



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE NICOTINATO DE URANILA E PICOLINATO DE URANILA NO ESTADO SÓLIDO.

Mileickson Aparecido de Assis Pires

Dourados – MS

Junho/2021



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE NICOTINATO DE URANILA E PICOLINATO DE URANILA NO ESTADO SÓLIDO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, desenvolvido na Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tiago André Denck Colman.

Dourados – MS
Junho/2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

P667s Pires, Mileickson Aparecido De Assis
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DE NICOTINATO DE URANILA E PICOLINATO DE URANILA NO ESTADO SÓLIDO [recurso eletrônico] / Mileickson Aparecido De Assis Pires. -- 2022.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Tiago André Denck Colman.
Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Análise Térmica. 2. Uranila. 3. Compostos de Coordenação. 4. Nicotinato de Uranila. 5. Picolinato de Uranila. I. Colman, Tiago André Denck. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA / FACET

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Nicotinato, Picolinato e Isonicotinato dos Actinídeos Tório e Uranila”**, de autoria de **Mileickson Aparecido de Assis Pires**, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Tiago André Denck Colman (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Francisco Xavier de Campos
Membro Examinador (IFMT)

Dourados/MS, 30 de junho de 2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Cicero Pires e Luziene Pires, e as minhas irmãs e sobrinhos, por todo apoio e incentivo para meus estudos, que me ajudaram o máximo que podiam pra eu chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Dr. Tiago Colman pela sua paciência, pelos seus ensinamentos de química desde a graduação até aqui no Mestrado e pela oportunidade que me foi dada, me convidando para ser seu orientando.

A toda minha família, mas principalmente aos meus pais que foram os primeiros incentivadores de minha vida para os estudos, e com toda certeza foi por isso que hoje consegui chegar até aqui.

Também queria agradecer todos meus amigos, que me apoiaram e ajudaram até chegar ao mestrado. Vale ressaltar e agradecer aos estimados Professor Me. Tiago Rodrigues e Tecnólogo sucroalcooleiro Thales Aragão, também conhecidos como “os idiotas” kkk, pelas avaliações e observações sobre este e outros trabalhos.

Agradecer também a Professora Esp. Taiane Leite pela ajuda e correções dos meus erros ortográficos e sugestões.

Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e defesa, Professor. Dr. Eliandro Faoro e Professor Dr. Francisco X. Campos, que disponibilizaram do seu tempo e contribuíram para elaboração deste documento.

Ao pessoal da Escola Estadual Presidente Vargas, que possibilitaram eu realizar as disciplinas, readequando meus horários de trabalho.

Aos funcionários e professores da Pós-graduação de Química da UFGD, pelos ensinamentos e auxílios sempre prestados de maneira eficiente e atenciosa.

I was gonna be that one in a million
Always had high, high hopes
Mama said: Fulfill the prophecy
Be something greater, go make a legacy
Música: High Hopes – Panic! At The Disco

RESUMO

Entre os actínídeos presentes no meio terrestre, os mais abundantes são urânio e tório que se encontram bem distribuídos na crosta terrestre. Estes íons metálicos possuem capacidade de formar complexos com diferentes ligantes, devido à sua alta densidade de carga o urânio tende a ocorrer constantemente como íon uranila (UO_2^{2+}). Tais íons se tornam ideais devido às interações dos agentes de complexação no plano equatorial que é perpendicular a $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$, de grande valor para estudos de compostos de coordenação. Como ligantes orgânicos neste trabalho foram utilizados o ácido nicotínico e o ácido picolínico que possuem estruturas isômeras com alteração na posição da ramificação do anel piridínico. O ácido nicotínico (ou niacina), também comumente conhecido como vitamina B3, é uma droga dislipidêmica que aumenta o colesterol Lipoproteína de alta densidade (HDL) em 15-35%. Alguns derivados dessa vitamina têm propriedades antibióticas e antimicrobianas. Assim, a investigação deste trabalho baseou-se na síntese e no estudo dos compostos de coordenação formados entre a reação de uranila com os ácidos nicotínico e picolínico, visando determinar sua fórmula mínima, sua estabilidade térmica e o possível modo de coordenação. Os compostos sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica simultânea a calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados mostraram a formação dos complexos nicotinato de uranila com fórmula sugerida $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ e picolinato de uranila com fórmula sugerida $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$. Os estudos espectroscópicos sugerem que a coordenação ocorre pelo carboxilato formando estrutura quelante e/ou em ponte.

Palavras-Chave: Análise Térmica, Uranila, Compostos de Coordenação, Picolinato de Uranila e Nicotinato de Uranila.

ABSTRACT

Among the actinides present in the terrestrial environment, the most abundant are uranium and thorium, which are well distributed in the earth's crust. These metal ions have the ability to form complexes with different ligands, due to its high charge density, uranium tends to constantly occur as a uranyl ion (UO_2^{2+}). Such ions become ideal due to the interactions of complexing agents in the equatorial plane that is perpendicular to $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$, of great value for studies of coordination compounds. As organic ligands in this work, nicotinic acid and picolinic acid were used, which have isomeric structures with alteration in the position of the pyridine ring branching. Nicotinic acid (or niacin), also commonly known as vitamin B3, is a dyslipidemic drug that increases HDL cholesterol by 15-35%. Some derivatives of this vitamin have antibiotic and antimicrobial properties. Thus, the investigation of this work was based on the synthesis and study of coordination compounds formed between the reaction of uranyl with nicotinic and picolinic acids, aiming to determine its minimum formula, its thermal stability and the possible mode of coordination. The synthesized compounds were characterized by simultaneous thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry (TG-DSC) and absorption spectroscopy in the mid-infrared region with Fourier transform (FT-IR). The results showed the formation of uranyl nicotinate complexes with suggested formula $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ and uranyl picolinate with suggested formula $[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2]$. Spectroscopic studies suggest that coordination occurs through the carboxylate forming a chelating and/or bridging structure.

Keywords: Thermal Analysis, Uranyl, Coordination Compounds, Uranyl Picolinate and Uranyl Nicotinate.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- DRX – Difração de raios X pelo método do pó
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier
- g - Grama
- g mol⁻¹ – Grama por mol
- HL_x – Ácido Nicotínico
- HL_y – Ácido Picolínico
- L – Ligante
- L_x – Ligante do ácido nicotínico
- L_y – Ligante do ácido picolínico
- L:M – Proporções Ligante:Metal
- M - Metal
- m – Bandas médias
- mg - Miligrama
- nm – Nanômetro
- s – Bandas fortes
- sim – Simétrico
- TG – Termogravimetria
- TGA – Análise Termogravimétrica
- TG-DSC – Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultâneas
- T_p – Temperatura de pico
- w – Bandas fracas
- Z – Número atômico
- ↓ – Evento exotérmico
- ↑ – Evento endotérmico
- °C – Graus Celsius
- μg - Micrograma
- v_{assim} – Estiramento assimétrico
- v_{sim} – Estiramento simétrico
- Δm – Variação de massa
- θ – Intervalo de temperatura
- v – Vibração de estiramento
- δ – Vibração de desdobramento

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnicas relacionadas em análise térmica.....	22
Tabela 2 - Principais reagentes e procedência.....	26
Tabela 3 - Resultados TG-DSC do $\text{UO}_2(\text{L}_x)_2$, massa 5,2548 mg.	34
Tabela 4 - Resultados TG-DSC do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, massa 5,1733 mg.....	39
Tabela 5 - Resultados do FTIR.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representações Estruturais do Ácido Nicotínico e seus isômeros.	19
Figura 2 - Demonstração da Contração do Anel do complexo de pirihexafirina com UO_2^{2+}	21
Figura 3 - Esquema do analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter® permite a medição das mudanças em massa e dos efeitos térmicos entre -150 ° C e 2.400 ° C. ...	23
Figura 4 - Esquema do Sistema óptico de um Espectrofotômetro FTIR.....	24
Figura 5 - Rota Sintética para os Compostos de Coordenação de Uranila e Tório.	27
Figura 6 - Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter®	28
Figura 7 - Espectrofotômetro modelo Nicolet™ iS™ 10 FTIR.....	29
Figura 8 - Comparação de Coloração dos Compostos Sintetizados de Nicotinato de Uranila (B) e o Picolinato de Uranila (C) com o Nitrato de Uranila Hexaidratado (A). 31	
Figura 9 - Curvas TG-DSC do $C_6H_5NO_2$, massa= 5,2500 mg.	32
Figura 10 - Curvas TG-DSC do $UO_2(L_x)_2$, massa 5,2548 mg.	33
Figura 11 - Curvas DTG no intervalo de 100-300 °C, em diferentes razões de aquecimento do $UO_2(L_x)_2$, razões estudadas: 5 °C min ⁻¹ (purpura), 10 °C min ⁻¹ (amarelo), 15 °C min ⁻¹ (verde), 20 °C min ⁻¹ (azul), 25 °C min ⁻¹ (vermelho).....	36
Figura 12 - Curvas TG-DSC do $UO_2(L_y)_2$, massa 5,1733 mg.	38
Figura 13 - Curvas DTG no intervalo de 300-500 °C, em diferentes razões de aquecimento do $UO_2(L_y)_2$, razões estudadas: 5 °C min ⁻¹ (purpura), 10 °C min ⁻¹ (amarelo), 15 °C min ⁻¹ (verde), 20 °C min ⁻¹ (azul), 25 °C min ⁻¹ (vermelho).....	40
Figura 14 - Curvas TG em diferentes razões de aquecimento do $UO_2(L_x)_2$, razões estudadas: 5 °C min ⁻¹ (purpura), 10 °C min ⁻¹ (amarelo), 15 °C min ⁻¹ (verde), 20 °C min ⁻¹ (azul), 25 °C min ⁻¹ (vermelho).....	41
Figura 15 - Curvas DTG, em diferentes razões de aquecimento do $UO_2(L_x)_2$, razões estudadas: 5 °C min ⁻¹ (purpura), 10 °C min ⁻¹ (amarelo), 15 °C min ⁻¹ (verde), 20 °C min ⁻¹ (azul), 25 °C min ⁻¹ (vermelho).....	42

Figura 16 - Curvas DSC, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (purpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).	43
Figura 17 - Curvas TG, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (purpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).	44
Figura 18 - Curvas DTG, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (purpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).	45
Figura 19 - Curvas DSC, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (purpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).	46
Figura 20 - Espectro de FTIR do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1 Metais Actínídeos	17
2.2 Ácido Nicotínico e seus isômeros.....	18
2.3 Compostos de coordenação.....	19
2.4 Análise Térmica.....	21
2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)	24
3. OBJETIVOS.....	25
3.1 Objetivo geral	25
3.2 Objetivos específicos	25
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1 Reagentes	26
4.2 Síntese dos complexos	26
4.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	27
4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)	28
4.5 Destinações dos resíduos gerados.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 Síntese.....	30
5.2 Caracterização térmica: Cálculo de Fórmula Geral e Perda de Massa Teórica. 32	
5.2.1 Nicotinato de uranila	33
5.2.2 Picolinato de uranila.....	37
5.3 Estudo Termoanalítico dos compostos	41
5.3.1 Nicotinato de uranila	41
5.3.2 Picolinato de uranila.....	43
5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	47
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFERENCIAS	50



1. INTRODUÇÃO

Os actinídeos mais abundantes no meio ambiente são urânio e tório se encontram bem distribuídos na crosta terrestre, respectivamente, na forma de minério uraninita, uma mistura de óxidos de UO_2 e U_3O_8 , e minérios de torita ($ThSiO_4$) e monazita (mistura de terras raras) ^[1].

Dos 14 elementos da série *5f* apenas o actínio, tório, protactínio e urânio ocorrem naturalmente, por causa de sua raridade e a sua radioatividade os estudos dos actinídeos são restritos, mas desde Streitweiser e Müeler-Westerhoff em 1968, algumas pesquisas são dedicadas aos seus cátions ^[2].

