

DANILO JOSÉ COURA GOMES

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Mandelatos de Alguns Metais de
Transição Bivalentes no Estado Sólido

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara
2013

Danilo José Coura Gomes
Curriculum Vitae

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Danilo José Coura Gomes

Data de Nascimento: 03/08/1983

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2011 Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos mandelatos de alguns metais de transição bivalentes, no estado sólido.

Orientador: Massao Ionashiro.

Bolsista: CAPES.

2005 - 2008 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Federal do Piauí.

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- D.J.C. Gomes, F.J. Caires, L.S. Lima, A.C. Gigante, M. Ionashiro. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta*.533 (2012) 16-21.
- D.J.C. Gomes, F.J. Caires, L.S. Lima, A.C. Gigante, M. Ionashiro. Synthesis, characterization and thermal study of solid mandelate of some bivalent transition

metal ions in CO₂ and N₂ atmospheres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-011-2189-y.

- F.J. Caires, L.S. Lima, D.J.C. Gomes, A.C. Gigante, O. Treu-Filho, M. Ionashiro. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-012-2220-y.
- A.C. Gigante, D.J.C. Gomes, L.S. Lima, F.J. Caires, O. Treu-Filho, M. Ionashiro. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. Thermochemica Acta. 536 (2012) 6-14.

3.2. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

- Gomes, D. J. C., Gigante, A. C., Caires, F. J., Ionashiro, M., Lima, L.S. SÍNTESE, PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DOS MANDELATOS DE Mn (II), Fe(II) E Co (II) NO ESTADO SÓLIDO In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-Pe.
52º Congresso Brasileiro de Química - ABQ. , 2012.
- Caires, F.J., Lima, L.S., Gomes, D. J. C., Gigante, A. C., Ionashiro, M. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS OXAMATOS DE Tm (II) E Yb (II) In: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-Pe.
52º Congresso Brasileiro de Química - ABQ. , 2012.
- Gigante, A. C., Gomes, D. J. C., Lima, L.S., Caires, F.J., Ionashiro, M. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MANDELATOS DE TÉRBIO, DISPRÓSIO E ITÉRBIO in: 52º Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife-Pe.
52º Congresso Brasileiro de Química - ABQ. , 2012.

- Gomes, D. J. C., Gigante, A. C., Caires, F.J., Lima, L.S., Ionashiro, M. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DE MANDELATOS DE ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES, NO ESTADO SÓLIDO in: V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas, 2011, São Carlos-SP.

V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas. , 2011.

- Lima, L.S., Caires, F.J., Gigante, A. C., Gomes, D. J. C., Ionashiro, M. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE LANTÂNIO, SAMÁRIO E GADOLÍNIO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO in: V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas, 2011, São Carlos-SP.

V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas. , 2011.

- Gigante, A. C., Gomes, D. J. C., Lima, L.S., Caires, F.J., Ionashiro, M. SÍNTESE E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MANDELATOS DE LANTÂNIO, NEODÍMIO E GADOLÍNIO in: V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas, 2011, São Carlos-SP.

V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas. , 2011.

- Caires, F.J., Lima, L.S., Gigante, A. C., Gomes, D. J. C., Ionashiro, M. ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS OXAMATOS DE La (III) E Sm (III) in: V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas, 2011, São Carlos-SP.

V encontro dos usuários das técnicas termooanalíticas. , 2011.

3.3. APRESENTAÇÃO DE TRABALHO

- Gomes, D. J. C., Gigante, A. C., Caires, F. J., Ionashiro, M., Lima, L.S. SÍNTESE, PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DOS MANDELATOS DE Mn (II), Fe(II) E Co (II) NO ESTADO SÓLIDO, 2012.
- Gomes, D. J. C., Gigante, A. C., Caires, F.J., Lima, L.S., Ionashiro, M. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DE MANDELATOS DE ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES, NO ESTADO SÓLIDO, 2011.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- Apresentação de Painel no **V Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termooanalíticas**, 2011. (Encontro)
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DE MANDELATOS DE ALGUNS METAIS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES, NO ESTADO SÓLIDO.
- Apresentação de Painel no **52º Congresso Brasileiro de Química**, 2012. (Congresso)
SÍNTESE, PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDOS ESPECTROSCÓPICO DOS MANDELATOS DE Mn (II), Fe(II) E Co (II) NO ESTADO SÓLIDO.

DEDICATÓRIA

A Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Obrigado senhor!!!

Aos meus amados pais Valdez Juval Rocha Gomes e Glória Cele Coura Gomes pelo amor, apoio e confiança.

Aos meus irmãos Jorge Augusto Coura Gomes e Valdez Juval Rocha Gomes Filho pela união, carinho e amizade.

Aos meus avós: Maria Costa Coura (Em memória), José Rodrigues Coura (Em memória), José Juval Augustino Gomes (Em memória) Iraci da Rocha Gomes pelos ensinamentos de vida desde criança.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus por tudo que ele fez em minha vida e a Nossa Senhora do Perpétuo do Socorro que sempre me acompanhou iluminando o meu caminho.
- ✓ Aos meus pais e irmãos que estiveram sempre ao meu lado me dando força e incentivo em todos os momentos difíceis, principalmente quando cheguei para morar aqui em Araraquara-SP sem bolsa e chegar ao fim de mais um obstáculo na minha vida.
- ✓ Para realização deste mestrado, o maior agradecimento vai para o meu orientador Massao, que sempre dedicou todos os dias, dessa jornada de trabalho para todos os seus orientados independente de ser feriado ou dia letivo, nos tratando de forma companheira e visando sempre o nosso sucesso na nossa vida profissional. Não se pode dizer que sua orientação foi apenas restrita a dissertação, mas sim que passou durante esses dois anos.
- ✓ Ao meu grande amigo Flávio, pelos conselhos, ajuda inicial, ajudas computacionais, pelos ensinamentos relacionados a utilização dos equipamentos e discussões de química. Também queria agradecer a Dona Du (mãe do Flávio), pelas várias vezes que liguei para casa dela, onde sempre ela atendia e eu sempre falando a mesma coisa: “Queria falar com o Flávio”.
- ✓ Para meus amigos de Teresina: Glaysson, Marcos, Sílvio, Ézio, Joaldo, Railson Rosevelt, Guilherme dentre outros pela amizade.
- ✓ Aos amigos do grupo LATIG : Andréa, Gilbert, Lili, Cláudio, Adriano e André (recém chegado) pelas discussões, descontração e ensinamentos.
- ✓ Ao pessoal da seção de Pós-Graduação, em particular a Sandra, Célia e Wennia pelo atendimento atencioso.
- ✓ Aos técnicos do Instituto de Química, principalmente ao Ricardo pelas análises de DRX, pela ajuda e atenção.
- ✓ Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente.
- ✓ Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.
- ✓ A CAPES, pela bolsa concedida.
- ✓ Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

Vou caminhando entre flores e guerras, vou deslizando entre o bem e o mal
um pouco louco entre monstros e feras sou cavaleiro de juízo final a
esperança é uma.....

Trechos da música: Grito de Guerra.

Composição: Bel Marques.

RESUMO

Esse trabalho descreve a síntese, caracterização, estabilidade térmica e decomposição térmica dos mandelatos de metais de transição bivalentes, $M(C_6H_5CH(OH)CO_2)_2$ ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$) no estado sólido, bem como o comportamento do ácido mandélico $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ e seu sal de sódio. Os compostos foram estudados empregando termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), TG-DSC acoplada FTIR, difratometria de raios X pelo método do pó, análise elementar e complexometria. Todos os compostos foram obtidos no estado anidro e a decomposição térmica ocorreu em duas ou quatro etapas consecutivas. O resíduo final até 320 °C (Mn), 345 °C (Fe), 400 °C (Co), 405 °C (Ni), 355 °C (Cu) e 575 °C (Zn) foi Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO e ZnO , respectivamente. Os resultados também forneceram informações sobre a coordenação do ligante, comportamento térmico e identificação dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica destes compostos.

Palavras-chave: metais de transição bivalentes, mandelato, comportamento térmico.

ABSTRACT

In this work, the synthesis, characterization, thermal stability and thermal decomposition of the bivalent transition metal mandelates in the solid state, $M(C_6H_5CH(OH)CO_2)_2$ ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$), as well as the thermal behavior of mandelic acid $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ and its sodium salt. The compounds were investigated employing simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG–DSC), infrared spectroscopic (FTIR), TG–DSC coupled to FTIR, X-ray powder diffractometry, elemental analysis and complexometry. All the compounds were obtained in the anhydrous state and the thermal decomposition occurred in two or four consecutive steps. The final residue up to 320 °C (Mn), 345 °C (Fe), 400 °C (Co), 405 °C (Ni), 355 °C (Cu) and 575 °C (Zn) was Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO and ZnO, respectively. The results also provided information concerning the ligand's denticity, thermal behaviour and identification of the gaseous products evolved during the thermal decomposition of these compounds.

Keywords: bivalent transition metals; mandelate; thermal behaviour.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral de AHA, onde R representa uma cadeia carbônica de comprimento variável.....	18
Figura 2. Fórmula estrutural do ácido mandélico.....	19
Figura 3. Coordenação do átomo de cobre com o ácido mandélico.....	21
Figura 4. Difrátogramas de raios X dos compostos: (a) MnL_2 , (b) FeL_2 , (c) CoL_2 , (d) NiL_2 , (e) CuL_2 , (f) ZnL_2 . (L = mandelato).....	34
Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico.....	35
Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de sódio.....	35
Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de manganês.....	36
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de ferro.....	36
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cobalto.....	37
Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de níquel.....	37
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cobre.....	38
Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de zinco.....	38
Figura 13. Coordenação do átomo de manganês com o ligante mandelato.....	40
Figura 14. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos mandelatos de: (A) Ácido, (B) Sal, (C) $Mn(II)$, D) $Fe(II)$, (E) $Co(II)$, (F) $Ni(II)$, (G) $Cu(II)$ e (H) $Zn(II)$	42
Figura 15. (a) Curvas TG-DSC simultâneas do ácido (m = 11,7730 mg) e (b) Espectro FTIR dos gases liberados durante a decomposição térmica do ácido mandélico.....	43
Figura 16. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de sódio (m = 10,1530 mg)....	44
Figura 17. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de manganês (m = 10,060 mg).....	46

Figura 18. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de ferro (m = 10,0190 mg).....	47
Figura 19. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de cobalto (m = 10,0440 mg).	48
Figura 20. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de níquel (m = 10,0890 mg)...	49
Figura 21. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de cobre (m = 10,0640 mg)....	50
Figura 22. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de zinco (m = 10,0450 mg).....	51
Figura 23. Espectros de IR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica e gráfico FTIR 3D durante a degradação térmica do mandelato de zinco(II).....	53
Figura 24. Espectros de IR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica e gráfico FTIR 3D durante a degradação térmica do mandelato de níquel(II).....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados nas sínteses dos mandelatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e na titulação complexométrica.....	29
Tabela 2. Coloração observada dos compostos formados	31
Tabela 3. Dados espectroscópicos do ácido mandélico, mandelato de sódio e dos compostos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II).....	39
Tabela 4. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $M(C_6H_5CHOHCOO)_2$	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Aplicações da análise térmica em química.....	22
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

L	Mandelato
EDTANa ₂ ·2H ₂ O	Etilenodiaminotetraacetato de sódio
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
M	Metais de transição bivalentes
dQ/dT	Fluxo de calor
T	Temperatura
ATR	Reflectância total atenuada
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LATIG	Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito
g	Grama
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
L	Litro
pH	Potencial hidrogeniônico
mg	Miligrama
λ	Comprimento de Onda
min	Minuto
Å	Angstrom
θ	Ângulo de Incidência
ΔT	Variação de Temperatura
dQ	Derivada do Calor
dT	Derivada da Temperatura
Kv	Quilovolts
mA	Miliampere
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_s(\text{COO}^-)$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
fr	Fraco
f	Forte
l	Largo
m	Médio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS.....	18
1.1 Ácido mandélico.....	18
1.2 Análise Térmica.....	21
1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	24
1.4 Difratometria de raios X.....	26
2. OBJETIVOS.....	28
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Reagentes.....	29
3.2 Preparação do ligante mandelato de sódio.....	29
3.3 Preparação dos mandelatos metálicos.....	30
3.4 Análise dos compostos preparados.....	31
3.4.1 Complexometria.....	31
3.4.2 Análise elementar.....	32
3.4.3 Difratometria de raios X.....	32
3.4.4 Análise Térmica.....	32
3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	32

3.4.6 Análise dos gases liberados.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Difractogramas de raios X.....	34
4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	34
4.3 Análise térmica do ácido mandélico.....	43
4.4 Análise térmica do mandelato de sódio anidro.....	43
4.5 Análise térmica dos compostos.....	44
4.5.1 Mandelato de manganês(II).....	45
4.5.2 Mandelato de ferro(II).....	46
4.5.3 Mandelato de cobalto(II).....	47
4.5.4 Mandelato de níquel(II).....	48
4.5.5 Mandelato de cobre(II).....	49
4.5.6 Mandelato de zinco(II).....	50
4. 6 Resultados Analíticos e Termoanalíticos.....	51
4.7 Análise dos produtos gasosos.....	52
5. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ÁCIDO MANDÉLICO

O ácido mandélico faz parte da família dos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (AHA). Os AHA apresentam um grupo carboxila terminal com um ou dois grupamentos hidroxila na posição alfa e uma cadeia carbônica de comprimento variável (Figura 1) (Clark, 1996; Griffin, 1996). O ácido glicólico apresenta dois carbonos e o ácido láctico, três carbonos. Este último pode converter-se em sua forma cetônica que é o ácido pirúvico. O ácido málico e o ácido tartárico apresentam quatro carbonos, enquanto que, o ácido cítrico e o ácido glucônico consistem em seis carbonos (Van Scott e Yu, 1989; Kaminsky, 1990). O ácido mandélico e o ácido benzílico são derivados do ácido glicólico. Um grupamento hidroxila, na posição alfa, é encontrado nos ácidos glicólico e láctico, enquanto que dois grupamentos hidroxila são encontrados nos ácidos málico e tartárico (Clark, 1996).

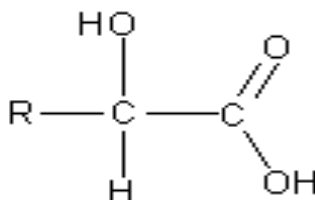


Figura 1. Estrutura geral de AHA, onde R representa uma cadeia carbônica de comprimento variável.

O ácido mandélico é um ácido AHA aromático com fórmula molecular $C_6H_5CH(OH)CO_2H$ (Figura 2), encontrado na forma de um pó branco, cristalino, solúvel em água e em alguns solventes orgânicos e possui temperatura de fusão de 118 °C. Ele tem uma longa história de uso na medicina como antibacteriano (Vanputten, 1979).

