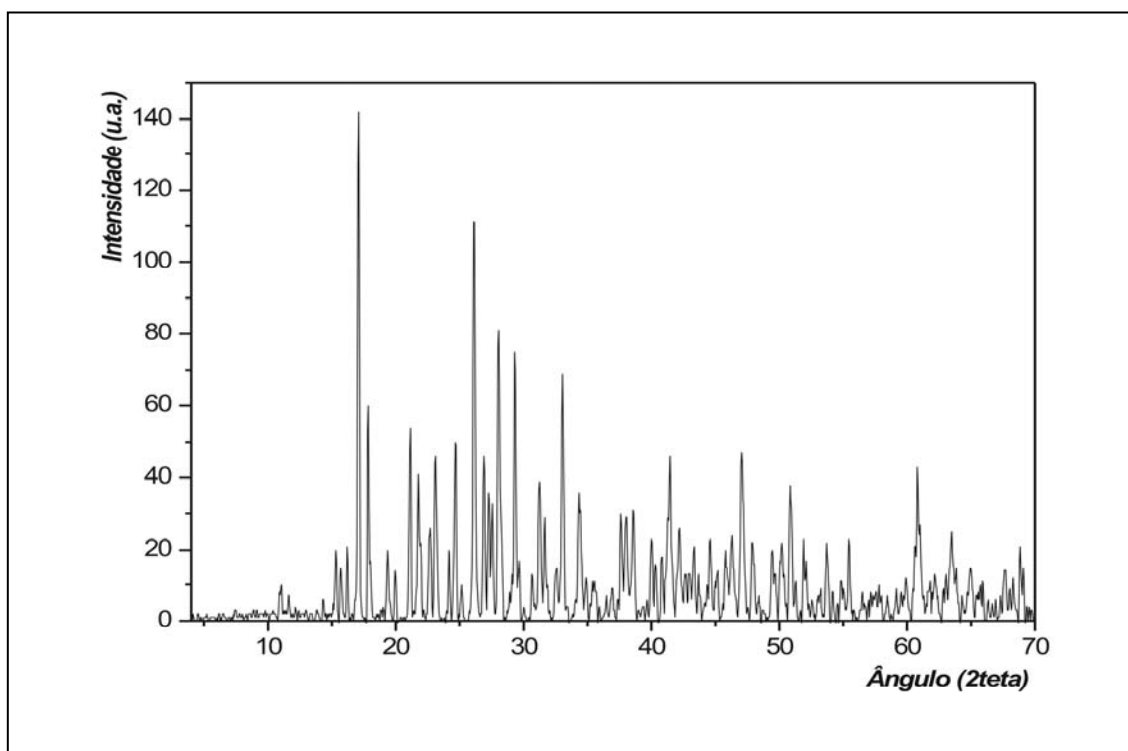
Tabela 5: Parâmetros de rede cristalina dos compostos do tipo $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$

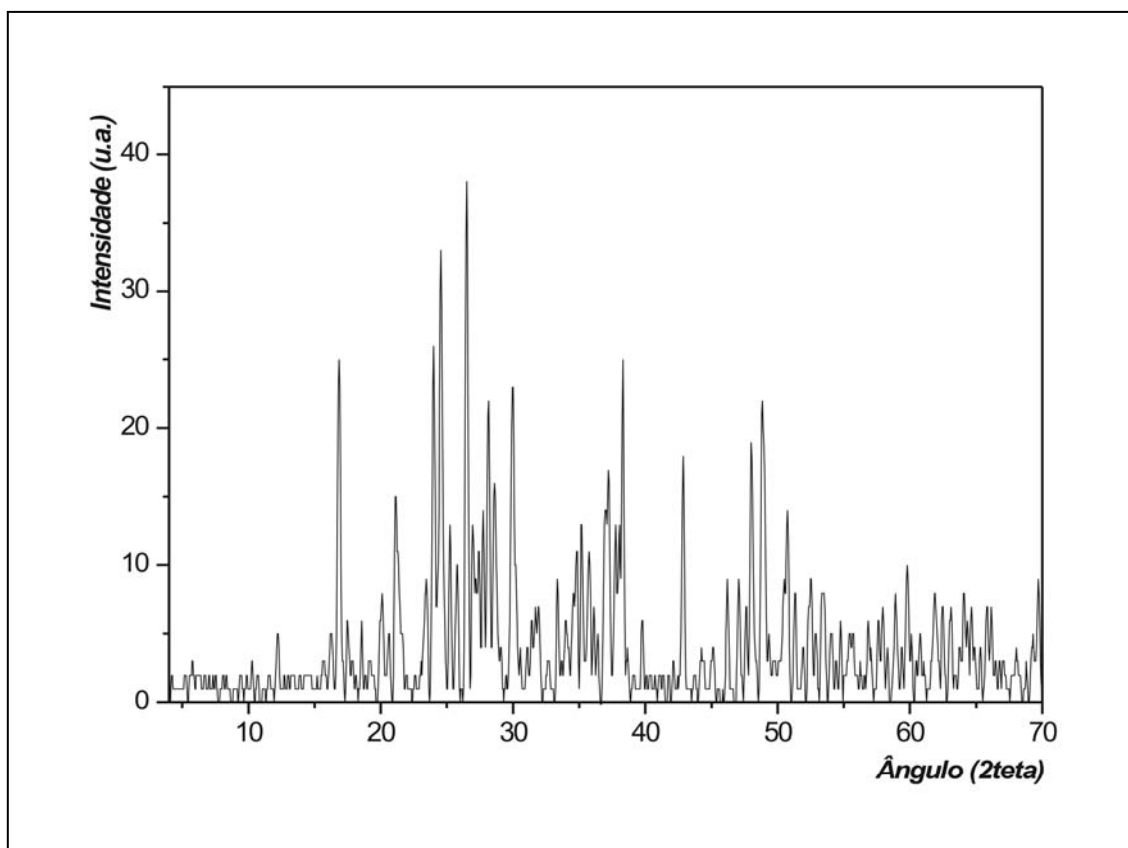
Composto	Parâmetros			Volume(Å) ³
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
$Li_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	9,472	5,739	13,20	717,6
$Na_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	16,13	6,055	19,85	1939
$K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	16,13	6,095	20,32	1997
$Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	16,13	6,145	20,76	2058
$Cs_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$	15,24	7,244	20,26	2237

Para o complexo $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ ^[3], os parâmetros são $a=16,00\text{Å}$, $b=5,93\text{Å}$ e $c=21,05\text{Å}$ (1997Å^3). Analisando-se os parâmetros descritos na Tabela 5 para os compostos obtidos com sódio, potássio e rubídio, podemos perceber que os valores são menores para o composto preparado com sódio e maiores para o composto preparado com o íon amônio. Estes dados sugerem que o íon externo à esfera de coordenação influencia no volume da cela unitária. Esta linearidade não ocorre para o composto obtido com o sal de césio. Esperava-se que os valores dos eixos a e c fossem maiores que os valores a e c do composto obtido com rubídio, porém, estes valores se apresentam menores.

Para o composto com lítio, os parâmetros de rede são bem menores que os valores encontrados para os outros compostos de fórmula molecular similar, indicando, mais uma vez, a forte influencia no volume da cela unitária.

Figura 16: Difratoograma do $\text{Li}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Figura 17: Difratoograma do $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Figura 18: Difratoograma do $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Figura 19: Difratoograma do $\text{Rb}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Figura 20: Difratograma do $\text{Cs}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tabela 6: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $\text{Li}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l
6,59	13,4	13,5	0 0 2	2,519	35,4	12,0	1 2 2
5,74	15,4	68,2	0 1 0	2,395	37,5	19,4	0 1 5
4,74	18,7	55,5	2 0 0	2,139	42,2	46,2	2 1 5
3,89	23,1	33,5	2 0 2	1,926	47,2	15,8	4 0 4
3,31	27,0	100	0 0 4	1,813	50,4	16,1	4 2 1
3,25	27,2	29,5	1 1 3	1,782	51,2	19,2	5 1 1
3,07	29,1	6,82	3 0 1	1,698	54,3	14,4	4 2 3
2,763	32,3	24,7	3 1 0	1,627	56,6	8,91	1 0 8
2,717	33,0	21,6	2 0 4				

Tabela 7: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l
8,07	11,0	5,72	2 0 0	2,564	35,0	17,2	4 1 5
6,05	14,6	51,6	0 1 0	2,511	35,8	16,7	3 0 7
5,35	16,5	72,4	3 0 0	2,225	40,5	13,3	6 0 5
5,16	17,1	67,2	0 1 2	2,179	41,5	23,3	7 0 3
4,96	17,9	16,7	0 0 4	2,157	41,8	20,9	5 1 6
4,29	20,6	17,9	1 1 3	2,083	43,3	17,8	6 0 6
4,06	22,0	100	4 0 0	1,974	45,9	21,5	7 1 3
3,80	23,1	25,5	0 1 4	1,941	46,6	22,3	2 3 1
3,56	25,0	38,5	2 0 5	1,891	48,1	13,9	7 0 6
3,37	26,5	21,2	4 1 0	1,744	52,4	15,2	5 1 9
3,13	28,5	17,1	4 0 4	1,706	53,7	19,8	3 3 5
3,09	29,1	14,1	2 1 5	1,561	59,2	11,7	5 2 9
2,930	30,3	18,5	1 2 1	1,499	61,8	10,6	2 0 13
2,710	33,0	26,9	1 2 3	1,493	62,1	10,7	10 0 5
2,653	33,6	33,7	6 0 1	1,426	65,4	15,0	8 3 0

Tabela 8: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l
8,07	11,0	16,2	2 0 0	2,108	42,8	14,0	7 1 2
6,74	13,1	100	0 0 3	2,038	44,4	18,1	5 1 7
6,09	14,5	27,4	0 1 0	1,974	45,9	8,55	4 2 6
5,10	17,4	6,68	0 0 4	1,924	47,2	8,39	0 1 10
4,90	18,1	6,01	2 1 0	1,868	48,7	10,0	3 3 2
4,49	19,7	35,7	0 1 3	1,823	50,0	16,1	7 1 6
4,07	21,8	19,1	0 0 5	1,808	50,4	38,6	7 2 2
3,83	23,2	19,2	1 1 4	1,732	52,8	11,4	1 3 6
3,45	25,8	24,1	3 1 3	1,695	54,0	12,3	5 3 2
3,39	26,3	71,2	0 0 6	1,675	54,7	18,0	7 2 5
3,30	27,0	41,1	1 1 5	1,660	55,3	19,0	8 2 2
3,21	27,8	9,38	4 1 2	1,630	56,4	8,50	2 3 7
3,07	29,1	12,8	5 0 2	1,572	58,7	9,07	1 2 11

Continuação da Tabela 8: Indexação das reflexões observadas no difratograma do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$

2,985	29,9	12,7	1 2 0	1,523	60,7	15,2	0 4 0
2,946	30,3	3,78	0 1 6	1,471	63,2	11,0	4 2 11
2,832	31,6	4,72	5 1 1	1,450	64,2	12,1	3 4 2
2,623	34,1	7,98	0 1 7	1,437	64,8	10,0	0 3 10
2,556	35,1	7,93	3 0 7	1,419	65,7	6,17	5 2 11
2,499	35,9	30,8	6 0 3	1,388	67,4	32,5	3 3 10
2,386	37,7	14,5	4 1 6	1,362	68,9	10,6	8 0 11
2,143	42,1	10,0	7 1 1	1,354	69,4	10,3	0 0 15

Tabela 9: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $Rb_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$

$d(\text{\AA})$	2θ	l/l_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	l/l_0	h k l
8,03	11,0	7,85	2 0 0	2,861	32,2	31,7	5 1 0
6,18	14,3	4,35	0 1 0	2,824	31,7	22,4	2 1 6
5,77	15,3	15,0	1 1 0	2,709	33,0	50,8	6 0 0
5,19	17,1	100	0 0 4	2,607	34,4	28,8	1 2 4
4,97	17,8	41,0	1 0 4	2,388	37,6	23,3	4 0 7
4,58	19,4	15,4	0 1 3	2,365	38,0	25,4	1 1 8
4,44	20,0	10,1	2 1 2	2,332	38,6	25,6	3 0 8
4,20	21,1	38,2	3 0 3	2,252	40,0	20,7	7 0 2
4,08	21,8	30,0	3 1 0	2,236	40,3	13,7	4 1 7
3,92	22,7	22,5	4 0 1	2,209	40,8	16,2	2 2 6
3,85	23,1	38,2	1 1 4	2,177	41,4	34,1	5 2 2
3,68	24,2	14,3	2 0 5	2,141	42,2	21,7	1 1 9
3,60	24,7	39,3	2 1 4	1,929	47,1	38,4	2 2 8
3,41	26,1	85,4	1 0 6	1,794	50,9	32,2	5 1 9
3,31	26,9	37,0	4 1 1	1,655	55,5	22,0	1 1 12
3,18	28,0	61,9	2 0 6	1,521	60,8	30,5	6 2 9
3,04	29,3	54,8	0 2 1				

Tabela 10: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $\text{Cs}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l
7,62	11,6	7,52	2 0 0	2,574	34,8	33,1	4 1 5
7,24	12,2	13,4	0 1 0	2,550	35,2	37,6	3 2 4
5,26	16,2	64,5	2 1 0	2,428	37,0	39,7	0 3 0
5,07	17,5	16,9	0 0 4	2,412	37,2	47,0	2 0 8
4,79	18,5	12,0	1 0 4	2,381	37,7	37,2	0 3 1
4,20	21,1	42,4	2 0 4	2,348	38,3	37,2	0 3 2
3,79	23,5	25,9	4 0 0	2,265	39,8	17,0	3 0 8
3,71	24,0	69,6	4 0 1	2,108	42,9	47,2	4 0 8
3,62	24,5	87,1	0 2 0	1,964	46,2	29,6	0 3 6
3,53	25,2	38,0	1 2 0	1,929	47,1	28,0	7 1 4
3,45	25,8	31,3	1 1 5	1,907	47,6	23,4	8 0 0
3,36	26,5	100	4 1 0	1,893	48,0	52,1	5 3 0
3,30	27,0	38,6	1 0 6	1,863	48,8	58,1	5 3 2
3,21	27,7	39,9	3 1 4	1,798	50,7	37,2	1 4 0
3,17	28,2	60,3	3 0 5	1,779	51,3	24,2	8 1 3
3,12	28,6	45,7	2 2 2	1,745	52,4	19,1	4 3 6
2,979	30,0	61,6	3 2 0	1,714	53,4	23,6	5 3 5
2,797	32,0	20,7	4 1 4	1,546	59,8	29,3	6 1 10
2,683	33,4	27,3	0 1 7	1,497	61,9	23,8	6 3 7

IV.1.b – Caracterização do complexo $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

O complexo $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por análise elementar (carbono e hidrogênio) e por espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}).

Análise elementar

As análises quantitativas das porcentagens de carbono e hidrogênio presentes na amostra indicam que o composto formado tem proporção molar de 1:2 metal:ligante. As análises indicam também que, para cada mol de

complexo, existe 0,5 mol de moléculas de água. As porcentagens para carbono e hidrogênio são: Calc. 21,0%C, 2,67%H e Exp. 21,5%C, 2,65%H.

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

O espectro no IV do $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ foi analisado na região de 4000 a 400cm^{-1} . O espectro obtido apresenta as vibrações de movimentos simétrico e assimétrico típicas do grupo carboxilato coordenado^[65,66], em 1680–1628 e em $1360\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O espectro também apresenta vibrações típicas da molécula de água em 3440 cm^{-1} e bandas referentes às vibrações simétrica e assimétrica do grupo MoO_2^{2-} , localizadas na região compreendida entre $970\text{ e }890\text{ cm}^{-1}$ ^[67,68,69].

Na Figura 21 está representado o espectro de absorção vibracional na região do infravermelho para o complexo $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

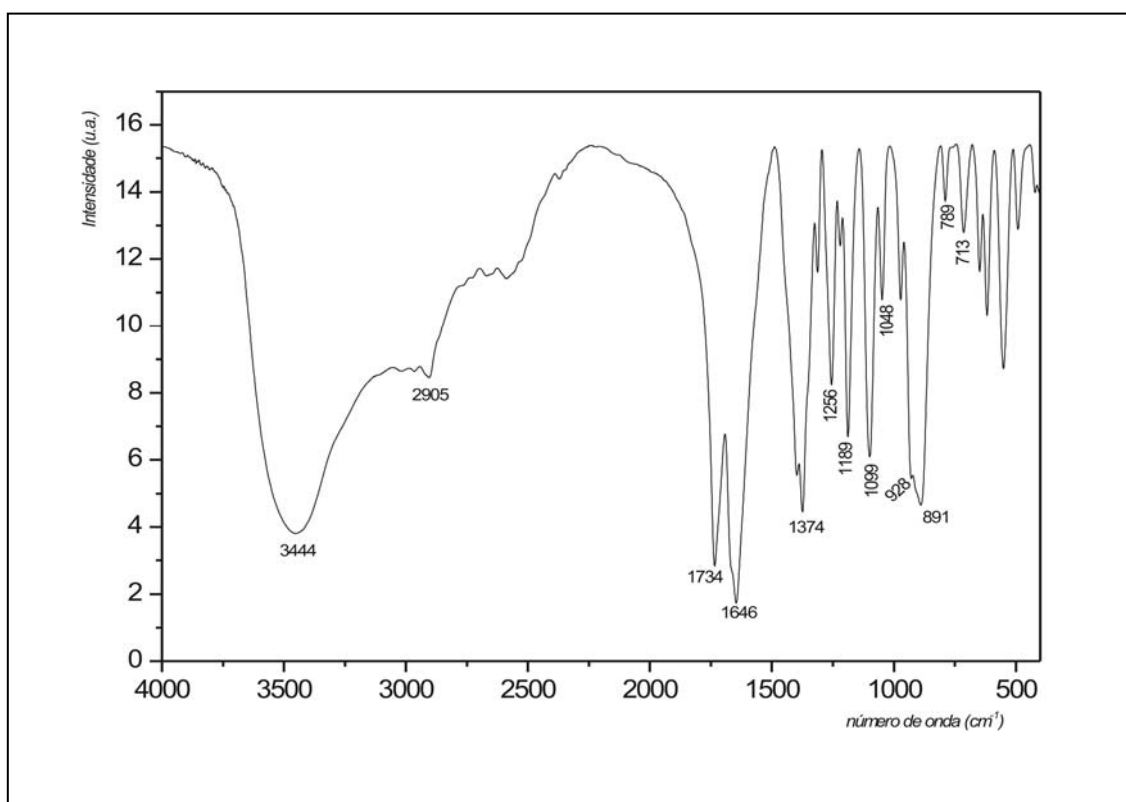


Figura 21: Espectro IV do $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

As principais bandas de absorção na região de 4000 a 400 cm^{-1} são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Frequências observadas no espectro do $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Composto	Freq. (cm^{-1})	Atribuição	Grupo	Ref..
$\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3444 (s)	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{COOH}$	65,66
	1734 (s)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	COOH	
	1646 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}_{\text{ass}}$	COO^-	
	1374 (vs)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}_{\text{sim}}$	COO^-	
	1099 (s)	$\nu_{\text{C}-\text{OH}}$	COH	
	1048 (m)	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	CO^-	
	928 (vs)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}}_{\text{sim}}$	MoO_2^{2+}	67,68 69
	891 (s)	$\nu_{\text{Mo}=\text{O}}_{\text{ass}}$	MoO_2^{2+}	
	713 (m)	$\nu_{\text{Mo}-\text{O}}$	Mo-Ligante	

vs = muito forte; s = forte; m = média

No espectro IV podemos observar uma banda forte em 1734cm^{-1} . Esta é uma banda típica de absorção do grupo COOH não desprotonado. Podemos observar, também, duas outras bandas, a primeira em 1099cm^{-1} e a segunda em 1048cm^{-1} . A primeira banda nos indica que o grupo COH vizinho ao grupo COOH, não está desprotonado, enquanto que a segunda nos indica que este grupo está desprotonado e coordenado ao metal.

Para o complexo formado, há duas possibilidades de coordenação. A primeira é que possa estar ocorrendo pelos dois grupos COO^- , restando o grupo α -hidroxil na forma protonada e, portanto, não coordenado ao metal. A segunda possibilidade é da coordenação estar ocorrendo por um grupo COO^- e por um grupo α -hidroxil, restando um dos dois grupos COOH na forma protonada, ou seja, na forma de ácido carboxílico. Neste último caso, o grupo α -hidroxila, estaria na forma de $\text{C}-\text{O}^-$.

IV.1.c – Fotoquímica dos complexos envolvendo o íon Mo(VI)

Os complexos $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ e $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram obtidos e caracterizados durante o período de mestrado^[3]. Estes complexos foram sintetizados a partir da interação entre o trióxido de molibdênio com os ácidos glicólico, mandélico e tartárico, respectivamente. Os complexos, em solução e no estado sólido, foram expostos à radiação solar e da lâmpada UV por cerca de 1 hora e 30 minutos. Estes compostos, incolores em solução e brancos no estado sólido, ficavam coloridos após exposição à radiação. Na Tabela 12 está descrito, de modo qualitativo, este efeito da radiação solar e da radiação UV sobre os compostos preparados.

Tabela 12: Cores observadas nos complexos após a exposição à radiação UV

Composto	solução	sólido
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	azul	azul
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$	amarela	marrom
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	amarela	amarela

Em solução, há um acréscimo na intensidade da cor quando a reação ocorre a temperaturas entre 40 a 45°C. Após a reação ocorrer, a cor esmaece após algumas horas se a solução estiver em contato com o ar atmosférico e sob abrigo da luz UV.

Os complexos resultantes da interação entre o trióxido de molibdênio e os sais de amônio dos ácidos mandélico e tartárico, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$ e $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente, não apresentaram sinal nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica – RPE, indicando que não há elétrons desemparelhados, o que abre a possibilidade de existir um

complexo com o íon molibdênio no estado de oxidação 6+ (d^0), ou ainda, a formação de um dímero, no qual os centros metálicos contendo 1 elétron desemparelhado cada, teriam o sinal anulado. Porém, há indícios de que esta última possibilidade não ocorra, pois os complexos contendo o íon Mo(V) (d^1), são tipicamente de coloração azul em solução aquosa^[15].

Apenas o complexo resultante da interação entre o trióxido de molibdênio e o sal de amônio do ácido glicólico, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresentou sinal no espectros RPE, indicando que, após a irradiação, tanto solar quanto da lâmpada de mercúrio, formou-se um composto que apresenta elétron desemparelhado.