Houve um crescimento drástico pelo interesse do entendimento da química de coordenação dos actinídeos, isto se deve por vários fatores que incluem o interesse da diversidade estrutural dos compostos, novos métodos sintéticos, novas técnicas químicas de separação e a própria compreensão da inserção e transporte nos sistemas naturais ^[3].

A síntese dos compostos de coordenação vem recebendo atenção com estudos utilizando-se de grande número de ligantes em diversas áreas da química. O estudo dos metais de transição em um número elevado de pesquisas se torna viável devido às propriedades intrínsecas destes metais que podem ser muito exploradas e possibilitar várias aplicações tecnológicas ^[4].

Os ligantes escolhidos para esse trabalho foram o ácido nicotínico e o ácido picolínico. O ácido nicotínico é uma vitamina (B3), bem como é um fármaco de largo espectro dislipidêmico (distúrbios de colesterol), este composto reduz os níveis de lipoproteínas aterogênicas e eleva os níveis de HDL, conseqüentemente pode reduzir a aterosclerose e diminuir os eventos cardiovasculares ^[5].

O objetivo deste trabalho foi sintetizar os metalofármacos em estado sólido com propriedades e características distintas da encontradas na literatura. A investigação desse trabalho fundamentou-se no estudo deste composto de coordenação formado, visando determinar sua fórmula mínima, sua estabilidade térmica, seu modo de



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

16

coordenação e caracterizar os compostos formados por análise termogravimétrica simultânea a calorimetria exploratória diferencial (TG-DSC e espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR).



2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais Actinídeos

Em 1899, André-Louis Debierne (1874-1949), seguindo uma sugestão de Pierre Curie (1859-1906, Prêmio Nobel de Física em 1903) e Marie Sklodowska Curie (1867-1934, Prêmio Nobel de Física em 1903 e de Química em 1911), procurou observar se nas frações obtidas no processamento da *pechblend* (um mineral contendo óxidos de urânio), não haveria outras frações radioativas além daquelas que o casal Curie havia identificado. Debierne dedicou-se ao estudo dos lixiviados ácidos desse mineral, cujo tratamento com hidróxido de amônio levava à precipitação do urânio, juntamente com outros elementos ^[6]. Em 1900, ele observou que as propriedades químicas desse elemento possuíam semelhanças com o tório. O nome escolhido por Debierne, actínio, provém do grego *aktis* (ou *aktinos*), significando raio. O actínio foi o sexto elemento radioativo identificado (após urânio, tório, polônio, radônio e rádio) ^[6].

O estado de oxidação mais estável do urânio é o hexavalente, U(VI). O comportamento de migração de U(VI) depende em grande parte de suas interações com os ligantes orgânicos e inorgânicos que estão presentes nos resíduos nucleares e no meio ambiente ^[7].

Com isso os actinídeos ainda têm acesso a uma ampla variedade de estados de oxidação e possuem orbitais capazes de participar na ligação, permitindo-lhes oferecer modos de reatividade diferentes. Reconhecendo esses atributos únicos levou à descoberta de compostos de coordenação de actinídeos que facilitam a ativação de pequenas moléculas, reações de transferência de átomos, e funcionalização de hidrocarbonetos, proporcionando ampla motivação para o desenvolvimento de novos complexos de actinídeos ^[8].



2.2 Ácido Nicotínico e seus isômeros

O ácido nicotínico (ou niacina), também comumente conhecido como vitamina B3, é um pó branco cristalino, sendo hidrossolúvel, com fórmula empírica $C_6H_5NO_2$ e massa molecular $123,11 \text{ g mol}^{-1}$, com ação não totalmente conhecida, no qual possuem evidências que atue sobre receptores específicos diminuindo a liberação de ácidos graxos do tecido adiposo, reduzindo os níveis de triglicérides (20-50%) e de lipoproteína de baixa densidade (LDL) colesterol (5-25%)^[9].

Sendo uma droga dislipidêmica que aumenta o HDL colesterol de 15-35%. Nos dados do *Coronary Drug Project*, mostraram que o uso da niacina diminuiu em 27% o risco de reinfarto após cinco anos de tratamento. Nove anos após o final do estudo houve diminuição de 11% na mortalidade total dos participantes do estudo que a receberam^[9].

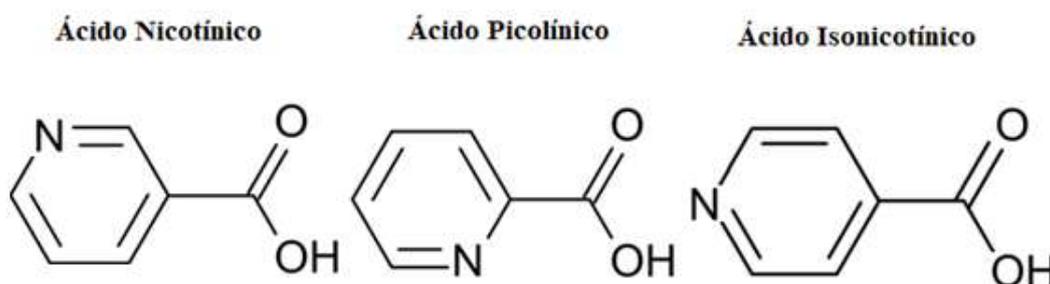
Além disso, alguns derivados da vitamina B3 com propriedades antibióticas são de relevante utilidade para tratamento de infecções virais e microbianas generalizadas junto a risco de vida com resistência aos medicamentos existentes. Diferentes derivados do ácido nicotínico com propriedades antimicrobianas foram sintetizados, tais como N-acilhidrazonas de hidrazidas de ácido nicotínico, ácido nicotínico substituído com 2-amino-5-arylazo-6-aryl e pirido [2,3-d] pirimidina e derivados da hidrazida desse ácido. Tais compostos possuem atividade contra bactérias Gram-negativas e Gram-positivas^[10]. Este composto também apresenta benefícios promovendo uma diminuição de eventos cardiovasculares e uma diminuição da progressão da placa aterosclerótica^[11].

Segundo Hao *et al.*, (2019), complexos *half-sandwich de Iridium (III)* e ácido picolínico sendo um candidato em potencial para drogas antitumorais, pois o complexo pode entrar nas células tumorais por meio de mecanismos, especificamente lisossomos e mitocôndrias direcionados, eventualmente causando danos lisossomais e à alteração da mitocôndria potencial de membrana, perturbando o ciclo de crescimento celular e induzindo apoptose.



O ácido isonicotínico (ácido 4-piridinocarboxílico: IN) é um composto de interesse biológico. Um derivado de IN, possui propriedades tuberculostáticas podendo ser administrado em pacientes. O IN e isonicotinilglicina são encontrados na urina devido seu metabolismo no corpo humano, ele substituído com átomos ou grupos diferentes mostra propriedades antibacterianas. Pode-se observar que em complexos metálicos de ligantes biologicamente importantes podem ser mais eficazes do que ligantes livres^[13]. As estruturas dos ácidos descritos no texto são mostradas na figura 1.

Figura 1 - Representações Estruturais do Ácido Nicotínico e seus isômeros.



Fonte: Do Autor.

2.3 Compostos de coordenação

Segundo as recomendações de 2015 da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um composto de coordenação é qualquer composto que contenha uma entidade de coordenação, isto é, uma molécula iônica ou neutra composta por um átomo central, geralmente um metal, ao qual é ligado à sua volta uma matriz de outros átomos ou grupos de átomos, os quais são chamados de ligantes. Os ligantes e o átomo central são mantidos unidos por meio de uma ligação coordenada. Classicamente é dito que os ligantes satisfazem a valência primária (número de oxidação) ou secundária, isto é, o número de átomos ligantes coordenados ao átomo central^[14].



Observando os elementos actinídeos iniciais (Th, U, Np e Pu) nota-se que todos são íons tetravalentes, razoavelmente estáveis e pode existir tanto em soluções quanto no estado sólido. Conseqüentemente, traz à tona a procura de estudos sobre suas soluções e de seus compostos de coordenação para serem documentados [15].

A capacidade dos íons metálicos de formar complexos com diferentes ligantes depende de seu tamanho e da natureza do agente complexante. Devido à alta densidade de carga do urânio, este metal tende a ocorrer constantemente como íon uranila (UO_2^{2+}), como são bastante estáveis em solução e em estado sólido [16].

Em virtude das interações dos agentes complexantes no plano equatorial, que é perpendicular ao $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$, uma grande relevância entre os lantanídeos/actinídeos para a sintetização de compostos de coordenação formados com diferentes ligantes, no qual são de grande interesse para suas possíveis aplicações, como a extração de íons de minério (em soluções de baixa concentração), bem como na remoção de íons radioativos de águas residuais, estudos de suas estruturas, entre outros [17].

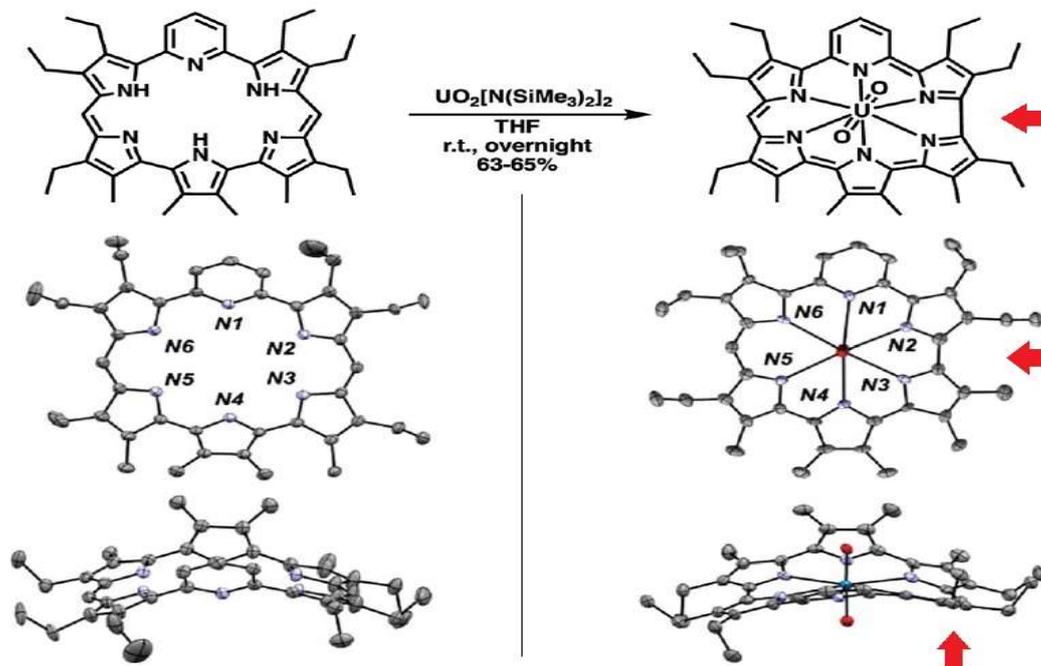
O íon uranila UO_2^{2+} é peculiar em sua própria estrutura e em seus compostos de coordenação, pois retém sua identidade ao longo de uma ampla gama de vibrações sob as condições experimentais e podem ser consideradas, do ponto de vista geométrico, como uma única partícula [18].

Como mencionado anteriormente à busca pelo entendimento sobre as diferentes formas estruturais de certos compostos de coordenação dependendo do ânion em que está ligado, torna sua estrutura linear e de altos números de coordenação de uranila..

Brewster *et al.*, (2019) desenvolveu um estudo sobre as deformações nas estruturas de metaloporfirinas, no caso uma nova hexaafirina mista, pirihexaafirina, porfirina (grupo pertencente a vitamina B₁₂). Para sintetizar este composto de coordenação foi realizado após a metalização com a uranila em condições anaeróbicas, uma purificação sobre óxido de alumínio básico, exposto ao ar, no qual neste momento o anel sofre a contração e distorção de geometria do complexo. Como pode ser observado na figura 2 a seguir:



Figura 2 - Demonstração da Contração do Anel do complexo de pirihexafirina com UO_2^{2+} .