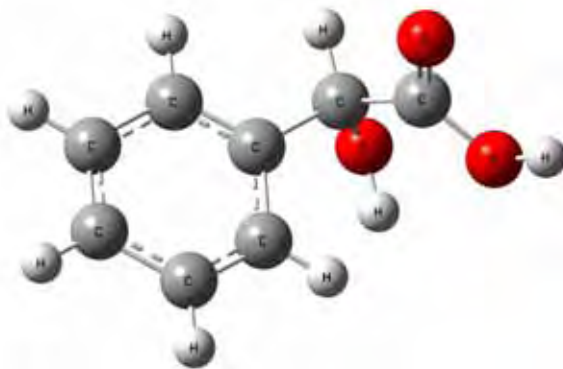


Figura 2. Fórmula estrutural do ácido mandélico.

Outra ação farmacológica passou a ser um grande interesse para comunidade médica em relação ao cuidado estético do corpo que está crescendo rapidamente. A idéia de discutir a qualidade estética da pele tornou-se amplamente aceita e praticada. Uma gama de produtos tem sido anunciada como fontes de rejuvenescimento, mas poucos deles apresentaram evidências científicas de eficácia comprovada.

O conhecimento mais amplo e aprofundado sobre a estrutura e função da pele permitiu o desenvolvimento de produtos para o seu cuidado, apresentando apreciáveis efeitos benéficos sobre a mesma (Smith, 1995). Tais avanços conduziram ao desenvolvimento de produtos cada vez melhores, porém, poucos ou nenhum deles representaram uma revolução na cosmetologia.

Nos últimos anos, as substâncias mais discutidas são os alfa-hidroxiácidos (AHA). O emprego dos AHA foi introduzido em 1974 no tratamento tópico de ictiose. Atualmente, muitos produtos tópicos no mercado contêm um ou mais AHA como componentes principais das fórmulas (Van Scott e Yu, 1997).

Os AHA ocorrem naturalmente em frutas, cana-de açúcar e iogurtes (Hermitte, 1992) e incluem o ácido glicólico, o ácido láctico, o ácido málico, o ácido tartárico e o ácido cítrico. Existem outros AHA como o ácido glicérico (ácido di-hidroxi-propiónico), ácido tartrônico (ácido hidróxi-propanodióico), ácido ascórbico, ácido glucônico, ácido mandélico e ácido benzílico. Destes, os mais frequentemente utilizados em cosméticos são os ácidos glicólico e láctico (Hermitte, 1992). Estas substâncias têm sido utilizadas em dermatologia há mais de quarenta anos, principalmente como agentes de descamação (peeling) e emolientes da pele. Apesar de sua capacidade de esfoliar e lubrificar a pele, só recentemente a indústria

cosmética começou a perceber que a eficácia destes produtos pode ser mais do que superficial (Smith, 1995; 1996).

O mecanismo de ação dos AHA ainda não é totalmente conhecido (Gilchrest, 1996), mas sabe-se que é improvável que um receptor específico dos AHA esteja presentes nas células da pele (Smith, 1995). Teorias atuais sugerem que baixas concentrações de AHA agem somente sobre a epiderme causando descamação, plastificação e promoção de diferenciação na epiderme normal e que, concentrações elevadas de AHA agem na epiderme e também na derme (Clark, 1996; Berardesca, 1997).

Pesquisas na literatura mostraram que os trabalhos envolvendo mandelatos de metais de transição bivalentes relatam estudos sobre:

- Espectros de absorção eletrônica, espectros vibracionais na região do infravermelho e padrões de raios X pelo método do pó, onde foram analisados os complexos anidros bis glicolato, bis lactato, e bis mandelato bivalentes de Mn, Co, Ni, Cu e Zn, apesar de diferenças consideráveis na estrutura cristalina, os espectros visíveis de todos os complexos são muito semelhantes aos análogos dos complexos hexaaquo (Fisching.A, Sarapu *et al.*, 1969);
- Estudos comparativos com espectros de infravermelho do complexo mandelato de níquel(II) e do ácido mandélico mostraram que a coordenação é realizada através dos grupos hidroxila e carboxila (Khadikar, Chauhan *et al.*, 1971);
- Ligantes de complexos mistos de cobre(II) com ácidos α -hidroxicarboxílicos (ácidos glicólico, láctico, mandélico e benzílico) e 1,10-fenantrolina foram preparados e caracterizados usando análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), medidas magnéticas e análises termogravimétricas (Carballo, Covelo *et al.*, 2001);
- Síntese, estrutura e propriedades magnéticas dos mandelatos de metais bivalentes em camadas, onde os compostos foram sintetizados na forma de pó cristalino por uma rota hidrotermal, sendo que os mesmos são

isoestruturais ao análogo do cobre(II) que foi obtido na forma de monocristal como apresentado na Figura 3 (Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005);

- Complexos mononucleares, dinucleares e hidroxio tetranuclear em ponte foram obtidas a partir de reações de íon Cu(II) com o ácido mandélico e ligantes diimina onde os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e também estudado por difratometria de raio X de monocristal (Balboa, Carballo *et al.*, 2008).

No entanto, estudos termoanalíticos com mandelatos de metais de transição bivalentes no estado sólido não foram encontrados na literatura.

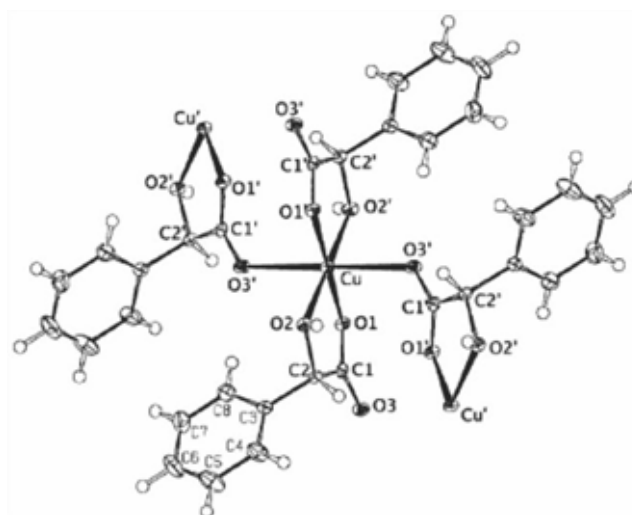


Figura 3. Coordenação do átomo de cobre com o ácido mandélico (Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005).

1.2 Análise Térmica

Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (Rouquerol, Wadson *et al.*, 2007).

O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas foi resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção, Quadro 1 (Ionashiro, 2005).

Quadro 1. Aplicações da análise térmica em química (Ionashiro, 2005).

Substâncias	Tipos de Estudo
Catalisadores	Reações de decomposição
Polímeros	Diagrama de fase
Graxas Lubrificantes	Cinética de reação
Óleos e gorduras	Reações em estado sólido
Compostos de Coordenação	Catálise
Carboidratos	Calores de adsorção
Aminoácidos e proteínas	Calores de reação
Sais Hidratados	Calores de polimerização
Óxidos de metais e não-metals	Calores de sublimação
Carvão e petróleo	Calores de transição
Fibras Têxteis naturais e artificiais	Reações de solvatação
Produtos Naturais	Reações Gás-Sólido
Substâncias orgânicas	Danos provocados por radiação

A Análise Térmica é constituída por várias técnicas (por exemplo, TG, DTA, DSC, DMA, EGD, etc) e foi introduzida no Brasil pelo Prof. Ernesto Giesbrecht, no início da década de 60, em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt, que publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras.

Para que uma técnica seja considerada termoanalítica, ela deve satisfazer três critérios:

1. Uma propriedade física deve ser medida;
2. A medida deve ser (diretamente ou indiretamente) em função da temperatura;
3. A medida deve ser realizada sobre um programa controlado da temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. As técnicas mais difundidas são:

- **Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA):** Técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

- **Termogravimetria derivada (DTG):** É um tratamento matemático que é obtido das curvas que corresponde à derivada primeira da curva TG e cujos degraus obtidos nas curvas TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

- **Análise térmica diferencial (DTA):** Técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.

- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** Técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT . Através das técnicas DTA e DSC pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da

amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação, redução e outras. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das microondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de maior uso está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo ($14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) (Silverstein e Webster, 2000).

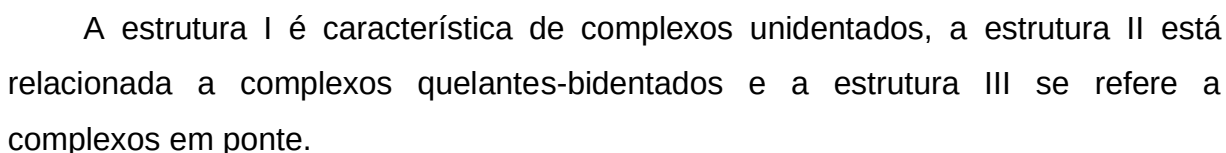
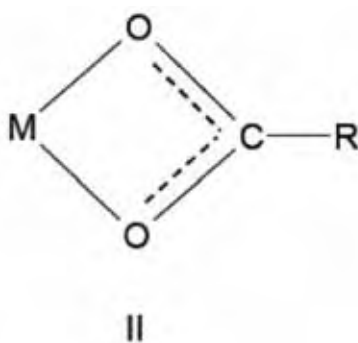
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no composto (Silverstein e Webster, 2000).

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da ligação metal ligantes que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido (Nakamoto, 1997).

A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar se as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações em frequência e intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante discutir aspectos sobre o comportamento do grupo carboxilato quando este interage com a radiação na região do infravermelho; pois esta técnica pode ajudar na elucidação da maneira pela qual o ligante se coordena aos íons metálicos.

Quando os ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem e são substituídas por duas bandas referentes ao grupo carboxilato. O íon carboxilato (COO^-) dá origem a duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_{s}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por uma das seguintes formas (Deacon e Phillips, 1980; Nakamoto, 1997):



Por meio de estudos de espectroscopia na região do infravermelho, determinação estrutural por difração de raios X de muitos compostos de acetatos e trifluoroacetatos e considerando o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], chegaram-se as seguintes conclusões: valores de Δ muito maiores do que os observados em compostos iônicos ($\Delta = 164 \text{ cm}^{-1}$) do mesmo ligante são indicativos de coordenação unidentado (estrutura I). No entanto, há casos, onde o valor de Δ é menor do que 200 cm^{-1} , isto ocorre em compostos unidentados no qual o oxigênio não coordenado ao metal faz ligação de hidrogênio com água ou com outro ligante, dando o que pode ser considerado como um arranjo pseudo-ponte; valores de Δ bastante inferiores àqueles referentes aos compostos de natureza iônica é indicativo de que o grupo carboxilato atua de forma quelante e/ou ponte; valores de Δ muito pequenos geralmente indicam que o grupo carboxilato atua como quelante – bidentado (estrutura II) ou uma combinação de quelante e ponte (estruturas II e III) se não houver ligações curtas metal-metal (Deacon e Phillips, 1980).

1.4 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é outra técnica espectroscópica, que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Por difratometria de raios X de múltiplos cristais pode-se analisar a estrutura de monocristais, heteroestruturas epitaxiais e filmes finos quanto à perfeição, uniformidade e propriedades de interfaces, mapeamento do espaço recíproco, etc (Klug e Alexander, 1974; Suryanarayana e Norton, 1998).

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de ondas dos raios X vai de cerca de $10^{-5} \text{ \AA}$ até $100 \text{ \AA}$; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de $0,1 \text{ \AA}$ até $25 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mas, mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Portanto, pode-se dizer que a onda

eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, ou seja, cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

As condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é um número inteiro (ordem de difração), λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (Klug e Alexander, 1974; Suryanarayana e Norton, 1998).

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades atômicas ou eletrônicas, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (Klug e Alexander, 1974; Suryanarayana e Norton, 1998).

2. OBJETIVOS

No presente estudo, os objetivos foram investigar o comportamento térmico do ácido mandélico e do seu sal de sódio, bem como preparar compostos no estado sólido de alguns íons metálicos bivalentes de transição (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)), com mandelato, sendo caracterizados e investigados por meio de análise elementar, complexometria, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC) e TG-DSC acoplado ao FTIR. Os estudos térmicos foram realizados em atmosfera dinâmica de ar.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

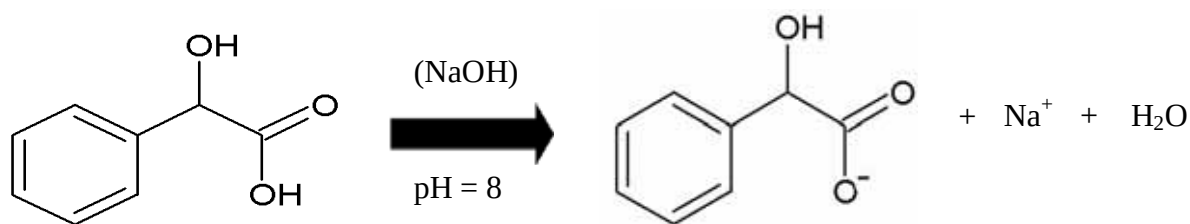
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela1. Reagentes utilizados nas sínteses dos mandelatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e na titulação complexométrica.

Reagentes	Procedência
Ácido Mandélico (SigmaUltra, $\geq 99,0\%$)	SIGMA-ALDRICH
MnCl ₂ ·4H ₂ O	MERCK
FeSO ₄ ·7H ₂ O	MERCK
CoCl ₂ ·6H ₂ O	MALLINCKRODT
NiCl ₂ ·6H ₂ O	MERCK
CuSO ₄ ·5H ₂ O	MERCK
ZnCl ₂	CARLO ERBA
HCl	J. T. BAKER
NaOH	MERCK
Acetato de amônio	MERCK
EDTANa ₂ ·2H ₂ O	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

3.2 Preparação do ligante mandelato de sódio

O ácido mandélico, C₆H₅CH(OH)CO₂H, com 99,0% de pureza foi adquirido da Sigma e utilizado como recebido. Solução aquosa de mandelato sódio 0,05 mol L⁻¹ foi preparada a partir da neutralização de uma solução aquosa de ácido mandélico (0,1 mol L⁻¹) com solução de hidróxido de sódio até sua neutralização (Reação 1), tendo seu pH ajustado para 8,0 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. O cálculo para o pH do mandelato de sódio foi baseado na equação do ponto de equivalência de ácido fraco com base forte (Eq. 1):



Reação 1: Preparação do ligante mandelato de sódio.

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} p[sal] \quad \text{Eq. 1}$$

3.3 Preparação dos mandelatos metálicos

As soluções aquosas de íons metálicos bivalentes $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas dissolvendo-se os cloretos correspondentes (Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)) ou sulfatos (Fe(II), Cu(II)).