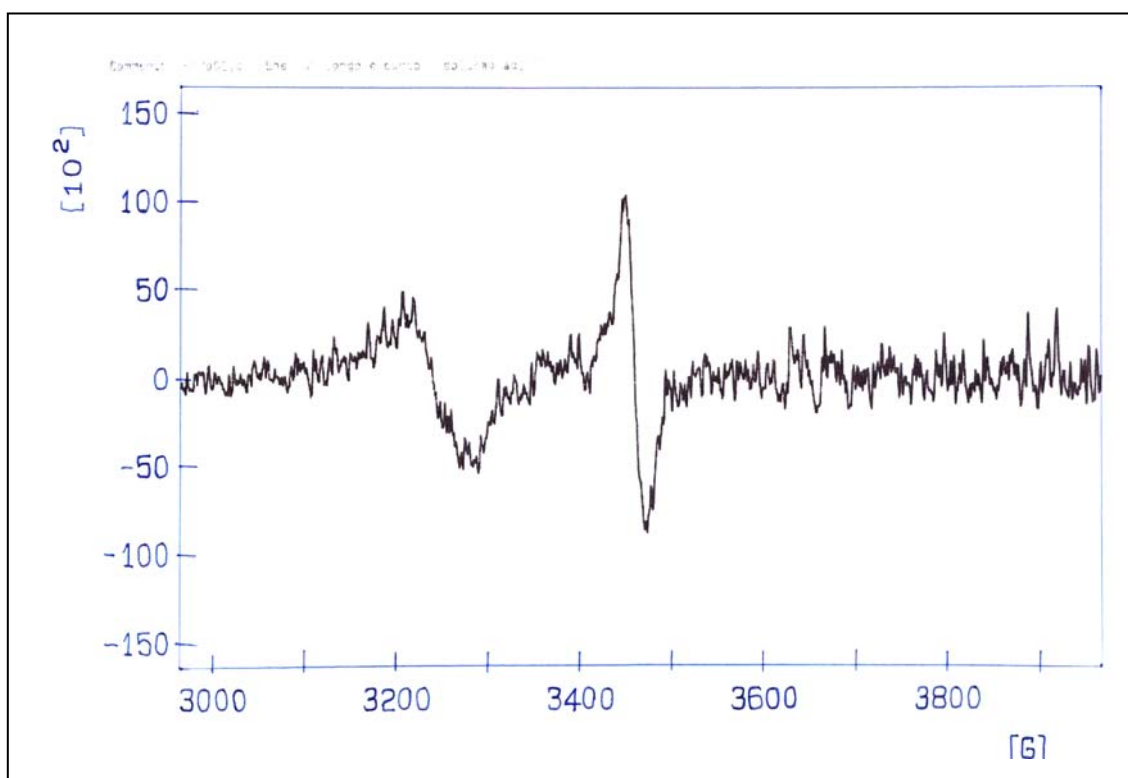


Figura 22: Espectro RPE do $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa, após radiação UV por 1h

O espectro de RPE apresentado na Figura 22 é similar aos espectros de complexos contendo o íon Mo(V) descritos na literatura^[14]. Pela análise do espectro de RPE e da bibliografia consultada, concluímos que ocorre uma redução no estado de oxidação do centro metálico, ou seja, o molibdênio passaria do estado de oxidação 6+ para 5+.

Há dois mecanismos possíveis para explicar este processo de oxirredução. Um dos mecanismos envolveria a redução do metal com oxidação (degradação por descarboxilação) do ligante e outro mecanismo no qual ocorreria a formação do radical $[\cdot\text{OH}]$ após a redução do metal. O primeiro mecanismo, um processo irreversível, foi proposto por Constantino, Massabni e Neuman^[4] em um trabalho envolvendo o complexo de nióbio com alguns ácidos α -hidroxicarboxílicos. Neste mecanismo ocorre a redução do centro metálico de 5+ para 3+ e oxidação do grupo ácido carboxílico até a formação de gás carbônico. A Figura 23 ilustra este mecanismo.

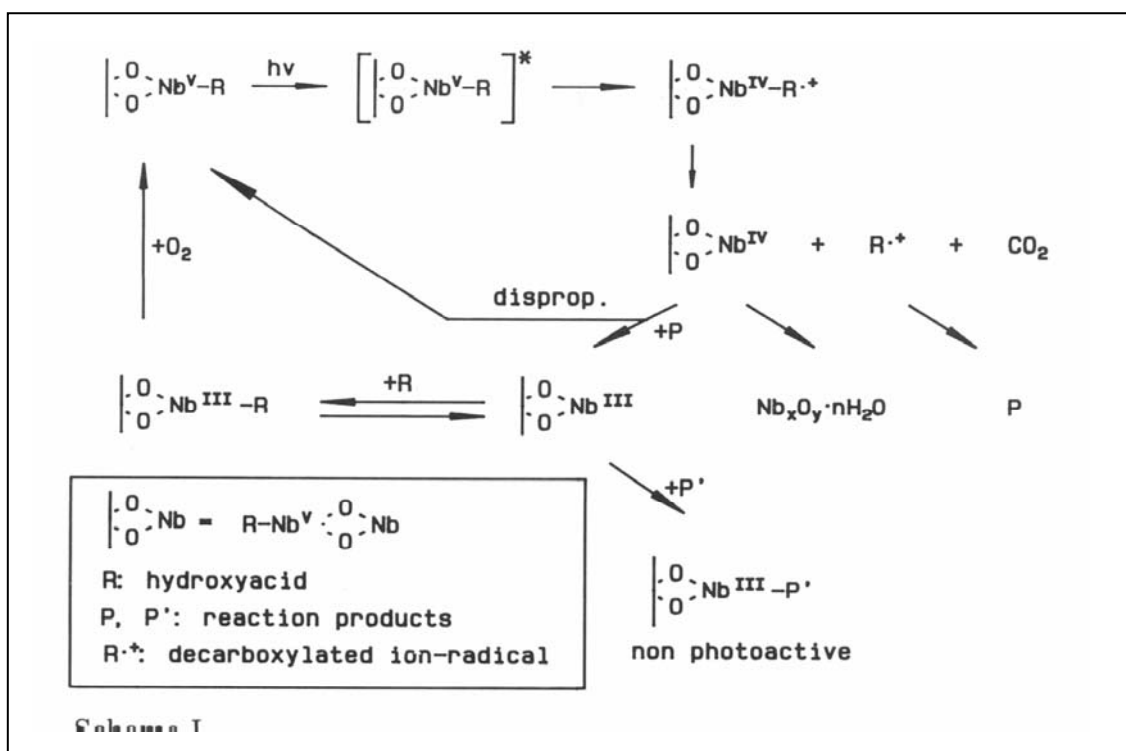


Figura 23: Mecanismo de oxirredução *via* descarboxilação do ligante^[4]

Pelo segundo mecanismo proposto na literatura^[14,15,16] (vide Figura 24), forma-se o radical $[\cdot\text{OH}]$ ao ocorrer a redução de Mo(VI) para Mo(V). O processo de redução do molibdênio ocorre em presença de luz UV, porém na ausência desta radiação, o molibdênio(V) se oxida a molibdênio (VI).

Em um dos trabalhos de Yamase^[70], as distâncias das ligações do miolo “MoO₆” existente no complexo $[\text{NH}_3\text{Pr}^i]_6[\text{H}_2\text{Mo}_8\text{O}_{28}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, antes e depois deste composto ser exposto à radiação UV (313 nm), foram determinadas por difração de raios X. As ligações $\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}$ existentes no íon MoO_4^{2-} , comum em sais e complexos, se transformavam em $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{O}-\text{H}$ após à radiação UV. Por RPE evidenciou-se que o “miolo” $\text{MoO}_4(\text{OH})_2$ contém o molibdênio no estado 5+.

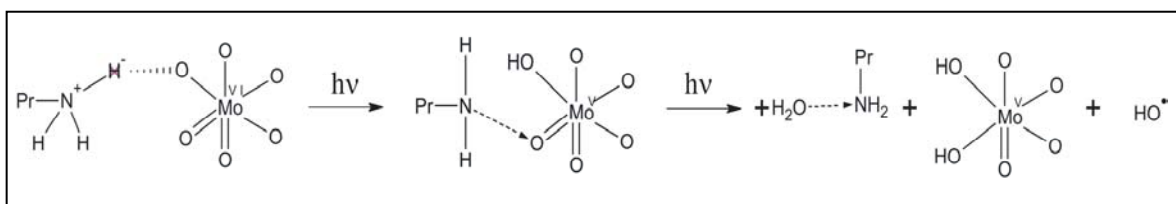


Figura 24: Mecanismo reversível para a fotoredução de Mo(VI)

Fotossensibilidade do Complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Os espectros das soluções aquosas contendo o complexo nas concentrações de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ e do sal de amônio do ácido glicólico nas concentrações de $2,0 \times 10^{-1}$ a $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ foram obtidos na região do ultravioleta-visível, antes da irradiação com lâmpada de mercúrio. Foram obtido também os espectros UV das soluções contendo o molibdato de amônio em 5 concentrações. Todos os espectros foram obtidos na região de 1200 a 175nm, porém, o espectro eletrônico das soluções do complexo, representado na Figura 25, compreende somente a região entre 450 e 200nm. Na Figura 26

está representado o espectro eletrônico das soluções do ligante na região de 300 a 200 nm. Acima de 400 nm não foram observadas absorções. Para o sal do metal, representado na Figura 27, o espectro está compreendido na região de 400 a 200 nm.

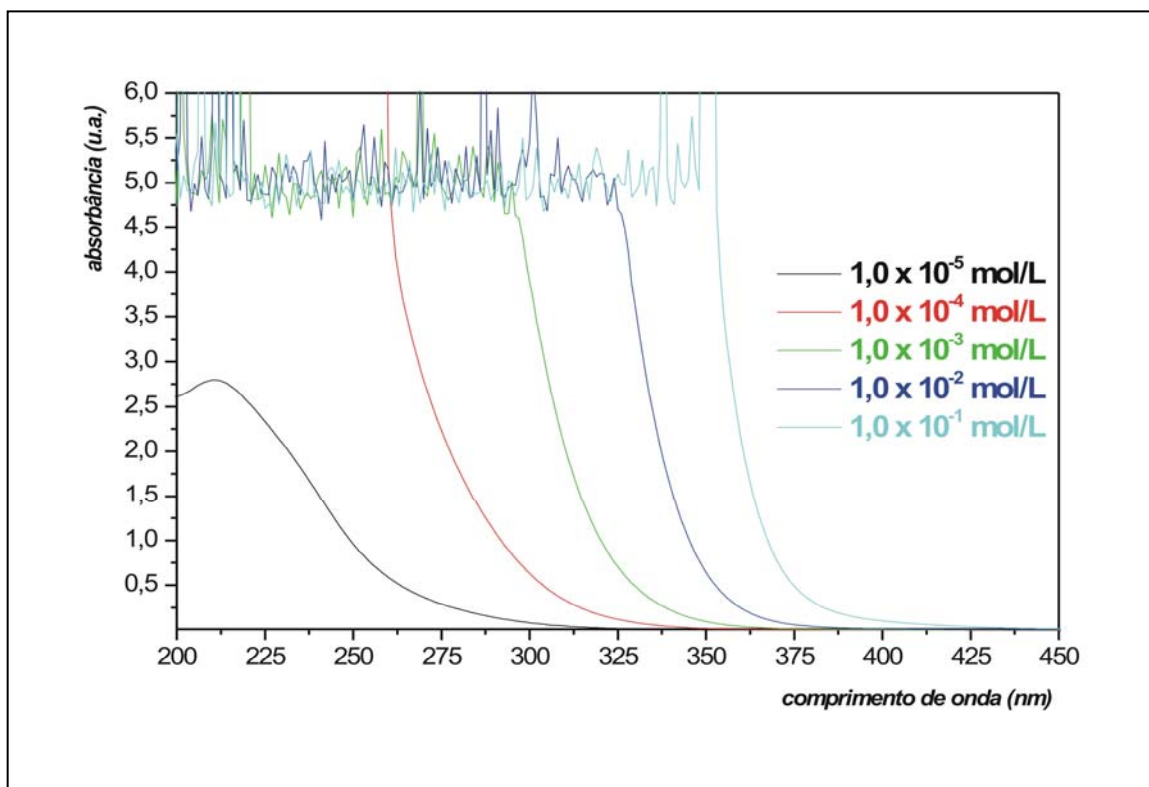


Figura 25: Espectro eletrônico das soluções do $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L

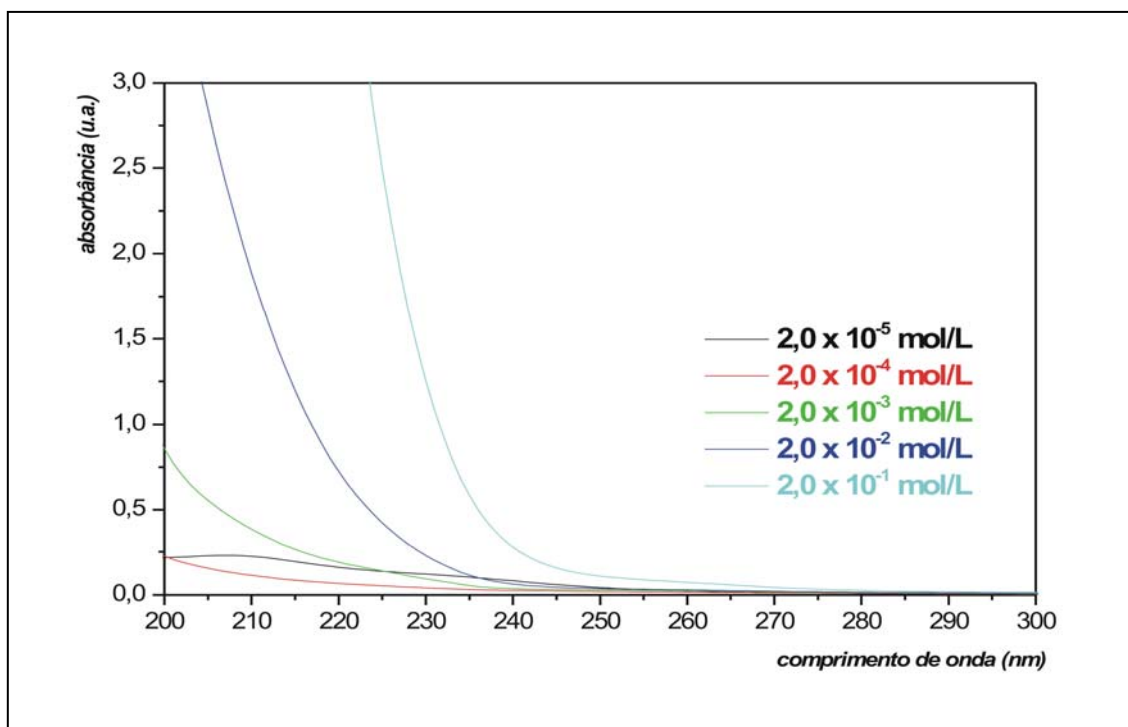


Figura 26: Espectro eletrônico das soluções do sal de amônio do ácido glicólico nas concentrações de $2,0 \times 10^{-1}$ a $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L

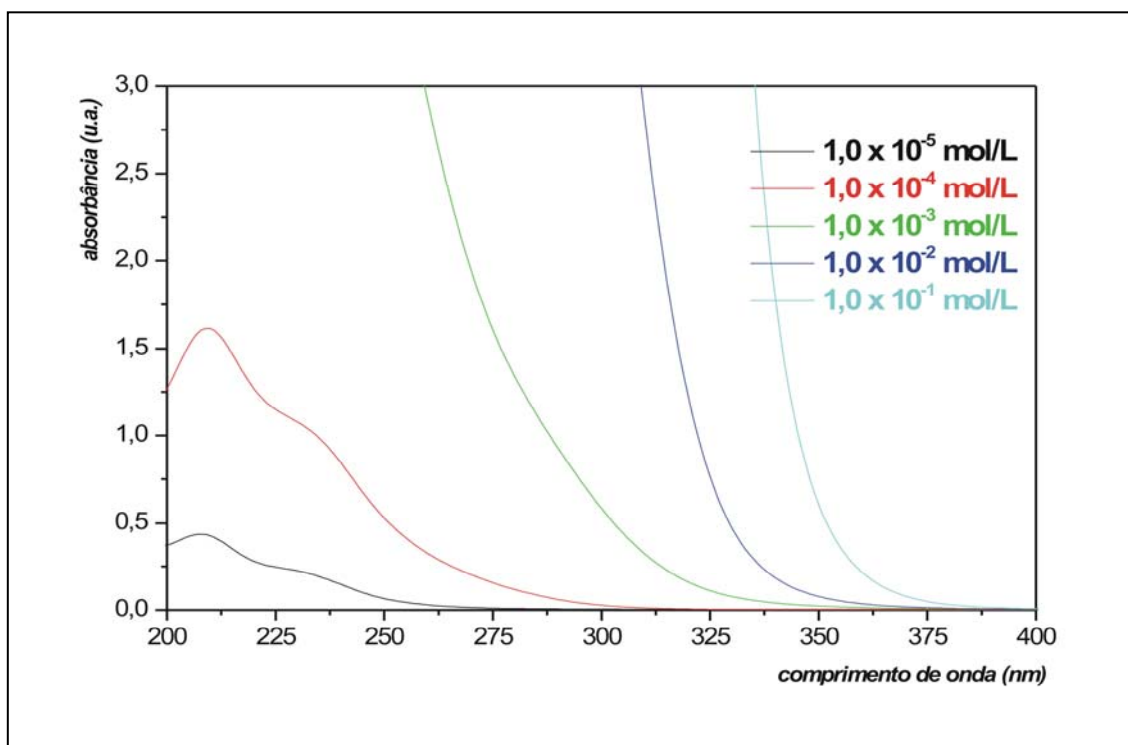


Figura 27: Espectro eletrônico das soluções de molibdato de amônio nas concentrações de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ M em relação ao metal

Analisando-se os espectros da Figura 25, podemos perceber que na concentração de 0,10mol/L o complexo dissolvido em água tem uma absorção fraca em 400nm, porém, esta absorção aumenta muito de intensidade entre 400 e 375nm e abaixo de 360nm passa a absorver toda a radiação, indicando que a radiação abaixo destes comprimentos de onda, pode provocar uma reação fotoquímica.

Nos espectros eletrônicos representados na Figura 26, podemos perceber que a absorção ocorre somente nas regiões de alta energia, ou seja, próximas de 250nm. Na Figura 27, a maior absorção de radiação para a solução na concentração de 0,10mol/L em relação ao metal, também ocorre na faixa abaixo de 350nm.

As soluções 0,10mol/L do complexo, 0,10mol/L de molibdênio (na forma de molibdato de amônio) e 0,20mol/L de glicolato de amônio foram expostas à radiação UV durante 1h. Somente a solução contendo o complexo tornou-se azul, sendo que as demais continuaram incolores. É importante ressaltar que nestes experimentos, utilizou-se tubos de vidros e as soluções foram desaeradas borbulhando-se gás nitrogênio. Na Figura 28 está representado o espectro das soluções após serem expostas à radiação da lâmpada de mercúrio.

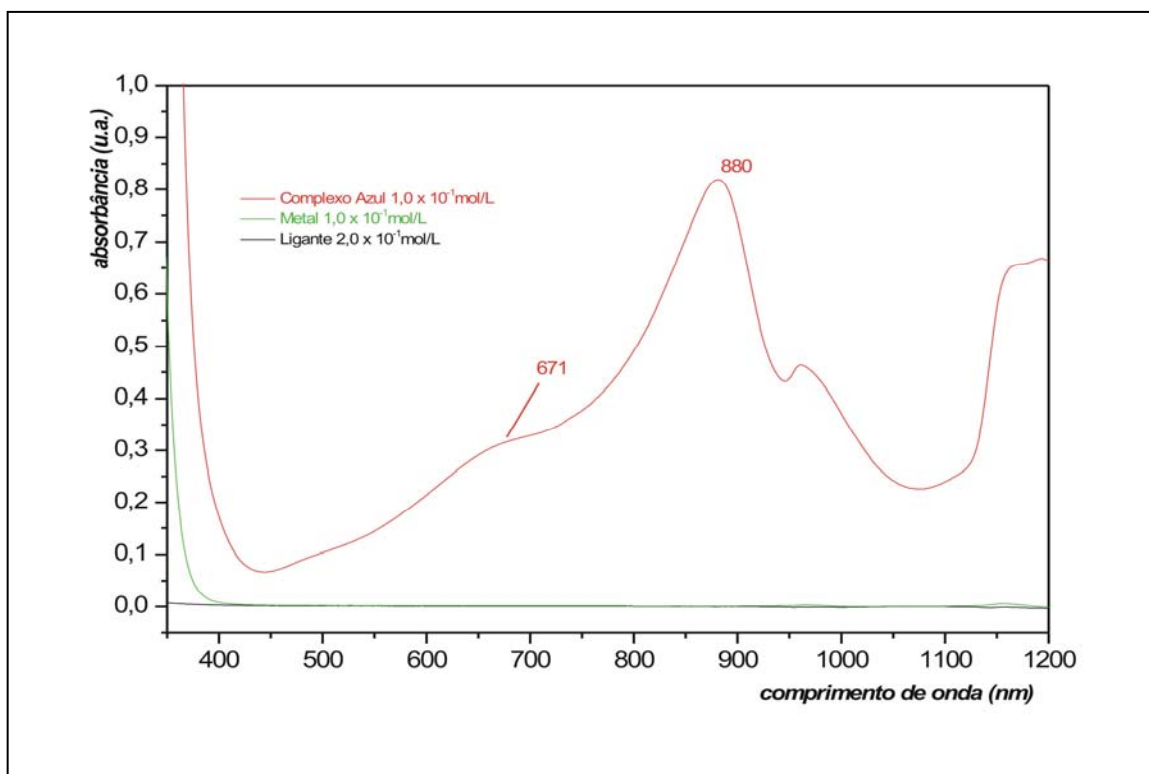


Figura 28: Espectros eletrônicos das soluções contendo o complexo, o metal e o ligante após radiação U.V.

Analisando-se a Figura 30, podemos observar que somente a solução contendo o complexo é sensível à radiação UV emitida pela lâmpada de mercúrio e o espectro eletrônico do complexo é similar ao da literatura^[14,15,16].

Fotossensibilidade do complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, na forma de sólida

O complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi submetido à reflectância difusa utilizando-se o espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 14P, antes e após ser exposto à radiação solar e à radiação da lâmpada UV por 30 minutos. Na Figura 29 é apresentado o espectro obtido.

