



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA



Gilson Ugarte Bonardi

Síntese e caracterização do complexo nicotinato de cádmio

DOURADOS – MS

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA



Síntese e caracterização do complexo nicotinato de cádmio

Trabalho de Conclusão de Curso/ TCC, curso de Graduação em Licenciatura em Química Noturno da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia/ FACET, da Universidade Federal da Grande Dourados/ UFGD.

Orientador: Prof.º Dr.º. Tiago André Denck Colman

DOURADOS – MS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

B699s Bonardi, Gilson Ugarte
Síntese e caracterização do complexo nicotinato de cádmio [recurso eletrônico] / Gilson Ugarte
Bonardi. -- 2018.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Tiago André Denck Colman.
TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Complexo. 2. Síntese e Caracterização. 3. Cádmio. 4. Ácido Nicotínico. 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.

“Um é tudo, tudo é um.”

Izumi Curtis

Fullmetal Alchemist Brotherhood

AGRADECIMENTOS

Agradeço meus pais, Derly Bonardi e Sarah Jane Echeverria Ugarte Bonardi, por sempre me incentivar, dando exemplos de luta e determinação, por todo apoio e carinho.

Ao Prof Dr. Tiago André Denck Colman, pela orientação, confiança, auxílio e por saberes compartilhados.

A todos os professores da UFGD, pelo aprendizado.

Aos colegas de laboratório, em especial a Aléxia Fortunato pela amizade e pelo auxílio.

Aos amigos que fiz neste período, Joice Caroline, Leandro Almeida, Luana Avelino e demais colegas, por momentos de alegria, de parceria e de apoio.

A FINEP pelo equipamento TG-DSC fornecido para a Universidade Federal da Grande Dourados.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

A presente pesquisa visou à síntese, caracterização e estudo termoanalítico do nicotinato de cádmio. Este composto foi estudado utilizando-se os métodos espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. Os resultados obtidos permitiram estabelecer a estequiometria, verificar a estabilidade, o comportamento térmico deste composto e se houve êxito na obtenção do complexo.

Palavras-chave: Complexo, Síntese e Caracterização, Cádmio, Ácido Nicotínico.

ABSTRACT

The present research aimed at the synthesis, characterization and thermoanalytical study of cadmium nicotinate. This compound was studied using the methods infrared spectroscopy and thermogravimetry. The results obtained allowed to establish the stoichiometry, verify the stability, the thermal behavior of this compound and if it was successful in obtaining the complex.

Keywords: Complex, Synthesis and Characterization, Cadmium, Nicotinic Acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido nicotínico, os átomos representados pelas cores: preta (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio) e cinza (hidrogênio).

Figura 2 - Possíveis coordenações do íon carboxílico.

Figura 3 - O composto nicotinato de cádmio cristalizando ao fundo do béquer.

Figura 4 - Equipamento TG simultâneo.

Figura 5 - Equipamento JASCO-FT-IR-4100.

Figura 6 - (a) Curvas TG-DTA simultâneas do ácido nicotínico ($m = 7,070$ mg), (b) Curva DSC do ácido nicotínico ($m = 5.155$ mg) e (c) Curva DSC em ciclo do ácido nicotínico (4.817 mg).

Figura 7 - Curva TG-DSC simultâneas do nicotinato de cádmio ($m = 4,6100$ mg).

Figura 8: Gráfico da análise FTIR do complexo obtido.

Figura 9 – Estrutura proposta.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ligações identificadas nos gráficos.

Tabela 2 - Dados espectroscópicos do nicotinato de sódio e de cádmio. [L = nicotinato; $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrica da carboxila; $\nu_s(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico da carboxila; Δs = diferença entre as frequências $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$; $\nu(\text{C=C})_{ar}$ = estiramento do anel.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TG – Termogravimetria;

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho;

DSC - Calorimetria exploratória diferencial;

NAD - Nicotinamida adenina dinucleotídeo;

NADP - Nicotinamida adenina dinucleotídeo Fosfato;

C₆H₅NO₂ - Ácido piridina-3-carboxílico, ácido nicotínico;

[Cd₂L₂]²⁺ – Nicotinato de cádmio.

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	11
2 – OBJETIVOS	12
2. 1– Objetivo geral	12
2. 2 – Objetivo Especifico	12
3 – REVISÃO DA LITERATURA	13
3. 2 – Cádmió	14
3. 3 - Análise térmica	15
3. 3. 1 - Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)	15
3. 4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	15
4 – MÉTODOS	18
4. 1 – Preparo do Complexo	18
4. 2 – Análise do composto	19
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
6 – CONCLUSÃO	27
7 – REFERÊNCIAS	28

1 – INTRODUÇÃO

Com a constante evolução de doenças e aumento de enfermidades, faz-se necessário a obtenção de novos fármacos, com potenciais claros, para o tratamento e resolução destes problemas. A utilização de metais para potencialização de fármacos já existentes mostrou-se muito promissora na última década, melhorando significativamente a ação dos mesmos com os sítios de ligação de enzimas e receptores.