Os compostos no estado sólido foram obtidos pela adição de $100,0 \text{ mL}$ da solução de mandelato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a $50,0 \text{ mL}$ das respectivas soluções dos íons metálicos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Reação 2). As soluções resultantes foram aquecidas até ebulição com agitação contínua em torno de 1 h e os precipitados foram filtrados através de papel Whatman nº 40, lavados com água destilada até a eliminação dos íons cloreto ou sulfato (teste qualitativo com solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para cloreto ou com solução de BaCl_2 para sulfato). Os compostos assim obtidos foram secos a temperatura ambiente e mantidos em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. Para evitar a oxidação do Mn(II) e Fe(II), todas as soluções utilizadas e a água de lavagem do precipitado foram purgadas com N_2 e todo o experimento foi realizado em sistema fechado (Flaschka, 1964; Oliveira *et al.*, 1985). Os compostos apresentam cores características como mostra a Tabela 2:

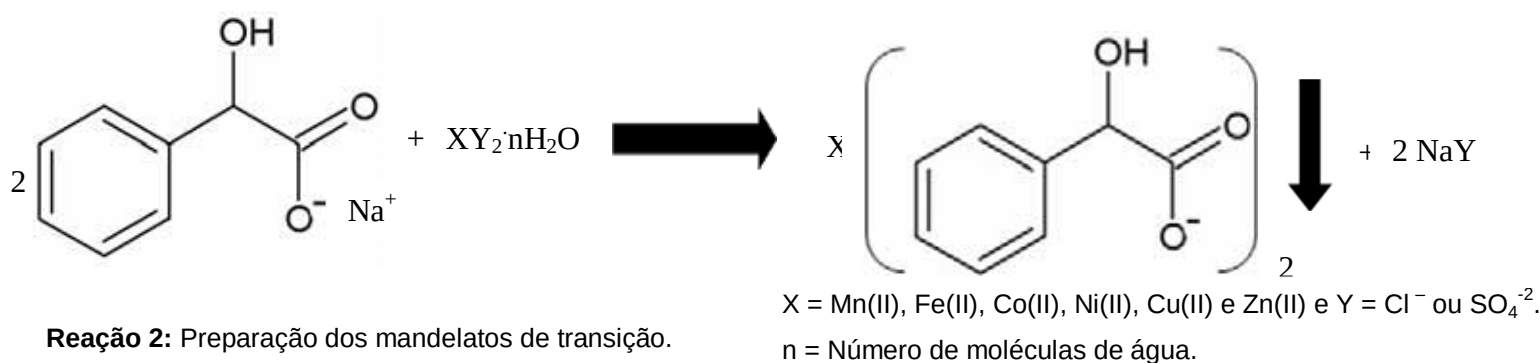


Tabela 2. Coloração observada dos compostos formados.

Composto	Massa Molar (g mol^{-1})	Cor
MnL ₂	357,24	Bege
FeL ₂	358,15	Marrom
CoL ₂	361,23	Rosa
NiL ₂	360,99	Verde-Claro
CuL ₂	365,85	Azul-Claro
ZnL ₂	367,71	Branco

3.4 Análise dos compostos preparados

3.4.1 Complexometria

As titulações complexométricas com o sal dissódico do EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica (Sillén e Martell, 1964). Este fato está relacionado com as elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, pois o EDTA atua como ligante hexadentado, formando um quelato de complexos octaédricos com vários íons.

Os teores totais dos íons metálicos nos compostos sólidos foram determinados por complexometria com solução padrão de EDTA sal dissódico na concentração de $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme descrito por Oliveira e colaboradores (Oliveira, *et al.*, 1985) e por Flaschka (Flaschka, 1964).

Para o preparo das soluções contendo íons a serem determinados, pesou-se amostras de cada um dos compostos utilizando-se balança analítica, com massas em torno de 0,05 g e com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas durante 30 minutos em cadinho de porcelana a 800 °C, em forno EDGCON 3P programado para o aquecimento a uma razão de 20 °C min^{-1} em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos nos respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béquer de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. As soluções resultantes foram devidamente preparadas conforme as referências citadas. Por fim, as titulações foram realizadas, em triplicata, com bureta

de pistão com precisão de $2,5 \times 10^{-3}$ mL e com alíquotas de 5,00 mL das soluções dos cloretos metálicos.

3.4.2 Análise elementar

As porcentagens de carbono e hidrogênio nos compostos foram obtidas a partir da perda de massa da curva termogravimétrica, com base no fato que a decomposição térmica ocorre com a formação de resíduo de estequiometria conhecida.

3.4.3 Difratometria de raios X

A cristalinidade dos compostos foi verificada utilizando o difratômetro Siemens D 5000 com tubo de cobre, submetidos a 20 kV, corrente de 20 mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$).

3.4.4 Análise térmica

As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas utilizando um sistema TGA-DSC 1 Star^e da Mettler Toledo. O gás de purga foi o ar com fluxo de 50 mL min^{-1} e uma razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$; foi adotado amostras com massa aproximado de 10 mg. Cadinhos de alumina como suporte de amostra foram utilizados, para registrar as curvas TG-DSC em uma faixa de temperatura de 30-1000 $^\circ\text{C}$.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

3.4.6. Análise dos gases liberados

Os experimentos de TG-FTIR foram realizados utilizando-se um analisador termogravimétrico Mettler TG-DSC, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de 250 °C. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 200 °C. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂. Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram monitorados e identificados principalmente com base nos espectros de referência de FTIR disponível na biblioteca NICOLET.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó (Figura 4) mostram que todos os compostos têm estrutura cristalina, sem evidência de isomorfismo e a cristalinidade destes compostos segue a ordem:

$$\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} \cong \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$$

A diferença na cristalinidade destes compostos pode ser devido à velocidade de precipitação, uma vez que os compostos sólidos foram obtidos aquecendo a solução até ebulição e a velocidade de aquecimento, assim como o tempo de ebulição, não foram controlados.

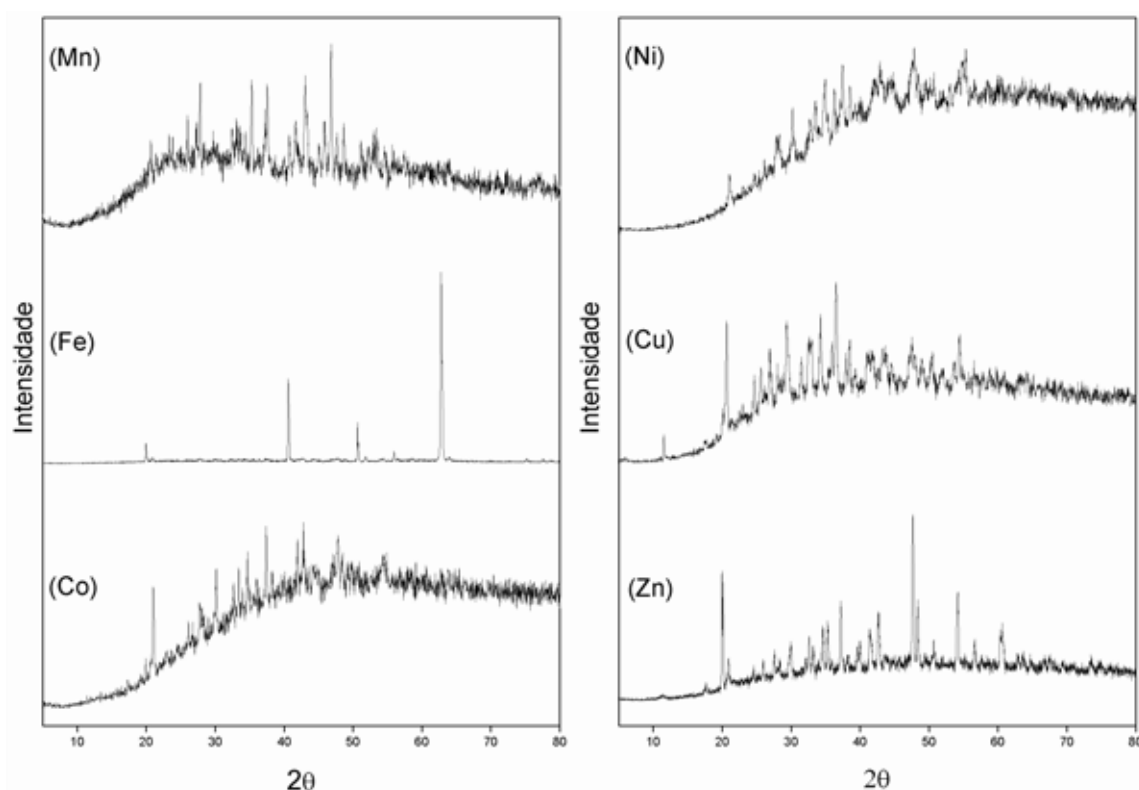


Figura 4. Difratogramas de raios X dos compostos: (a) MnL_2 , (b) FeL_2 , (c) CoL_2 , (d) NiL_2 , (e) CuL_2 , (f) ZnL_2 . (L = mandelato).

4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico, do mandelato de sódio e dos mandelatos de metais de transição bivalentes estão apresentados nas Figuras 5 a 12.

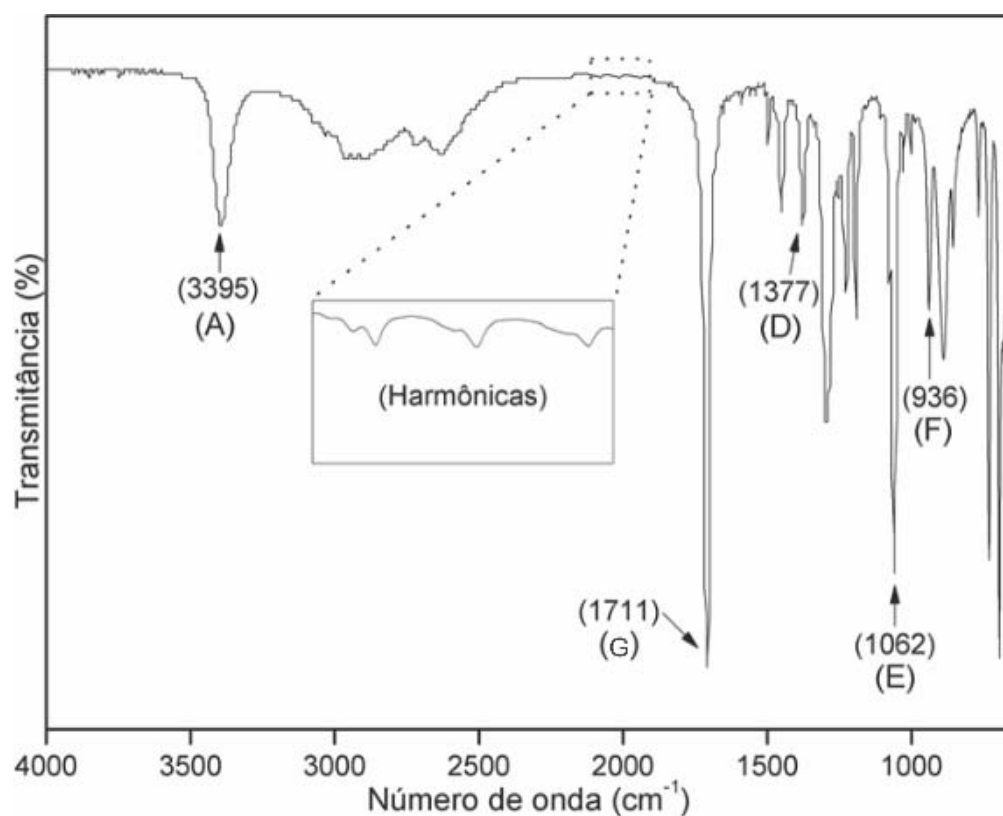


Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico.

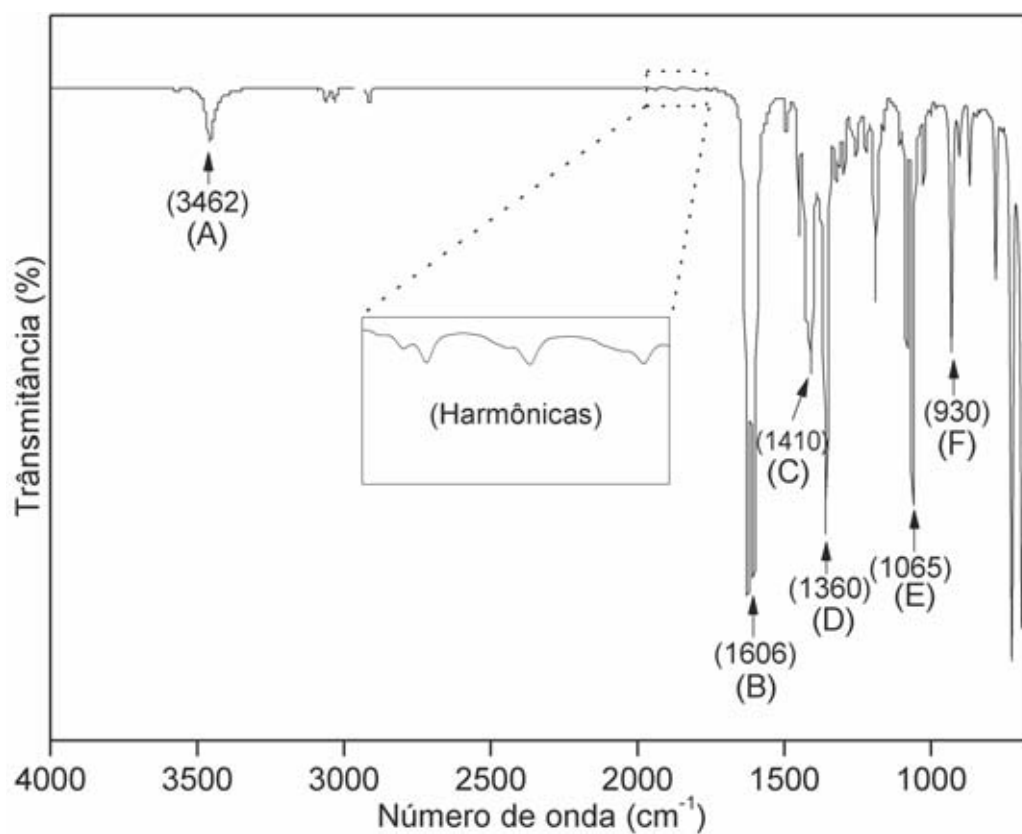


Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de sódio.

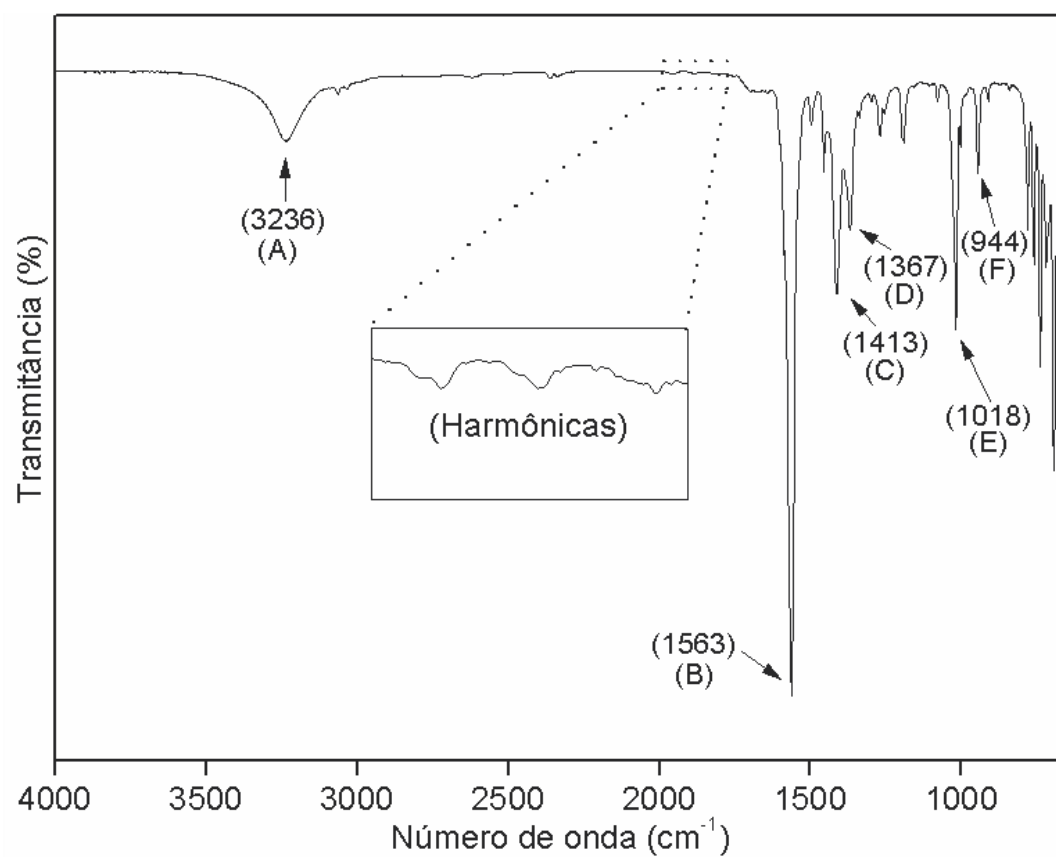


Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de manganês.