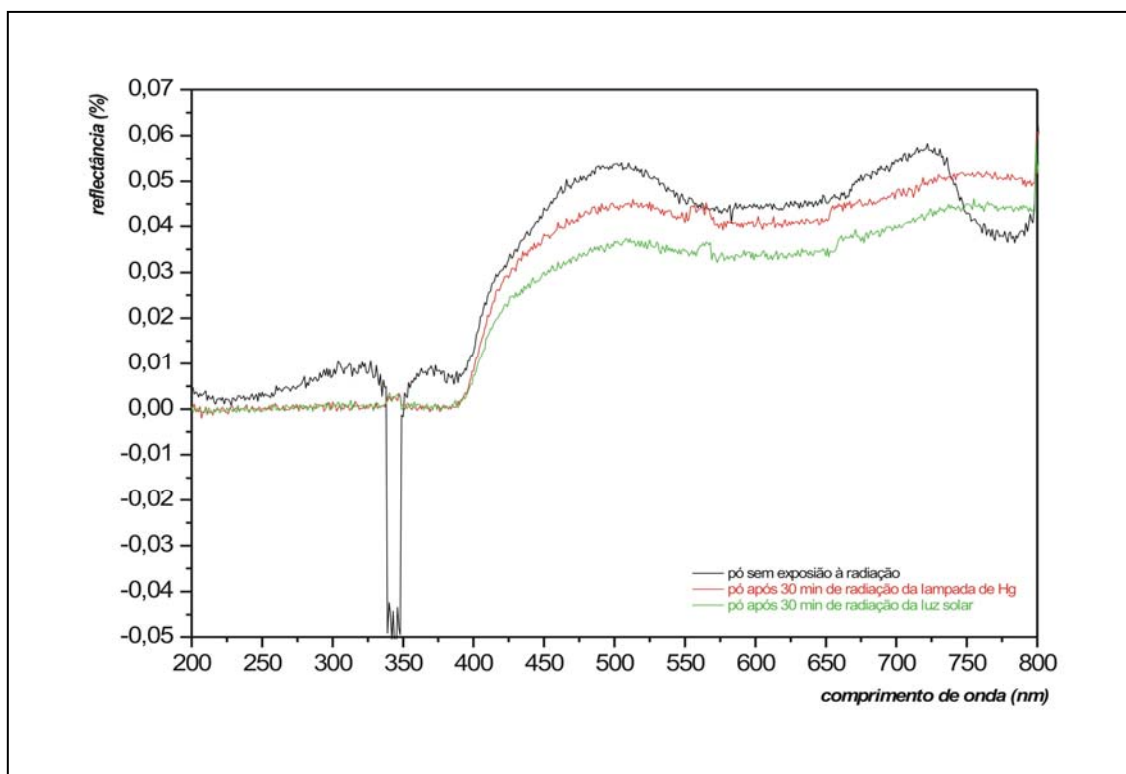


Figura 29: Espectros do $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ puro, após 30 minutos de radiação da lâmpada de mercúrio e após 30 minutos de radiação solar, todos no estado sólido

Fotossensibilidade do complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e dos Compostos da série $\text{M}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

Os compostos resultantes da interação entre o trióxido de molibdênio e os sais de amônio, lítio, sódio, potássio, rubídio e cézio do ácido glicólico, foram expostos à radiação UV da lâmpada de mercúrio e também à radiação solar. Todas as soluções apresentaram pH entre 5 e 5,5 e o experimento ocorreu entre 40 e 45°C. As Figuras 30 e 31 representam os espectros de absorção eletrônica das soluções quando expostas à radiação UV da lâmpada de mercúrio e da luz solar, respectivamente.

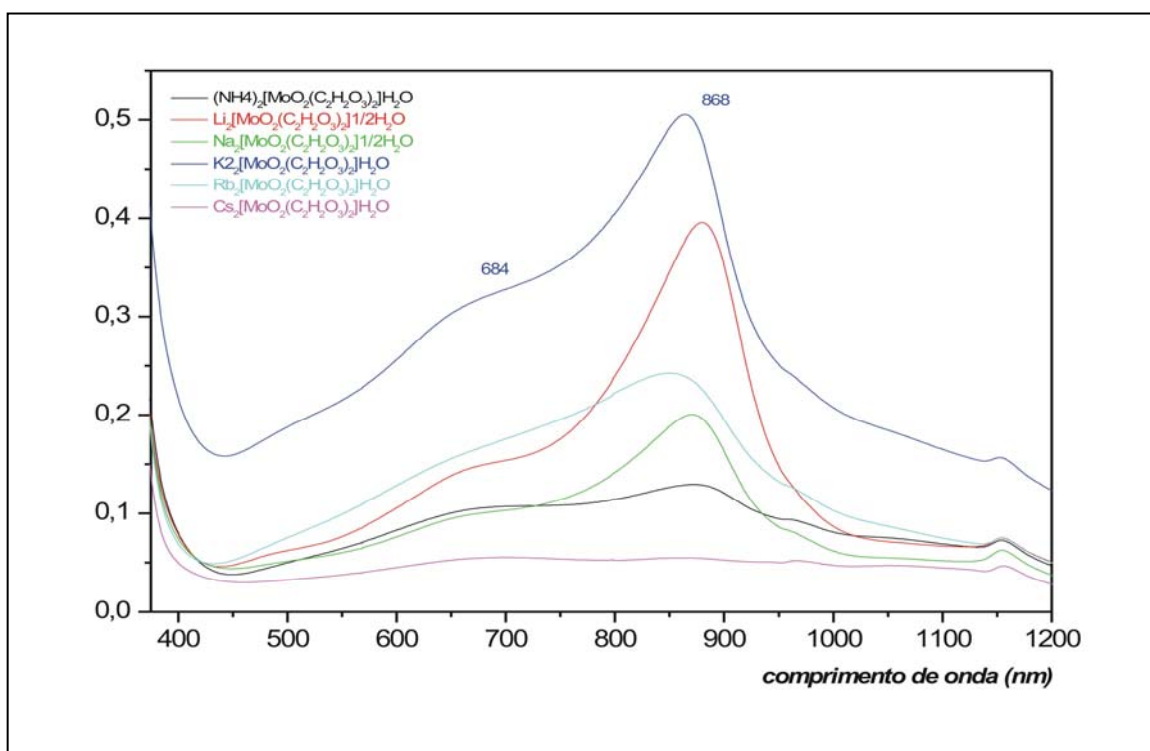


Figura 30: Espectros eletrônicos das soluções da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, após radiação UV da lâmpada de mercúrio

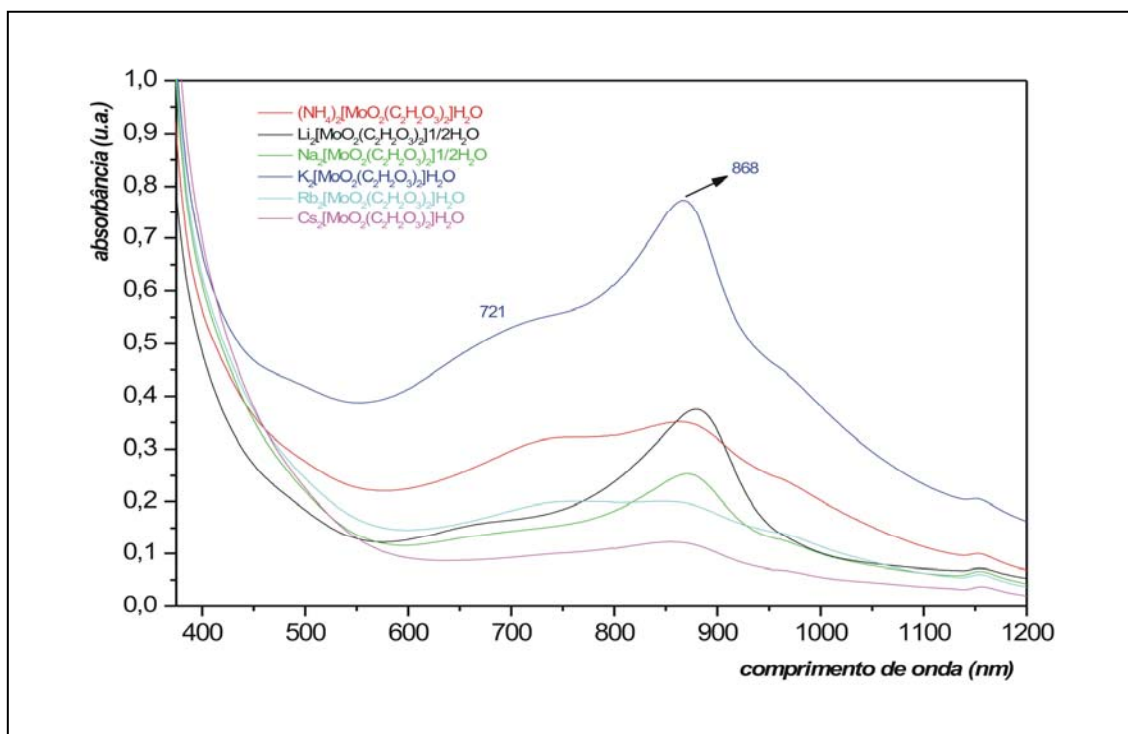


Figura 31: Espectros eletrônicos das soluções da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, após radiação solar

O complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, quando em solução, após ser irradiado por luz UV, tornou-se azul mais intenso que os demais compostos, como podemos observar nos espectros representados nas Figuras 30 e 31. Em trabalho semelhante^[34], foi relatado que o composto envolvendo o sal de lítio do ácido oxálico com espécies de molibdênio, não pôde ser obtido por ser muito sensível à luz, sendo que com outros sais, como por exemplo, sódio, potássio, rubídio ou césio, foram isolados.

O complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ se mostrou mais sensível à radiação UV que os demais complexos e os novos testes foram realizados utilizando-se soluções contendo este complexo.

Na Figura 32, são apresentados os espectros eletrônicos das soluções aquosas contendo o complexo, na concentração de 0,10mol/L, com 10% de excesso do ligante e do metal, em sua forma solúvel. Na mesma figura está o espectro eletrônico do complexo dissolvido em água, também na concentração 0,10mol/L para efeito de comparação.

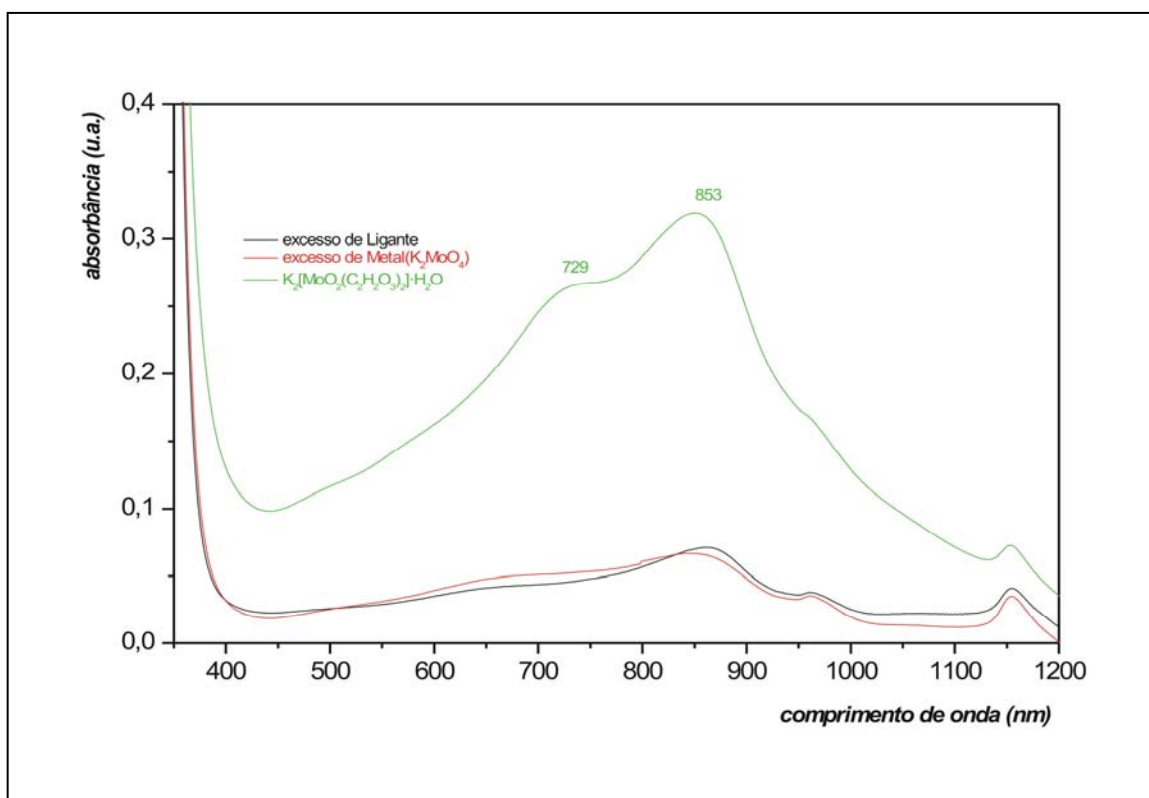


Figura 32: Espectros eletrônicos das soluções na concentração de 0,10mol/L contendo o $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$, o complexo com 10% de excesso de ligante e o complexo com 10% de excesso de molibdênio

Analisando-se a Figura 32, podemos concluir que a adição de excesso de 10%, seja do metal, seja do ligante, diminuiu a intensidade da absorção. A solução contendo somente o complexo tornou-se azul intensa. Porém, a solução contendo o complexo com excesso de 10% do metal, se tornou azul com baixa intensidade, sendo quase imperceptível ao olho humano. A solução contendo 10% de excesso do ligante era praticamente incolor.

Uma solução aquosa (25,0mL) na concentração 0,10mol/L do complexo $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ foi preparada e o pH foi ajustado para um valor entre 1 e 2 com adição de HNO_3 1:1. Neste pH, a solução tornou-se azul com baixa intensidade, mesmo sem ser irradiada pela luz UV, sem ser desaerada com borbulhamento de nitrogênio e à temperatura ambiente (entre 25 e 30°C). Esta solução azul foi depois desaerada e aquecida a 45°C e irradiada com radiação

UV da lâmpada de mercúrio, tornando-se azul intensa. A Figura 33 mostra o gráfico da solução ácida contendo o complexo na concentração 0,10mol/L, após ser irradiada por uma hora em comparação com o espectro da solução do complexo sem adição de ácido inorgânico (HNO_3 diluído).

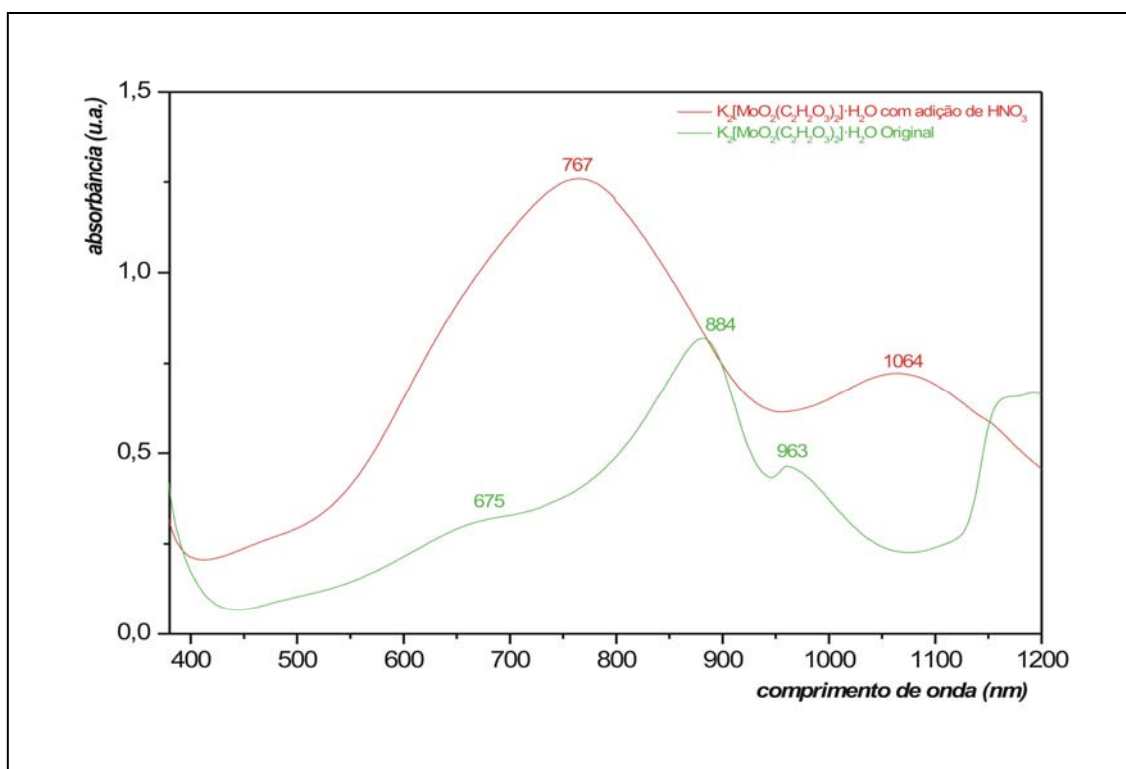


Figura 33: Espectros eletrônicos das soluções contendo o $\text{K}_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ em pH 5 e em pH 1-2

O espectro eletrônico da solução contendo o complexo em pH 5, possui uma banda com máximo centrado em 884nm e um ombro em 675nm. Na literatura^[14], compostos descritos como azuis possuem espectros eletrônicos com uma banda em 760nm e um ombro em 630nm. O espectro de absorção eletrônica da solução contendo o complexo em pH 1-2 também possui absorção na região do visível, porém, a absorção está centrada em 767nm.

IV.1.d – Obtenção de MoO_3

Os compostos envolvendo o íon Mo(VI) preparados com hidróxido de amônio descritos neste trabalho, podem ser obtidos na fase sol-gel. Alguns testes preliminares foram realizados na tentativa de obtenção do MoO_3 com alta área superficial. Inicialmente, a fase sol-gel dos complexos foi obtida através da concentração das suas soluções aquosas. Os compostos, na fase sol-gel, foram calcinados em diferentes temperaturas, sendo que as temperaturas nas quais o óxido formado – MoO_3 – apresentou maior área superficial foi de 450°C para os complexos com os ácidos tartárico e mandélico e de 550°C para o complexo com ácido glicólico. Analisando-se os valores apresentados na Tabela 13, facilmente percebe-se que estes valores estão muito aquém dos valores descritos em diversos artigos. A área superficial pode ser maior alterando-se algumas variáveis experimentais, tais como: pH, velocidade de aquecimento, isothermas e temperatura final, entre outras.

Tabela 13: Área superficial do MoO_3 obtido após calcinação do sol-gel dos complexos $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$

Complexo	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Área (m^2/g)
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	0,3
	400	0,6
	450	1,0
	500	0,7
	550	2,0
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	0,9
	400	1,5
	450	1,8
	500	1,3
	550	0,5
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$	300	0,4
	400	1,0
	450	2,7
	500	2,6
	550	1,1

IV.2 – Compostos envolvendo o íon Ag(I)

Os complexos de nitrato de prata com os ácidos glicólico^[19], málico^[21] e tartárico^[22] foram caracterizados por análise elementar de carbono e hidrogênio e por análise térmica.

O composto obtido a partir da interação entre nitrato de prata e o ácido mandélico, não descrito na literatura, foi caracterizado por análise elementar (carbono e hidrogênio), análise térmica, espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) e difração de raios X. Testes biológicos para comprovar a ação bactericida e a citotoxicidade dos compostos de prata foram realizados.

IV.2.a – Caracterização dos complexos

Análise elementar

As análises quantitativas das porcentagens de carbono e hidrogênio presentes na amostra sugerem que os compostos formados a partir da interação entre o nitrato de prata e os ácidos glicólico e mandélico tem proporção molar metal:ligante de 1:1. Os compostos obtidos com os ácidos málico e tartárico possuem proporção molar metal:ligante de 2:1. As porcentagens calculadas e experimentais para carbono e hidrogênio dos complexos de prata são descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Valores das análises de C e H para os complexos de prata

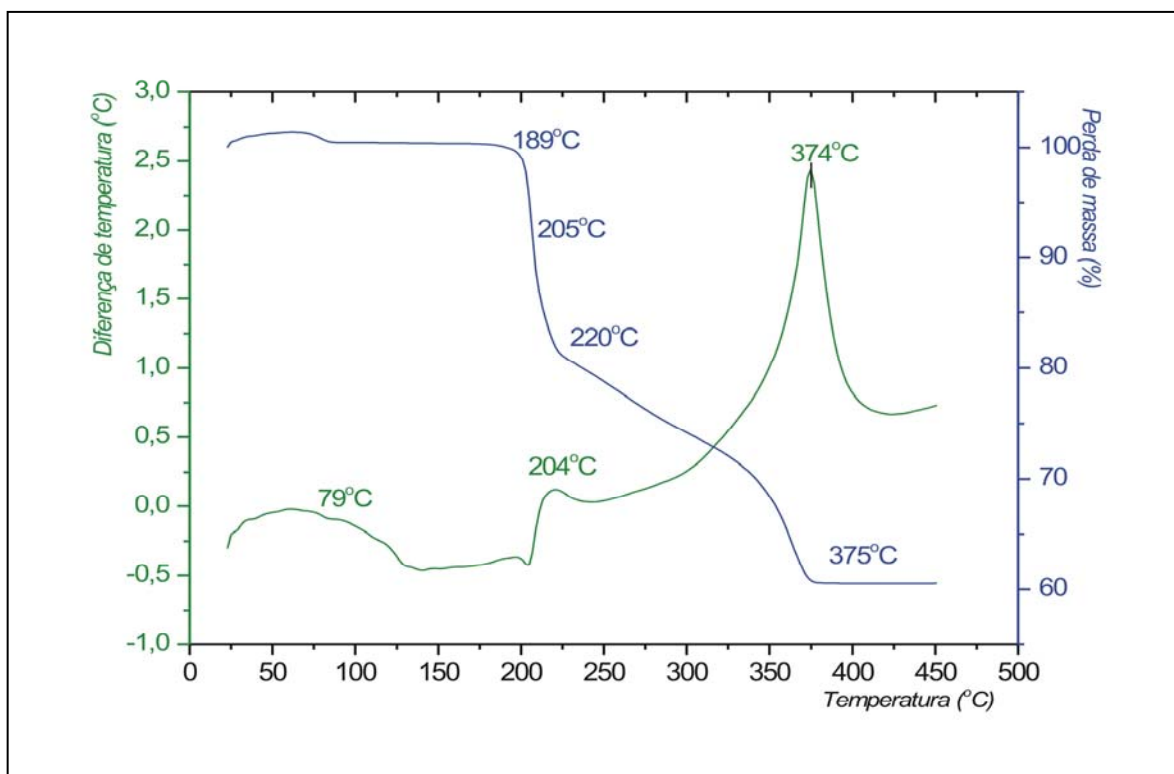
Compostos	valores calculados		valores experimentais	
	%C	%H	%C	%H
[AgC ₂ H ₃ O ₃]	13,1	1,65	12,8	1,51
[Ag ₂ C ₄ H ₄ O ₅]	13,8	1,16	13,8	1,14
[Ag ₂ C ₄ H ₄ O ₆]	18,7	1,96	18,7	1,91
[AgC ₈ H ₇ O ₃]	37,1	2,73	37,1	2,67

Análise térmica – Termogravimetria(TG) e Diferencial(DTA)

Glicolato de prata

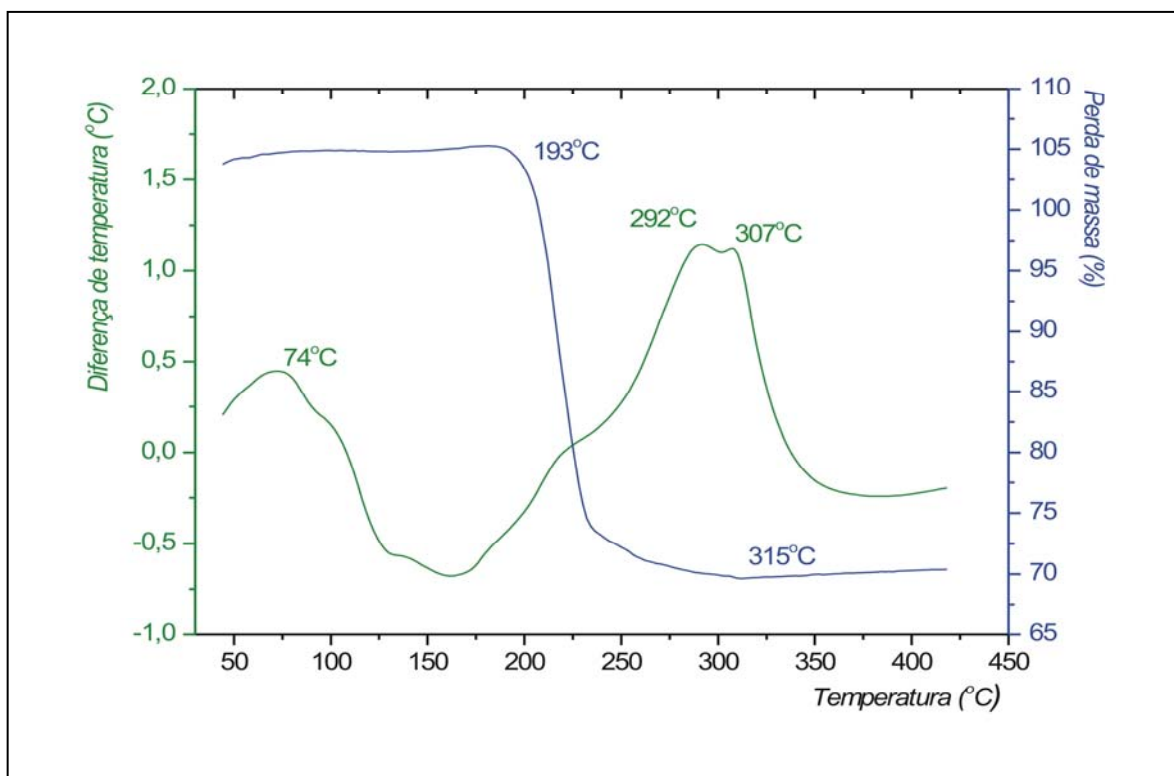
O glicolato de prata foi submetido à análise térmica diferencial e termogravimétrica. Na Figura 34 é descrita a curva TG/DTA da temperatura ambiente até a temperatura de 450°C para este composto. O resíduo em 375°C foi recolhido e identificado, por difração de raios X, como sendo prata metálica^[71]. Pode-se observar que de 200°C a ~375°C há uma perda de massa que corresponde a 39,5% da massa inicial do composto.