Fonte: Brewster *et al.* (, 2019).

Outro uso do íon de UO_2^{2+} é para os estudos de geometrias de seus complexos e suas propriedades. Azam *et al.*, (2019), por exemplo, utilizou-se do íon solvatado com piridina e constatou após sua sintetização e caracterização, um complexo de uranila coordenado por piridina com geometria bipiramidal pentagonal distorcida, no qual o discutido complexo exibiu propriedade de fluorescência significativa em etanol.

2.4 Análise Térmica

A definição aceita de Análise Térmica pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) trata como um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou o produto de suas reações é medido em função da temperatura ou tempo enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Portanto, para que uma técnica seja considerada termoanalítica, ela deve satisfazer a três critérios ^[21]:



- Uma propriedade física deve ser medida;
- A medida tem de ser expressa (diretamente ou indiretamente) como uma função da temperatura;
- A medida deve ser fornecida sob um programa controlado de temperatura.

Na Tabela 1, pode-se observar algumas das técnicas termoanalíticas existentes e suas respectivas propriedades físicas medidas associadas a cada uma.

Tabela 1 - Técnicas relacionadas em análise térmica

TÉCNICA	ABREVIATURA	PROPRIEDADE	USOS
Análise Termogravimétrica	TGA ou TG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fases Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações
Análise Termomecânica	TMA	Deformações	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmica-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímeros
Análise de gás eluído	EGA	Gases	Decomposição, Catálise Reação de superfície.
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudanças de coloração

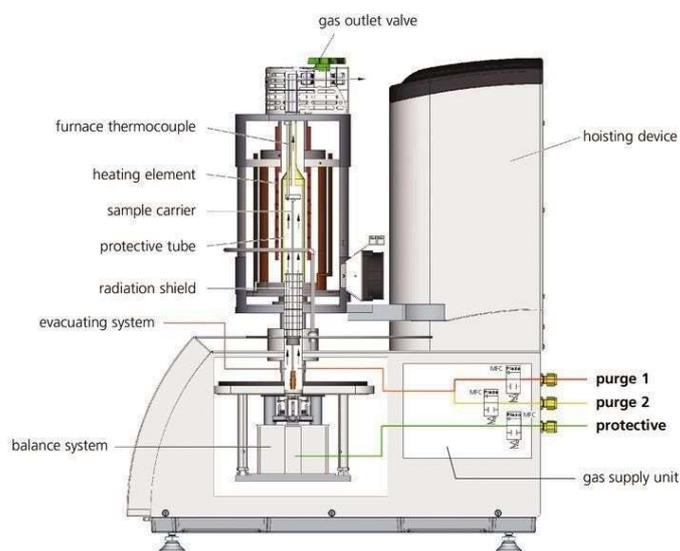
Fonte: (ROUQUEROL, 2007)



Análise termogravimétrica é uma técnica onde a massa da amostra é medida em função da temperatura, com auxílio de termobalanças, instrumentos que permitem a medição contínua da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo, quando esta amostra é exposta a uma variação de temperatura controlada ^{[21][22]}.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medido em função da temperatura ou tempo. Nesta técnica a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos ou resfriados de maneira controlada em um calorímetro ^[21].

Figura 3 - Esquema do analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter® permite a medição das mudanças em massa e dos efeitos térmicos entre -150 ° C e 2.400 ° C.



Fonte: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/sta-449-f3-jupiter/>. Acesso em: 14 de maio de 2021.

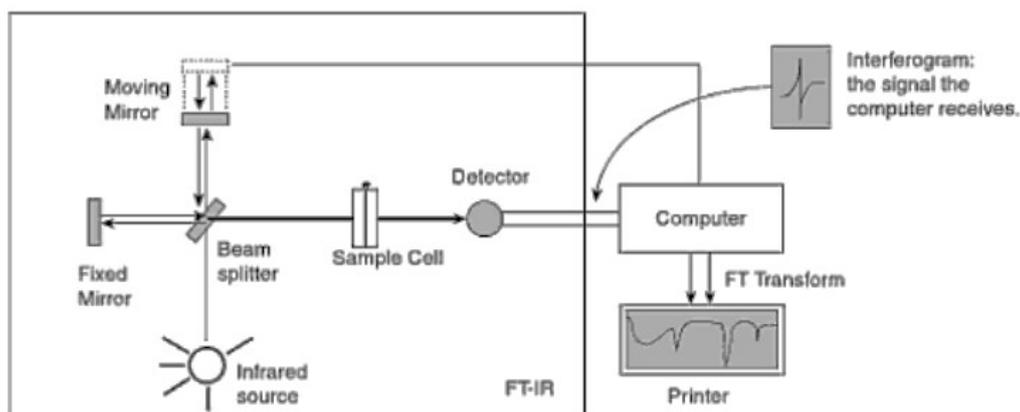


2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de micro-ondas, $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de maior uso está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio [23].

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, e assim é possível determinar o grupo funcional existente na molécula ou no complexo em análise [23].

Figura 4 - Esquema do Sistema óptico de um Espectrofotômetro FTIR.



Fonte: HACK (2010).



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar os nicotinato e picolinato com uranila no estado sólido e caracterizar utilizando técnicas de análise térmica e espectroscópicas, visando estabelecer a estequiometria desses compostos, determinar sítios de coordenação, estudar a estabilidade e o comportamento térmico.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos de coordenação envolvendo os ligantes e a uranila;
- Caracterizar por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC);
- Identificar o modo de coordenação por espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio.



4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 2. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 2 - Principais reagentes e procedência

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
Ácido nicotínico	SIGMA
Ácido picolínico	SIGMA
Hidróxido de sódio	VETEC
Nitrato de Uranila Hexahidratado - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MERCK

Fonte: próprio autor

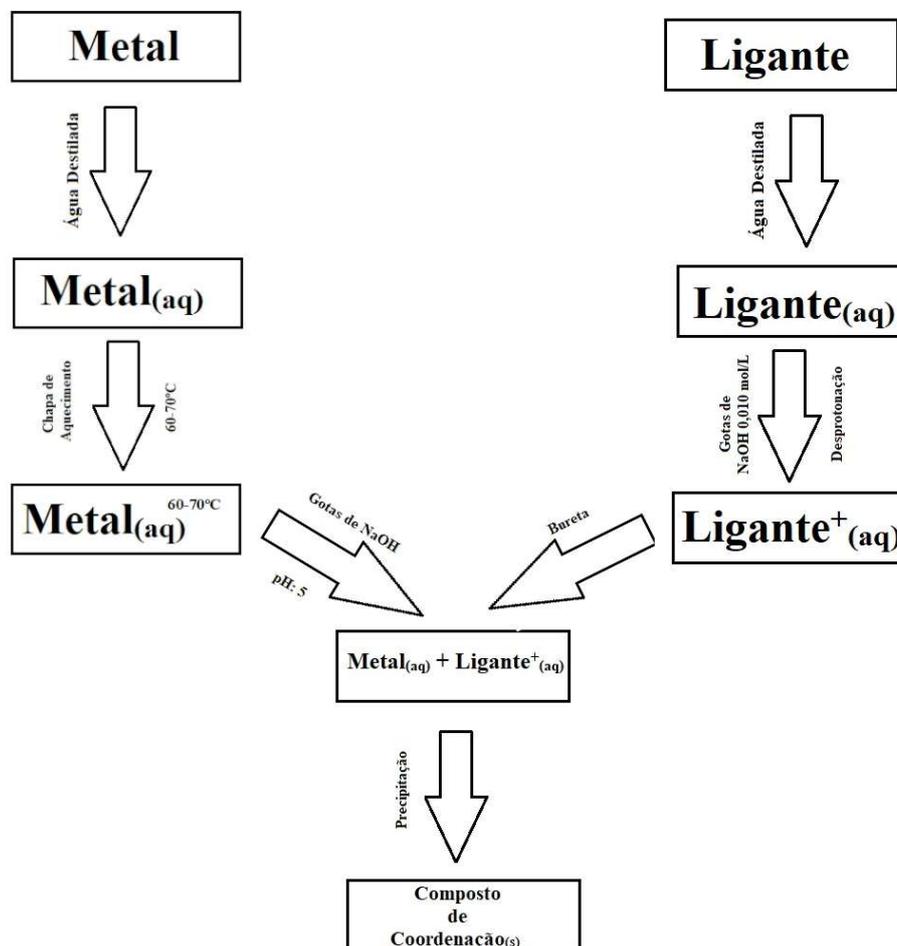
4.2 Síntese dos complexos

Os complexos de uranila com ácido nicotínico (HL_x) e ácido picolínico (HL_y) foram sintetizados fazendo-se reagir solução dos ligantes (espécie desprotonada derivada dos ácidos acima relacionados, L_x , L_y) com soluções preparadas a partir de nitrato de uranila.

Os ácidos (2,5 mmol) foram dissolvidos em H_2O (30 mL) e posteriormente adicionados a gotas de NaOH, conforme literatura ^[26], gerando assim os ligantes. O pH das soluções foram ajustados em aproximadamente 5 utilizando solução de NaOH 0,010 mol L^{-1} . A rota de síntese é representada na figura 5.



Figura 5 - Rota Sintética para os Compostos de Coordenação de Uranila.



Fonte: Do Autor.

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TG-DSC foram obtidas com analisador termogravimétrico NETZSCH, STA 449 F3. Este sistema é constituído de um comparador de massa vertical com capacidade de 70,00 µL, com forno de carvão de silício capaz de operar no intervalo de temperatura de 30 a 1600 °C e um sistema de termopares controlados pelo *software* Proteus®.



Figura 6 - Analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter®



Fonte: https://d2brmtk65c6tyc.cloudfront.net/fileadmin/_processed_/8/c/csm_STA_449_F3_Jupiter_07_f466c6c6c9.jpg. Acesso em 14 de Maio de 2021.

Os termopares para a amostra e referência são de Pt/Pt-Rh 13% (m/m) e a sensibilidade da balança de 0,2 μg . O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. Para a análise das amostras foram utilizadas massas próximas a ordem de 5 mg e cadinhos de α -alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) com fluxo de gás de purga (ar) de 50 mL min^{-1} com as seguintes razões de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25 $^\circ\text{C min}^{-1}$ e intervalo de temperatura 30-1000 $^\circ\text{C}$.

4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR), modelo Nicolet iS10 FT-IR. O equipamento possui resolução de 4 cm^{-1} capaz de fazer varreduras na região compreendida entre



4000-600 cm^{-1} , usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

Figura 7 - Espectrofotômetro modelo Nicolet™ iS™ 10 FTIR



Fonte: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAPC#/IQLAADGAAGFAHDMAPC>. Acesso em 14 de Maio de 2021.

4.5 Destinações dos resíduos gerados

Os resíduos dos metais gerados por termogravimetria foram queimados, formando seus respectivos óxidos, sendo estes reaproveitados no laboratório para outras sínteses. Os outros resíduos serão encaminhados à empresa que é responsável pela destinação final dos resíduos gerados na unidade.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese

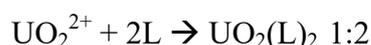
Com o intuito de observar as diferentes características e formações dos compostos a partir de metais com características similares e os ligantes sendo isômeros foi utilizado o mesmo padrão de sintetização para todas as reações, tanto nas proporções (Metal 1:2 Ligante) quanto na utilização do solvente, sendo a água como solvente e meio reacional, nisto observado como relevância a solubilidade dos metais e os resíduos posteriormente gerados no final deste experimento.