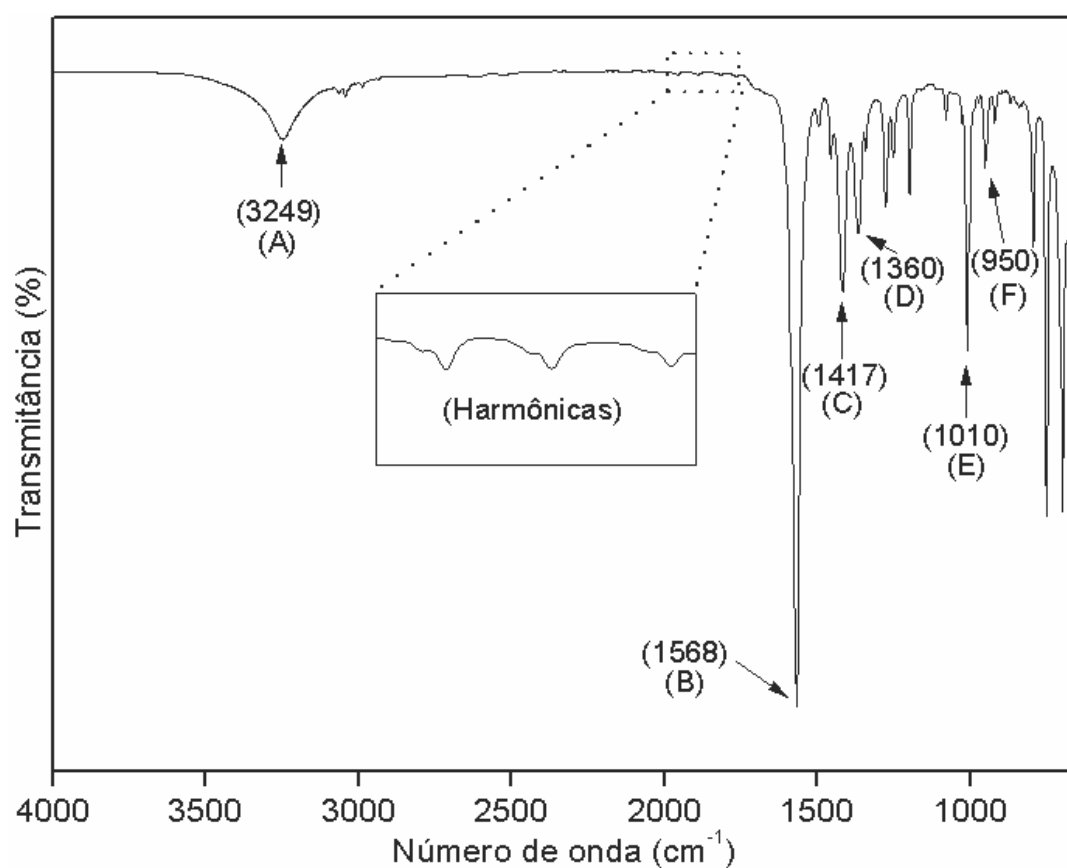


Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de ferro.

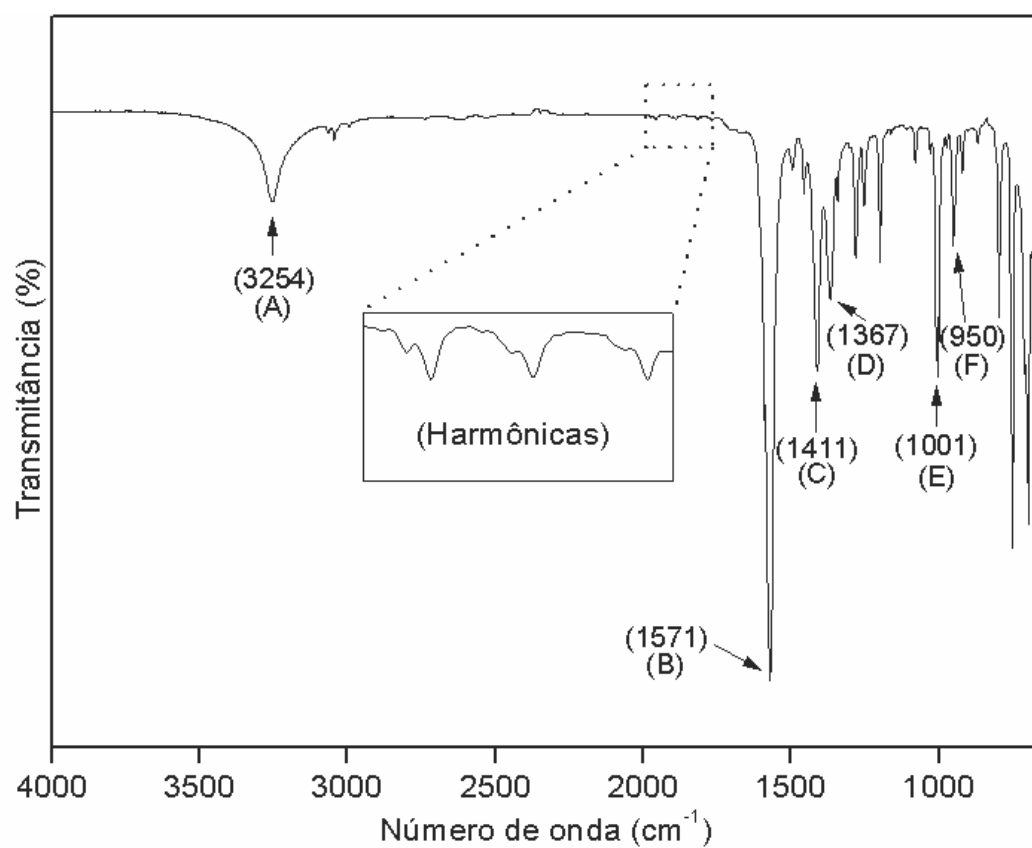


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cobalto.

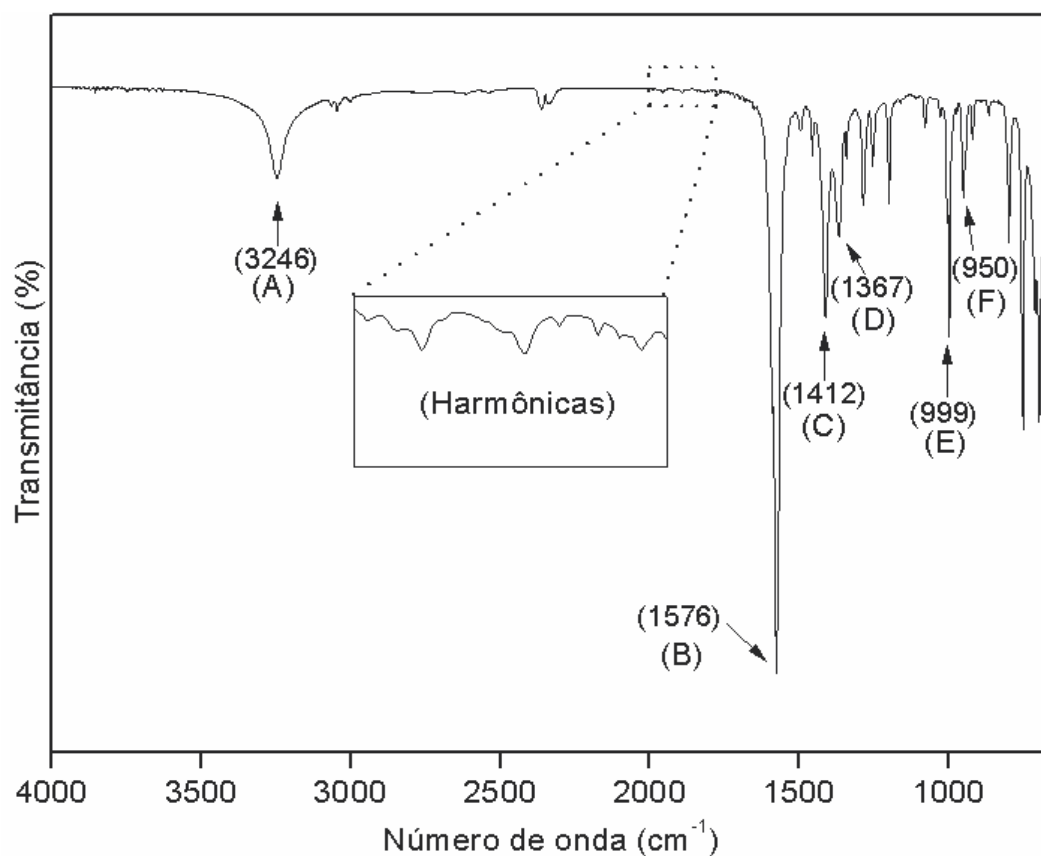


Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de níquel.

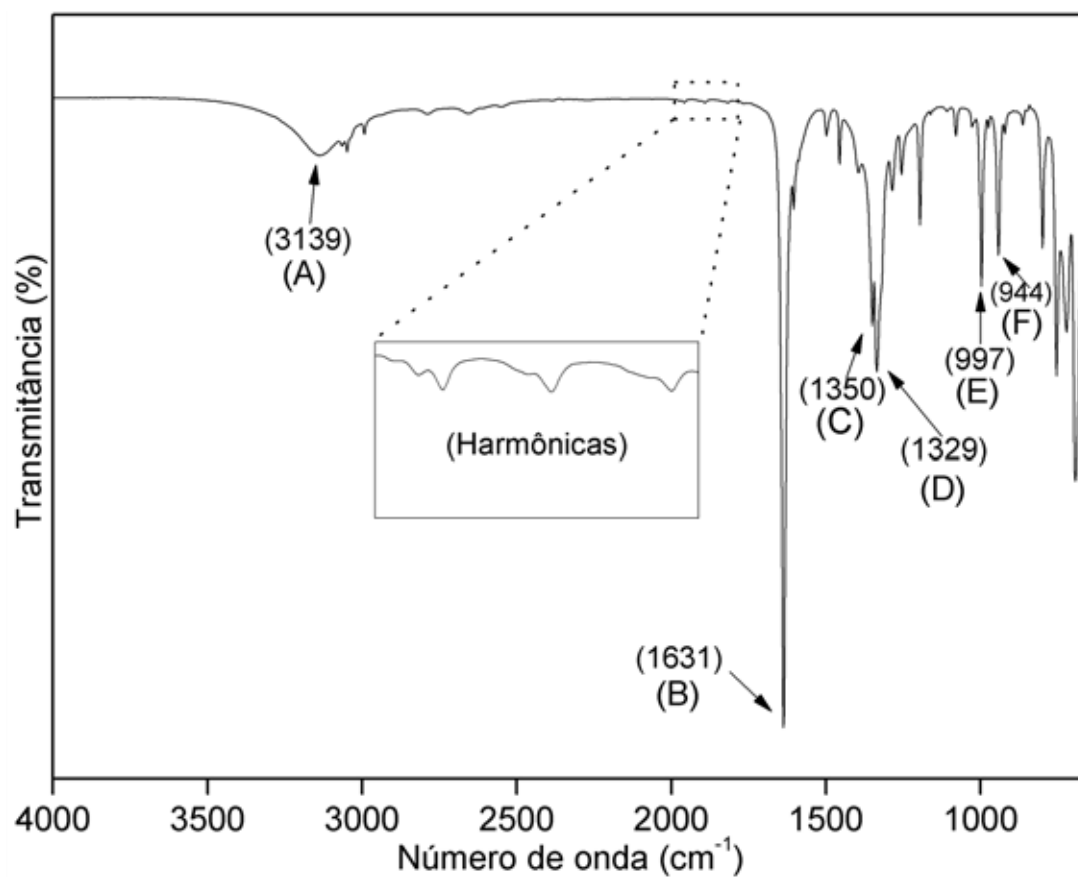


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cobre.

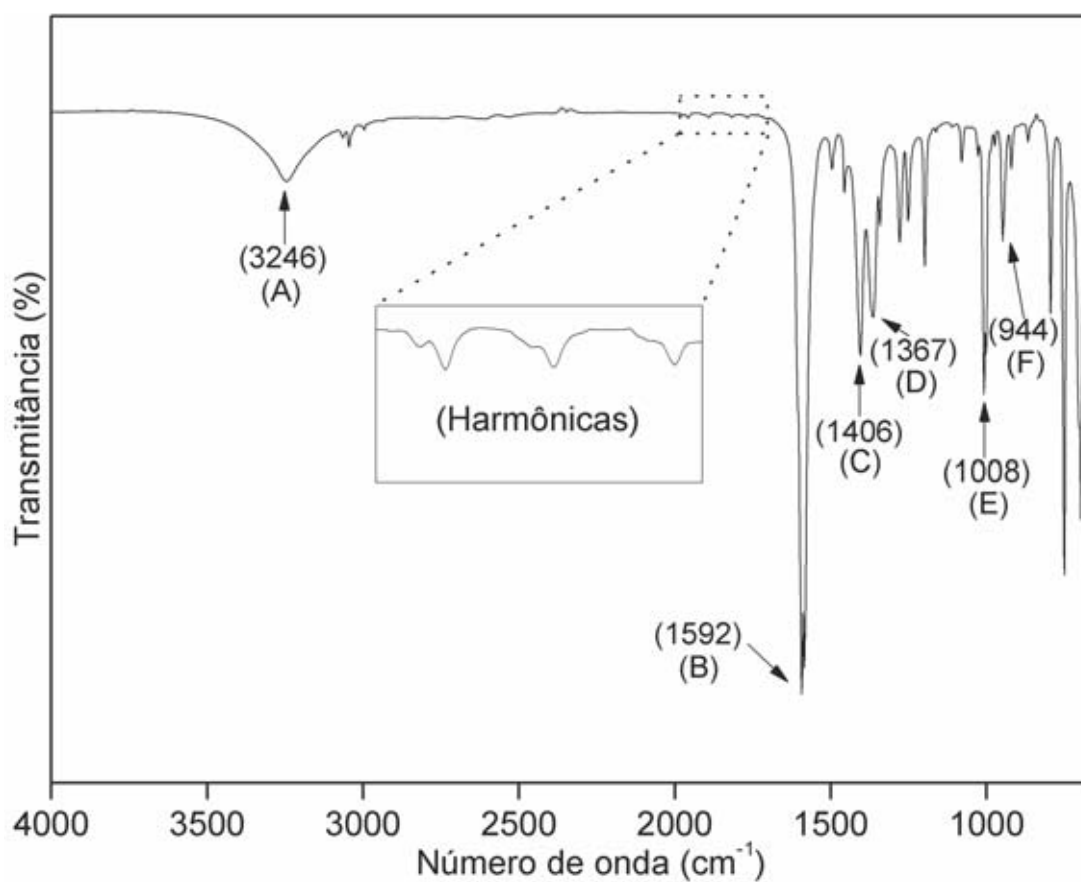


Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de zinco.