Supondo a fórmula de [AgC₂H₃O₃](MM 182,9gmol⁻¹) e que após o aquecimento forma-se prata metálica (massa molar 107,8gmol⁻¹), a perda de massa seria de 75,0gmol⁻¹, que corresponde a 41,0% da massa inicial. Portanto, a diferença entre os valores calculado e experimental é de 1,5%.

Figura 34: TG/DTA do $[\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3]$

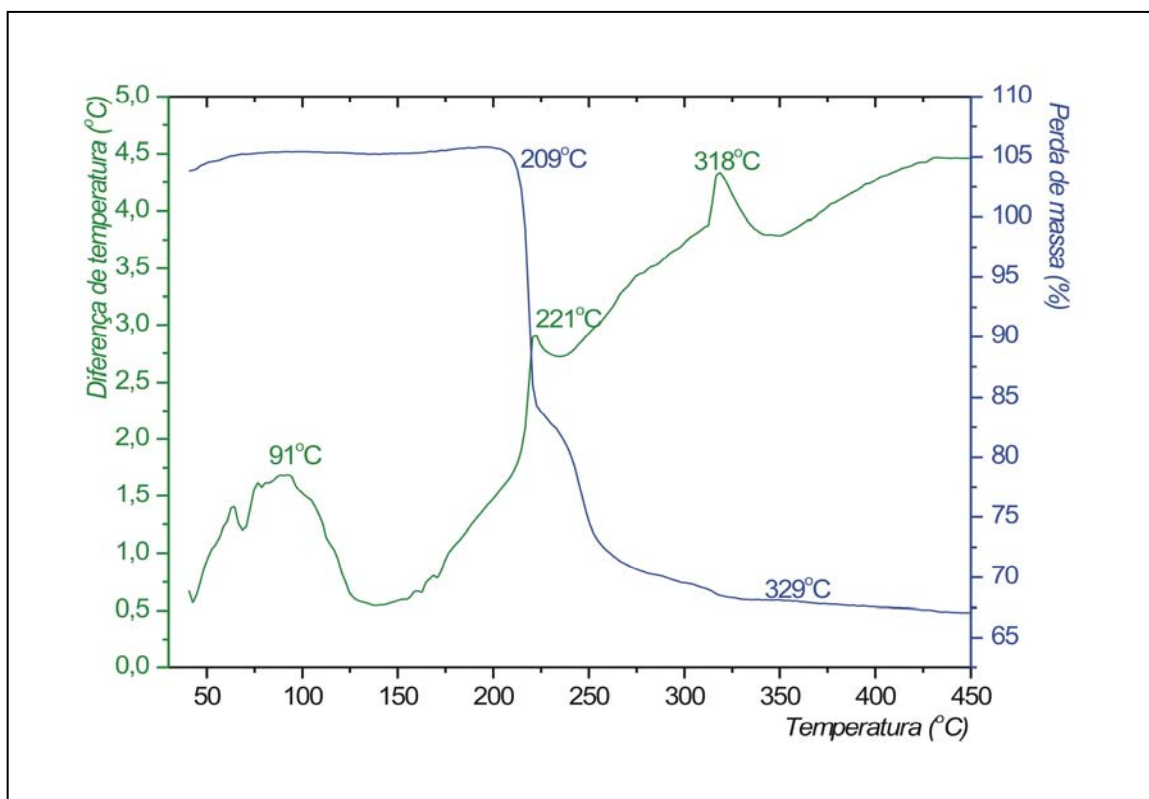
Malato de prata

O malato de prata foi submetido ao tratamento térmico até a temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$. Na Figura 35 é descrita a curva obtida para este complexo. Pode-se observar que ocorre uma única etapa de perda de massa, que se inicia em 193 $^{\circ}\text{C}$. A perda de massa corresponde a 34,1% da massa inicial. A fórmula proposta para este complexo é $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ (MM 347,8 g mol^{-1}) e a perda de massa esperada é de 37,0%. O resíduo recolhido foi identificado como sendo prata metálica^[71].

Figura 35: TG/DTA do $[Ag_2C_4H_4O_5]$

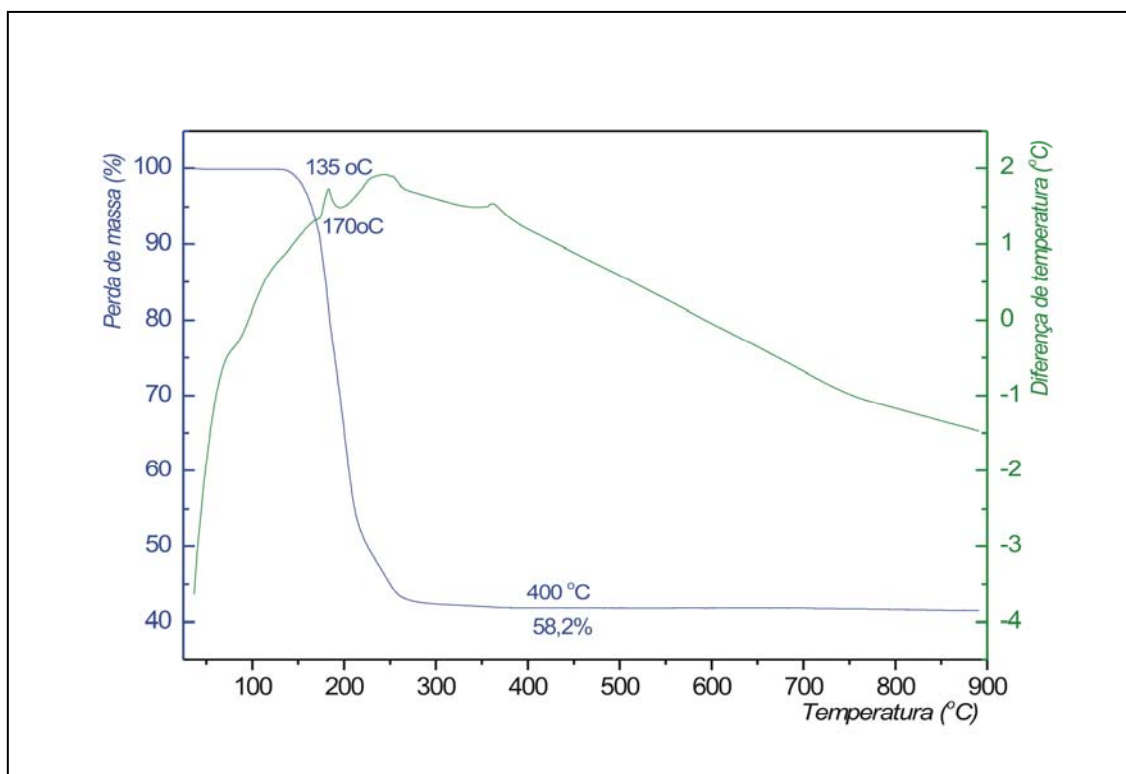
Tartarato de prata

A curva TG/DTA para o tartarato de prata é muito similar à curva do complexo malato de prata, ou seja, há uma única perda de massa que se inicia perto de 200 $^{\circ}C$. A perda de massa esperada para este complexo é de 40,7% e a perda de massa experimental foi de 38,2%. A curva obtida é representada na Figura 36.

Figura 36: TG/DTA do $[Ag_2C_4H_4O_6]$

Mandelato de prata

O complexo $[AgC_8H_7O_3]$ foi submetido à análise térmica da temperatura ambiente até a temperatura de 900 $^{\circ}C$ com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$ e sem patamares. Pode-se observar na Figura 37 que a perda de massa ocorre em uma única etapa exotérmica, que se inicia pouco acima de 150 $^{\circ}C$. A 300 $^{\circ}C$ a quantidade de matéria orgânica é de menos de 1%. Em 891 $^{\circ}C$, o resíduo restante foi identificado, através da difração de raios X, como sendo prata na forma metálica^[71]. Na Figura 37 está representada a curva Tg/DTA obtida para a decomposição térmica do complexo $[AgC_8H_7O_3]$, da temperatura ambiente até 900 $^{\circ}C$. A perda de massa esperada, em porcentagem, era de 58,3 e experimentalmente, observa-se 58,2.

Figura 37: TG/DTA do $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Foi obtido o espectro IV do complexo $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$ na região de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectro obtido apresenta as vibrações de movimentos simétrico e assimétrico típicas do grupo carboxilato coordenado^[65,66], correspondentes às frequências de 1588 e 1399 cm^{-1} , respectivamente. Podemos observar também uma banda de baixa intensidade referente ao grupo carboxilato não coordenado em 1702 cm^{-1} .

Na Figura 38 está representado o espectro IV do composto $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3$, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

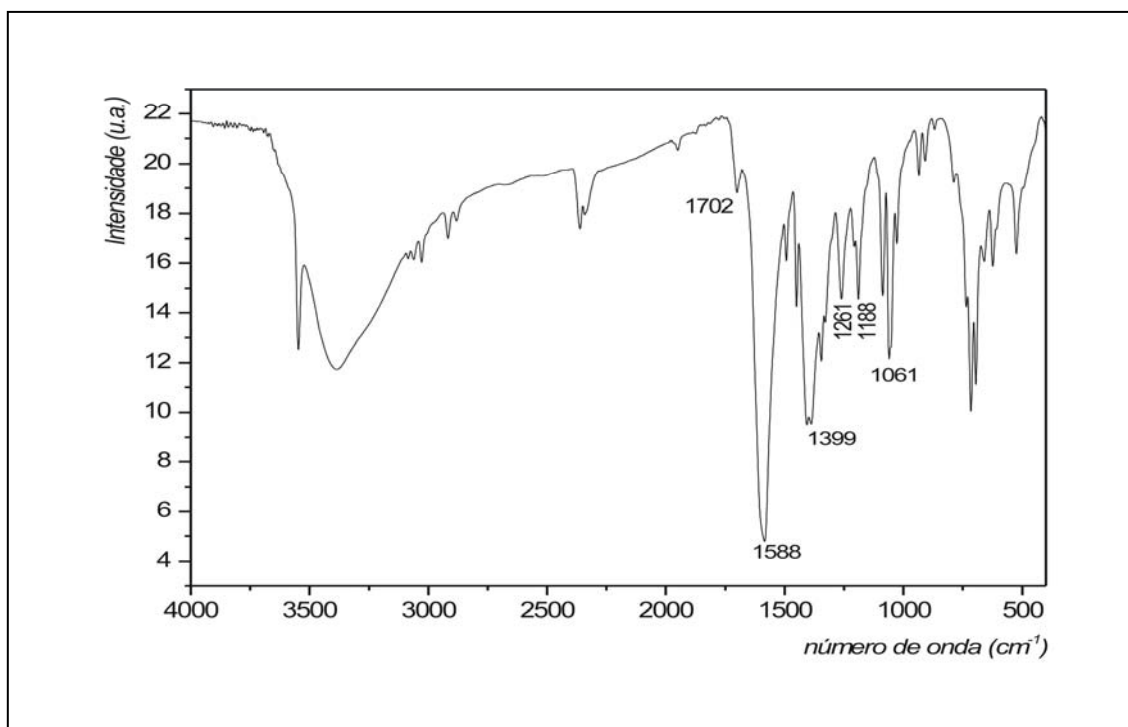


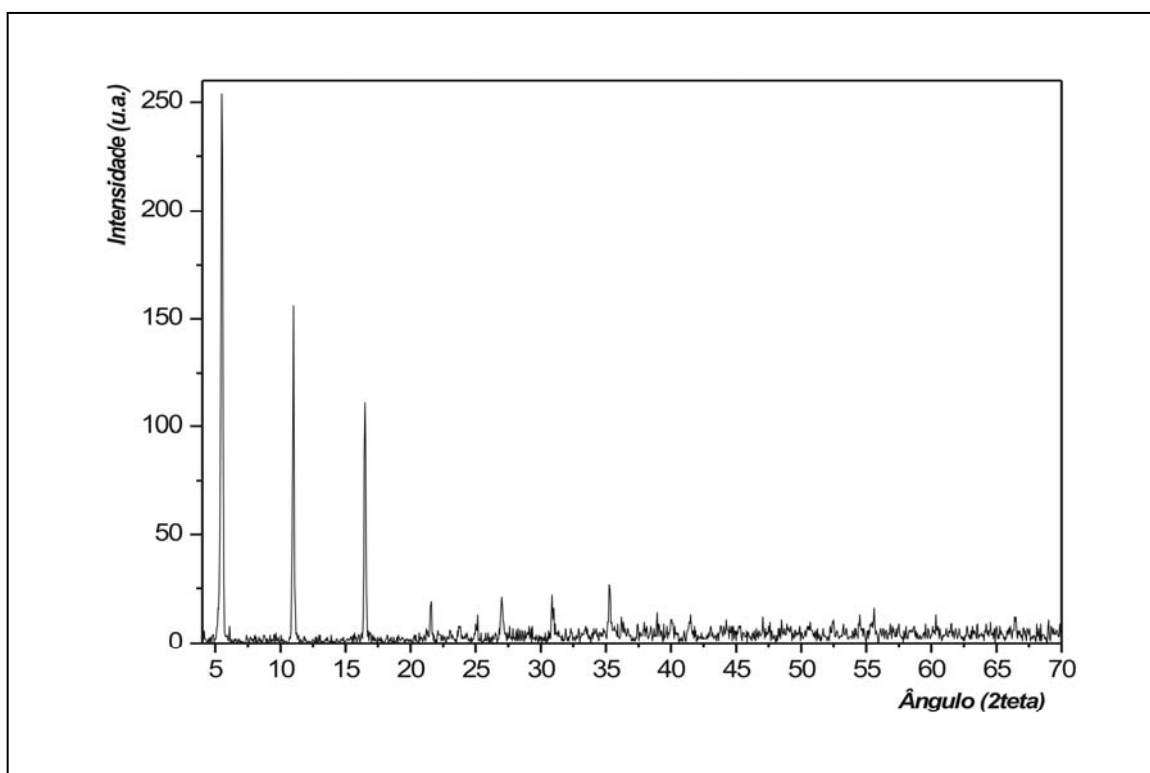
Figura 38: Espectro IV do mandelato de prata

Difratometria de raios X

Os parâmetros de rede cristalina para o complexo $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$ foram refinados e indexados como sendo uma rede cristalina ortorrômbica. Os parâmetros são $a = 16,095\text{\AA}$, $b = 8,242\text{\AA}$ e $c = 7,502\text{\AA}$. Na Tabela 15 são descritas as reflexões indexadas e na Figura 39 é representado o difratograma do complexo $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$.

Tabela 15: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$

$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	h k l
16,05	5,53	100	1 0 0	2,311	38,9	4,32	7 0 0
8,05	11,0	53,3	2 0 0	2,248	40,0	3,58	6 2 0
5,37	16,5	48,0	3 0 0	2,175	41,5	6,19	4 3 1
4,12	21,5	13,0	0 2 0	2,099	43,0	3,54	5 2 2
3,75	23,8	3,51	0 0 2	2,002	45,3	2,61	2 4 0
3,55	25,1	6,12	4 0 1	1,929	47,1	4,32	2 4 1
3,30	27,0	9,67	2 2 1	1,742	52,5	3,53	9 0 1
2,894	30,9	10,4	3 1 2	1,683	54,5	4,38	4 3 3
2,543	35,3	12,2	5 2 0	1,653	55,6	5,25	4 4 2
2,479	36,2	4,34	1 0 3	1,406	66,5	4,32	4 0 5
2,399	37,4	3,55	5 2 1	1,360	69,0	3,53	5 0 5

Figura 39: Difratograma do $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$

IV.2.b – Obtenção de nanopartículas de prata

Os compostos de prata com os ácidos glicólico, málico, tartárico e mandélico podem formar partículas nanométricas. Estes complexos foram submetidos à irradiação UV e ao tratamento térmico na tentativa de se obter partículas ainda menores. Estes compostos são brancos e ficam acinzentados após irradiação UV ou tratamento térmico, indicando que ambos os processos provocam a redução parcial do íon prata (I) para Ag^0 . Através da análise dos espectros de dispersão de raios X (EDX) foi confirmada a presença de prata. A cristalinidade das partículas foi confirmada através da difração do feixe de elétrons pelas amostras.

O estado de oxidação da prata no complexo sem irradiação UV ou tratamento térmico é monovalente (Ag^+). Porém, durante as medidas de EDX ou de MET, a prata se reduz a Ag^0 , pois os compostos são fotossensíveis.

As imagens foram gravadas em ‘campo claro’ e em ‘campo escuro’. Ambas as formas podem ser utilizadas para a análise do tamanho médio das partículas, porém somente as imagens em ‘campo escuro’ podem ser utilizadas para determinar o tamanho médio de cristais, pois a luz orientada somente difrata em planos cristalinos que possuem a mesma orientação.

Antes da análise por MET, os quatro compostos foram dispersos em tolueno com banho de ultra-som por 5 minutos.

Na Figura 40 são apresentadas as imagens obtidas dos complexos glicolato de prata e malato de prata antes da incidência de radiação UV ou tratamento térmico e na Figura 41 são apresentadas as imagens obtidas dos complexos tartarato de prata e mandelato de prata antes de serem irradiados com luz UV ou tratamento térmico.

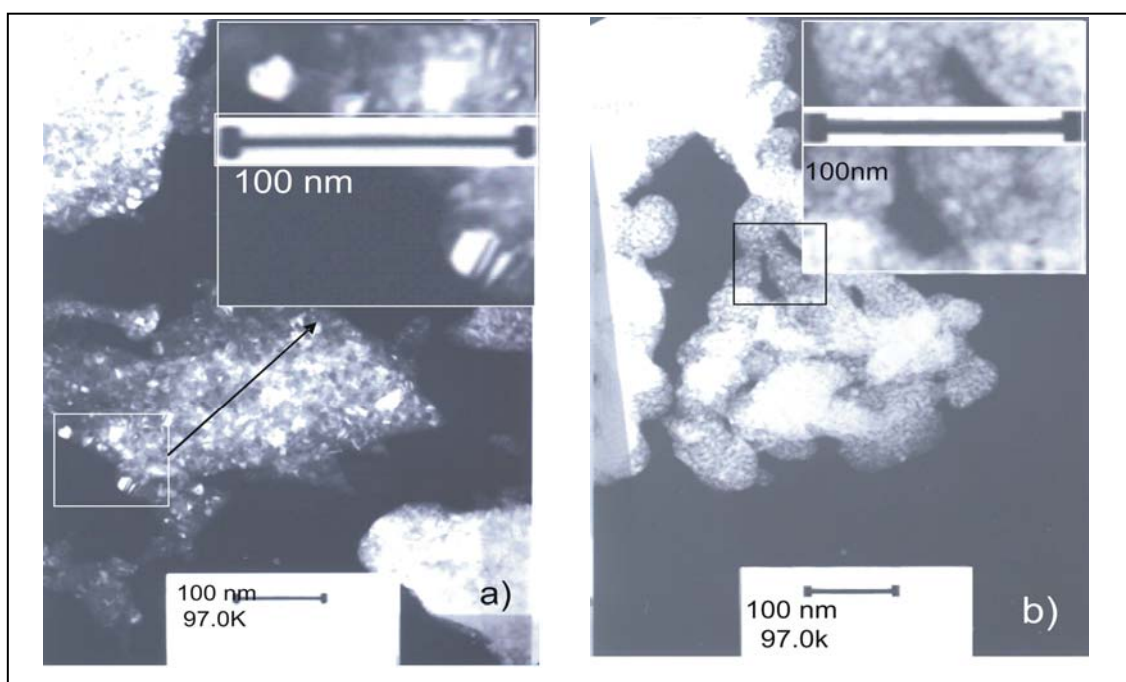


Figura 40: MET dos complexos glicolato de prata (a) e malato de prata (b)

Nota-se que as partículas provenientes do glicolato de prata Figura 40a, possuem tamanho entre 20 e 25 nm e não apresentam forma bem definida. Na Figura 40b, pode-se observar a imagem obtida para o malato de prata. As partículas deste composto possuem tamanho médio de 10 nm e na ampliação feita da imagem é possível notar que estas partículas possuem a mesma forma.