A sintetização dos compostos de coordenação de uranila foi a partir do seu nitrato, no qual foi adicionado a solução de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) até precipitação total. Deixou-se o precipitado de carbonato de uranila (UO_2CO_3) sedimentar. O precipitado foi lavado com água destilada e separado por decantação, até completa eliminação dos íons nitratos (teste qualitativo com solução difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato).

Os complexos foram obtidos ao fazer-se reagir o respectivo carbonato preparado anteriormente com solução de ácido nicotínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)(L_x) e ácido picolínico (L_y) em razão estequiométrica para formação de 0,5 g de composto.

Como mencionado anteriormente, para a desprotonação do ligante foi utilizado gotas de NaOH $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado anteriormente com solução padrão de biftalato de potássio, durante todo o processo de síntese o pH foi mantido em 5 com NaOH e temperatura em torno de $60\text{-}70^\circ\text{C}$, para uma melhor precipitação.

Yang *et al.*, (2017) relatam em seus estudos que a constante de equilíbrio para esse complexo sendo de 1:1 (UO_2L^+) é favorável em soluções com baixo pH e baixa relação L:M, e para proporções de 1:2 (UO_2L_2) tem mais afinidade com soluções com pH mais alto e razão L:M mais alta, no final de toda adição do ligante foi também finalizada a adição de NaOH e o pH da solução com o precipitado se estabilizou entre 2-3, sempre observada a equação:

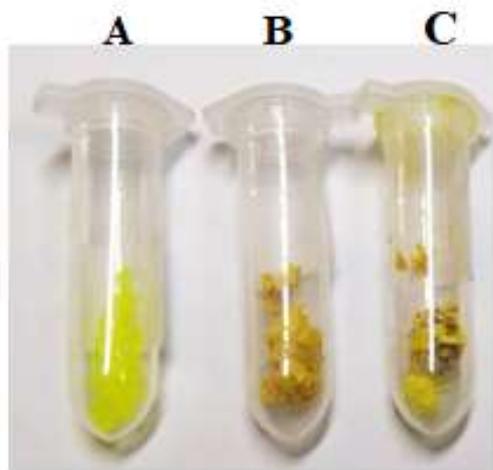




Deixaram-se os béqueres em repouso a 60 °C pelo tempo necessário para toda evaporação e cristalização dos $UO_2(L)_2$. Os cristais formados foram lavados com etanol em ebulição para eliminação de eventuais excessos de ligantes ou demais contaminantes. O composto obtido, após a lavagem, foi mantido por 48 horas em estufa com circulação forçada e em dessecador até peso constante ^{[27][28]}.

As sínteses dos compostos de coordenação com nicotinato e picolinato com a UO_2^{2+} , foram realizadas com sucesso, produzindo precipitado significativo para as análises previstas, foi observado a coloração amarelada característica de composto de uranila (figura 8).

Figura 8 - Comparação de Coloração dos Compostos Sintetizados de Nicotinato de Uranila (B) e o Picolinato de Uranila (C) com o Nitrato de Uranila Hexaidratado (A).



Fonte: Do autor

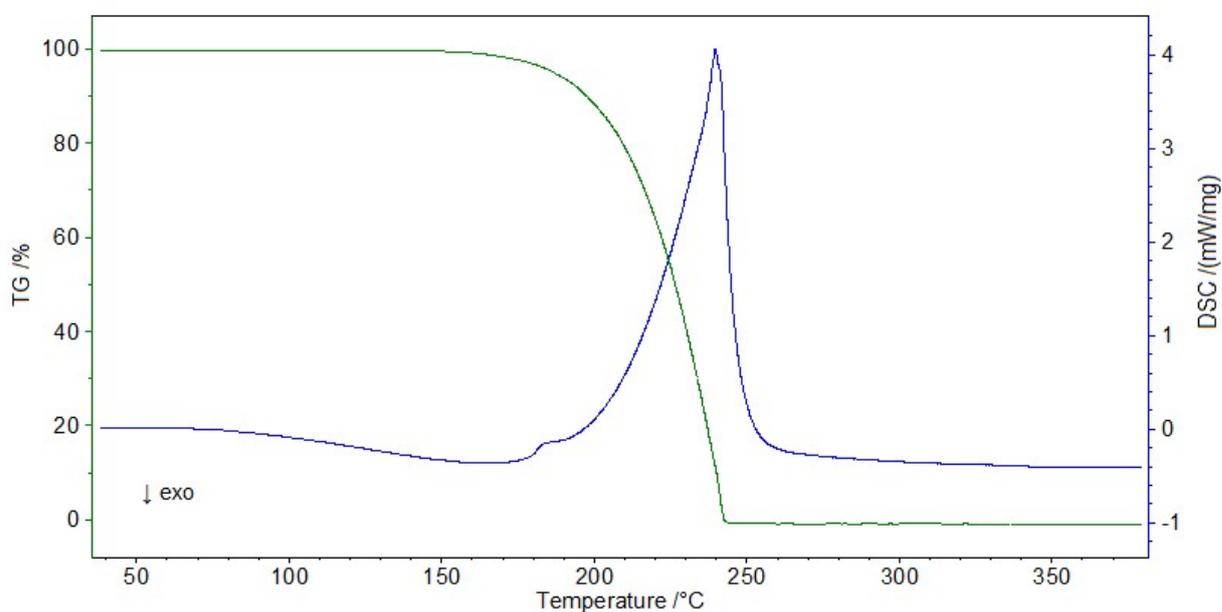


5.2 Caracterização térmica: Cálculo de Fórmula Geral e Perda de Massa Teórica.

Para uma melhor análise dos dados dos complexos foi obtida as curvas TG-DSC do ácido nicotínico que são apresentadas na Figura 9. Observa-se a perda de massa total em uma única etapa, entre 160 e 245 °C com picos endotérmicos em 184 e 239°C.

O início da perda de massa entre 160 e 190 °C sugere que o pico endotérmico observado em 184°C seja devido a esta perda. Contudo, segundo Nascimento (2014) ^[29] esse evento térmico ocorre associado a uma transição de fase reversível, o segundo evento endotérmico é atribuído à fusão seguida de evaporação da amostra.

Figura 9 - Curvas TG-DSC do $C_6H_5NO_2$, massa= 5,2500 mg.



Fonte: Do Autor.

Tal curva mostrada na figura acima se pode obter algumas informações sobre o ligante, como sendo completamente orgânico, que se decompõe totalmente não sobrando nenhum resíduo após a análise, no qual libera os gases possíveis da oxidação da matéria orgânica, somente em uma etapa, e em temperaturas relativamente baixas em comparação com seus compostos de coordenação.

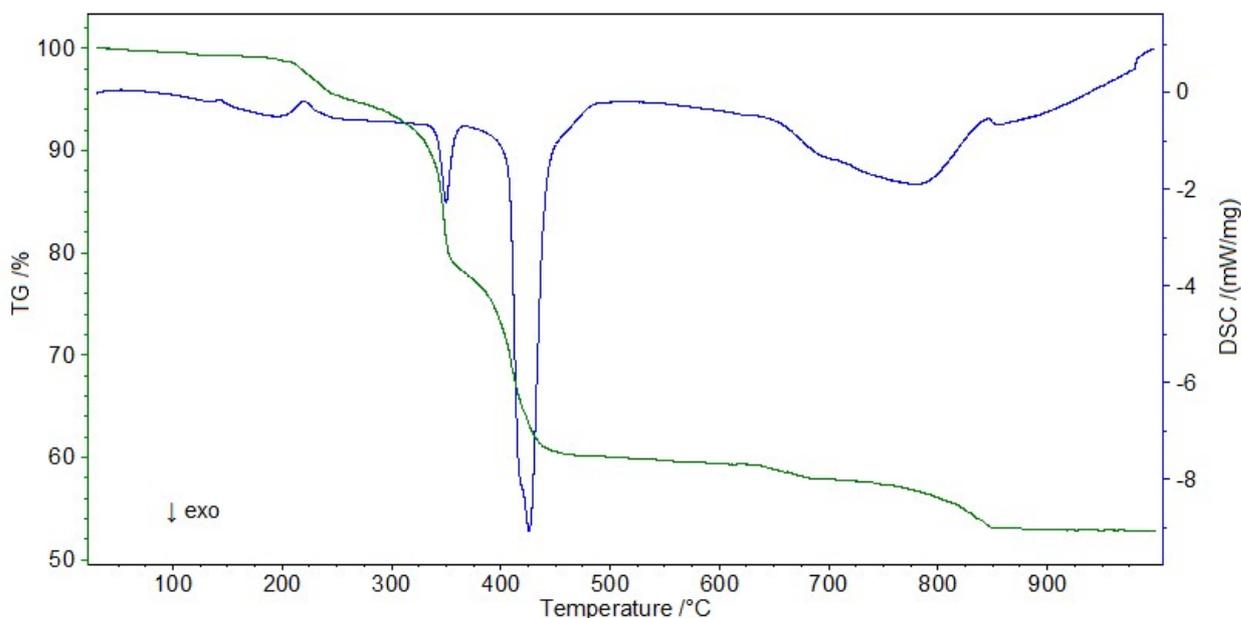


Nesse estudo análise térmica não foi realizada com os isômeros do HL_y, tal qual é comprovado no estudo de Almeida (2019) [30] que analisou o HL_y concluindo que é termicamente estável até 180 °C e apresenta perda de massa em uma única etapa na curva TG, associado ao pico endotérmico alargado em 268 °C na curva DSC, atribuído à sublimação do composto, muito próximos dos dados obtidos para o ácido nicotínico.

5.2.1 Nicotinato de uranila

As curvas TG-DSC simultâneas do composto de ácido nicotínico sintetizado são mostradas na Figura 10, em atmosfera dinâmica de ar seco, mostram perdas de massa em seis etapas consecutivas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, ou devido a fenômenos físicos (Tabela 3), os picos endotérmicos atribuídos à desidratação térmica, enquanto picos exotérmicos foram atribuídos à oxidação e decomposição térmica.

Figura 10 - Curvas TG-DSC do UO₂(L_x)₂.0,25H₂O, massa 5,2548 mg.



Fonte: Do Autor.



Bernal *et al.* (2002) ^[31] relata que dentre os fenômenos físicos que possam afetar a curva para caráter endotérmico (endo) são fusão, vaporização, sublimação, dessorção, absorção, transição do ponto curie e transição do cristal líquido. Já para o caráter exotérmico (exo) adsorção e transição cristalinas, mas ela também pode afetar para caráter endo. Dada primeira perda de massa entre 30-200 °C, com pico endotérmico correspondentes, é atribuída à desidratação, com perdas de 0,25H₂O que está adsorvida no complexo, por isto a perda de massa observa-se desde o início da análise TG.

Os dados obtidos das curvas TG (figura 10) possibilitam grande variedade de informações a respeito da amostra, desde que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida. Para facilitar o entendimento das relações entre o composto sintetizado e os valores teóricos referentes a ele, abaixo demonstra-se os cálculos realizados para determinação da fórmula molecular e água presente no composto:

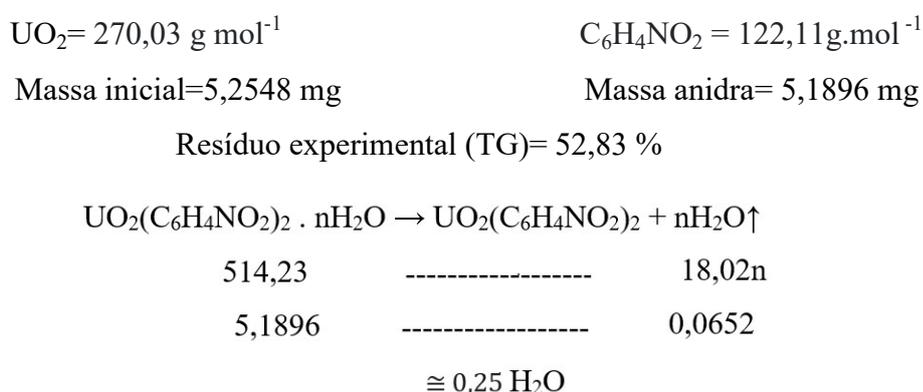


Tabela 3 - Resultados TG-DSC do UO₂(L_x)₂, massa 5,2548 mg.