As principais bandas de absorção do mandelato de sódio, ácido mandélico e dos compostos sintetizados indicadas nas figuras são:

- A:** Frequência de estiramento oxigênio-hidrogênio da hidroxila;
- B:** Frequência de estiramento assimétrico do carboxilato (COO^-);
- C:** Frequência de estiramento simétrica do carboxilato (COO^-);
- D:** Deformação angular do oxigênio-hidrogênio da hidroxila;
- E:** Frequência de estiramento carbono-hidroxila;
- F:** Deformação C–H do anel aromático fora do plano;
- G:** Frequência de estiramento assimétrico da carboxila.

Os dados espectroscópicos obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico, mandelato de sódio e dos mandelatos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados espectroscópicos do ácido mandélico, mandelato de sódio e dos compostos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II).

Compostos	$\nu(\text{O-H})^a \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)^b \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)^c \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-OH})^d \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) \text{ cm}^{-1}$
HL	3395 fr, l	1711 f	---	1062 m	---
NaL	3462 fr, l	1606 f	1410 m	1065 f	196
MnL ₂	3236 fr, l	1563 f	1413 m	1018 m	150
FeL ₂	3249 fr, l	1568 f	1417 m	1010 m	151
CoL ₂	3254 fr, l	1571 f	1411 m	1001 m	160
NiL ₂	3246 fr, l	1576 f	1412 m	999 m	164
CuL ₂	3139 fr, l	1631 f	1350 m	997 m	281
ZnL ₂	3246 fr, l	1592 f	1406 m	1008 m	186

L = mandelato; fr = fraco; l = largo; f = forte; m = médio; $^a\nu(\text{OH})$ = frequência de estiramento oxigênio-hidrogênio; $^b\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrico do carboxilato; $^c\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico do carboxilato; $^d\nu(\text{C-OH})$ = frequência de estiramento carbono-hidroxila; $\Delta\nu$ = Diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato.

O estudo foi focado principalmente no intervalo de 3400-900 cm^{-1} , visto que esta região é potencialmente mais informativa na atribuição de sítios de coordenação.

Análise dos espectros revela grandes semelhanças nos espectros dos compostos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II), enquanto que o espectro do mandelato de cobre apresenta algumas características diferentes, principalmente em relação a banda atribuída as vibrações de estiramento da ligação O – H (ν O – H) e do grupo carboxilato (ν COO⁻), devido a isso os dados espectrais na região do infravermelho do composto de cobre será discutido à parte.

Para os mandelatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) os resultados espectroscópicos mostram que o ν (O – H) e ν (C – OH) são deslocados para menores frequências quando comparados com o ácido mandélico e ao sal de sódio. Este comportamento indica que a coordenação é realizada através do grupo α -hidroxila e está de acordo com as referências (Fisching.A, Sarapu *et al.*, 1969; Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005) (Kumagai, Oka *et al.*, 2004). Com relação ao grupo carboxilato os valores de $\Delta\nu$ indicam que este grupo se coordena aos centros metálicos de forma quelante e/ou bidentada em ponte (Deacon e Phillips, 1980), uma vez que os dados também sugerem uma coordenação pela α -hidroxila como já discutido, pode-se inferir que o grupo carboxilato se coordena de forma bidentada em ponte, estando também de acordo com os dados de cristalografia de monocristal (Kumagai, Oka *et al.*, 2004; Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005). A partir das interpretações dos dados de infravermelho foi proposta a estrutura apresentada na Figura 13, tendo o mandelato de manganês como representativo dos compostos.

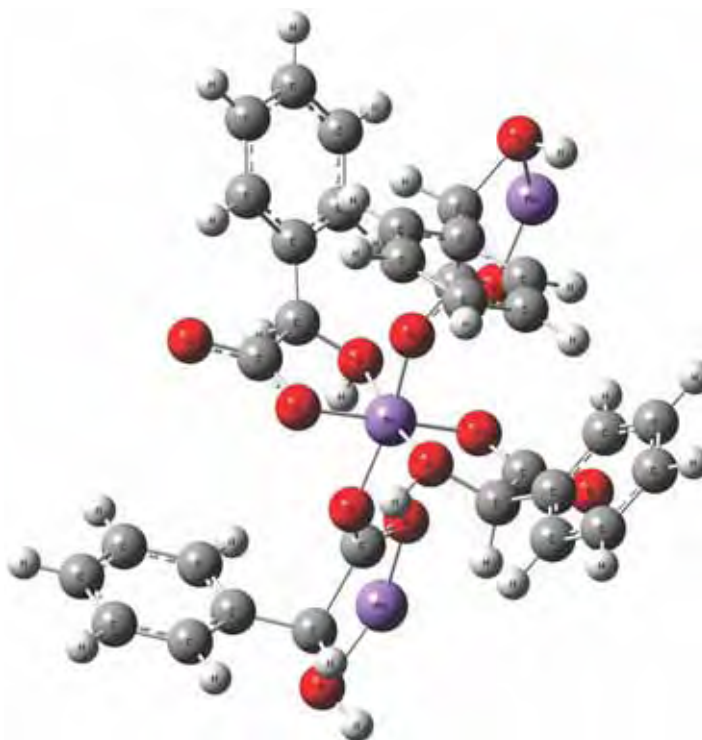


Figura 13. Coordenação do átomo de manganês com o ligante mandelato.

Já para o composto de cobre, os dados revelam que o ligante interage com o centro metálico de uma maneira um pouco diferente. A análise dos dados espectroscópicos mostram que as bandas atribuídas ao $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C-OH})$ são deslocadas para menores frequências em relação ao sal e ao ácido, como já observado para os outros compostos, sugerindo que o grupo hidroxila participa da coordenação, no entanto, esse deslocamento é maior para o compostos de cobre, sugerindo que nesse caso essa interação seja mais forte, como comprovado pelos estudos de monocristal (Kumagai, Oka *et al.*, 2004; Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005). Por outro lado, o espectro de infravermelho do composto de cobre mostra bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ deslocadas para maiores e menores frequências, respectivamente, em relação ao mandelato de sódio e bem diferente do comportamento observado para os outros compostos (Tabela 4). Além disso, como mostrado na tabela 4, o valor de $\Delta\nu$ é muito maior do que o do sal, indicando que o carboxilato está ligado ao íon cobre de forma unidentada (Deacon e Phillips, 1980). No entanto, de acordo com os dados de cristalografia de monocristal apresentados na referência (Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005) o mandelato de cobre sofre distorção tetragonal na sua esfera de coordenação (distorção de Jahn-Teller) (Lee, 1999; Beghidja, Hallynek *et al.*, 2005), onde as ligações trans são mais longas e as outras quatro mais curtas, conseqüentemente as ligações trans são mais fracas, isso pode ter gerado as discrepâncias observadas no espectro de infravermelho do composto de cobre em relação aos outros compostos.

A Figura 14 mostra uma comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico, mandelato de sódio e dos compostos.

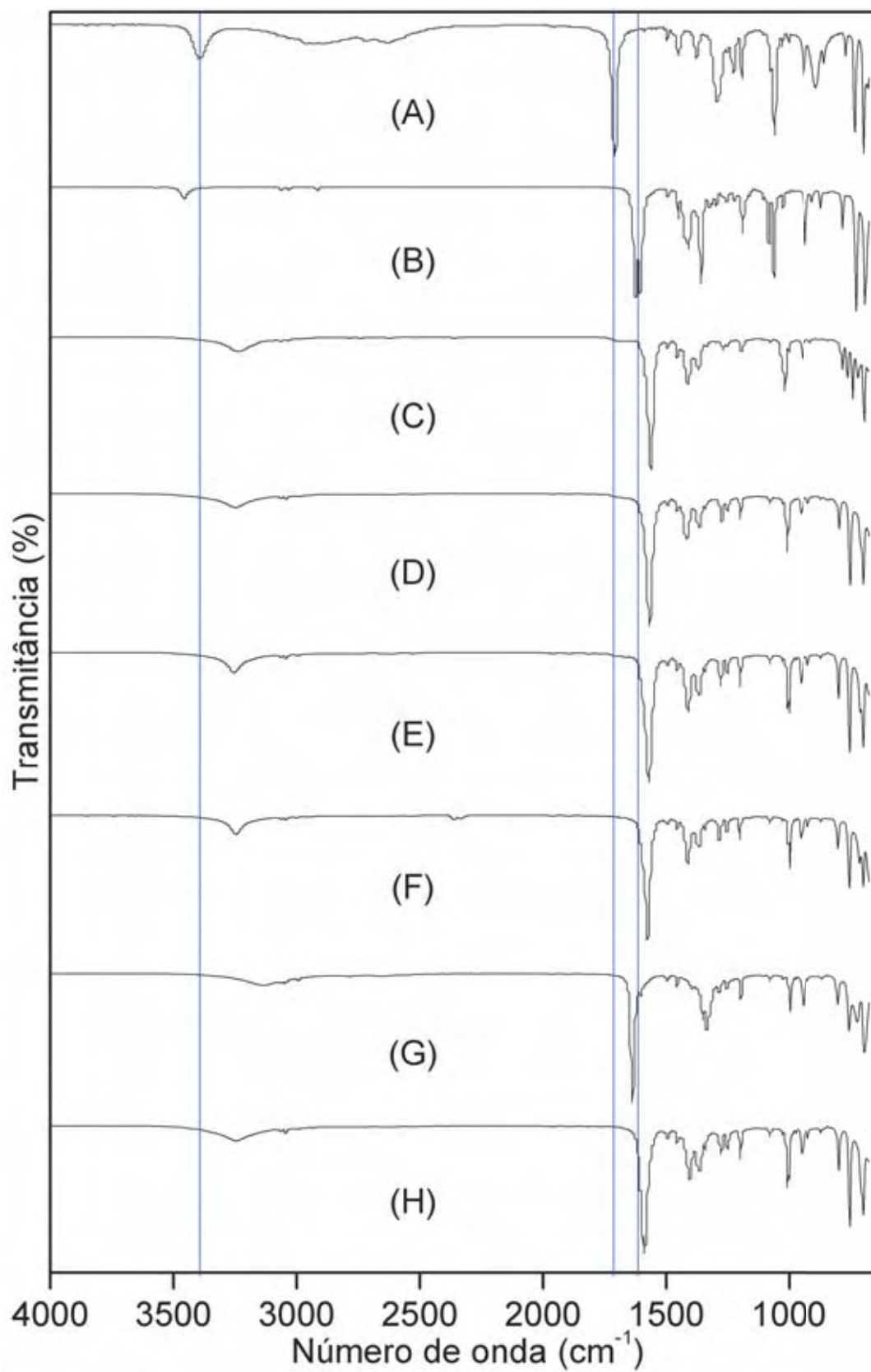


Figura 14. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos mandelatos de: (A) Ácido, (B) Sal, (C) Mn(II), (D) Fe(II), (E) Co(II), (F) Ni(II), (G) Cu(II) e (H) Zn(II).

4.3 Análise térmica do ácido mandélico

As curvas TG-DSC e o espectro FTIR dos produtos liberados durante a decomposição térmica do ácido mandélico são mostrados na Figura 15. A curva TG da Figura 15a apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas e sobrepostas entre 125-230 °C, 230-330 °C e 330-550 °C e a curva DSC correspondente mostra quatro eventos térmicos. O primeiro pico endotérmico a 118 °C é devido à fusão do ácido mandélico e os picos endotérmicos a 200 °C e 310 °C são atribuídas à decomposição térmica do ácido mandélico, que ocorre em duas etapas com formação de resíduo carbonáceo. A formação de resíduos carbonáceos foi confirmada com base nas curvas TG-DSC do ácido mandélico obtidas até 350 °C através de teste com solução de ácido clorídrico sobre a amostra aquecida até a temperatura indicada. O pico exotérmico a 475 °C é atribuído à oxidação do resíduo carbonáceo. Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram monitorados e identificados principalmente na base de sua referência FTIR disponível em bibliotecas NICOLET, como benzaldeído e CO, como mostrado na Figura 15b.

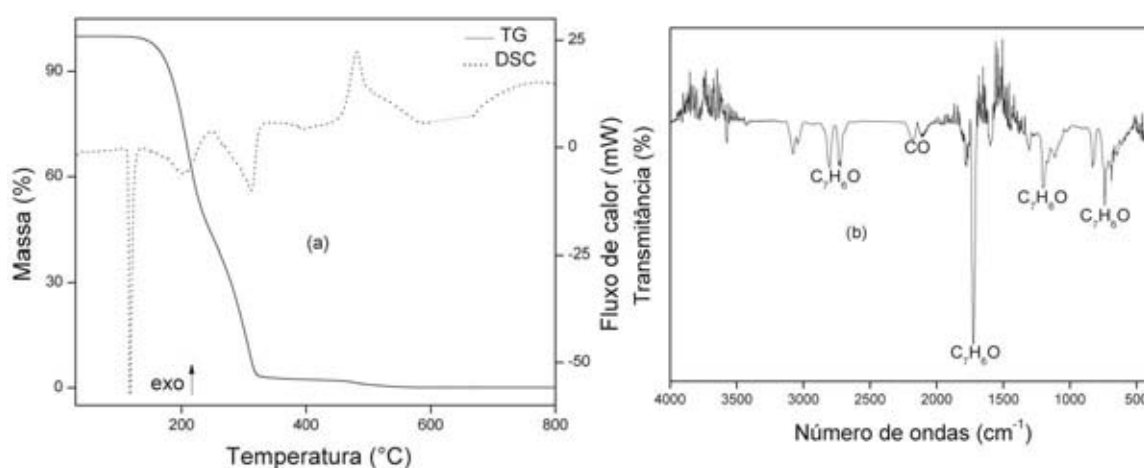


Figura 15. (a) Curvas TG-DSC simultâneas do ácido ($m = 11,7730$ mg) e (b) Espectro FTIR dos gases liberados durante a decomposição térmica do ácido mandélico.