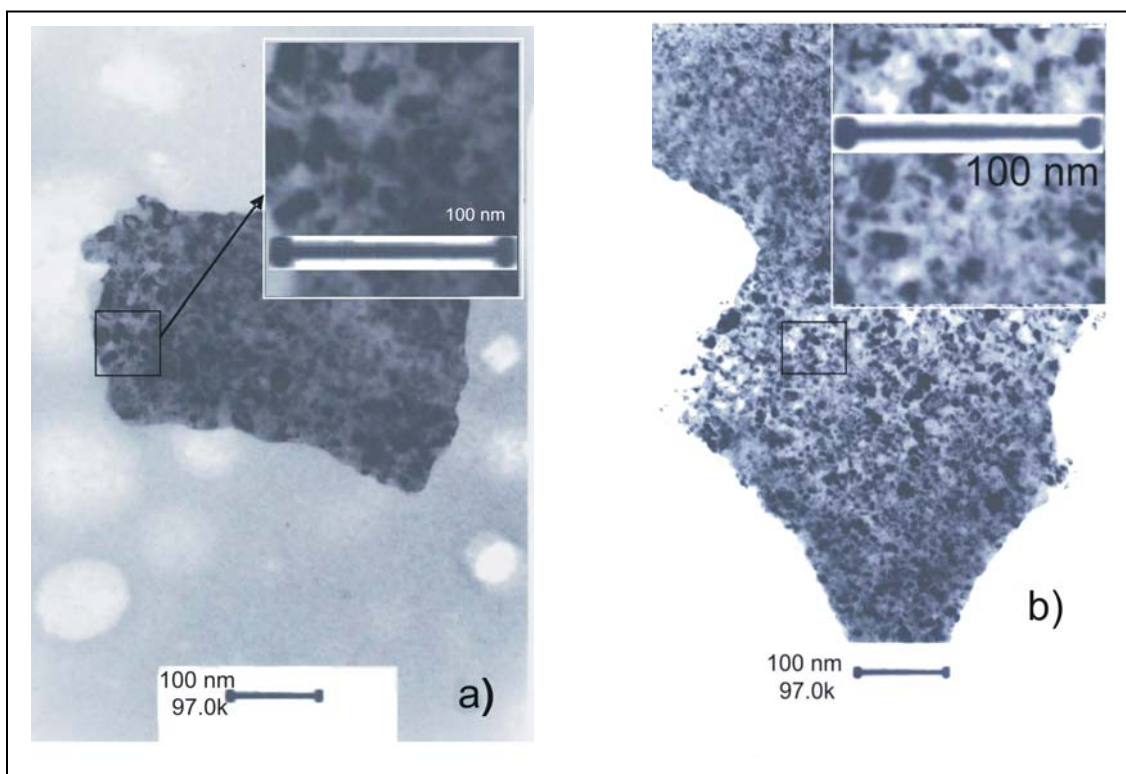


Figura 41: MET dos complexos tartarato de prata (a) e mandelato de prata (b)

Para o tartarato de prata (Figura 41a) o tamanho médio de partículas é maior que 15 nm. Para o mandelato de prata, de fórmula molecular $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$, pode-se confirmar pela análise por MET em 'campo escuro', Figura 41b, que os cristais deste composto possuem tamanho médio de 15 nm.

Incidência de radiação UV

Foram escolhidos apenas o tartarato de prata e o mandelato de prata para o estudo do efeito da radiação UV na forma e tamanho das nanopartículas. Os compostos antes do tratamento com radiação UV eram brancos e passaram a cinza escuro após o tratamento. A Figura 42 descreve as micrografias de MET para o composto mandelato de prata e o tartarato de prata depois do tratamento fotoquímico descrito no item III.9.

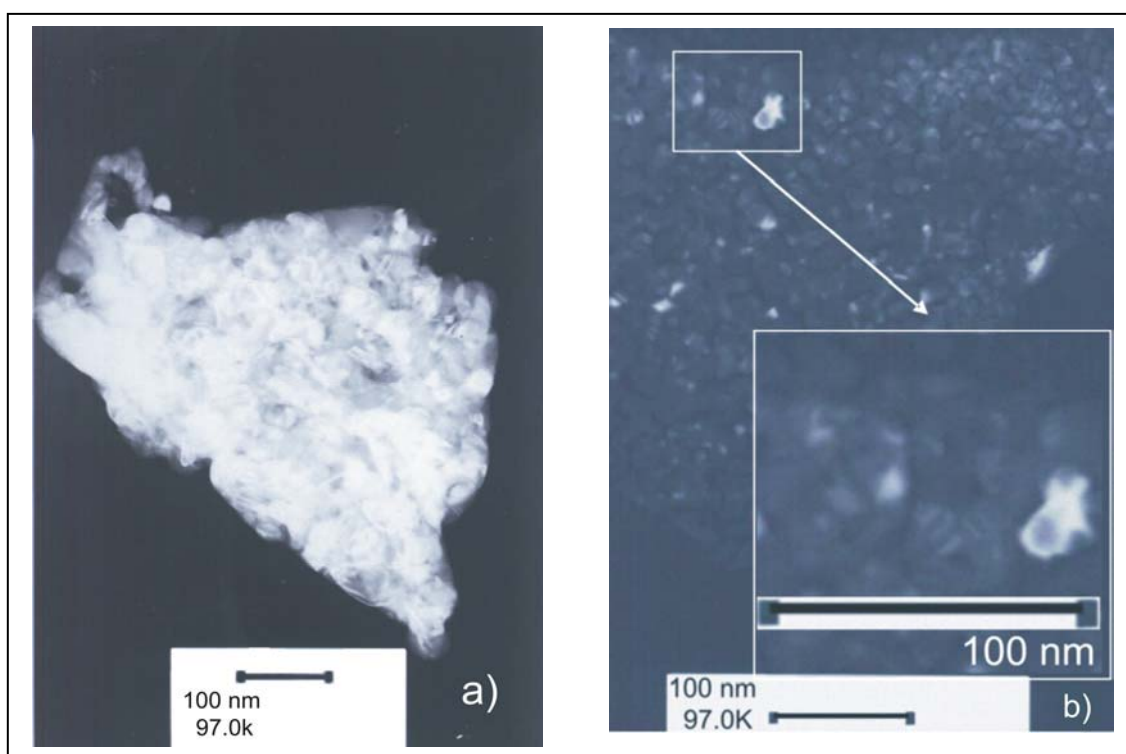


Figura 42: MET do tartarato de prata (a) e do mandelato de prata (b) após a radiação UV

Analisando-se as imagens apresentadas na Figura 42 e comparando-as com as imagens apresentadas na Figura 41, pode-se perceber que, nos dois casos, as partículas de prata são bem maiores, indicando que a incidência de radiação UV não teve a eficiência esperada.

Tratamento térmico

O estudo do efeito do tratamento térmico no tamanho e na forma das partículas obtidas foi realizado para todos os compostos, porém, o tartarato de prata foi escolhido para um estudo mais detalhado. Este composto foi submetido ao tratamento térmico descrito no item III.9. Após este tratamento, parte dos produtos obtidos foi analisada por difração de raios X e por MET.

O tratamento térmico dos compostos foi realizado na tentativa de se obter partículas ainda menores. Na Figura 43 são representados o glicolato de prata e o malato de prata após o tratamento descrito no item III.9.

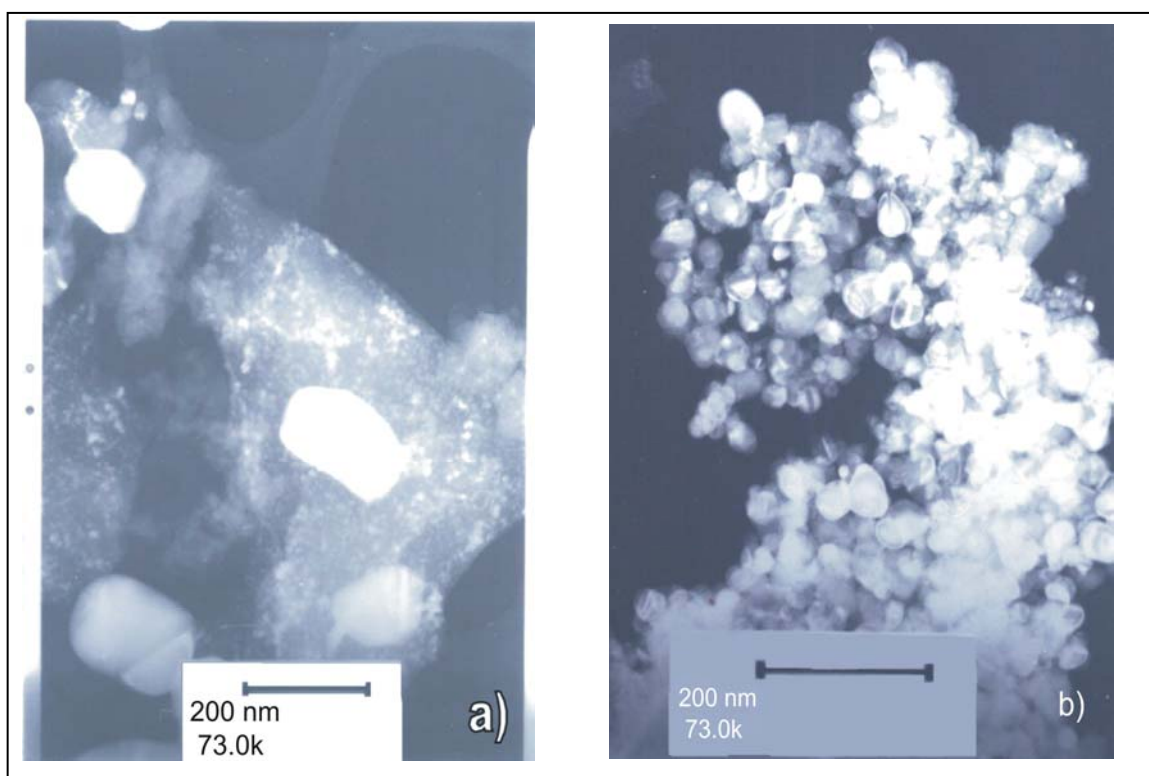


Figura 43: MET do glicolato de prata (a) e do malato de prata (b) após tratamento térmico

Analisando-se a imagem apresentada na Figura 43a, pode-se observar que para o glicolato de prata, há partículas de, aproximadamente, 200 nm e 20 nm. Neste sistema, o tratamento térmico não foi eficiente para se obter uniformidade e redução do tamanho médio das partículas.

As partículas do malato de prata possuem tamanho médio de 10 nm e homogeneidade em sua formulação original (vide Figura 40b). Após o tratamento térmico manteve-se a homogeneidade na forma das partículas, porém o tamanho médio das partículas passou para 40 nm, como pode ser observado na Figura 43b.

O mandelato de prata foi submetido ao tratamento térmico descrito no item III.9. As imagens obtidas por MET são apresentadas na Figura 44.

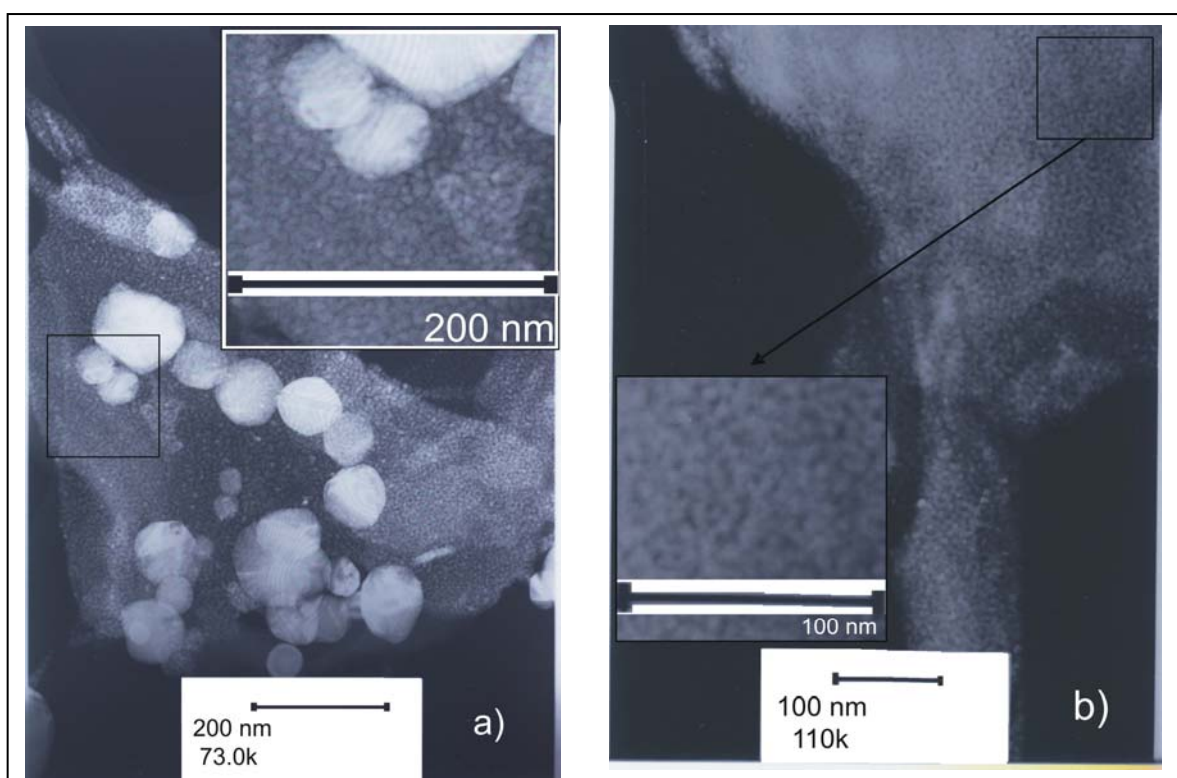


Figura 44: MET do mandelato de prata a 175°C (a) e a 220°C (b)

Pelas imagens obtidas por MET em campo claro do mandelato de prata pode-se observar que em 175°C (Figura 44a), há partículas de 200 nm e de 5 nm, como mostra a ampliação da figura. Quando este composto é aquecido até 220°C nota-se pela imagem obtida por MET que há formação somente de partículas com tamanho médio de 5 nm.

Na Figura 45 são apresentadas as imagens obtidas por MET do tartarato de prata nas temperaturas de 150, 190 e 220°C. A imagem apresentada na Figura 45b está em campo claro e as demais imagens da Figura 45 estão em campo escuro.

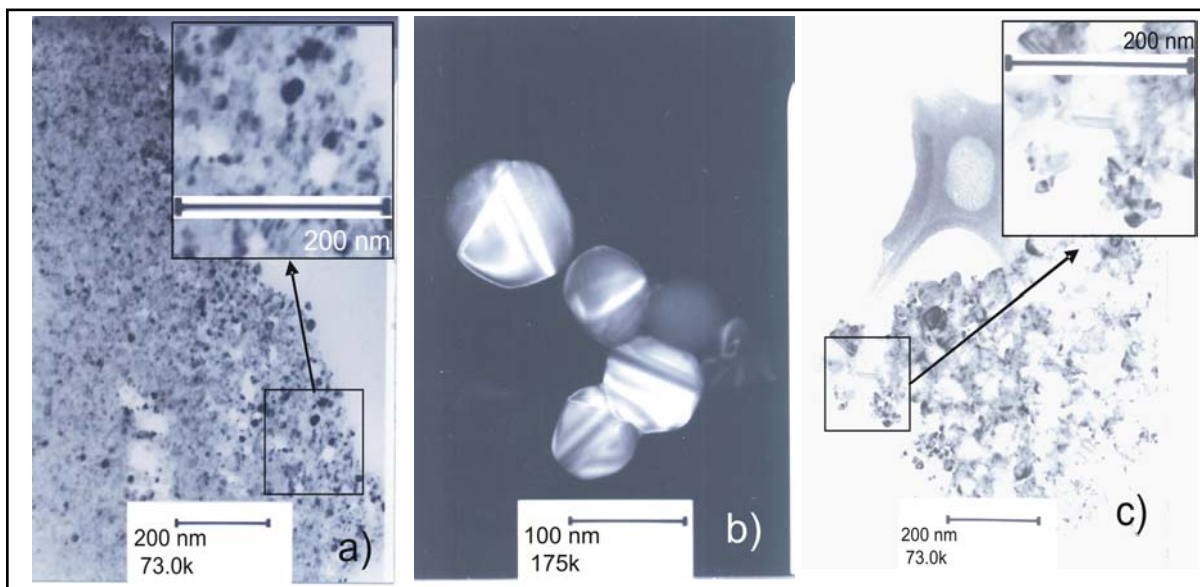


Figura 45: MET do tartarato de prata a 150°C(a), 190°C(b) e 220°C(c)

É possível observar, analisando-se as imagens obtidas por MET do tartarato de prata, que em 190°C (Figura 45b) há formação de partículas de 200 nm de diâmetro, enquanto que em 150°C, as partículas formadas têm tamanho médio de 20 nm. Quando este composto é aquecido até 220°C, observa-se a formação de partículas também com tamanho médio de 20 nm (Figura 45c).

Difração de raios X

Após o tratamento térmico descrito no item III.9, os produtos obtidos a partir dos compostos de prata, bem como os seus respectivos compostos originais, foram analisados por difração de raios X. Todos os difratogramas

foram obtidos utilizando-se passo de $0,05^\circ$ e tempo (de contagem) de 1 segundo.

Os difratogramas do glicolato de prata e do malato de prata são apresentados na Figura 46. Nesta figura nota-se que, sem tratamento térmico, os compostos possuem padrão de difração que não contêm as reflexões da prata metálica. Porém, após o tratamento térmico, somente é possível observar as reflexões provenientes da prata metálica. Para o malato de prata tratado a 190°C (Figura 46b), observa-se que as reflexões existentes são alargadas em relação ao mesmo composto tratado a 900°C . Esse alargamento da reflexão não é observado no glicolato de prata tratado a 205°C (Figura 46a) em relação ao mesmo composto tratado a 900°C . Na análise do tamanho de partículas por MET, pode-se comprovar que as partículas do malato de prata são bem menores que as partículas do glicolato de prata, quando ambos são tratados termicamente.

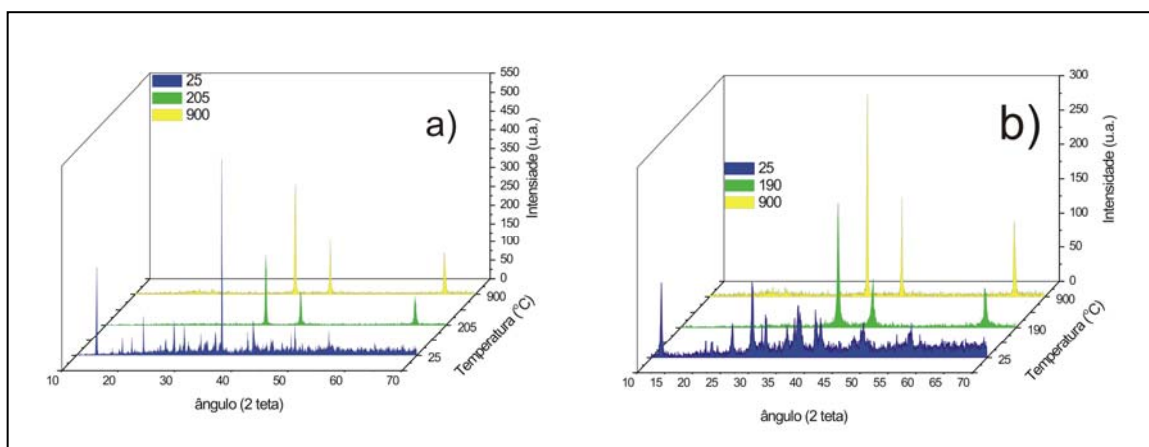


Figura 46: Difratogramas do glicolato de prata(a) e do malato de prata(b) em diferentes temperaturas

O mandelato de prata foi aquecido nas seguintes temperaturas 170, 220 e a 900°C . Os difratogramas obtidos são descritos na Figura 47. Pode-se observar que nas temperaturas de 220 e 900°C , há somente reflexões provenientes da prata metálica, enquanto que para o composto tratado até a

temperatura de 170°C, é possível identificar reflexões de prata metálica e reflexões provenientes da difração do composto. Antes do tratamento térmico, (Figura 47) não há reflexões referentes à prata metálica, mas somente reflexões do mandelato de prata, cujos parâmetros de rede cristalina foram indexados e enviados ao JCPDS - CD-ROM by *International Center for Diffraction Data*, em 2001.

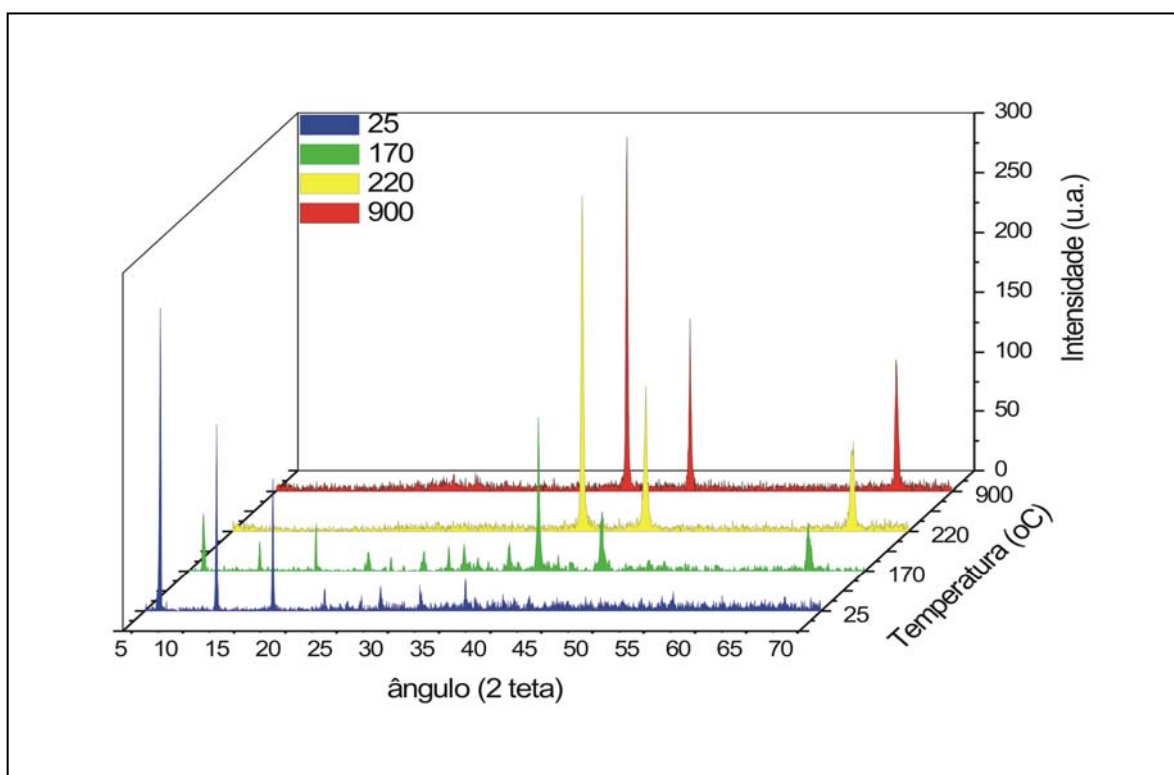


Figura 47: Difrátogramas do mandelato de prata em diferentes temperaturas

O padrão de difração do tartarato de prata foi obtido em diferentes temperaturas. Nota-se na Figura 48, que acima de 190°C, as reflexões mais intensas são referentes às reflexões da prata metálica, tipicamente nos ângulos 2θ de 38,2; 44,4 e 64,5. Pode-se notar também pela Figura 48, o alargamento de algumas reflexões, o que denota que o feixe de raios X está sendo difratado por um material contendo partículas nanométricas. Acima de 450°C observam-

se reflexões muito finas, demonstrando que se trata de um material cristalino, porém, sem dimensões nanométricas como ocorre de 190 a 230°C.