Composto	Etapas TG-DSC					
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
$\theta / ^\circ\text{C}$	30-200	200-310	310-355	355-464	464-690	690-920
UO ₂ (L _x) ₂ ·0,25H ₂ O $T_p / ^\circ\text{C}$	144	219	349	425	-	777
$\Delta m / \%$	1,24	5,89	13,59	19,04	2,33	5,06

Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (T_p) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, ↓ evento exotérmico, ↑ evento endotérmico. L_x= nicotinato.

Fonte: Do Autor.



COLMAN *et al.* (2016), realizaram experimentos se utilizando do ácido nicotínico para realizar sínteses com os metais lantanídeos, e nos compostos formados realizou se uma investigação termoanalítica e análise dos gases desprendidos no qual foi possível identificar os produtos de decomposição do nicotinato sendo CO, CO₂ e NH₃.

Então para a segunda etapa de perda de massa sugere-se a decomposição do nitrogênio presente no nicotinato, baseado em compostos similares da literatura sugere-se que nesta etapa há liberação de NH₃. Os cálculos estequiométricos corroboram com essa alternativa, pois 6,52% são próximos da perda de 5,89% observados no experimento, utilizando da massa anidra que obtida na primeira etapa:

$$\text{Massa de UO}_2(\text{Lx})_2(\text{anidro}) = 507,85 \text{ g mol}^{-1} \qquad \text{NH}_3 = 17 \text{ g mol}^{-1}$$

$$514,23 \text{ --- 2.17}$$

$$5,1896 \text{ --- X}$$

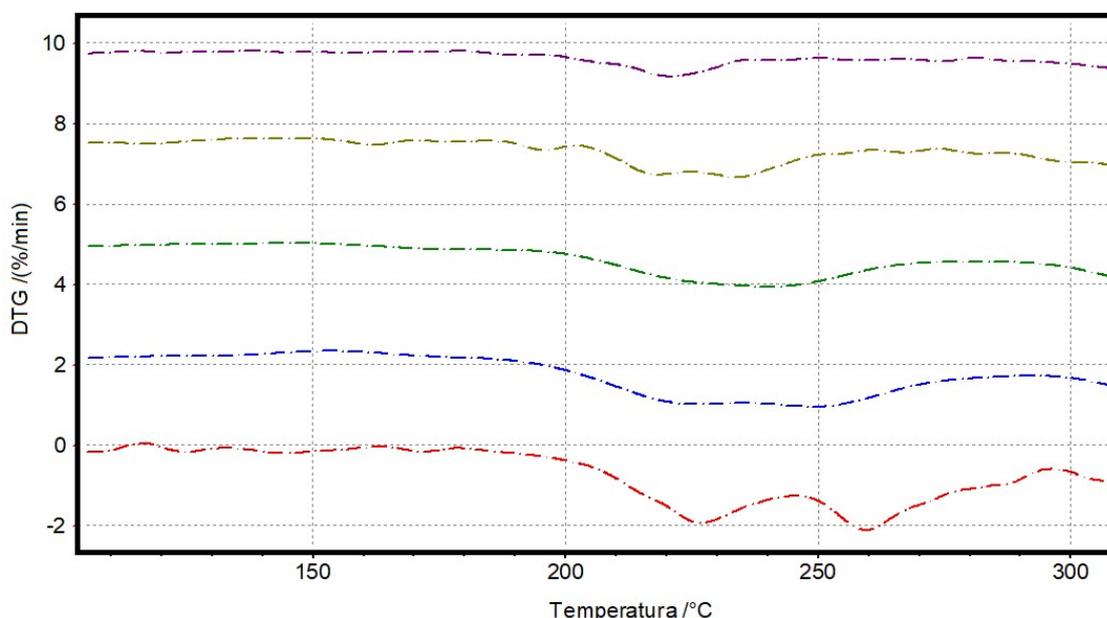
$$X = \frac{176,4464}{514,23} = 0,3431 \text{ mg}$$

$$\Delta m/\% = \frac{0,3475}{5,2548} \cdot 100 = 6,52\%$$

Nesta etapa ainda pode ser observado que ao modificar a razão de aquecimento observa-se dois picos consecutivos de perda de massa, todavia uma razão de aquecimento pode influir na maior facilidade de detecção de compostos intermediários [21], isto pode ser notado na figura 11, com DTG desse intervalo.



Figura 11 - Curvas DTG no intervalo de 100-300 °C, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, razões estudadas: 5 °C min^{-1} (purpura), 10 °C min^{-1} (amarelo), 15 °C min^{-1} (verde), 20 °C min^{-1} (azul), 25 °C min^{-1} (vermelho).



Fonte: Do autor.

Estudando as curvas DTG, figura 11, fica claro que na razão de 5 °C min^{-1} nota-se levemente o surgimento de dois picos, e após isso superficialmente na razão de 20 °C min^{-1} , mas somente na razão de aquecimento de 25 °C min^{-1} se torna visível os dois picos de perda de massa, dada tal observação pode sugerir que há um intermediário instável na decomposição dos nitrogênios presentes no $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, no qual uma possível explicação para esses dois picos, deve-se a quebra de dois anéis de forma consecutiva, vale ressaltar que nas curvas TG-DSC e até mesmo na DTG em algumas razões de aquecimento pode se passar despercebido devido a natureza dinâmica do processo.

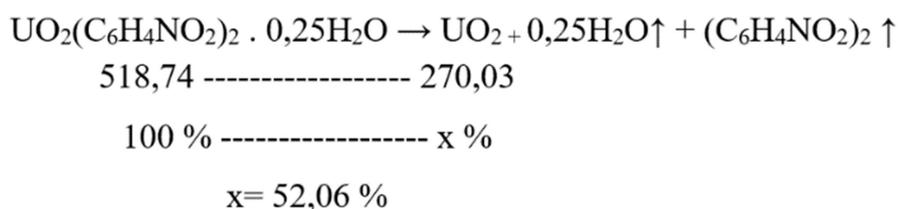
O intervalo entre a terceira a quinta etapas de perda de massa é atribuído à oxidação do restante de matéria orgânica e liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica [32].

Porém entre a quarta e a quinta etapas de decomposição do composto há formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. Os compostos foram aquecidos até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas



correspondentes curvas TG-DSC e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuída à formação de CO₂, sendo uma etapa lenta de composição a quinta etapa.

A última perda de massa ocorre próximo a 920 °C esta etapa pode ser atribuída a redução do íon UO₂²⁺, que o estado de oxidação 6+, para a formação de óxido de urânio (UO₂), estado de oxidação 4+, como resíduo final (calculado 52,06%, experimental 52,83%).



A entalpia ligeiramente exotérmica após a desidratação do nicotinato de uranila pode ser atribuída a uma possível quelação com a participação do nitrogênio amino, pois o nitrogênio amino tem como característica de ser menos hidratado do que o grupo carboxilato e menos energia é necessária para desidratar o nitrogênio [7].

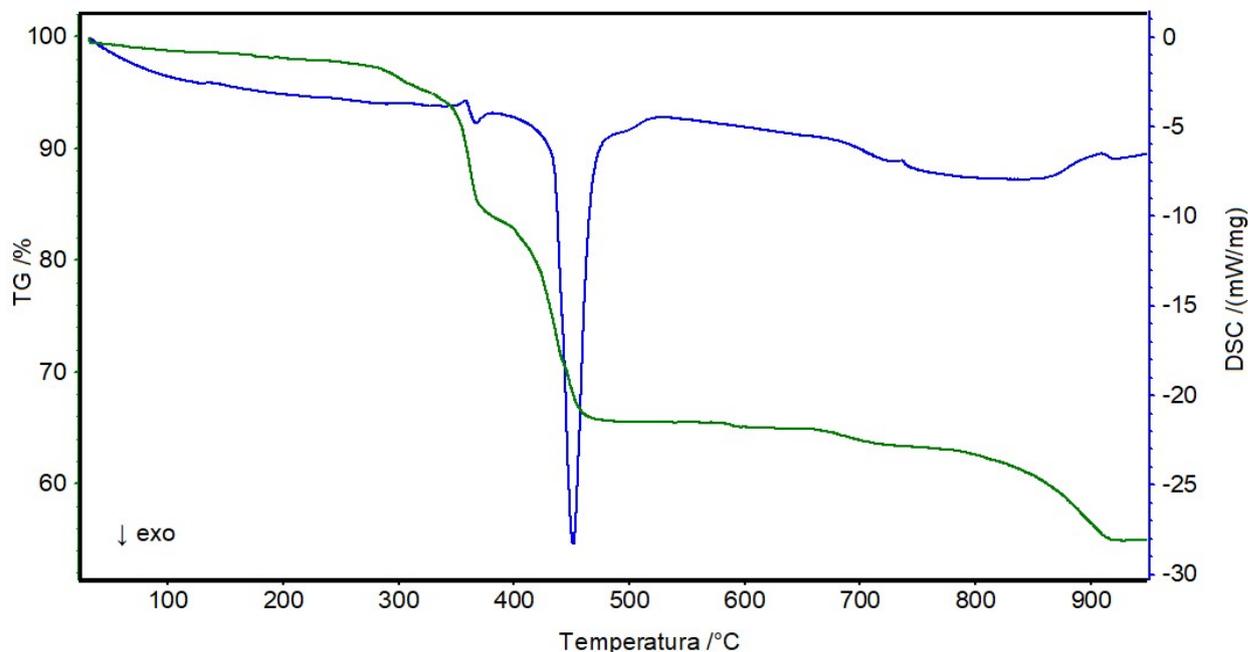
5.2.2 Picolinato de uranila

As curvas TG-DSC simultâneas do picolinato de uranila sintetizado mostradas na Figura 12, foram obtidos em atmosfera dinâmica de ar seco, mostram seis etapas consecutivas de perda de massa e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, ou devido a fenômenos físicos (Tabela 4).

A primeira etapa de decomposição tem um evento exotérmico isto remete que o composto é anidro, pois sua principal característica de desidratação é observar um evento endotérmico na curva.

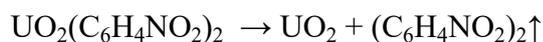


Figura 12 - Curvas TG-DSC do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, massa 5,1733 mg.



Fonte: Do autor.

De tal forma o $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$ é um composto anidro e essa afirmação é pautada no cálculo de sua fórmula geral, para obter o resíduo teórico e comparar com o experimental, portanto:



$$514,23 \text{-----} 270,03$$

$$5,1733 \text{-----} X$$

$$X = \frac{1396,95}{514,23} = 2,717 \text{mg}$$

$$\Delta m/\% = \frac{2,717}{5,1733} \cdot 100 = 52,25\% \text{ de resíduo, } \text{UO}_2.$$

O resíduo obtido experimentalmente foi de 53,12%, sendo muito próximo do teórico, corroborando com a afirmação de o composto de picolinato de uranila ser anidro. Para esta primeira etapa pode-se supor a liberação de nitrogênio de somente um dos ligantes, cada ligante se decompôs um após o outro não paralelamente como no



nicotinato, como visto anteriormente ha a possibilidade da decomposição resultar em amônia, mas em meio a uma atmosfera oxidante também há a possibilidade de liberara NO, no qual para consolidar esta afirmativa, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{Massa de } \text{UO}_2(\text{Ly})_2(\text{anidro}) &= 514,23 \text{ g mol}^{-1} & \text{NO} &= 30 \text{ g mol}^{-1} \\ 514,23 & \text{-----} 30 \\ 5,1733 & \text{-----} X \\ X &= \frac{155,199}{514,23} = 0,3018 \text{ mg} \\ \Delta m / \% &= \frac{0,30186}{5,1733} \cdot 100 = 5,8\% \end{aligned}$$

Como a atmosfera utilizada foi o ar, sendo oxidante, pode afetar a curva TG de modo que aparente as perdas de massa sejam menor do que as previstas teoricamente ou em uma atmosfera inerte^[21].