4.4 Análise térmica do mandelato de sódio anidro

Para o mandelato de sódio anidro as curvas TG-DSC simultâneas, Figura 16, mostram que a decomposição térmica ocorre em duas etapas entre 240-320 °C e 320-570 °C, com perdas de 26,99% e 31,62%, respectivamente, que correspondem a picos exotérmicos a 255 °C, 285 °C, 310 °C e 520 °C, atribuídos à

oxidação da matéria orgânica. Um pequeno evento térmico endotérmico foi observado entre 350-450 °C, sendo atribuído à decomposição térmica inicial correspondente à segunda perda de massa. A perda de massa total até 580 °C está em desacordo com a formação de carbonato de sódio (Cal. = 69,51%; TG = 58,60%), como observado na decomposição térmica do succinato de sódio e malonato de sódio (CAIRES et al., 2010a; CAIRES et al., 2010b). Testes com solução de ácido clorídrico sobre uma amostra aquecida até a temperatura indicada pela curva TG-DSC (580 °C) confirmaram a formação de um resíduo preto identificado como uma mistura de resíduo carbonáceo e carbonato de sódio. A perda de massa entre 680-800 °C, que corresponde a um pico exotérmico em 770 °C foi atribuída à oxidação do resíduo carbonáceo.

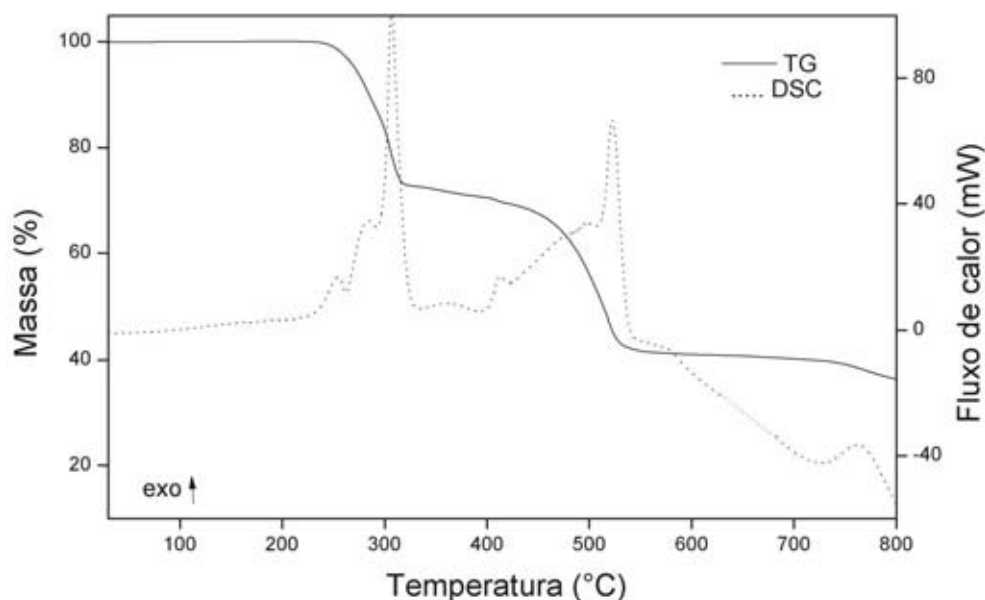


Figura 16. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de sódio (m = 10,1530 mg).

4.5 Análise térmica dos compostos

As curvas TG-DSC simultâneas dos compostos são mostradas nas Figuras 17 a 22. Estas curvas mostram perdas de massa em duas ou quatro etapas, que correspondem a picos endotérmicos e exotérmicos atribuídos à decomposição térmica e a oxidação da matéria orgânica. Estas curvas mostram também que todos os compostos foram obtidos no estado anidro.

A estabilidade térmica dos compostos (I), bem como a temperatura final de decomposição térmica (II) mostrada pelas curvas TG-DSC dependem da natureza do íon metálico e seguem a ordem:

(I) $\text{Zn} = \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Fe}$

(II) $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn}$

O comportamento térmico dos compostos também é fortemente dependente da natureza do íon metálico e assim as características de cada um destes compostos são discutidas individualmente.

4.5.1. Mandelato de manganês(II)

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 17. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas, entre 160-250 °C e 250-320 °C, com perdas de 65,21% e 12,69%, respectivamente, correspondentes aos picos exotérmicos 250 °C e 310 °C, que são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 320 °C está de acordo com a formação de Mn_2O_3 (Cal. = 78,65%; TG = 77,90%), como foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A). A última perda de massa observada entre 900 e 930 °C, correspondendo a um pico endotérmico a 920 °C, é atribuída à redução de Mn_2O_3 para MnO (Cal. = 1,26%; TG = 1,24%) e está de acordo com a literatura (Biernacki e Pokrzywnicki, 1999).

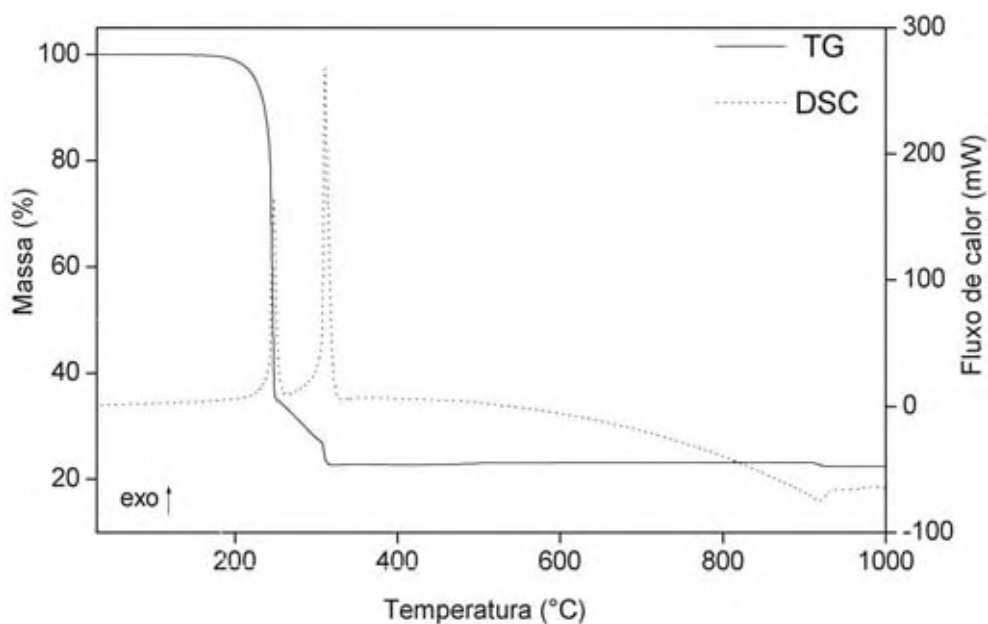


Figura 17. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de Manganês ($m = 10,060$ mg).

4.5.2. Mandelato de Ferro(II)

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 18. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas, entre 80-195 °C, 195-230 °C, 230-330 °C e 330-345 °C, com perdas de 29,32%, 18,40%, 17,79% e 12,10%, respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos a 195 °C, 210 °C e 340 °C, atribuído a oxidação do Fe (II) a Fe (III) e da matéria orgânica. Ausência de eventos térmicos correspondentes à terceira perda de massa sugere que nesta etapa devem estar ocorrendo reações endotérmicas e exotérmicas simultaneamente. A perda de massa total até 345 °C está de acordo com a formação de Fe_2O_3 como resíduo final (Cal. = 77,70%; TG = 77,61%), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A).

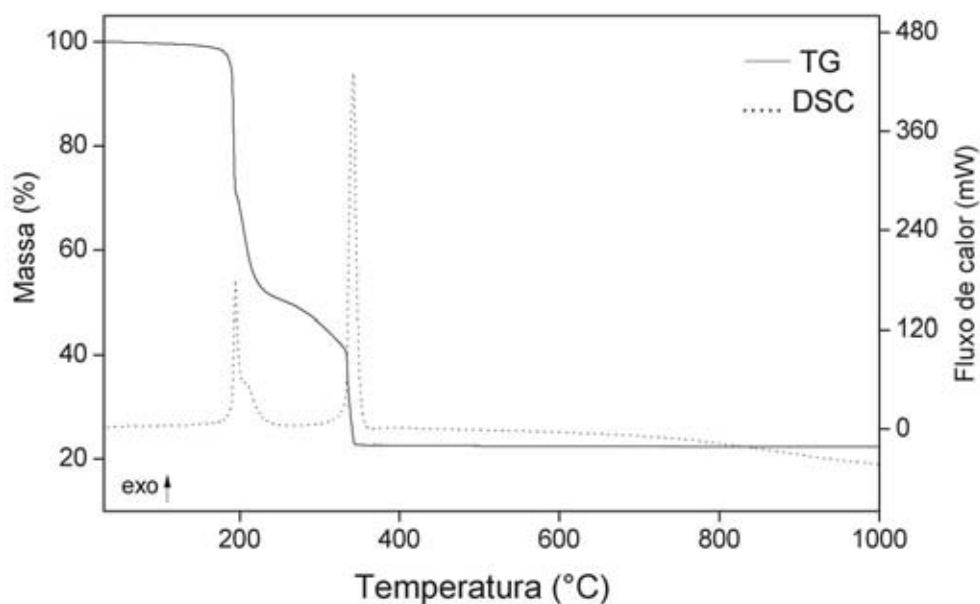


Figura 18. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de Ferro ($m = 10,0190$ mg).

4.5.3. Mandelato de cobalto(II)

As curvas simultâneas TG-DSC são mostradas na Figura 19. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas entre 230-335 °C e 335-400 °C, com perdas de 65,58% e 15,14%, respectivamente, que correspondem picos exotérmicos a 330 °C e 380 °C e são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 400 °C está de acordo com a formação de Co_3O_4 (Cal. = 77,78%; TG = 77,72%), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X obtidos do resíduo obtido em 800 °C (ANEXO A). A última perda de massa entre 895-915 °C correspondendo ao pico endotérmico em 900 °C (DSC) é atribuída à reação de redução de Co_3O_4 para CoO (Cal. = 1,48%; TG = 1,46%) (P. Xu e C. Zeng, 1998; CAIRES et al., 2010). O padrão de difração de raios X do resíduo em 950 °C é semelhante aquele obtido para Co_3O_4 , isto é, devido a reação de oxidação de CoO a Co_3O_4 , o qual ocorre no resfriamento do resíduo final até a temperatura ambiente em atmosfera de ar (P. Xu e C. Zeng, 1998).

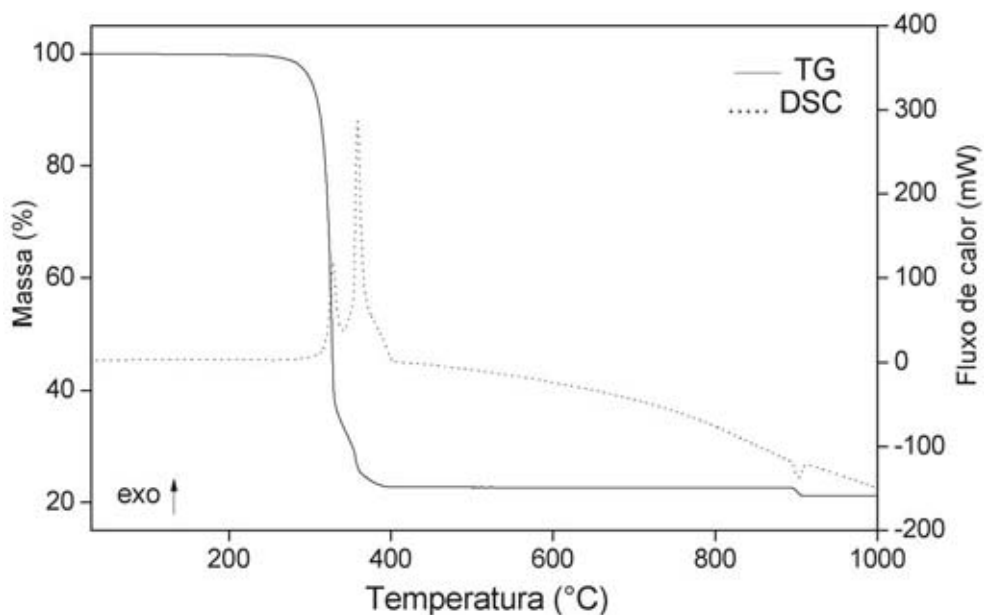


Figura 19. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de cobalto ($m = 10,0440$ mg).

4.5.4 Mandelato de níquel(II)

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 20. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas entre 270-350 °C e 350-405 °C, com perdas de 60,32% e 18,95%, respectivamente, correspondentes a picos exotérmicos a 340 °C e 380 °C, atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 405 °C está de acordo com a formação de NiO como resíduo final (Cal. = 79,31%; TG = 79,27%), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A).

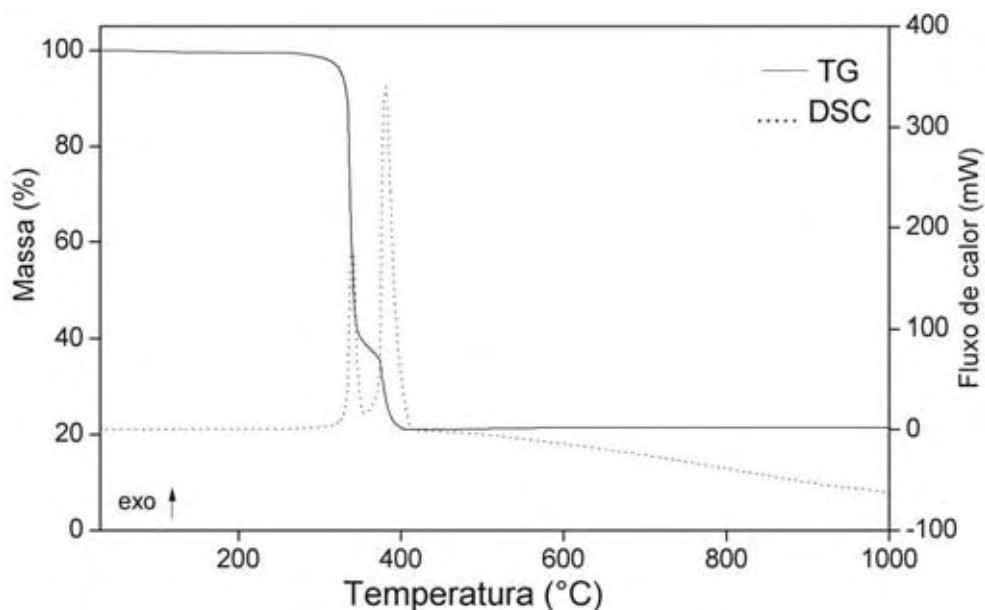


Figura 20. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de Níquel ($m = 10,0890$ mg).

4.5.5 Mandelato de cobre(II)

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 21. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas entre 180-250 °C e 250-365 °C, com perdas de 73,25% e 4,92%, respectivamente, que correspondem a picos exotérmicos a 220 °C e 355 °C, atribuídos à oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 355 °C está de acordo com a formação de CuO como resíduo final. (Cal. = 78,26%; TG = 78,17%), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A).