Nas temperaturas de 160 a 180°C, são observadas reflexões que são referentes ao tartarato de prata e à prata metálica. Em 190°C, há um alargamento das reflexões, porém o tamanho médio das partículas ficou acima do esperado, como descrito na Figura 48. Esperava-se que nesta temperatura as partículas tivessem tamanho médio bem menores que 200nm .

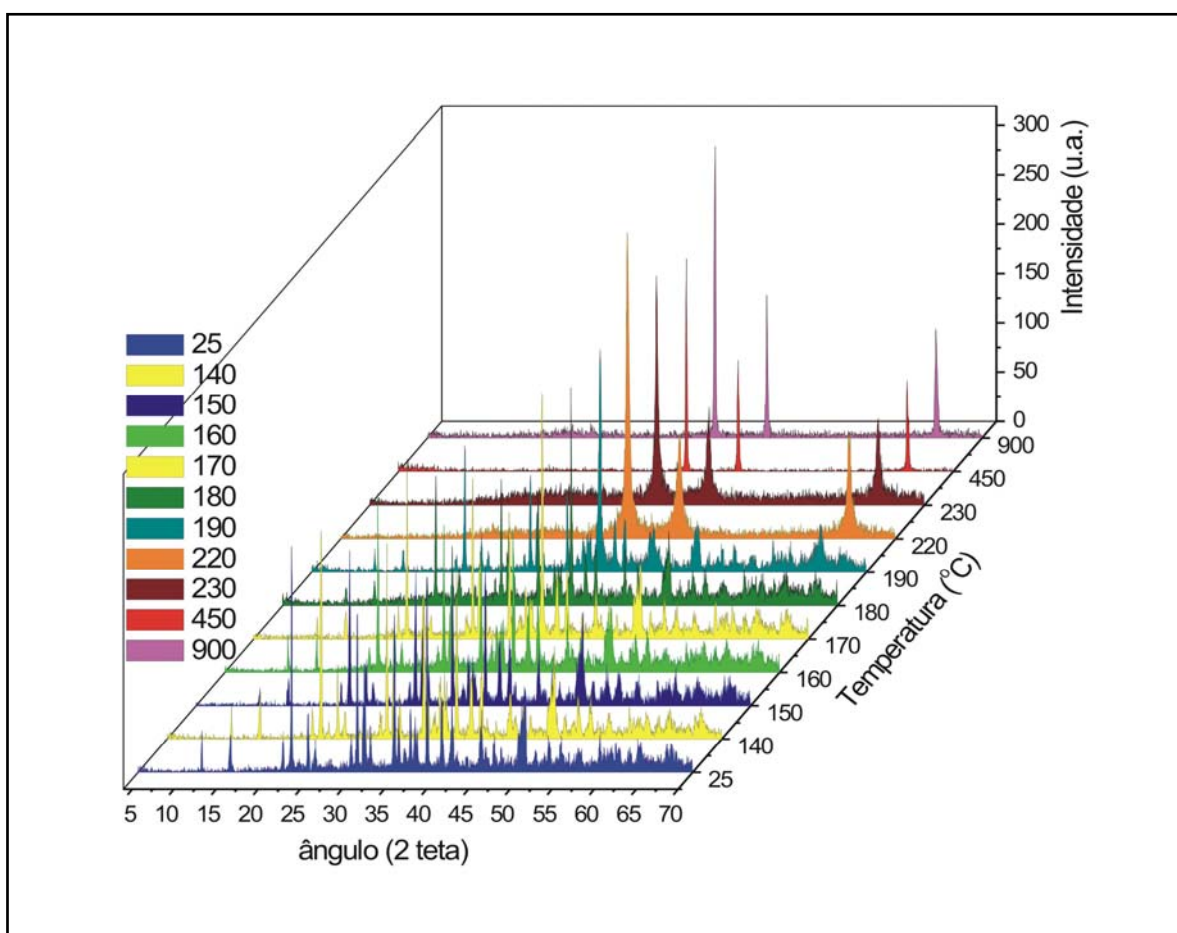


Figura 48: Difrátogramas do tartarato de prata em diferentes temperaturas

IV.2.c – Testes biológicos

Atividade antimicobacteriana

Através dos testes realizados com Micobactérias do tipo *M.tuberculosis*, *M.avium* e *M.kansasii*, comprovou-se que os compostos de prata possuem ótima atividade contra bactérias desses tipos.

Os ácidos usados para a síntese destes novos compostos são utilizados também nas indústrias de alimentos e cosméticos, sendo baixa a concentração mínima requerida para que estes compostos tenham efeitos bactericidas. Há possibilidade destes compostos serem utilizados em alimentos ou em cosméticos sem alterar as propriedades dos produtos já existentes. Outras possíveis aplicações seriam como agentes farmacológicos, no tratamento de ferimentos da pele humana, desinfecção de ambientes hospitalares e demais materiais que se encontram em contato com bactérias.

Assim como foi descrito anteriormente, o glicolato de prata foi dissolvido em água destilada para obtenção de uma solução estoque na concentração de 256 µg/mL. As soluções posteriores foram preparadas pela adição no meio líquido 7H9. As suspensões das espécies de micobactérias, a saber, *M.tuberculosis* ATCC 27294, *M.avium* ATCC 15769 e *M.kansasii* ATCC 12478, foram incubadas juntamente com as diluições do glicolato de prata, em placas com 96 poços a 37°C por 7 dias. A sensibilidade e/ou resistência dos microrganismos ao referido composto, foi determinada pelo crescimento bacteriano indicado pela mudança de cor do corante Alamar Blue, de azul para rosa. A cor azul do corante indica inibição de crescimento bacteriano. Os resultados da atividade antimicobacteriana do glicolato de prata são

apresentados na Tabela 16. A inibição do crescimento está representada pelo sinal positivo e a resistência da micobactéria está representada pelo sinal negativo.

Tabela 16: Determinação da CIM do glicolato de prata

Espécies de Micobactérias	Testes	Inibição (positivo)/crescimento (negativo) Concentrações do glicolato de prata em solução aquosa (µg/mL)							
		80	40	20	10	5	2,5	1,75	Controle
<i>M.tuberculosis</i>	3	+	+	+	+ CIM	–	–	–	–
<i>M.avium</i>	3	+	+	+	+	+ CIM	–	–	–
<i>M.kansasii</i>	3	+	+	+	+	+ CIM	–	–	–

(+) Inibição do crescimento bacteriano (–) Não inibição do crescimento bacteriano

CIM – Concentração Inibitória Mínima

Os resultados mostram que a atividade micobacteriana do glicolato de prata contra *M.tuberculosis* ATCC 27294 tem CIM de 10 µg/mL. Para as micobactérias do tipo *M.avium* ATCC 15769 e *M.kansasii* ATCC 12478, a CIM foi de 5 µg/mL.

Para o malato de prata, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para o glicolato de prata. Os resultados obtidos através do teste com as micobactérias são descritos na Tabela 17.

Tabela 17: Determinação da CIM do malato de prata

Espécies de Micobactérias	Testes	Inibição (positivo)/crescimento (negativo) concentrações do malato de prata em solução aquosa (µg/mL)							
		80	40	20	10	5	2,5	1,75	Controle
<i>M. tuberculosis</i>	3	+	+	+	+ CIM	–	–	–	–
<i>M.avium</i>	3	+	+	+	+	+ CIM	–	–	–
<i>M. kansasii</i>	3	+	+	+	+ CIM	–	–	–	–

(+) Inibição do crescimento bacteriano (–) Não inibição do crescimento bacteriano

CIM – Concentração Inibitória Mínima

Os resultados mostram que a atividade micobacteriana do malato de prata contra *M.tuberculosis* ATCC 27294 e *M.kansasii* ATCC 12478 tem CIM de 10 µg/mL. Para as micobactérias do tipo *M.avium* ATCC 15769 a CIM foi de 5 µg/mL.

Para o complexo tartarato de prata, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para o glicolato de prata. Os resultados obtidos através do teste com as micobactérias são descritos na Tabela 18.

Tabela 18: Determinação da CIM do tartarato de prata

Espécies de Micobactérias	Testes	Inibição (positivo)/crescimento (negativo) concentrações do tartarato de prata em solução aquosa (µg/mL)							
		64	32	16	8	4	2	1	Controle
<i>M.tuberculosis</i>	3	+	+	+	+ CIM	–	–	–	–
<i>M.avium</i>	3	+	+	+	+	+	+ CIM	–	–
<i>M.kansasii</i>	3	+	+	+	+	+ CIM	–	–	–

(+) Inibição do crescimento bacteriano (–) Não inibição do crescimento bacteriano

CIM – Concentração Inibitória Mínima

Os resultados mostram que a atividade micobacteriana do composto tartarato de prata contra *M.tuberculosis* ATCC 27294 tem CIM de 8 µg/mL. Para as micobactérias do tipo *M.avium* ATCC 15769 a CIM foi de 2 µg/mL e para *M.kansasii* ATCC 12478 a CIM foi de 4 µg/mL.

Para o mandelato de prata, seguiu-se o mesmo procedimento adotado para o glicolato de prata. Os resultados obtidos através do teste com as micobactérias são descritos na Tabela 19.

Tabela 19: Determinação da CIM do mandelato de prata

Espécies de Micobactérias	Testes	Inibição (positivo)/crescimento (negativo) concentrações do mandelato de prata em solução aquosa ($\mu\text{g/mL}$)							
		64	32	16	8	4	2	1	Controle
<i>M.tuberculosis</i>	3	+	+	+ CIM	–	–	–	–	–
<i>M.avium</i>	3	+	+	+	+	+ CIM	–	–	–
<i>M.kansasii</i>	3	+	+	+	+ CIM	–	–	–	–

(+) Inibição do crescimento bacteriano (–) Não inibição do crescimento bacteriano

CIM – Concentração Inibitória Mínima

Os resultados mostram que a atividade micobacteriana do mandelato de prata contra *M.tuberculosis* ATCC 27294 tem CIM de 16 $\mu\text{g/mL}$. Para as micobactérias do tipo *M.avium* ATCC 15769 a CIM foi de 4 $\mu\text{g/mL}$ e *M.kansasii* ATCC 12478 a CIM foi de 8 $\mu\text{g/mL}$.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de MIC para os complexos glicolato de prata (1), malato de prata (2), tartarato de prata (3) e mandelato de prata (4).

Tabela 20: Resultados CIM para os compostos de prata

Complexo	Espécies de Micobactérias		
	<i>M.Avium</i> ($\mu\text{g/mL}$)	<i>M.Tuberculosis</i> ($\mu\text{g/mL}$)	<i>M.Kansasii</i> ($\mu\text{g/mL}$)
(1) $[\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3]$	5	10	5
(2) $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5]$	5	10	10
(3) $[\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$	2	8	4
(4) $[\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3]$	4	16	8

Atividade citotóxica

Os testes de citotoxicidade para os complexos de prata, ácidos livres e nitrato de prata foram realizados em colaboração com a Prof^a Dr^a Maria Stella Gonçalves Raddi e com o doutorando Rodrigo Rezende Kitagawa, ambos do Departamento de Microbiologia e Bacteriologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP – Campus de Araraquara.

Os testes foram realizados com as células McCoy B (ATCC 1696) mantidas em meio Eagle (Instituto Adolfo Lutz, adição de 7,5% de soro fetal bovino – Cutilab). Após tripsinização (2,0 mL de solução de tripsina 0,2% + Versene 0,02%, Instituto Adolfo Lutz). Os testes demonstraram que os compostos são bastante tóxicos, assim como o próprio nitrato de prata. Porém, os ácidos livres são pouco tóxicos. O índice citotóxico (IC_{50}), ou seja, a concentração do agente que reduz em 50% a população das células foi obtido através da análise de regressão linear da curva obtida para dose-efeito (concentração x absorbância). Os compostos de prata, incluindo o nitrato de prata têm citotoxicidade em concentrações abaixo de 15 $\mu\text{g/mL}$. Os resultados de citotoxicidade para os complexos, ácidos livres e nitrato de prata são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Citotoxicidade dos complexos, ácidos e AgNO_3

Composto	IC_{50} [$\mu\text{g/mL}$]
Complexos de prata e nitrato de prata	> 15,0
ácido glicólico	312
ácido málico	299
ácido tartárico	304
ácido mandélico	> 500

Na Figura 49 são apresentados os gráficos obtidos para os complexos de prata com glicolato, malato, tartarato e mandelato. Na Figura 50 estão os gráficos obtidos para os ácidos livres e na Figura 51 está o gráfico obtido para o nitrato de prata (AgNO_3).

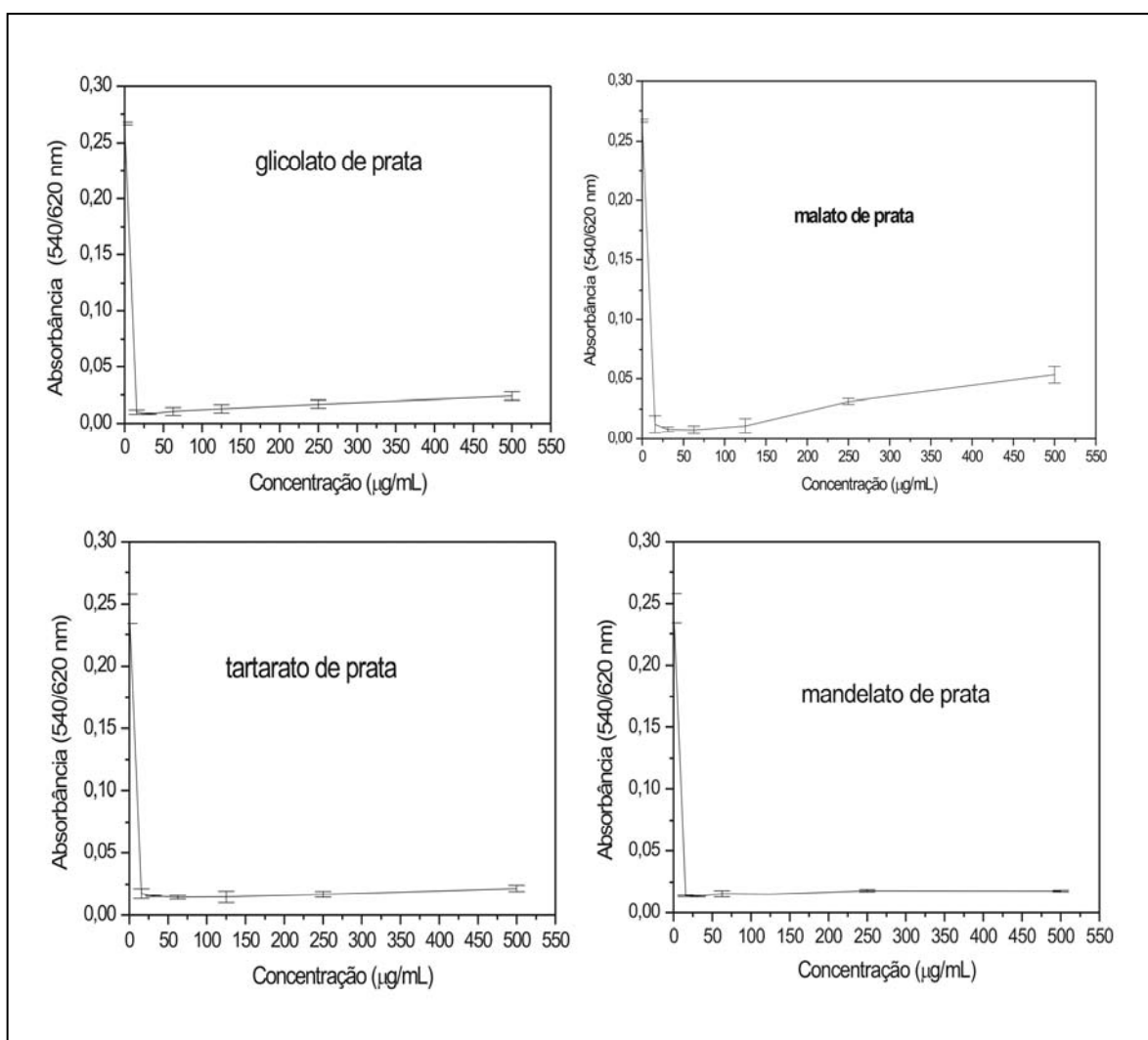


Figura 49: Citotoxicidade dos complexos de prata

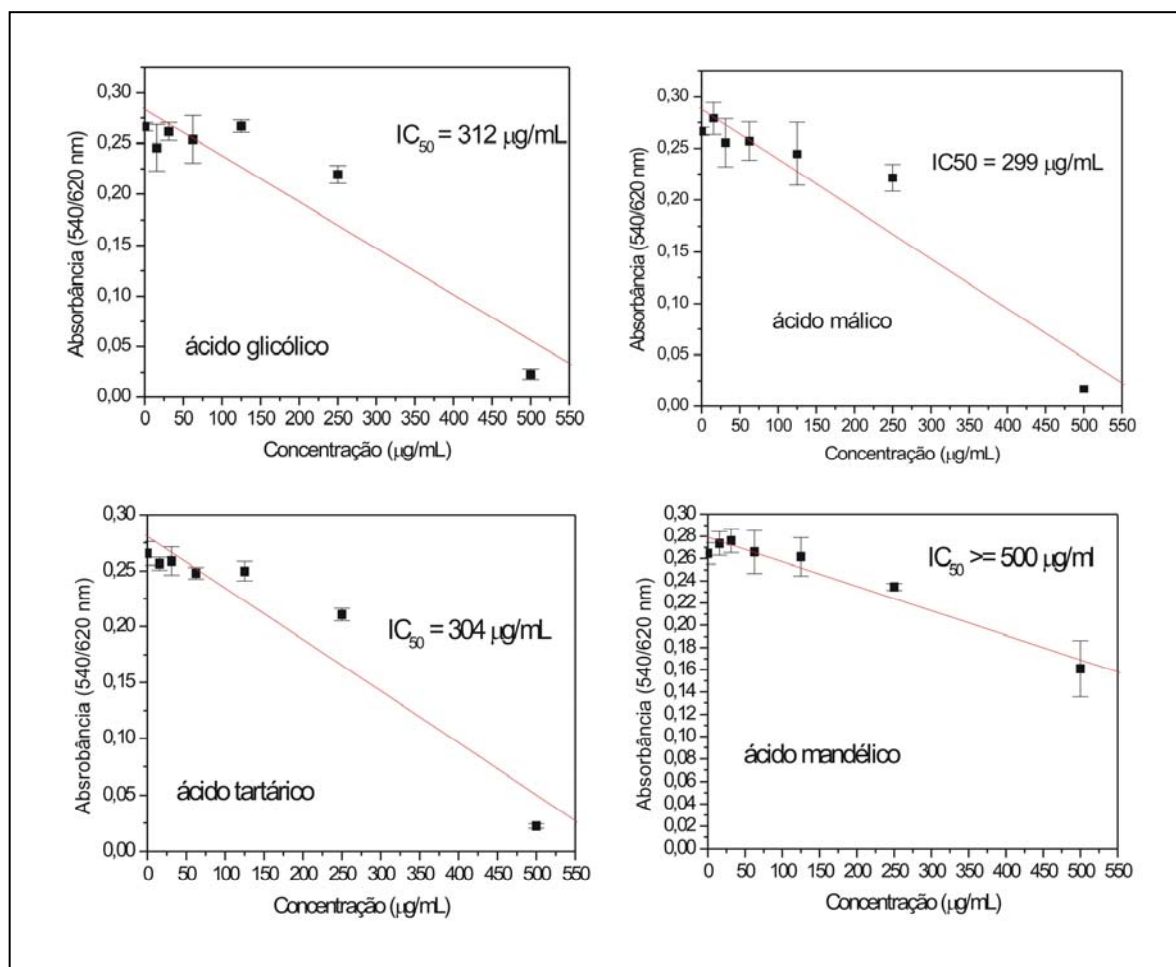


Figura 50: Citotoxicidade dos ácidos livres

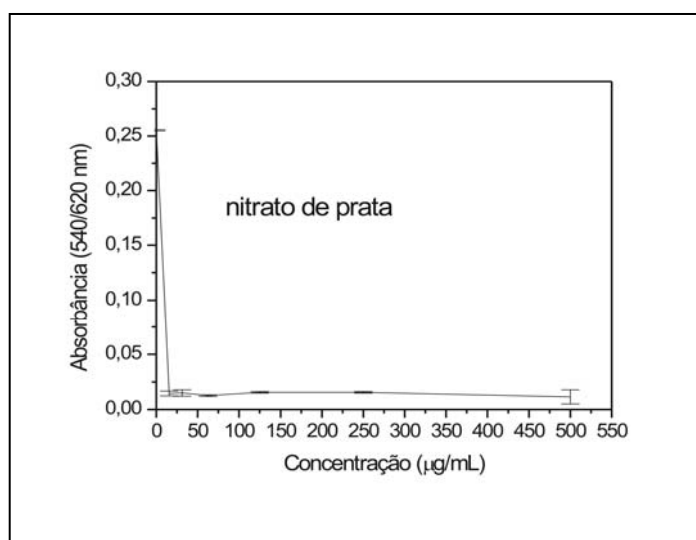


Figura 51: Citotoxicidade do nitrato de prata

IV.3 – Compostos envolvendo o íon chumbo(II)

Foram obtidos três compostos a partir da interação entre o óxido de chumbo(II) com os ácidos glicólico, málico e mandélico. Os compostos obtidos na forma sólida foram caracterizados por análise elementar de carbono e hidrogênio, por absorção atômica para o chumbo e por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}). O composto obtido com o ácido mandélico também foi caracterizado por análise térmica – termogravimétrica e diferencial.

Foram obtidos, também, os difratogramas dos três compostos e suas respectivas reflexões foram indexadas.

IV.3.a – Caracterização dos complexos

Análise elementar e espectroscopia de absorção atômica

Os resultados obtidos da análise elementar e de absorção atômica indicam que os complexos obtidos possuem proporção molar metal:ligante de 1:1 e não apresentam moléculas de água em sua estrutura. Na Tabela 22 estão descritos os valores calculados e experimentais para carbono, hidrogênio e chumbo dos complexos resultantes da interação entre óxido de chumbo(II) e os ácidos glicólico, málico e mandélico. As fórmulas propostas são $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$, $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ e $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$, respectivamente.

Tabela 22: Valores calculados e experimentais dos complexos glicolato, malato e mandelato de chumbo

Composto	valores calculados			resultados experimentais		
	%C	%H	%Pb	%C	%H	%Pb
[PbC ₂ H ₂ O ₃]	8,54	1,08	73,7	8,40	0,76	74,4
[PbC ₄ H ₄ O ₅]	14,2	1,19	61,1	13,7	1,38	61,6
[PbC ₈ H ₆ O ₃]	26, 9	1,70	58,0	27,3	1,74	57,4

Análise Térmica – TG e DTA

O complexo [PbC₈H₆O₃] foi submetido à análise térmica – termogravimétrica e diferencial, da temperatura ambiente até a temperatura de 530°C. O gráfico obtido está representado na Figura 52. Podemos observar que, desde o início do aquecimento ocorre perda de massa, correspondendo a apenas 0,30% da massa total do complexo. Acima de 200 até 300°C, há perda acentuada da massa num processo exotérmico. Acima de 400°C o complexo volta a perder massa de forma acentuada e, novamente, num processo exotérmico. O resíduo formado a 530°C é de óxido de chumbo(II), de acordo com o difratograma de raios X^[72]. A perda de massa acumulada em todos os processos é de 37,6% e a perda de massa calculada, supondo-se a formação do óxido de chumbo (II), é de 37,5%. Comparando-se os valores calculado e experimental, verifica-se que a diferença é de 0,08% em massa.