Devido a grandes avanços atuais na fabricação de fármacos e na constante busca de medicamentos com melhor eficácia, novos fármacos devem ser sintetizados/melhorados, sendo necessário também que suas propriedades bioquímicas sejam investigadas. A atividade antitumoral da cisplatina descoberta em 1969 desencadeou uma busca de novos metalofármacos contendo metais como potenciais drogas anticâncer [1].

A síntese dos metalofármacos está contribuindo diretamente no aumento de Químiofarmacos farmacológicos, os quais podem ser levados a testes, podendo se obter drogas para tratamento de uma série de enfermidades [2-3].

Pelo conceito de acidez e basicidade de Pearson, o cádmio é tratado como ácido macio, enquanto o grupamento ácido carboxílico da molécula é tratado como base dura, logo este trabalho mostra uma exceção a este conceito.

Para a síntese foi utilizado o ácido nicotínico, para a metalação deste fármaco com o cádmio, talvez podendo potencializar sua ação farmacológica. A estrutura do ácido nicotínico tem o nitrogênio do anel piridina e o grupo carboxilato, que possibilita a formação do complexo, por terem estes sítios doadores.

A caracterização é fundamental para averiguar a atividade físico-química destes compostos, utilizando-se do método de Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), para poder saber qual a estrutura do composto e determinar por quais sítios de ligação foi efetuada a complexação e Termogravimetria (TG), para averiguar qual foi a estequiometria da reação e estabilidade do composto.

Por isso é de fundamental importância que nós como químicos possamos estudar se é possível a formação de novos complexos metálicos, mesmo que os elementos sejam prejudiciais para o organismo, a fim de averiguar se é possível desenvolver fármacos utilizando os mesmos métodos, servindo por fim como um referencial a futuros fármacos.

2 – OBJETIVOS

2.1– Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar por TG e FTIR o complexo nicotinato de cádmio e caracterizar no estado sólido.

2.2 – Objetivo Especifico

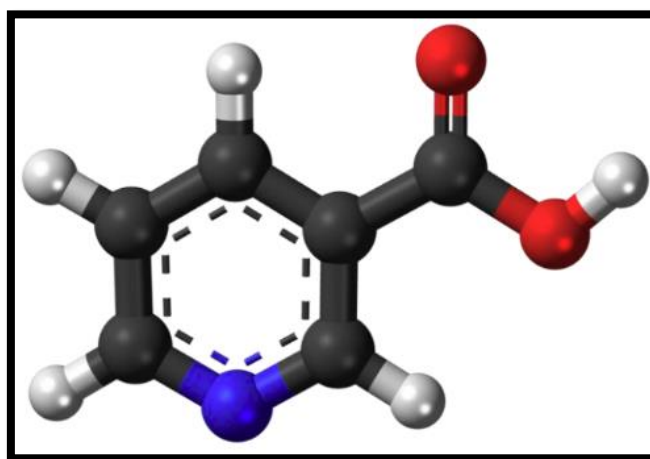
- Sintetizar o complexo do Ácido Nicotínico com o íon Cádmio;
- Caracterizar por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR);
- Realizar o estudo termoanalítico por Termogravimetria (TG).

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Ácido nicotínico.

O ácido piridina-3-carboxílico ($C_6H_5NO_2$), também chamado de niacina e ácido nicotínico (Fig. 1) é um ácido orgânico pertencente ao grupo B de vitaminas, cujo ponto de fusão é de 236,6 °C. Como vitamina, é usualmente conhecida como B3 e desempenha um importante papel em vários processos bioquímicos essenciais tanto para organismo humano quanto para o organismo de outros seres vivos [4].

Figura 1 – Formula estrutura do ácido nicotínico, os átomos representados pelas cores: preta (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio) e cinza (hidrogênio).



Fonte: NASCIMENTO,2014.

O ácido nicotínico possui dois sítios doadores em potencial: o nitrogênio do anel piridina e o grupo carboxilato. Na construção de estruturas tridimensionais, ligantes multidentados são geralmente utilizados como ponte entre os centros metálicos e para formar estruturas poliméricas [5].

Ele é o precursor biológico de co-enzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP). Tais coenzimas funcionam como transportadoras de hidrogênio, sendo elementos fundamentais no processo de oxigenação celular. As coenzimas sintetizadas a partir do ácido nicotínico exercem papel fundamental no metabolismo dos carboidratos, aminoácidos e lipídeos, além de atuarem no processo de síntese dos hormônios adrenocorticais a partir da acetilcoenzima-A, na dehidrogenação do álcool etílico e na conversão do ácido láctico

em ácido pirúvico. Participam também no ciclo do ácido cítrico, processo este responsável pelo fornecimento de energia à célula [6].