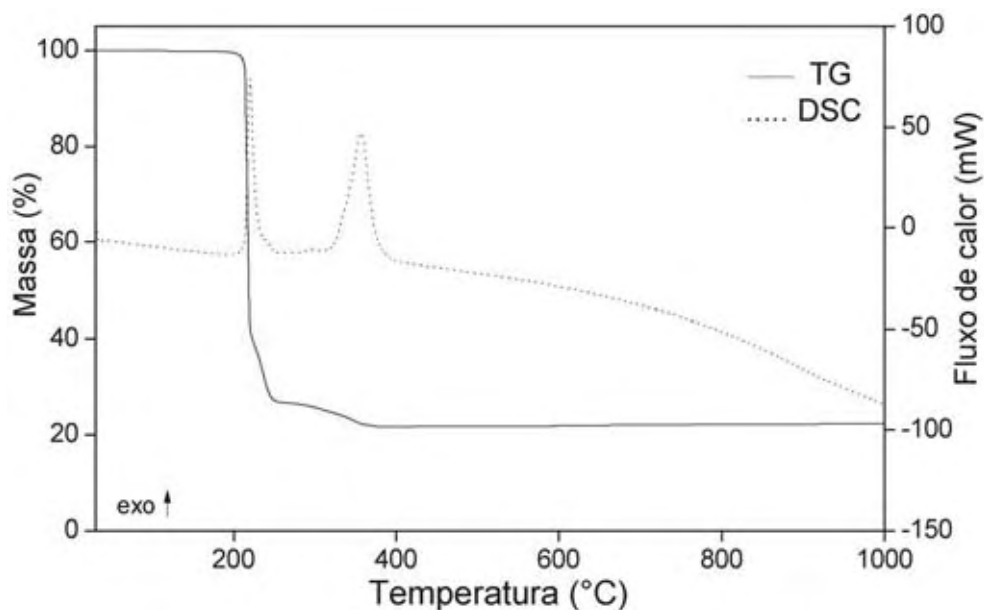


Figura 21. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de Cobre ($m = 10,0640$ mg).

4.5.6. Mandelato de zinco(II)

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 22. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas entre 270-320 °C, 320-350 °C, 350-440 °C e 440-575 °C, com perdas de 17,74%, 17,74%, 24,47% e 17,32%, respectivamente, correspondendo a um pico endotérmico a 305 °C atribuído à decomposição térmica, e picos exotérmicos a 330 °C e 545 °C atribuídos à oxidação da matéria orgânica.

Pequenos eventos térmicos correspondentes à terceira perda de massa foram observados na curva DSC, provavelmente porque reações endotérmicas e exotérmicas devem estar ocorrendo simultaneamente e o calor líquido foi suficiente para produzir os pequenos eventos térmicos. A perda de massa total até 575 °C está de acordo com formação de ZnO como resíduo final (Cal. = 77,87%; TG = 77,27%), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A).

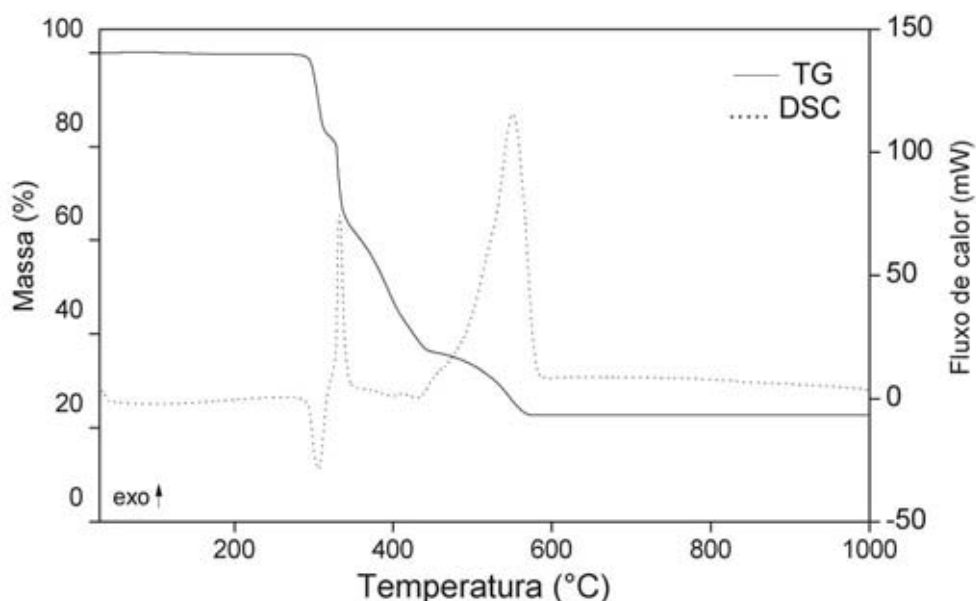


Figura 22. Curvas TG-DSC simultâneas do mandelato de Zinco ($m = 10,045 \text{ mg}$).

4.6 Resultados Analíticos e Termoanalíticos

Na tabela 4 encontram-se os resultados obtidos a partir de cálculos teóricos, termogravimétricos e complexometria com EDTA. Observa-se que não há nenhuma discrepância relevante quanto aos resultados obtidos. Onde $L(\%)$ representa a perda de massa em porcentagem da parte orgânica do complexo. De acordo com os respectivos óxidos como resíduos finais foram calculadas a perda de massa do ligante. Sendo assim, estes resultados permitiram estabelecer a estequiometria destes compostos estudados, que está de acordo com a fórmula geral: ML_2 , onde M representa $Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ e $Zn(II)$, e “L” mandelato ($C_6H_5CH(OH)COO^-$).

Nos compostos no estado sólido os conteúdos dos íons metálicos e mandelatos foram determinados a partir das curvas TG e os teores de carbono e de hidrogênio foram determinados por cálculos baseados nas perdas de massa das curvas TG, uma vez que a perda do ligante ocorreu com a formação de resíduo de estequiometria conhecida.

Tabela 4. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $M(C_6H_5CHOHCOO)_2$.

Compostos	Óxido de metal (%)			L(perda) (%)		C (%)		H (%)		Resíduo Final
	Cal.	EDTA	TG	Cal.	TG	Cal.	A.E.	Cal.	A.E.	
MnL ₂	21,35	21,64	22,10	78,65	77,90	53,78	53,27	3,96	3,92	Mn ₂ O ₃
FeL ₂	22,30	22,40	22,39	77,70	77,61	53,64	53,58	3,95	3,95	Fe ₂ O ₃
CoL ₂	22,22	22,63	22,28	77,78	77,72	53,18	53,14	3,91	3,90	Co ₃ O ₄
NiL ₂	20,69	20,23	20,73	79,31	79,27	53,22	53,19	3,92	3,92	NiO
CuL ₂	21,74	21,73	21,83	78,26	78,17	52,51	52,45	3,86	3,86	CuO
ZnL ₂	22,13	22,43	22,73	77,87	77,27	52,25	51,85	3,85	3,82	ZnO

L = Mandelato.

4.7 Análise dos produtos gasosos

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do mandelato de sódio e íons de metais de transição bivalentes estudados no presente trabalho foram monitorados por FTIR e contêm dióxido de carbono e monóxido de carbono como principais produtos, devido à descarboxilação e a oxidação da matéria orgânica. Foram detectados benzaldeído, CO e CO₂ para o Na, Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), e benzaldeído, ácido benzóico, CO e CO₂ para o mandelato de níquel(II).

Os espectros na região do infravermelho dos mandelatos de zinco(II) (como representativo dos demais compostos) e de níquel(II) estão apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

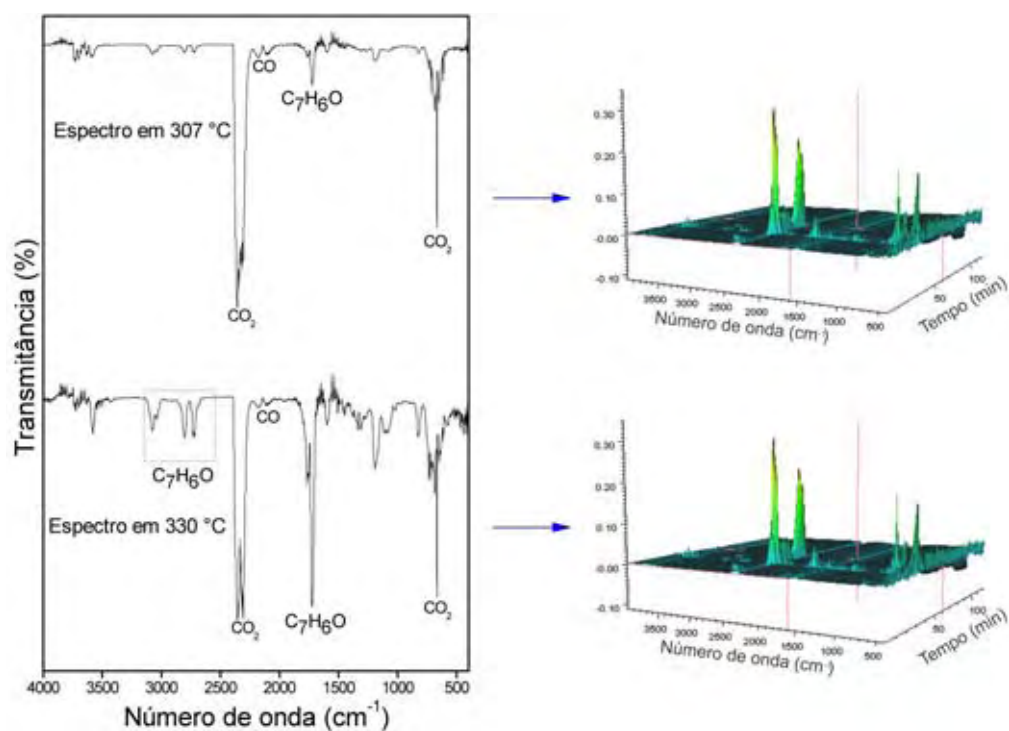


Figura 23. Espectros de IR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica e gráfico FTIR 3D durante a degradação térmica do mandelato de zinco(II).

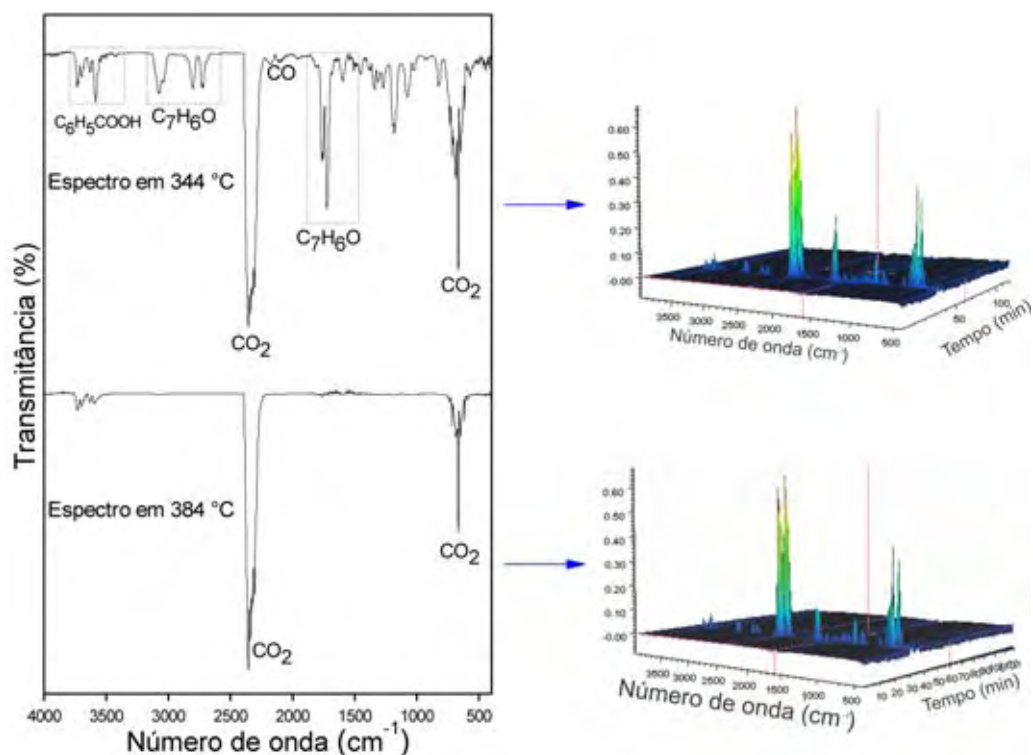


Figura 24. Espectros de IR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica e gráfico FTIR 3D durante a degradação térmica do mandelato de níquel(II).

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados da análise TG, complexometria e análise elementar, a fórmula geral pôde ser estabelecida para os compostos sintetizados.

A difratometria de raios X pelo método do pó mostrou que todos os compostos têm uma estrutura cristalina, sem evidência de isomorfismo.

Os dados espectroscópicos de infravermelho indicaram que ambos os grupos hidroxila e carboxila atuam como sítios de coordenação.

As curvas TG-DSC simultâneas fornecidas anteriormente concerniram informações sobre a estabilidade térmica e decomposição térmica desses compostos em atmosfera dinâmica de ar.

O monitoramento dos gases liberados durante o aquecimento do ácido mandélico mostrou que o ácido se decompõe liberando benzaldeído e CO. A decomposição térmica dos mandelatos metálicos ocorre com liberação de benzaldeído, CO e CO₂ para os compostos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II) e Zn(II) e benzaldeído, ácido benzóico, CO e CO₂ para o composto de Ni(II).

Referências

- BALBOA, S. et al. Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu-II ions, mandelic acid and diimine ligands. **Polyhedron**, v. 27, n. 13, p. 2921-2930, 2008.
- BEGHIDJA, A. et al. Syntheses, structures and magnetic properties of layered metal(II) mandelates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 4, p. 662-669, 2005.
- BERARDESCA, E. E. A. Alpha hydroxyacids modulate stratum corneum barrier function. **British Journal of Dermatology**, v. 137, p. 934-938, 1997.
- BIERNACKI, L.; POKRZYWNICKI, S. The thermal decomposition of manganese carbonate - thermogravimetry and exoemission of electrons. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 55, n. 1, p. 227-232, 1999.
- CAIRES, F. J. et al. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1/2, p. 35-40, 2010a.
- CAIRES, F. J. et al. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1-2, p. 6-12, 2010b.
- CARBALLO, R. et al. Mixed-ligand complexes of copper(II) and alpha-hydroxycarboxylic acids and 1,10-phenanthroline. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, v. 627, n. 5, p. 948-954, 2001.
- CLARK, C. P. Alpha hydroxy acids in skin care. **Clinics in Plastic Surgery**, v. 23, p. 49-56, 1996.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- FISCHING, A.; SARAPU, A.; COMPANIP, A. Structural studies on glycolato, lactato, and mandelato solid complexes of some bivalent iron series metals. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 47, n. 14, p. 2629-2637, 1969.
- FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**: an introduction to theory and practice. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144 p.
- GILCHREST, B. A. A review of skin ageing and its medical therapy. **British Journal of Dermatology**, v. 135, p. 867-875, 1996.
- GRIFFIN, T. D. Increased Factor XIII a transglutaminase expression in dermal dendrocytes after treatment with alfa-hydroxy acids: potential physiologic significance. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 34, p. 196-203, 1996.