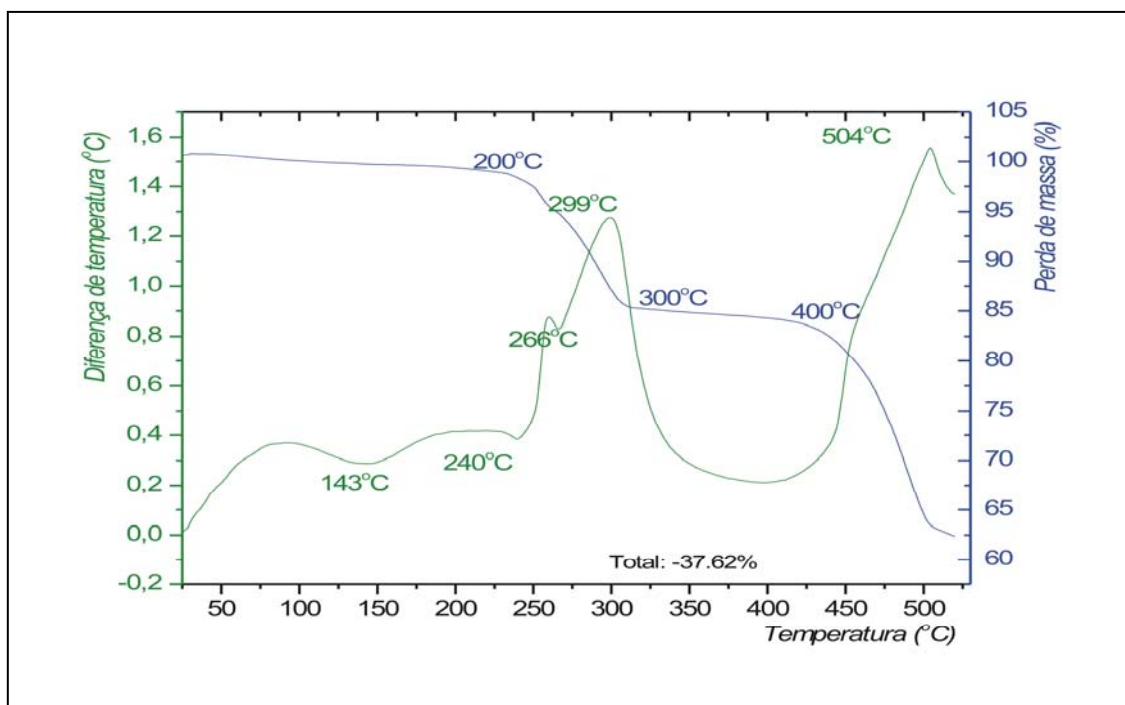


Figura 52: TG/DTA do $[PbC_8H_6O_3]$

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros dos complexos $[PbC_2H_2O_3]$, $[PbC_4H_4O_5]$ e $[PbC_8H_6O_3]$ foram analisados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Para os complexos com os ácidos monocarboxílicos glicólico e mandélico, os espectros são similares e apresentam as vibrações de movimentos simétrico e assimétrico típicas do grupo carboxilato coordenado^[47] nas frequências 1590–1532 cm^{-1} e 1370–1403 cm^{-1} , respectivamente. Os espectros apresentam também vibrações do grupo hidroxil (vizinho ao grupo carboxilato), em sua forma desprotonada, nas frequências 1050 e 1058 cm^{-1} , respectivamente. Assim, propõe-se que o chumbo está coordenado aos grupos carboxilato (COO^-) e α -hidroxil ($\alpha-O^-$), desprotonado, como ocorre em outros complexos^[73].

No espectro do complexo $[PbC_4H_4O_5]$, é possível identificar bandas de absorção em 1579–1542 cm^{-1} e 1407–1312 cm^{-1} . Estas bandas de absorção são indicações de que os dois grupos carboxílicos presentes no ácido málico

estejam na forma desprotonada (COO^-) e coordenados ao chumbo. Outra banda de absorção que justifica esta afirmação está em 1088cm^{-1} . Nesse comprimento de onda ocorre a absorção do oscilador O-H do grupo C-OH vizinho ao grupo carboxílico. Se este grupo C-OH, estivesse participando da coordenação ao chumbo, a absorção estaria deslocada para uma região de menor energia, ou seja, mais próxima de 1050cm^{-1} , como ocorre nos outros dois espectros descritos anteriormente.

Nas Figuras 53, 54 e 55 estão representados os espectros na região do IV de 4000 a 400 cm^{-1} e na Tabela 23 são apresentadas as bandas e as atribuições dos complexos $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$, $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ e $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$, respectivamente.

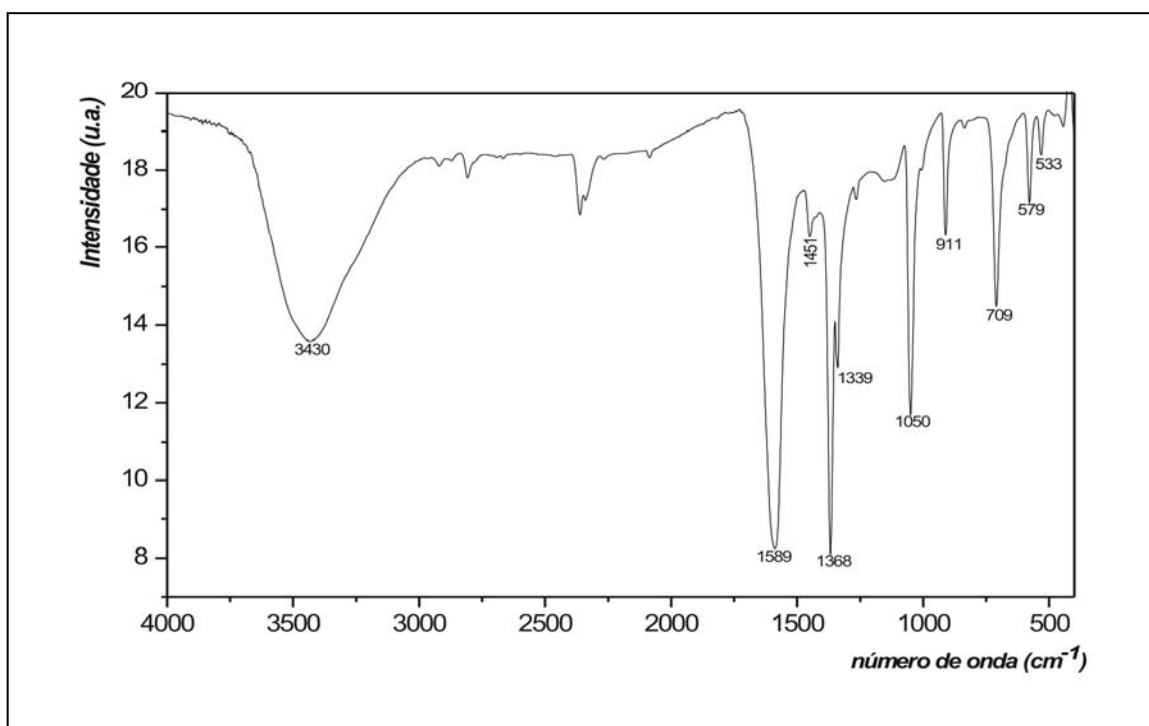


Figura 53: Espectro IV do $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$

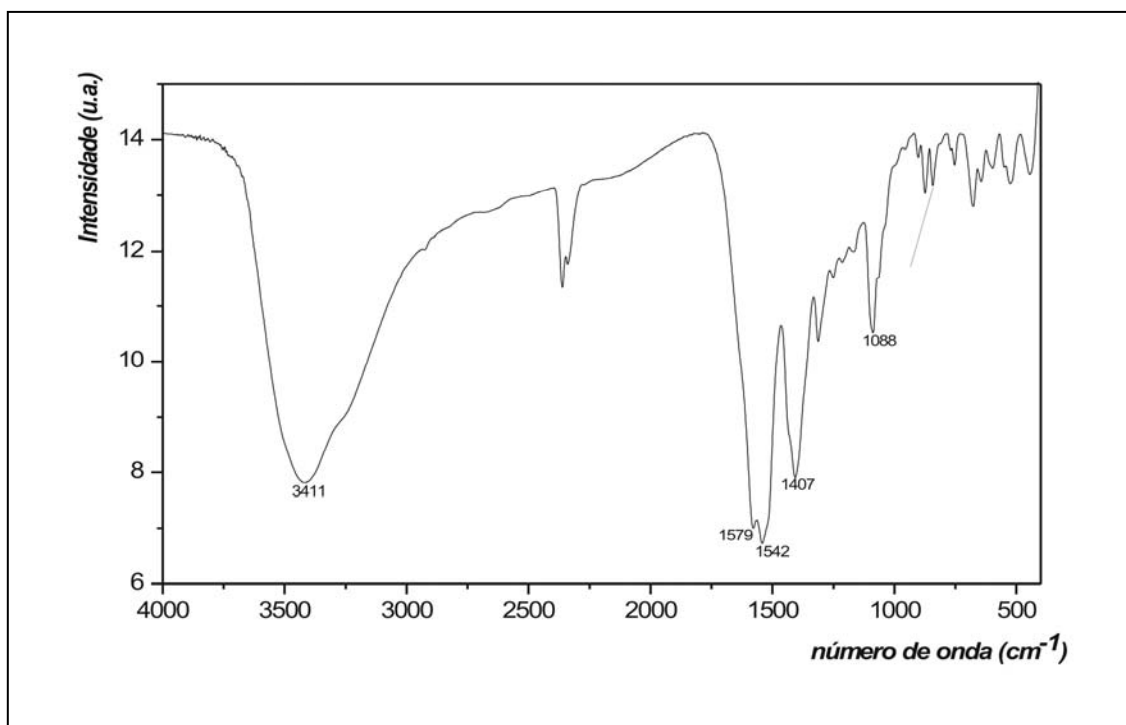
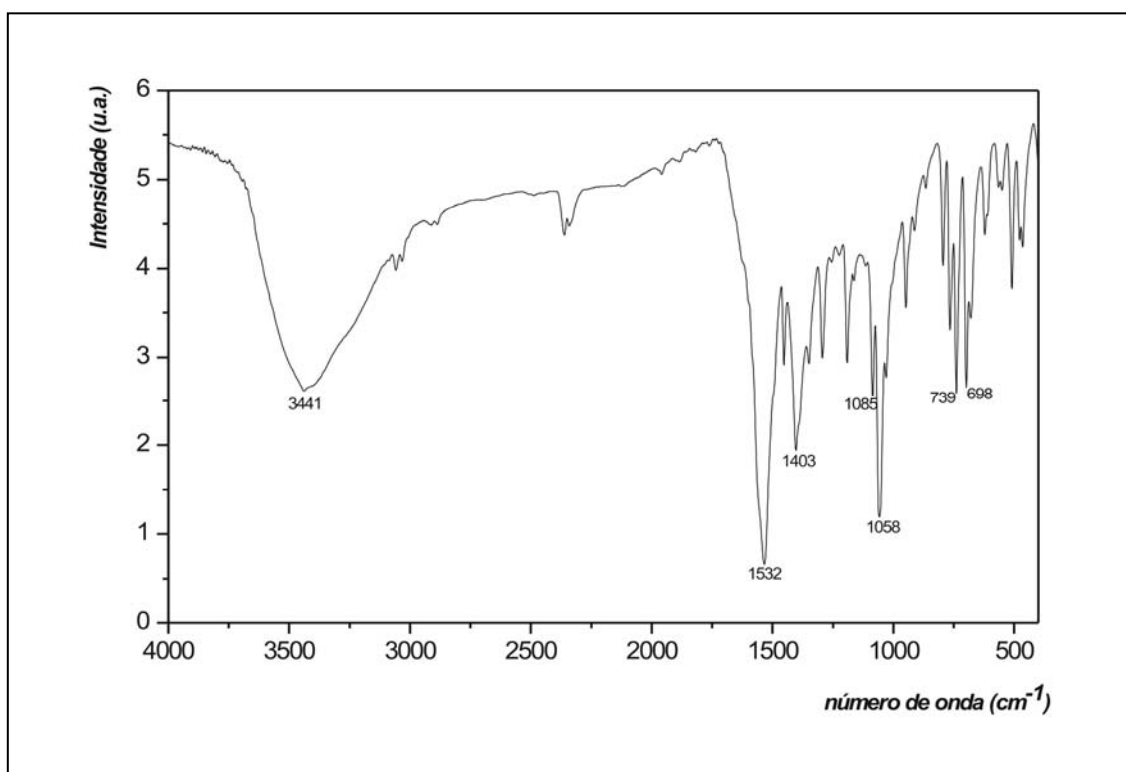
Figura 54: Espectro IV do $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$ Figura 55: Espectro IV do $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$

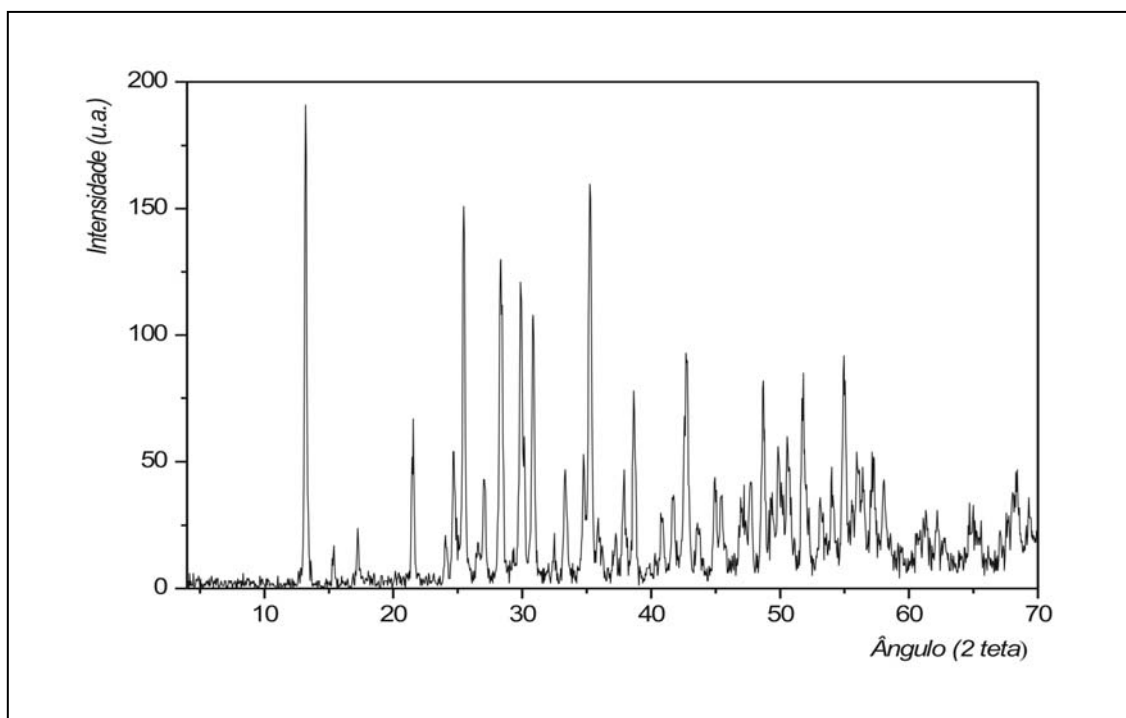
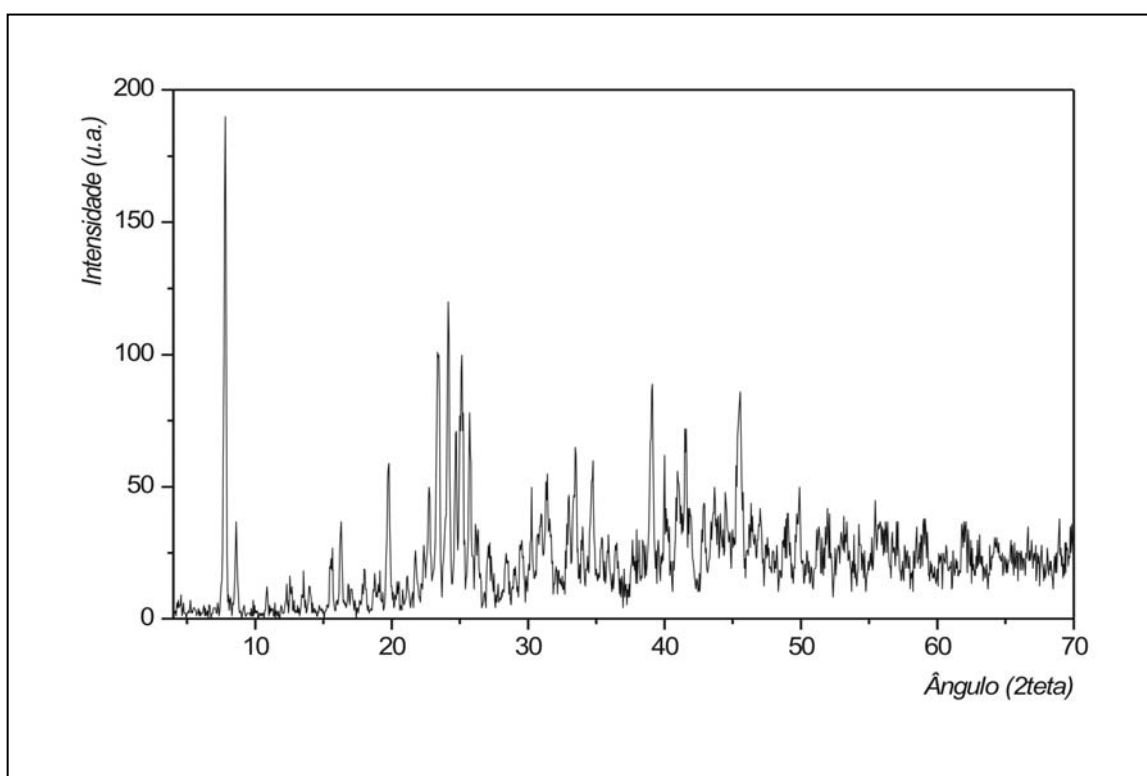
Tabela 23: Frequências observadas nos espectros dos complexos com chumbo(II)

Composto	Freq. (cm ⁻¹)	Atribuição	Grupo	Ref
[PbC ₂ H ₂ O ₃]	1589 (vs)	$\nu_{C=O_{ass}}$	COO ⁻	65,66
	1368 (vs)	$\nu_{C=O_{sim}}$	COO ⁻	
	1050 (s)	ν_{C-O}	CO ⁻	
[PbC ₄ H ₄ O ₅]	1542 (vs)	$\nu_{C=O_{ass}}$	COO ⁻	
	1407 (vs)	$\nu_{C=O_{sim}}$	COO ⁻	
	1088 (m)	ν_{C-OH}	COH	
[PbC ₈ H ₆ O ₃]	1532 (vs)	$\nu_{C=O_{ass}}$	COO ⁻	
	1403 (vs)	$\nu_{C=O_{sim}}$	COO ⁻	
	1058 (s)	ν_{C-O}	CO ⁻	

vs = muito forte; s = forte; m = média

Difratometria de raios X

Os complexos foram submetidos à análise por difração de raios X. Nas Figuras 56, 57 e 58 estão os difratogramas dos compostos de chumbo com os ácidos glicólico, tartárico e mandélico, respectivamente. Utilizando programas computacionais, foi possível indexar os parâmetros de rede cristalina destes compostos. A Tabela 24 descreve os parâmetros obtidos após cuidadoso refinamento dos difratogramas. Nas Tabelas 25, 26 e 27, pode-se observar os valores e as indexações realizadas.