Tabela 4 - Resultados TG-DSC do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, massa 5,1733 mg.

Composto	Etapas TG-DSC						
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	
	$\theta / ^\circ\text{C}$	30-290	290-310	310-380	380-470	470-715	715-910
$\text{UO}_2(\text{Ly})_2$	$T_p / ^\circ\text{C}$	144	219	350 \uparrow 360 \downarrow	450 \uparrow	-	800 \uparrow
	$\Delta m / \%$	4,90	11,66	17,89	1,92	1,96	8,55

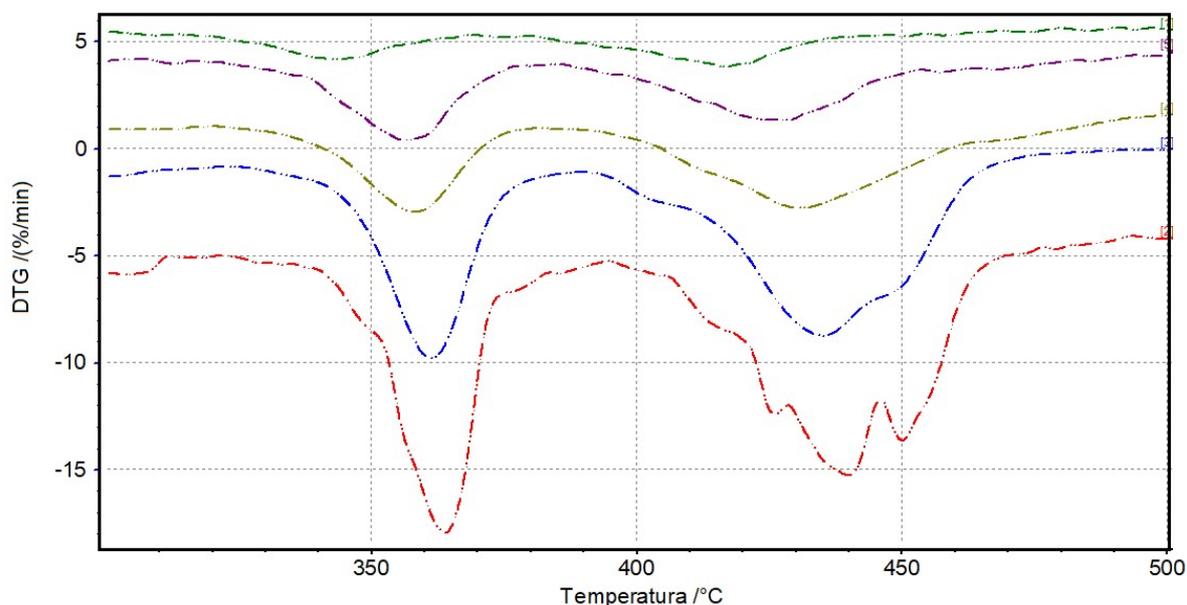
Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (T_p) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, \downarrow evento exotérmico, \uparrow evento endotérmico. Ly= picolinato.

Fonte: Do Autor.



A terceira etapa de perda de massa possivelmente se dá pela quebra do anel do segundo ligante, no qual consecutivamente a decomposição do nitrogênio, em NO, e a oxidação da parte orgânica restante, e uma formação de um intermediário instável e por sua decomposição, observado esse comportamento nas curvas DTG (figura 13), com a formação de três picos consecutivo, e levado em consideração um efeito parecido nas curvas de nicotinato de uranila (figura 11).

Figura 13 - Curvas DTG no intervalo de 300-500 °C, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: 5 °C min^{-1} (purpura), 10 °C min^{-1} (amarelo), 15 °C min^{-1} (verde), 20 °C min^{-1} (azul), 25 °C min^{-1} (vermelho).



Fonte: Do autor.

A quarta e quinta etapa se dá pela oxidação da parte orgânica e liberação dos gases correspondentes a sua decomposição térmica. Já a sexta etapa de perda de massa, se for comparado com o $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, a perda de massa foi bem superior, no caso pode-se levar a relevância de que devido a atmosfera oxidante os resultados iniciais de perda de massa são menores em consequência a última perda de massa é relativamente maior^[21], com isto a oxidação do UO_2^{2-} para UO_2 , se dá uma Δm de 8,55%, associada a decomposição do residuo carbonaceo reativamente estavel formando na etapa anterior.

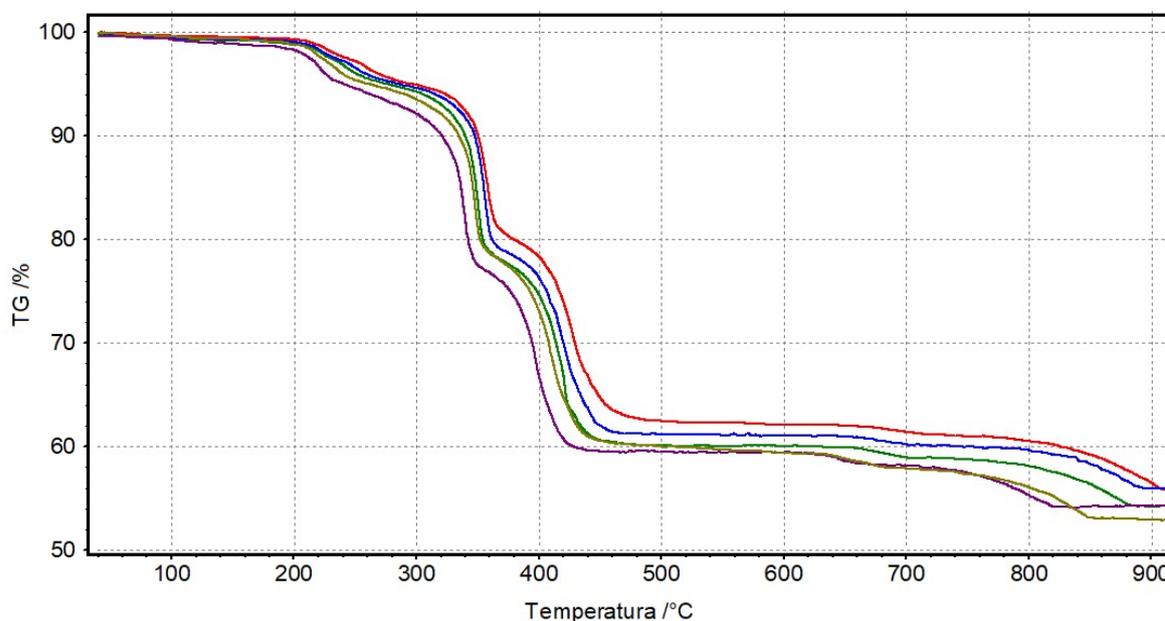


5.3 Estudo Termoanalítico dos compostos

A primeira etapa de perda de massa observada nas curvas TG (figura 14) obtidas em atmosfera de ar, ocorreu até a temperatura de 144 °C foi atribuída a desidratação, com a saída de 0,25 de H₂O, a perda de massa referente à desidratação foi associada ao evento de um pico endotérmico no observado nas curvas DSC (figura 16), sendo uma etapa lenta que foi de 140-200°C, que remete a ela estar adsorvida no complexo.

5.3.1 Nicotinato de uranila

Figura 14 - Curvas TG em diferentes razões de aquecimento do UO₂(Lx)₂, razões estudadas: 5 °C min⁻¹ (púrpura), 10 °C min⁻¹ (amarelo), 15 °C min⁻¹ (verde), 20 °C min⁻¹ (azul), 25 °C min⁻¹ (vermelho).



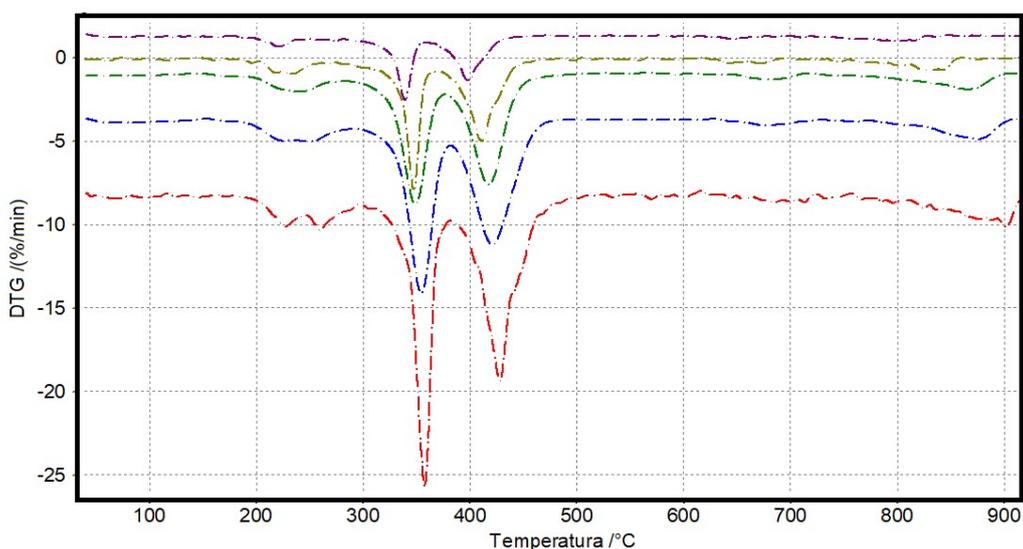
Fonte: Do autor.

O composto anidro foi estável até 200 °C observa-se que a decomposição térmica do composto anidro ocorreu em cinco etapas consecutivas, picos de perda de



massa nas curvas DTG (figura 15) da segunda a quarta etapa pode ser observada em todas as razões de aquecimento, com picos respectivamente entre 210-220°C, 340-350°C e 420-430°C. Já para as quinta e sexta etapa maiores razões de aquecimento, são mais viáveis para visualizar que houve uma perda de massa.

Figura 15 - Curvas DTG, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, razões estudadas: 5 °C min⁻¹ (púrpura), 10 °C min⁻¹ (amarelo), 15 °C min⁻¹ (verde), 20 °C min⁻¹ (azul), 25 °C min⁻¹ (vermelho).

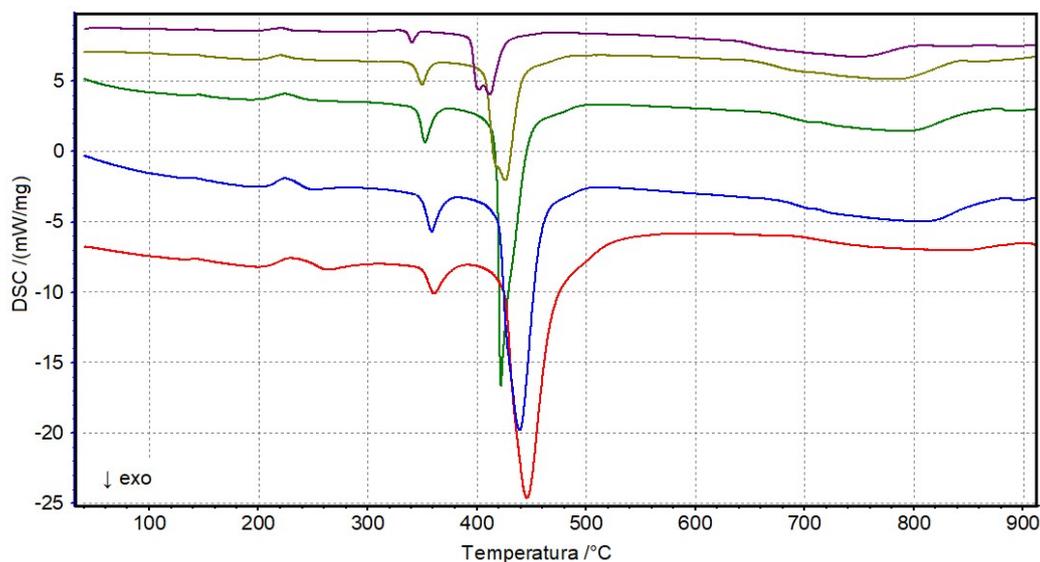


Fonte: Do autor.