HERMITTE, R. Aged skin, retinoids, and alpha hydroxy acids. **Cosmetics & Toiletries**, v. 107, p. 63-67, 1992.

IONASHIRO, M. **Giolito-fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

KAMINSKY, C. A. Alfa-hidroxiácidos. **Acta Therapeutic Dermatology**, v. 13, p. 173-177, 1990.

KHADIKAR, P. V. et al. Infrared spectrum of nickel (II) mandelate complex. **Science Culture**, v. 37, n. 10, p. 491-492, 1971.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.

KUMAGAI, H. et al. 2D molecular square grid of Cobalt(II) with tridentate phenylglycinate and mandelate: structure and magnetism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 1, p. 55-60, 2004.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 452 p.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley, 1997. pt. B.

OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Complexometric titration of zinc, copper and cobalt. **Eclética Química**, v. 10, p. 7-10, 1985.

ROUQUEROL, J.; WADSON, I.; HAINES, P. J. Developments in nomenclature. In: Brown, M. E. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, p. 21-62.

SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society**, n. 17, p. 634, 1964.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SMITH, W. P. Hidróxi-ácidos e o envelhecimento cutâneo. **Cosmetics & Toiletries**, v. 7, p. 72-78, 1995.

SMITH, W. P. Epidermal and dermal effects af topical lactic acid. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 35, p. 388-391, 1996.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction: a practical approach**. New York: Plenum Press, 1998. 271 p.

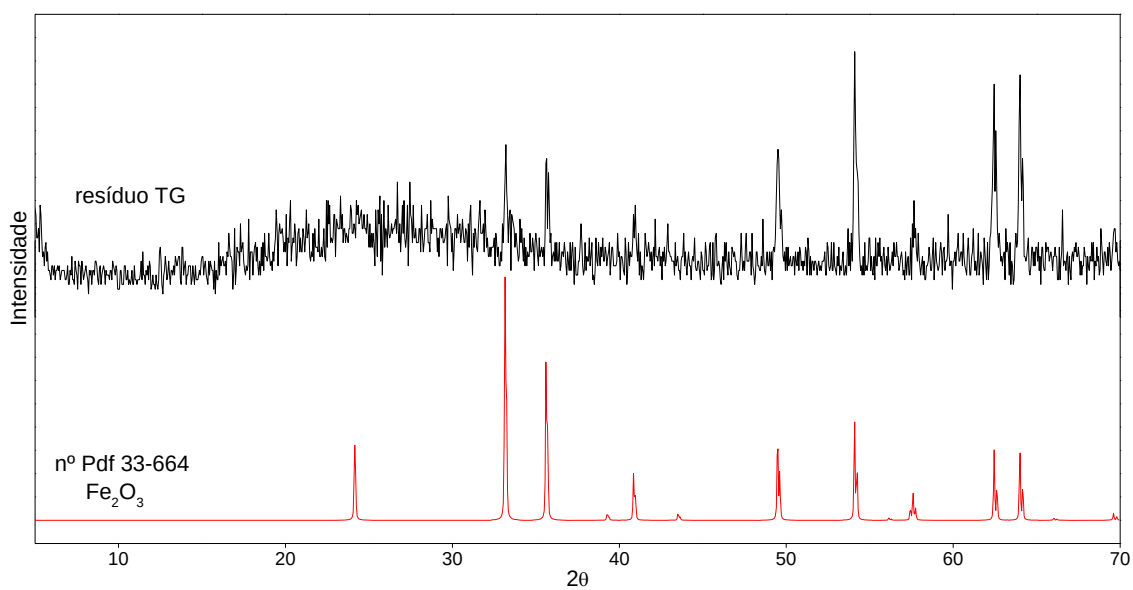
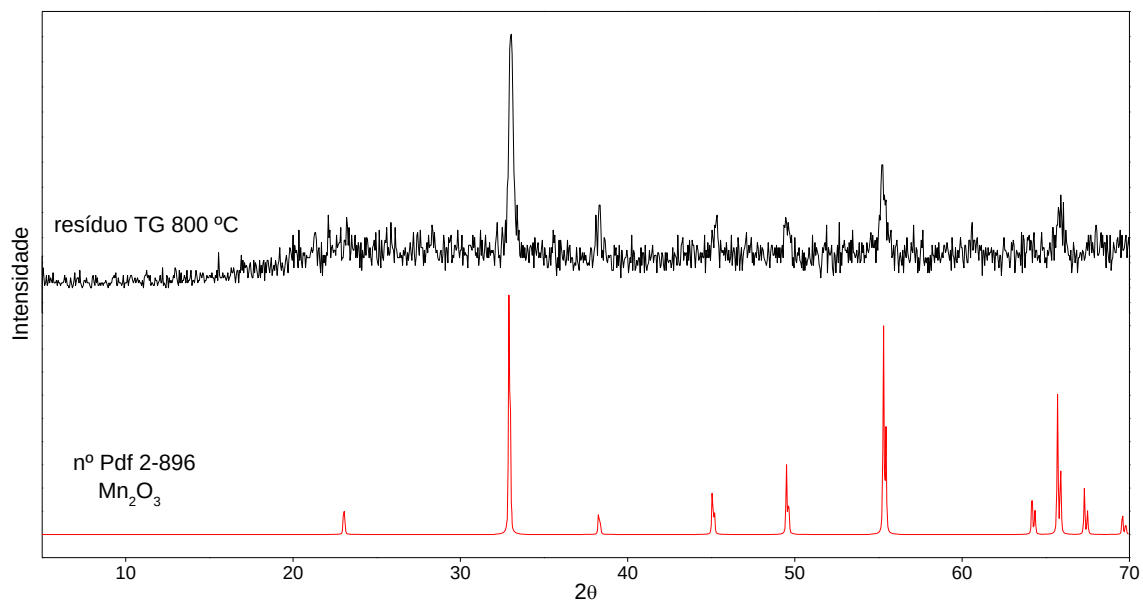
VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. Alpha hydroxyacids: therapeutic potentials. **Canadian Jounal Dermatology**, v. 1, p. 108-112, 1989.

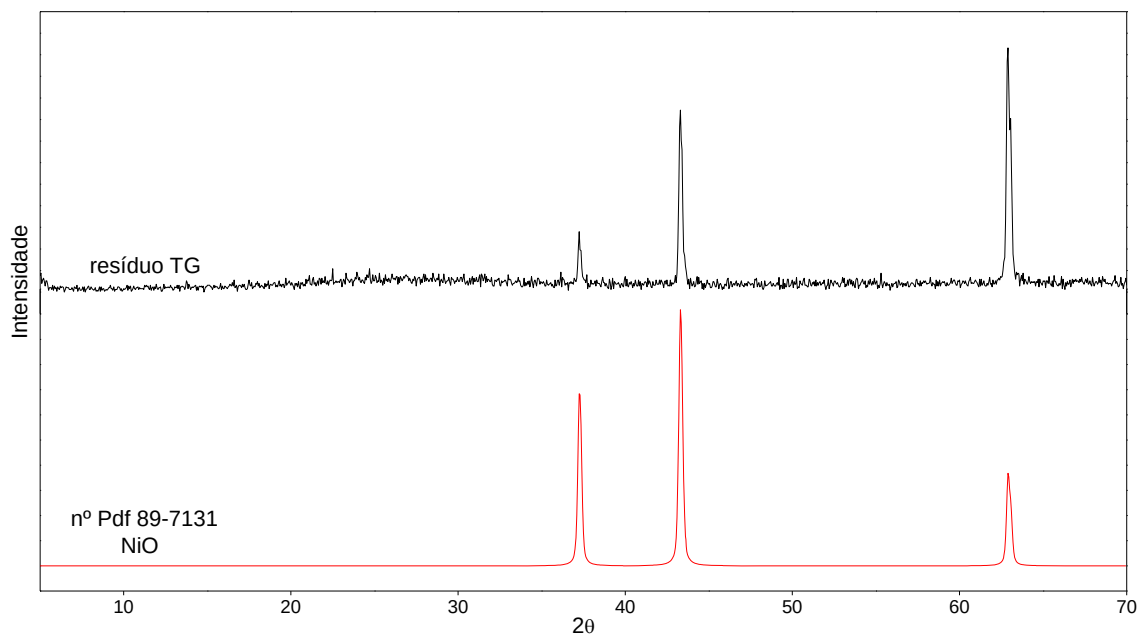
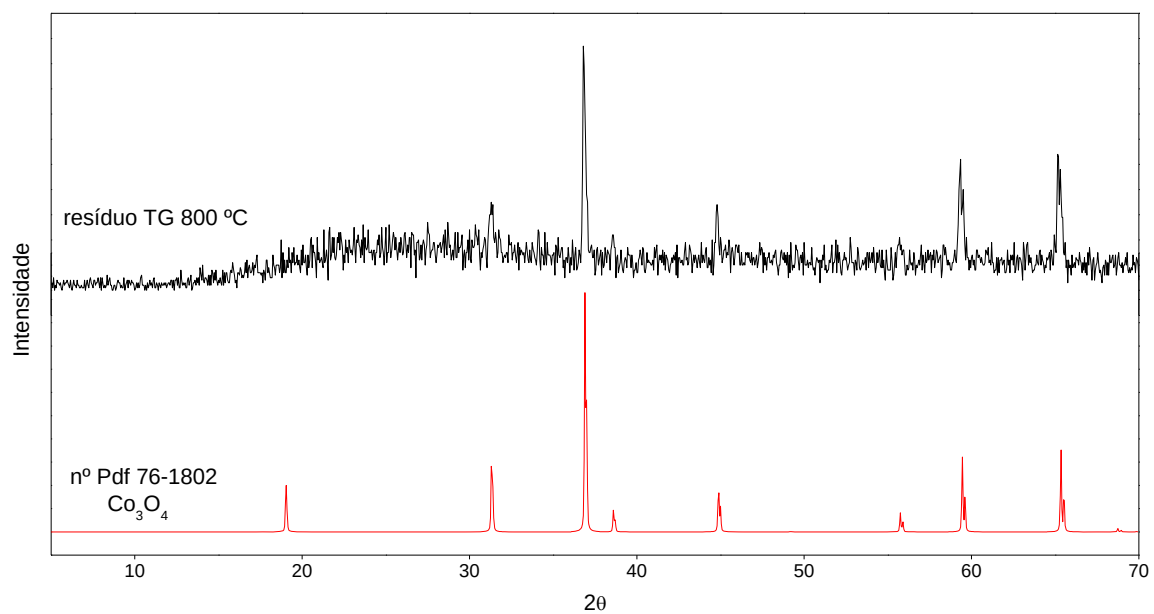
VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. Biodisponibilidade de alfa-hidroxiácidos em formulações tópicas. **Cosméticos On Line**, n. 104, p. 38-44, 1997.

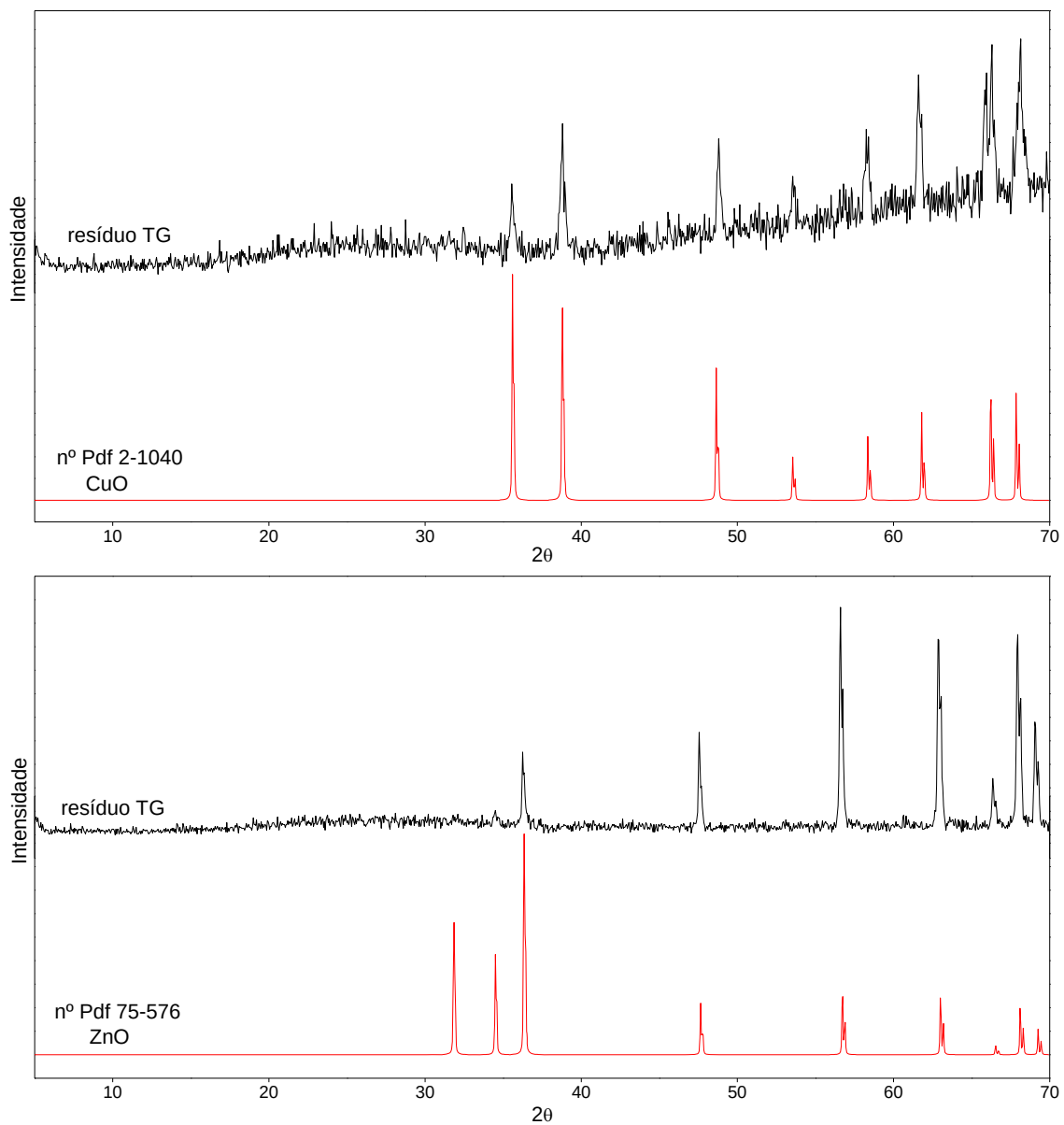
VANPUTTEN, P. L. Mandelic-acid and urinary-tract infections. **Antonie Van Leeuwenhoek Journal of Microbiology**, v. 45, n. 4, p. 622-623, 1979 1979.

XU, Z. P.; ZENG, H. C.; Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 11, p. 2499-2506, 1998.

ANEXO A – Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de manganê manganês (Mn_2O_3), ferro (Fe_2O_3), cobalto (Co_3O_4), níquel (NiO), cobre (CuO) e zinco (ZnO).







Fonte: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder Diffraction file: Released 2003. Newtown Square, 2003.