Figura 56: Difratoograma do $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$ Figura 57: Difratoograma do $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$

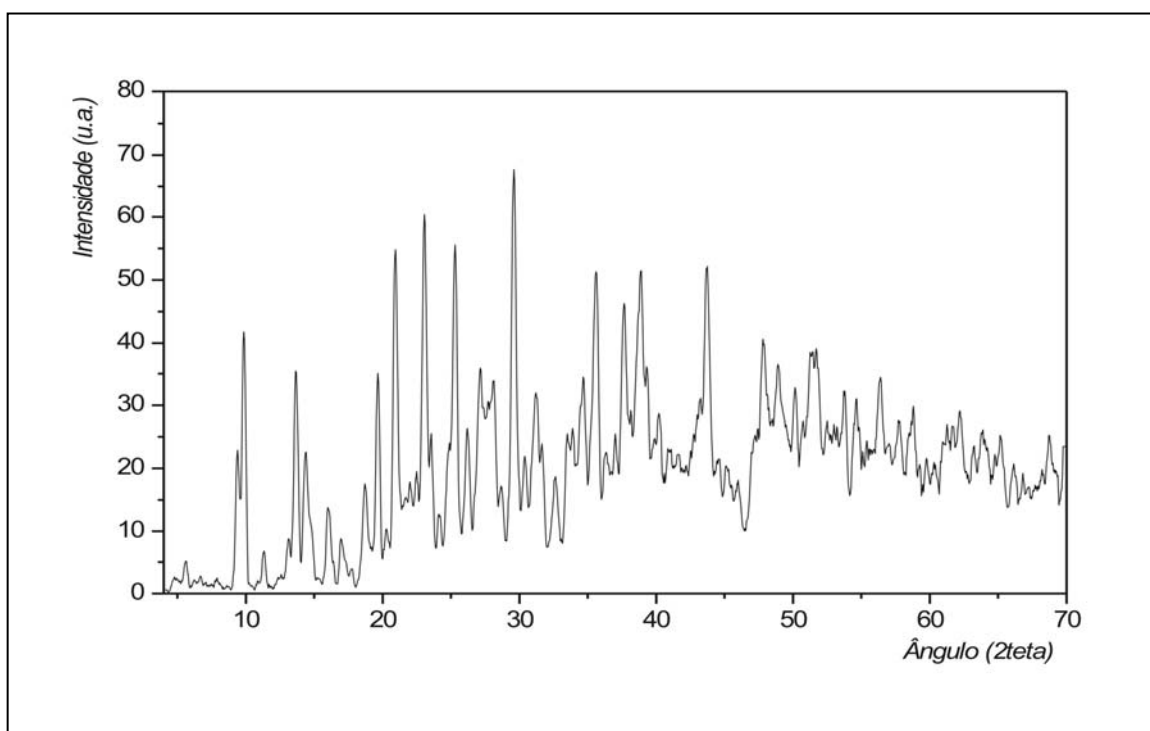
Figura 58: Difratograma do [PbC₈H₆O₃]

Tabela 24: Parâmetros de rede cristalina dos complexos glicolato de chumbo (1), malato de chumbo (2) e mandelato de chumbo (3)

Composto	Sistema	parâmetros			
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha(^{\circ})$
[PbC ₂ H ₂ O ₃]	monoclínico	14,230	5,720	7,356	113,92
[PbC ₄ H ₄ O ₅]	ortorrômbico	16,28	11,37	8,976	
[PbC ₈ H ₆ O ₃]	monoclínico	9,39	17,970	15,620	93,05

Tabela 25: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $[\text{PbC}_2\text{H}_2\text{O}_3]$

d(Å)	2 θ	I/I ₀	h k l	d(Å)	2 θ	I/I ₀	h k l
6,70	13,2	100	0 0 1	2,068	43,7	12,6	1 2 2
5,76	15,4	8,91	0 1 0	2,015	45,0	23,0	5 1 1
5,14	17,2	12,6	1 0 1	1,995	45,4	18,8	4 0 2
4,12	21,5	35,1	2 1 -1	1,933	46,9	18,8	5 2 -2
3,69	24,1	11,0	2 0 -2	1,904	47,7	22,0	4 2 1
3,60	24,7	28,3	1 0 -2	1,868	48,7	42,9	4 1 2
3,49	25,5	79,1	3 1 0	1,843	49,4	19,9	7 0 3
3,29	27,1	22,5	4 0 0	1,826	49,9	29,3	4 0 -4
3,15	29,3	68,1	3 0 1	1,801	50,6	28,3	2 1 3
2,99	29,9	63,3	1 0 8	1,764	51,8	44,5	6 1 1
2,897	30,8	56,5	0 1 2	1,722	53,1	18,9	5 2 1
2,688	33,3	24,6	4 1 -2	1,697	54,0	25,1	5 1 -4
2,576	34,8	27,7	2 2 -1	1,669	55,0	48,2	5 1 2
2,543	35,3	83,8	5 1 -1	1,640	56,0	28,3	7 2 -2
2,500	35,9	14,7	1 2 1	1,612	57,1	28,3	0 1 4
2,410	37,3	11,5	5 1 -2	1,590	58,0	22,5	1 0 4
2,373	37,9	24,6	1 0 -3	1,499	61,8	4,25	5 2 -4
2,327	38,7	40,8	6 0 -2	1,491	62,2	6,52	8 2 -1
2,208	40,8	14,7	4 2 -1	1,449	65,3	7,25	5 3 -3
2,164	41,7	19,4	6 0 0	1,422	67,2	7,03	10 0 -2
2,112	42,8	48,7	6 1 -2	1,380	67,9	5,57	4 3 2

Tabela 26: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $[\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_5]$

d(Å)	2 θ	I/I ₀	h k l	d(Å)	2 θ	I/I ₀	h k l
11,4	7,76	100	0 1 0	2,462	36,5	8,34	5 3 0
8,14	10,9	5,72	2 0 0	2,386	37,7	6,83	5 3 1
7,01	12,6	5,41	0 1 1	2,339	38,5	7,97	4 4 0
5,68	15,6	11,5	0 2 0	2,304	39,1	38,3	2 4 2
5,45	16,2	17,2	3 0 0	2,249	40,1	18,4	0 0 4
4,91	18,0	14,6	3 1 0	2,199	41,0	21,4	4 2 3
4,49	19,8	30,4	0 0 2	2,108	42,9	17,0	3 5 0
4,08	21,8	9,74	4 0 0	2,072	43,6	15,6	3 0 4
3,91	22,7	22,3	3 2 0	2,033	44,5	14,0	4 3 3
3,80	23,4	51,4	0 3 0	1,992	45,5	34,2	2 4 3
3,68	24,1	59,3	1 3 0	1,957	46,4	9,34	8 1 1
3,60	24,7	33,0	3 2 1	1,931	47,0	9,88	0 3 4
3,54	25,1	45,3	4 1 1	1,857	49,0	13,0	4 2 4
3,46	25,8	33,8	1 3 1	1,827	49,9	16,9	5 5 1
3,29	27,1	11,3	4 2 0	1,781	51,3	11,3	1 0 5
3,14	28,4	8,55	5 1 0	1,759	51,9	13,5	8 3 1
3,02	29,5	9,44	4 0 2	1,717	53,3	10,5	3 5 3
2,95	30,2	15,7	5 1 1	1,687	54,3	9,23	3 1 5
2,848	31,4	20,5	1 1 3	1,656	55,4	13,3	8 4 0
2,716	32,9	17,2	6 0 0	1,563	59,1	9,61	10 2 0
2,676	33,5	26,6	1 4 1	1,495	62,0	8,88	8 5 1
2,582	34,7	22,8	2 4 1	1,448	64,3	6,16	6 2 5
2,534	35,4	8,36	6 1 1	1,402	66,7	5,00	0 8 1
2,499	35,9	7,62	2 2 3	1,362	68,9	7,41	11 3 1

Tabela 27: Indexação das reflexões observadas no difratograma do $[\text{PbC}_8\text{H}_6\text{O}_3]$

d(Å)	2θ	I/I ₀	h k l	d(Å)	2θ	I/I ₀	h k l
9,40	9,43	39,7	1 0 0	2,471	36,3	18,2	1 7 0
8,96	9,86	69,9	0 2 0	2,426	37,0	20,0	2 6 -2
7,78	11,3	12,2	0 0 2	2,386	37,7	49,4	0 3 -6
6,48	13,7	53,2	1 2 0	2,314	38,9	59,2	4 1 -1
6,16	14,3	35,6	1 0 -2	2,290	39,3	37,2	2 4 -5
5,52	16,0	24,3	1 1 2	2,242	40,2	25,1	2 6 4
5,22	17,0	13,1	0 0 3	2,201	41,0	16,3	2 1 6
4,74	18,7	24,0	2 0 0	2,071	43,7	61,4	3 6 2
4,51	19,7	52,4	1 1 -3	1,900	47,8	44,5	2 8 -3
4,24	20,9	80,1	1 1 -2	1,862	48,9	35,8	3 6 4
3,85	23,1	79,8	0 1 4	1,818	50,5	14,2	4 1 5
3,52	25,3	79,5	0 5 1	1,778	51,3	16,1	1 8 5
3,40	26,2	25,1	0 4 3	1,765	51,9	16,9	2 0 8
3,28	27,1	41,9	2 3 2	1,703	53,8	14,1	5 2 3
3,17	28,1	41,3	2 2 3	1,679	54,9	13,9	1 1 9
3,016	29,6	100	1 0 5	1,631	56,4	19,1	0 10 4
2,937	30,4	22,8	0 6 1	1,595	58,0	12,6	3 8 -5
2,863	31,2	40,4	1 1 5	1,570	59,0	13,5	5 0 5
2,743	32,6	14,8	3 0 5	1,491	62,2	16,7	2 7 -8
2,672	33,5	29,0	1 6 2	1,457	64,1	14,3	3 7 7
2,586	34,8	35,5	3 1 3	1,430	65,2	14,4	5 3 -7
2,521	35,6	59,7	2 6 0	1,365	68,7	15,2	6 5 -3

Capítulo V – Considerações Finais

V.1 – Compostos envolvendo o íon Mo(VI)

Os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, onde M = metais alcalinos e $n = 1$ ou $\frac{1}{2}$ e $(C_2H_2O_3^{2-})$ = glicolato²⁻, possuem proporção molar metal:ligante de 1:2. O ligante se coordena ao metal através do grupo carboxilato, na forma monodentada, e pelo grupo α -hidroxil, ambos os grupos desprotonados. O íon alcalino presente nesta série exerce influência no tamanho da cela unitária. O composto com o íon lítio, por exemplo, tem o menor volume, enquanto que o composto com o íon cézio, o maior volume.

Os compostos da série $M_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot nH_2O$, são fotossensíveis, assim como o complexo $(NH_4)_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$ ^[3]. O complexo mais fotossensível desta série é o $K_2[MoO_2(C_2H_2O_3)_2] \cdot H_2O$.

A reação fotoquímica é desfavorecida pela adição de ligante ou de metal, porém, pode ser favorecida com o aumento de temperatura ou ajuste do pH para 1 e 2 com adição de ácido inorgânico diluído.

Os compostos a partir de MoO_3 e os sais de amônio dos ácidos glicólico, mandélico e tartárico^[3], quando calcinados a diferentes temperaturas, produzem trióxido de molibdênio com área superficial abaixo de $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$.

O complexo obtido a partir da reação entre o ácido málico e trióxido de molibdênio possui fórmula molecular $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

V.2 – Compostos envolvendo o íon Ag(I)

Os compostos de prata com os ácidos glicólico, málico, tartárico e mandélico possuem as fórmulas moleculares $[AgC_2H_3O_3]$, $[Ag_2C_4H_4O_5]$, $[Ag_2C_4H_4O_6]$ e $[AgC_8H_7O_3]$, respectivamente.

Através de tratamento térmico ou por incidência de radiação UV destes complexos pode-se obter partículas nanométricas. As partículas do mandelato de prata após aquecimento a 220°C possuem tamanho médio de 5 nm.

Todos os complexos possuem atividade contra micobactérias, sendo o tartarato de prata o mais ativo, com CIM de 2µg/mL contra a *Micobacterium avium*. Porém, todos os complexos também apresentam citotoxicidade acima de 15 µg/mL contra células McCoy B.

V.3 – Compostos envolvendo o íon Pb(II)

Os complexos resultantes da interação de óxido de chumbo (II) com os ácidos glicólico, málico e mandélico, possuem as fórmulas moleculares $[PbC_2H_2O_3]$, $[PbC_4H_4O_5]$ e $[PbC_8H_6O_3]$, respectivamente.

Capítulo VI – Perspectivas

As sugestões para trabalhos futuros são:

Estudar quantitativamente o comportamento fotoquímico dos complexos envolvendo o íon Mo(VI);

Obter MoO₃ com alta área específica através da calcinação dos complexos de Mo(VI) com sais de amônio dos ácidos glicólico, mandélico e tartárico, modificando-se as variáveis: temperatura final de calcinação, razão de aquecimento, atmosfera, pH do sol-gel inicial e patamares de aquecimento;

Determinar a atividade micobactericida dos complexos envolvendo o íon Ag(I) em relação a diferentes micobactérias. Viabilizar a utilização destes complexos de prata como agentes desinfetantes em ambientes hospitalares;

Obter nanopartículas de prata através de tratamento térmico do complexo mandelato de prata e de outros complexos similares;

Obter materiais do tipo PZT (óxidos de chumbo, zircônio e titânio) ou PMN (óxidos de chumbo, magnésio e nióbio) a partir dos complexos de chumbo e estudar possibilidades de aplicação.

Capítulo VII – Referências

- 1 CONSTANTINO, V. R. L. **Estudo da interação Nb(V)-ácidos α -hidroxicarboxílicos**. 1989. 244 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 1989.
- 2 ZACHARIAS, M. A. **Síntese, caracterização e estudo de precursores e de óxidos de molibdênio e tungstênio**. 2000. 193 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2000.
- 3 CUIN, A. **Estudo da interação de ácidos α -hidroxicarboxílicos e α -hidroxicarboxilatos com espécies que contêm molibdênio (VI)**. 2001. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2001.
- 4 CONSTANTINO, V. R. L.; MASSABNI, A. C.; NEUMANN, M. G. Photoreduction of Nb(V) in aqueous-solutions of α -hydroxycarboxylic acids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 361-365, 1988.
- 5 MALAVOLTA, L. **Relatórios de iniciação científica**: processo 95/9108-9–FAPESP. Araraquara: Instituto de Química, 1997.
- 6 FERNANDES, A. P. **Interação de ácidos α -hidroxicarboxílicos e α -hidroxicarboxilatos com vanádio(V), molibdênio(VI) e tungstênio(VI)**. 1997. 53 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 1997.
- 7 FAIRBROTHER, F.; TAYLOR, J. B. Water-soluble complexes of niobium (columbium) and tantalum – Part I. Complex with α -hydroxy-acids and (2-hydroxyethyl) – amines. **Journal of the Chemical Society**, p. 4946-4954, 1956.
- 8 RUZDIC, E.; BRNICEVIC, N. Coordination properties of α -hydroxy carboxylic acids. Part I. Binuclear niobium(V) complex acids and some salts. **Inorganica Chimica Acta – Articles and Letters**, v. 88, p. 99–103, 1984.
- 9 MATSUSHIMA, R.; ICHIKAWA, Y.; KUWABARA, K. Photo-oxidation of 2-hydroxy acids by copper(II) species in aqueous-solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 53, n. 7, p. 1902-1907, 1980.
- 10 ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, p. 117–135, 1994.
- 11 SAKURABA, S.; MATSUSHI, R. Photochemical reactions of uranyl ions with organic compounds .1. mechanism of uranyl ion-photosensitized oxidation of lactic acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 43, n. 7, p. 1950-1954, 1970.
- 12 OHYOSHI, A.; UENO, K. Photochemical reduction of uranyl ion in citric acid solution. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 36, p. 379–385, 1974.
- 13 PAPACONSTANTINO, E.; DIMOTIKALI, D.; POLITOU, A. Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 46, p. 155–158, 1980.

-
- 14 YAMASE, T.; SASAKI, R.; IKAWA, T. Photochemical studies of the alkylammonium molybdates. Part 5. Photolysis in weak acid solutions. **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 2, p. 628-634, 1981.
- 15 YAMASE, T. Photochemical studies of the alkylammonium molybdates. Part 4. Electron spin resonance study of an irradiated single crystal of hexakis(isopropylammonium) dihydrogen octamolybdate dihydrate. **Journal of the American Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 4, p. 283-285, 1978.
- 16 YAMASE, T. Photochemical studies of alkylammonium molybdates. Part 9. Structure of diamagnetic blue species involved in the photoredox reaction of $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, v. 11, p. 3055-3063, 1991.
- 17 KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 3rd ed. New York: Interscience, 1994. 1 CD-ROM.
- 18 JOHNSON, D. A. et al. Purification of molybdenum: volatilization processes using MoO_3 . **Polyhedron**, v. 1, n. 5, p. 479-482, 1982.
- 19 SMITH, G. et al. The crystal-structure of silver(I) glycolate hemihydrate. **Australian Journal of Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 1179-1183, 1994.
- 20 HOOPES, J. E. et al. Silver lactate burn cream. **Surgery**, v. 70, n. 1, p. 29-37, 1971.
- 21 VYAS, P. C.; KAUR, N. Synthesis, characterization, antifungal and antibacterial studies of nickel(II) and silver(I) complexes of tridentate bis benzimidazoles. **Asian Journal of Chemistry**, v. 9 n. 2, p. 208-212, 1997.
- 22 BOTT, R. C. et al. Univalent metal-ion alpha-hydroxy acid interactions. 9. Preparation and crystal-structures of lithium hydrogen (+)-tartrate monohydrate, potassium (+)-tartrate hemihydrate and thallium(I)(+)-tartrate. **Polyhedron**, v. 13, n. 22, p. 3135-3141, 1994.
- 23 SAGATYS, D. S. et al. Preparation and crystal-structure of polymeric ammonium silver(I) citrate hydrate. **Polyhedron**, v. 12, n. 6, p. 709-713, 1993.
- 24 LI, H. X. et al. Submonolayer and single crystal film from ligand-stabilized silver nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 370, p. 85-88, 2000.
- 25 PETIT, C. et al. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12974-12983, 1993.
- 26 ZHU, Y. et al. Preparation of nanocrystalline silver powders by γ -ray radiation combined with hydrothermal treatment. **Materials Letters**, v. 17, p. 314-318, 1993.
- 27 RABINDRA, N.; PRAMANIK, P. Single step chemical synthesis of lead based relaxor ferroelectric niobate fine powders. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 3, p. 325-330, 1999.
- 28 RABINDRA, N.; PRAMANIK, P. Chemical synthesis of fine powder of lead magnesium niobate using niobium tartarate complex. **Materials Letters**, v. 46, p. 7-14, 2000.

-
- 29 KOURGIANTAKIS, M. et al. Lead-citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)-citrate aqueous complex. **Inorganica Chimica Acta**, v. 297, p. 134-138, 2000.
- 30 MASSABNI, A. C. et al. O chumbo e seus antagonistas. **Revista de Oxidologia**, v. 3, n. 8, p. 21-23, 1999.
- 31 WELL, A. F. **Structural inorganic chemistry**. 3th ed. New York: Oxford University Press, 1962.
- 32 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 5th ed. New York: John Wiley, 1988.
- 33 LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. 4th ed. London: Chapman & Hall, 1994.
- 34 CINDRIC, M. et al. Synthesis, structure and properties of molybdenum(VI) oxalate complexes of the types $M_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ and $M_2[MoO_3(C_2O_4)]$ (M = Na, K, Rb, Cs). **Inorganica Chimica Acta**, v. 304, p. 260-267, 2000.
- 35 SILVA, J. J. R. F.; WILLIAMS, R. J. P. **The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life**. New York: University Press, 1994.
- 36 LENINGER A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of biochemistry**. 2nd ed. New York: Worth Publishers, 1993.
- 37 SPENCE, J. T. Biochemical aspects of molybdenum coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 4, n. 4, p. 475-498, 1969.
- 38 STIELFEL, E. I.; COUCOUVANIS, D. **Molybdenum enzymes, cofactor and model systems**. Washington: American Chemical Society, 1993.
- 39 ZHOU, Z. H. et al. Syntheses, crystal structure and biological relevance of glycolato and S-lactato molybdates. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, p. 1037-1044, 2004.
- 40 HARRELD, J. H.; DONG, W.; DUNN, B. Ambient pressure synthesis of aerogel-like vanadium oxide and molybdenum oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 4, p. 561-567, 1998.
- 41 DONG, W.; DUNN, B. Sol-gel synthesis and characterization of molybdenum oxide gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 135-140, 1998.
- 42 ABE, K. et al. Two dimensional array of silver nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 327-329, p. 524-527, 1998.
- 43 ZHU, Y. et al. A nonaqueous solution route to synthesis of polyacrylamide-silver nanocomposites at room temperature. **Nanostructured Material**, v. 10, n. 4, p. 673-678, 1998.
- 44 KLASSEN, H. J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. I – Early uses. **Burns**, v. 26, p. 117-130, 2000.
- 45 KLASSEN, H. J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II – Renewed interest for silver. **Burns**, v. 26, p. 131-138, 2000.

-
- 46 PELCZAR, M. J. R.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1996. v. 1, p. 210.
- 47 TAYLOR, G. A. et al. **Piezoelectricity**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. p. 133.
- 48 REANEY, I. M.; TAYLOR, D. V.; BROOKS, K. G. Ferroelectric PZT thin films by sol-gel deposition. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, n. 1-3, p. 813-820, 1998.
- 49 BUDAVAR, S. **The Meck index**. 12th ed. New Jersey: Merck & Co, 1996.
- 50 BRUNNER, H.; MAITERH, F.; TREITTINGER, B. Synthesis and antitumor-activity of water-soluble 2-benzyl-1,2-diaminobutane- α -oxycarboxylatoplatinum(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 200, p. 79-84, 1992.
- 51 LEONARDI, G. R.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Influence of glycolic acid as a component of different formulations on skin penetration by vitamin A palmitate. **Journal of Cosmetic Science**, v. 49, n. 1, p. 23-32, 1998.
- 52 BRODY, H. et al. Round table discussion of alpha hydroxy acids. **Dermatologic Surgery**, v. 22, p. 475-477, 1996.
- 53 PERRICONE, N.; DINARDO, J. Photoprotective and antiinflammatory effects of topical glycolic acid. **Dermatologic Surgery**, v. 22, p. 435-437, 1996.
- 54 ATHANASIOU, K. A.; NIEDERAUER, G. G.; AGRAWAL, M. A. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid polyglycolic acid copolymers. **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 93-102, 1996.
- 55 DOMINGO, J. L.; GOMEZ, M.; LOBET, J. M. Citric, malic and succinic acids as possible alternatives to deferoxamine in aluminum toxicity. **Journal of Toxicology-Clinical Toxicology**, v. 26, n. 1-2, p. 67-79, 1988.
- 56 RUSSELL, J. et al. Treatment of fibromyalgia syndrome with supermalic: a randomized, double-blind, placebo-controlled, crossover pilot study. **Journal of Rheumatology**, v. 22, n. 5, p. 953-957, 1995.
- 57 MOULIN, D. E. Systemic drug treatment for chronic musculoskeletal pain. **Clinical Journal of Pain**, v. 17, n. 4, p. s86-s93, 2001.
- 58 PREISS, H.; SCHULTZE, D.; SCHIERHORN, E. Preparation of NbC, TaC and Mo₂C fibres and films from polymeric precursors. **Journal Materials Science**, v. 33, n. 19, p. 4687-4696, 1998.
- 59 RABINDRA, N.; PRAMANIK, P. Chemical synthesis of fine powder of lead magnesium niobate using niobium tartarate complex. **Materials Letters**, v. 46, n. 1, p. 7-14, 2000.
- 60 MIKOVA, H.; ROSENBERG, M; KRISTOFIKOVA, L. Production of dicarboxylic acids important for technology. **Chemicke Listy**, v. 95, n. 1, p. 28-33, 2001.
- 61 ANASUYA, A.; SASIKALA, M. Tartaric acid inhibits urinary stone formation in rats. **Nutrition Research**, v. 9, n. 5, p. 575-580, 1989.

- 62 KING J. B.; WINTERS, C.; STICKLER, D. J. An in vitro assessment of mandelic-acid as a bladder washout solution. **Medecine et Maladies Infectieuses**, v. 22, p. 614-620, 1992.
- 63 MONMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, v. 65, p. 55-63, 1983.
- 64 FRESHNEY, R. I. **Culture of animal cells: a manual of basic technique**. 3rd ed. New York: Wiley-Liss, 1994. 486 p.
- 65 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 66 SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies: tables and charts**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
- 67 GOPALAKRISHNAN, J.; VISWANATHAN, B.; SRINIVASAN, V. Preparation and thermal decomposition of some oxomolybdenum(VI) oxalates. **Journal of Inorganic Chemistry**, v. 32, p. 2565-2568, 1970.
- 68 ZHOU, Z. H.; WAN, H. L.; TSAI, K. R. Molybdenum(VI) complex with citric acid: synthesis and structural characterization of 1:1 ratio citrato molibdate $K_2Na_4[(MoO_2)_2O(cit)_2] \cdot H_2O$. **Polyhedron**, v. 16, p. 75–79, 1997.
- 69 LI, H. et al. Synthesis and characterization of molybdenum(VI)–dioxo complexes containing both coordinated thiolate and carboxylate groups. Reactions with their own free ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 268, p.145-150, 1998.
- 70 YAMASE, T. Photo- and eletrochromism of polyoxometalates and related Materials. **Chemical Reviews**, v. 98, n.1, p. 307-325, 1998.
- 71 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file realease 1999**: data sets 1-49 plus 70-86 PDF. Pennsylvania, 1999. File 04-0783. 1 CD-ROM.
- 72 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file realease 1999**: data sets 1-49 plus 70-86 PDF. Pennsylvania, 1999. File 35-1482. 1 CD-ROM.
- 73 GRIFFITH, W. P. et al. Second- and third-row transition-metal complexes of dihydroxybenzoic acids, and the crystal structure of $[NME_4][MoO_2(2,3-dhb)_2] \cdot 1,5H_2O$ (2,3-H₂dhb = 2,3-dihydroxybenzoic acid). **Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions**, p. 1775-1781, 1995.