Para os eventos térmicos observados nas curvas DSC (figura 16), eventos exotérmicos para a segunda, quinta e sexta etapas, e com picos relativamente significativos para terceira e quarta, nota-se que a razão de aquecimento de 15°C min⁻¹ melhora a resolução da curva DSC desse composto, favorecendo a obtenção dos dados.



Figura 16 - Curvas DSC, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (púrpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).



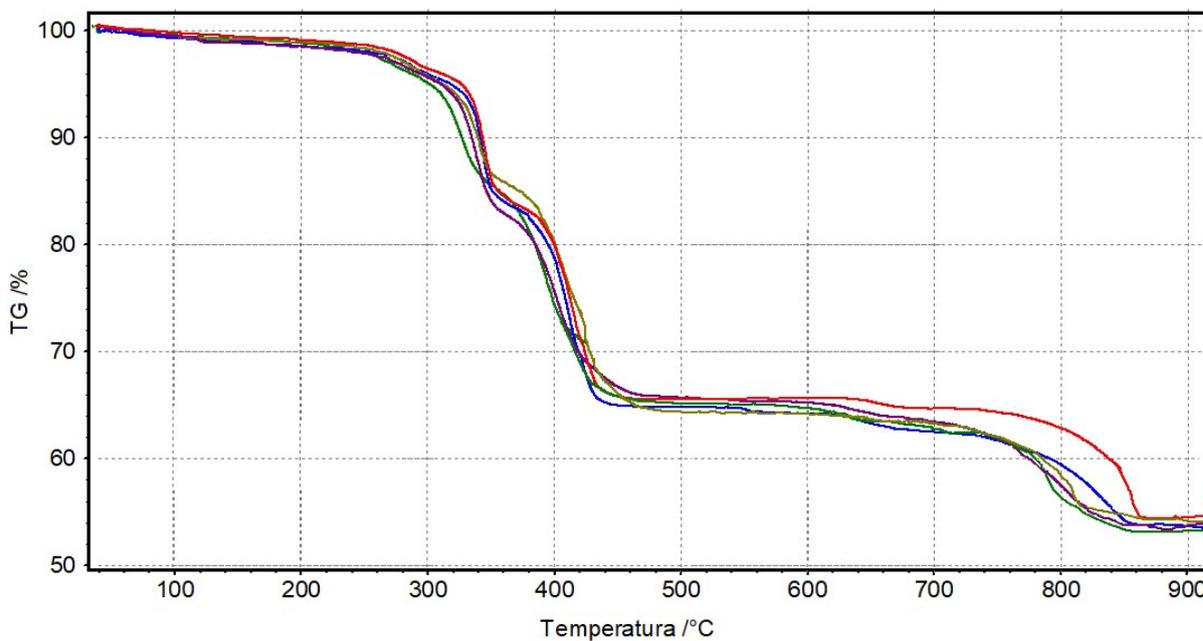
Fonte: Do autor.

5.3.2 Picolinato de uranila

A primeira etapa de perda de massa observada nas curvas TG (figura 17) obtidas em atmosfera de ar, ocorreu até a temperatura de $290\text{ }^\circ\text{C}$ foi atribuída a oxidação da matéria orgânica, a perda de massa não foi associada à desidratação devido não ocorre o evento endotérmico característico da H_2O nas curvas DSC (figura 19), sendo uma etapa lenta que foi de $140\text{-}200^\circ\text{C}$.



Figura 17 - Curvas TG, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (púrpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).

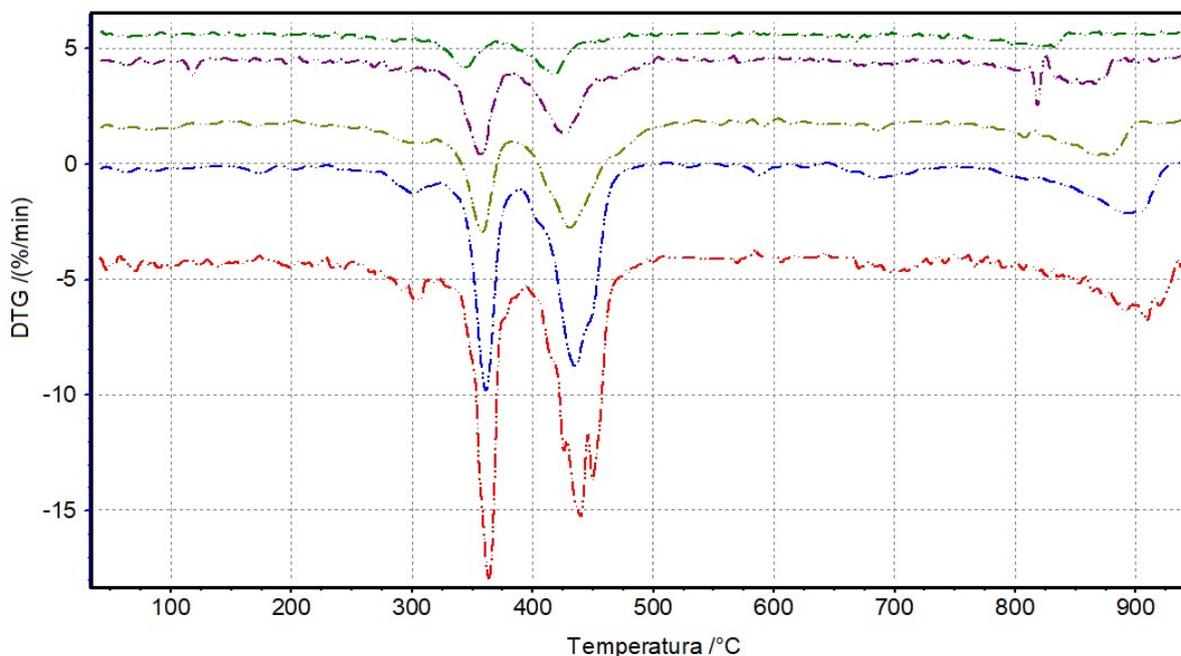


Fonte: Do autor.

O composto anidro foi parcialmente estável até $290\text{ }^\circ\text{C}$ foi observada que a decomposição térmica do composto anidro ocorreu em seis etapas consecutivas, picos de perda de massa nas curvas DTG (figura 18) da segunda, terceira e sexta etapas nota-se em todas as razões de aquecimento, com picos respectivamente $380\text{-}390\text{ }^\circ\text{C}$, $420\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$ e $850\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Para a primeira, quarta e quinta etapa são de difícil observação mesmo em diferentes razões de aquecimento, devido à baixa alteração na massa total da amostra.



Figura 18 - Curvas DTG, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (púrpura), $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (amarelo), $15\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (vermelho).

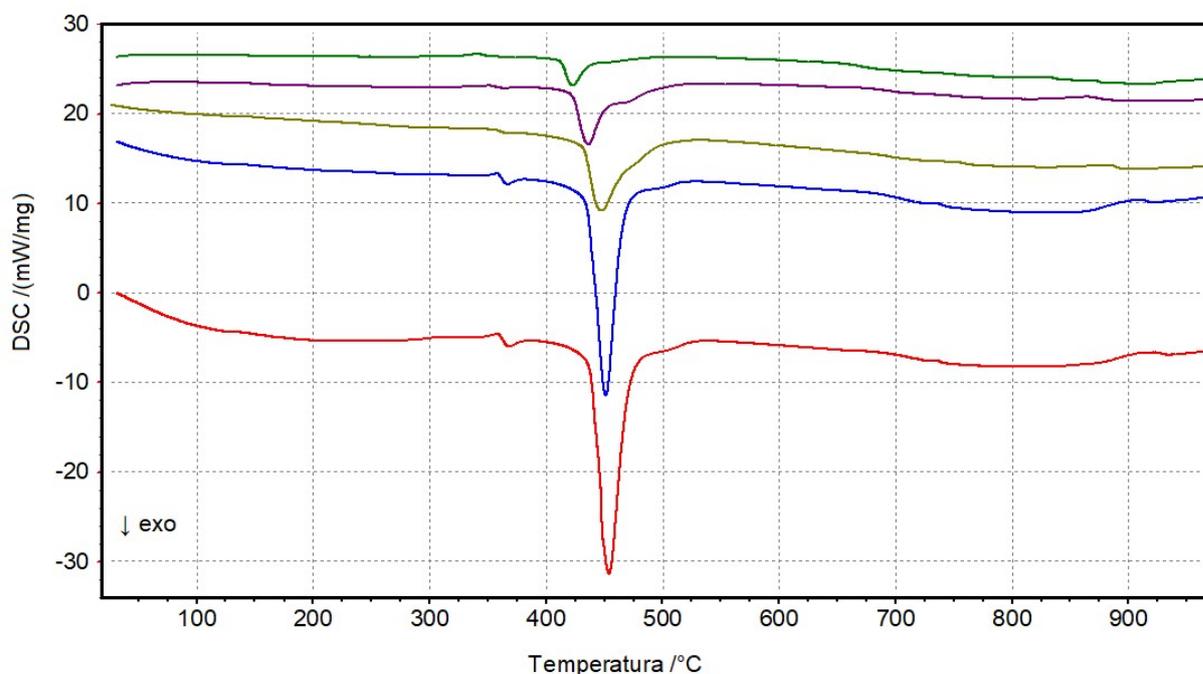


Fonte: Do autor.

As curvas DSC (figura 19) demonstram somente eventos exotérmicos, um pico levemente exotérmico para segunda etapa de decomposição, um evento exotérmico acentuado na terceira etapa associada a perda de massa, por ocorrer transições e eventos consecutivos que pode ser observado na curva DTG de razão de $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Figura 19 - Curvas DSC, em diferentes razões de aquecimento do $\text{UO}_2(\text{Ly})_2$, razões estudadas: 5 °C min⁻¹ (púrpura), 10 °C min⁻¹ (amarelo), 15 °C min⁻¹ (verde), 20 °C min⁻¹ (azul), 25 °C min⁻¹ (vermelho).



Fonte: Do autor.

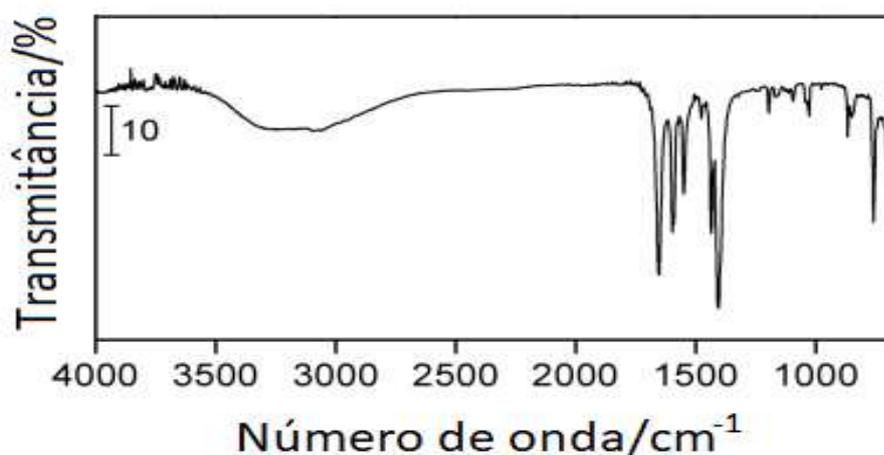
É sugerida que a ausência de eventos endotérmicos ou exotérmicos observáveis nas últimas etapas de decomposição térmica de alguns compostos é atribuída a ocorrência de reações simultâneas endotérmicas e exotérmicas cujo calor resultante proporcionou esses registros nas curvas DSC, além do processo de decomposição ocorrer de forma lenta^[33]. Com relação às temperaturas finais de decomposição, em condições de pirólises foi observado perda de massa até 900 °C.



5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A figura 20 mostra o espectro de infravermelho com transformada de Fourier na região do infravermelho médio do complexo sintetizado.

Figura 20 - Espectro de FTIR do $\text{UO}_2(\text{Lx})_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Do Autor.

Para auxiliar na previsão dos prováveis sítios de coordenação do ligante ao metal, na Tabela 4 são apresentadas as frequências das vibrações mais significativas para atribuição dos sítios de coordenação, relativas ao sal de sódio e aos compostos. A investigação foi focada principalmente no intervalo de 1600 e 1300 cm^{-1} , pois é constatado em diferentes literaturas por ser a região mais informativa ao se tentar atribuir sítios de coordenação.

O íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{assim}) observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_{sim}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} [34].



No nicotinato de sódio, $\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$, a banda de média intensidade em 1566 cm^{-1} e banda forte localizada em 1402 cm^{-1} são atribuídas às frequências assimétricas e simétricas do grupo carboxilato.

Tabela 5 - Resultados do FTIR.

Compostos	FTIR		
	vas (COO^-) / cm^{-1}	vs (COO^-) / cm^{-1}	$\Delta\nu$ / cm^{-1}
NaL	1568 m	1402 i	166
$\text{UO}_2(\text{L}_x)_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	1543 m	1428 m	115

L= nicotinato; i= intenso; m= médio. vas (COO^-)= frequência de estiramento assimétrico do grupo carboxilato, vs (COO^-)= frequência de estiramento simétrico do grupo carboxilato, $\Delta\nu$ = diferença entre vas (COO^-) e vs (COO^-).

Fonte: Do Autor.

A análise das frequências das bandas vas(COO^-) e vs(COO^-) permitem sugerir que a coordenação ocorre através do grupo carboxilato^[28]. Os valores calculados de $\Delta\nu(\text{vasCOO}^- - \text{vsCOO}^-)$ para os compostos sintetizados são menores do que para o sal de sódio (Tabela 4), sugerindo que a coordenação do grupo carboxilato ocorre de uma estrutura em ponte e/ou quelante^[35].



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese dos compostos de coordenação do picolinato de uranila e nicotinato de uranila foi obtida com sucesso e foram caracterizados por análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), mas somente o nicotinato foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Baseado nas curvas TG a fórmula mínima foi estabelecida para os compostos sintetizados: $UO_2(Lx)_2 \cdot 0,25H_2O$, sendo $Lx =$ nicotinato, e $UO_2(Ly)_2$, no qual $Ly =$ picolinato.

As curvas TG-DSC simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos (desidratação, estabilidade e etapas de decomposição térmica) mostrando que a decomposição dos compostos ocorre em seis etapas de perda de massa. Fundamentado em outros estudos pode-se considerar uma possível quelação do complexo.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugere que o nicotinato atua como um ligante quelante e/ou em ponte, ligado aos íons metálicos através dos oxigênios do grupo carboxilato.

Devido às condições no presente momento no país e no mundo, houveram contratempos para realizar algumas análises como a difratometria de raios X em pó dos dois compostos e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho do picolinato de uranila.



REFERENCIAS

- [1] CAMARGO, E. S.; CODIGNOLA, M. F. S.; CARVALHO, C. T. - Síntese e Caracterização dos 2-Aminotereftalatos de Manganês (II), Ferro (II) e Cobalto (II) – **Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão(ENEPEX)**, 2014.
- [2] GATTO, C.C. - **Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio(VI) com Hidrazonas, Semicarbazonas e Ligantes Relacionados**, UFSM, Santa Maria/RS, Tese de Doutorado, 2006.
- [3] SESSLER, J. L.; Melfi, P.J.; PANTOS, G. D. **Coord. Chem. Reviews**, 2006, 250, 816.
- [4] VARGAS, J. P. - **Síntese e Análise Estrutural de Complexos de Urânio e Tório com Ligantes Relacionados a N,N'-bis-piridoxilidenoimina**, UFSM, Santa Maria/RS, Dissertação de Mestrado, 2010
- [5] GOMES, A. S. P. – **Ácido Nicotínico**, UFP, Porto/Portugal, 2010.
- [6] AFONSO, J. C. – Actínio. **Química Nova na Escola**, Vol. 34, N° 1, p. 41-42, 2012.
- [7] YANG, Y.; LIU, J.; SUN, Y.; HU, S.; GAO, Y.; ZHANG, Z.; LUO, S. & RAO, L. - Complexation of U(VI) with Picolinic Acid in Aqueous Solution at Variable Temperatures: Potentiometric, Spectrophotometric and Calorimetric Studies, **J. Chem. Thermodynamics**, 2017. (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.002>)
- [8] WARD, A. L.; BUCKLEY, H. L. LUKENS, W.W. & ARNOLD, J. - Synthesis and Characterization of Thorium(IV) and Uranium(IV) Corrole Complexes - **J. Am. Chem. Soc.**, 135, 13965-13971, 2013. (dx.doi.org/10.1021/ja407203s)
- [9] SANTOS, R. D. - Farmacologia da niacina ou ácido nicotínico. - **Arq. Bras. Cardiol.**, v.85, supl.5, São Paulo, 2005. (<https://doi.org/10.1590/S0066-782X2005002400005>)



- [10] DANG, T., NIZAMOV, I.S., SALIKHOV, R.Z., SABIRZYANOVA, L.R., VOROBEV, V.V., BURGANOVA, T.I., SHAIDOULLINA, M.M., BATYEVA, E.S., CHERKASOV, R.A., ABDULLIN, T.I. - Synthesis and characterization of pyridoxine, nicotine and nicotinamide salts of dithiophosphoric acids as antibacterial agents against resistant wound infection - **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Vol.27, 2018. (<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2018.11.017>)
- [11] VOGT, A.; KASSNER, U.; HOSTALEK, U.; STEINHAGEN-THIESSEN, E. – Evaluations of safety and tolerability of prolonged-release nicotinic acid in a usual care setting: the NAUTILUS Study. **Current Medical Research and Opinion**, 22, p. 417-25, 2006.
- [12] HAO, H.; LIU, X.; GE, X.; ZHAO, Y.; TIAN, X.; REN, T.; WANG, Y.; ZHAO, C. & LIU, Z. - Half-sandwich iridium(III) complexes with α -picolinic acid frameworks and antitumor applications - **Journal of Inorganic Biochemistry**, 192, 52-61, 2019. (<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.12.012>)
- [13] FEHMI BARDAK, AHMET ATAC, MUSTAFA KURT - Infrared and raman study of some isonicotinic acid metal(ii) halide and tetracyanonickelate complexes - **Spectrochimica Acta**, Part A 71, 1896–1900, 2009. (doi:10.1016/j.saa.2008.07.008)
- [14] CHEMISTRY, I. U. of P. and A. - Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. - Cambridge – UK: RSC Publishing, 2005.
- [15] SOUZA, A. S. – **Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Metalofármacos de Aceclofenaco de Lantanídeos (III) Leves**, Dissertação de Mestrado-UFGD, MS, 2019.
- [16] ZHANG, YINGJIE; KARATCHEVTSEVA, I.; L., MING; TAO, Z.; WEI, G. - Thorium(IV) and uranium(IV) complexes with cucurbit[8]uril: Supramolecular structures via direct coordination and second-shell interactions – **Polyhedron, Elsevier**, 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114826>)



[17] HUMELNICU, D.; PUII, A.; MALUTAN, C.; MALUTAN, TH. AND HUMELNICU, I. - Synthesis, characterization and theoretical investigations of new uranium (VI) and thorium (IV) complexes with 1-furfurylaldehyde-derived Schiff bases as ligands - **Journal of Saudi Chemical Society**, 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.04.001>)

[18] AGARWAL, R. K.; CHAKRABORTI, I.; & AGARWAL, H. - Synthesis, Structural, and Thermal Aspects of Dioxouranium(VI) Coordination Compounds of Semicarbazones Derived from 4-Aminoantipyrine - **synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry**, Vol. 34, No. 8, pp. 1453–1470, 2004. (DOI: 10.1081/SIM-200026288)

[19] BREWSTER, J. T.; ROOT, H. D.; MANGEL, D.; SAMIA, A.; ZAFAR, H.; SEDGWICK, A. C.; LYNCH; V. M. & SESSLER, J. L. - UO₂²⁺-mediated ring contraction of pyrihexaphyrin: synthesis of a contracted expanded porphyrin-uranyl complex - **Chem. Sci.**, 10, 2019. (<https://doi.org/10.1039/c9sc01593k>)

[20] AZAM, M.; AL-RESAYES S. I.; TRZESOWSKA-KRUSZYNSKA, A.; KRUSZYNSKI, R.; ADIL, S.F. AND LOKANATH, N.K. - Pyridine solvated dioxouranium complex with salen ligand: Synthesis, characterization and luminescence properties - **Journal of Saudi Chemical Society**, V.23, 636–641, 2019. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.01.006>)

[21] IONASHIRO, M. CAIRES, F. J. GOMES, D, J, C. - **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. - 2a Ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.

[22] ROUQUEROL, J. - Developments in nomenclature. - In: GALLAGHER, P. BROWN, M. (Ed). **Handbook of Thermal analysis & Calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, p. 21- 62

[23] SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F.X. KIEMLE, D. J. - **Spectrometric identification of organic compounds**. - 7ª Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.



- [24] GUARNIERI, A. A. - **Utilização do Método de Rietveld no Estudo Estrutural dos Compostos $K_2MoxW(1-x)O_4$** . - Belo Horizonte – MG, Programa de Pós-Graduação em Física – UFMG, 2005. Tese de Doutorado. 100 p.
- [25] GUINIER, A. - X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. - San Francisco: **Courier Corporation**, 1994. 378 p.
- [26] DE CARVALHO, C. T. - **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantanídeos (III), (exceto Promécio), e de Ítrio (III), no estado sólido**. - Araraquara – SP, Programa de Pós-graduação em Química – UNESP, 2010. Tese de Doutorado, 90 p.
- [27] COLMAN, T. A. D. *et al.* - Synthesis, thermal and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate, in the solid state. - **Thermochim. Acta**, v. 591, p. 111-118, 2014.
- [28] COLMAN, T. A. D. *et al.* - Synthesis, evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate in solid state. - **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 111, p. 132-139, 2015.
- [29] NASCIMENTO, A. L. C. S. *et al.* - Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. - **Thermochim. Acta**, v. 575, p. 212-218, 2014.
- [30] ALMEIDA, A. C. - **Alguns Cocristais de Ciprofloxacino: Síntese Mecanoquímica, Caracterização e Ensaio de Solubilidade** - Araraquara, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 2019.
- [31] BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T. & CAVALHEIRO, É. T. G. - Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC - **Quím. Nova**, vol.25, São Paulo, 2002. (<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000500023>)



[32] COLMAN, T. A. D. - **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido** – Instituto de Química - UNESP, São Paulo, Tese de doutorado, 2016.

[33] TEIXEIRA, J. A. - **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos p-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido** - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Tese de Doutorado, 2018.

[34] NAKAMOTO, K. - Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. - 4^a Ed. **New York: Wiley**, 2009. 432 p.

[35] CAIRES, F. J.; LIMA, L. S.; CARVALHO, C. T. and IONASHIRO, M. - Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalente transitions metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres. - **Eclética Química**. v. 35, p. 73-80, 2010.