A deficiência de ácido nicotínico no organismo pode causar uma doença chamada pelagra. A falta de triptofano (Aminoácido essencial que pode ser transformado em niacina pelos tecidos), assim como o excesso de leucina, poderiam inibir a síntese de niacina e causar quadro da doença [5].

A pelagra foi descrita pela primeira vez em 1762 pelo médico do rei Felipe V da Espanha, Gaspar Casal, apesar de ter sido relatada em 1735. Conhecida também na época por “Mal de la Rosa e Casal” e por “Lepra das Astúrias”, descreveu-se um quadro de demência associado a lesões semelhantes a queimaduras ao redor do pescoço, descrita como “Colar de Casal” [6].

A causa da doença foi descoberta apenas em 1914, estudos epidemiológicos realizados em doentes mentais levaram a conclusão que a pelagra decorria da deficiência de um fator nutricional, denominado de fator P-P (fator de prevenção da pelagra) [6-7]. E somente em 1937, foi descoberto que o consumo de ácido nicotínico fazia regredir por completo a pelagra [6-8].

Hoje em dia, sabe-se que no indivíduo normal, a necessidade diária de ácido nicotínico varia de 15 mg a 20 mg. A atividade física, aumento da massa corporal e maior consumo de calorias causam sua maior demanda, que se reduz pelo aumento da ingestão de triptofano.

3.2 – Cádmi

O cádmio foi descoberto no ano de 1817 pelo químico alemão Stromeyer, quando do aquecimento da calamita (carbonato de zinco $ZnCO_3$), em seu estado impuro ele observou uma coloração diferente durante o experimento, suspeitando se tratar de outro metal desconhecido. O nome do elemento é proveniente do latim “cadmia” que significa calamita, em virtude de o metal estar presente neste minério [9].

O cádmio é um metal reativo, logo que exposto ao observa-se o aparecimento, de manchas provavelmente, óxido de cádmio. O metal reage com ácidos diluídos liberando Hidrogênio, porém não reage com Hidróxidos diluídos em temperatura ambiente [9].

O organismo humano acumula cádmio e na idade de 50 anos o homem pode estar com uma carga de 20 a 30 mg, concentrando-se nos rins e nas paredes das artérias.

Efeitos mais graves são decorrentes dessa alta concentração de cádmio: destruição do tecido testicular e das hemácias sanguíneas [10].

A explicação bioquímica para os efeitos do cádmio, é que esse metal inativa numerosos sistemas enzimáticos, por ligar-se aos grupos sulfidril das moléculas de proteína [10].

3.3 - Análise térmica

A 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 [13,14].

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 sob um programa controlado da temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. A técnica utilizada nesta pesquisa é descrita a seguir.

3.3.1 - Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. Isto é feito com auxílio de termobalanças, instrumentos que permitem a aferição contínua da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo, quando esta amostra é exposta a uma variação de temperatura controlada [13,14].

3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A radiação do infravermelho localiza-se entre as regiões do visível e das micro-ondas, nos comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm , que equivalem aos números de

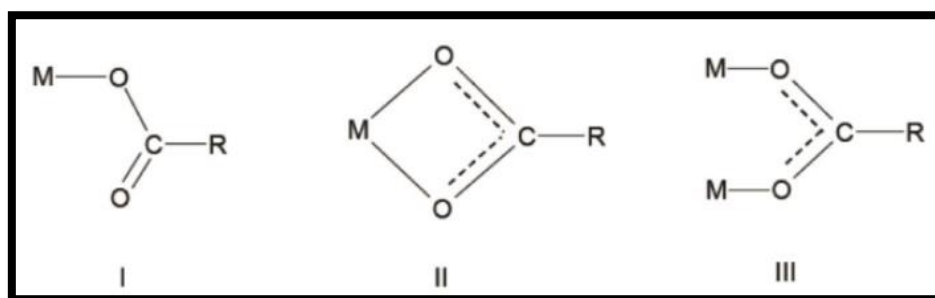
onda de $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de maior uso está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio [15].

As vibrações características de ligante e/ou ânions em geral ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações característica das ligações metal-ligante são identificadas em região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligantes podem ser obtidas nesta região do espectro, já as informações referentes a estrutura do ligante são observadas na região de média frequência. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem às vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido [16].

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O-H e C=O. As vibrações de estiramento O-H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} (dímero). Devido à formação de ligação forte de hidrogênio, os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado sólido e líquido; isto faz com que a ligação C=O enfraqueça, provocando absorção em frequências mais baixas do que as observadas em monômeros.

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 (*vas*), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (*vs*), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por uma das seguintes formas [17,18]:

Figura 2 - Possíveis coordenações do íon carboxilato.



Fonte: NASCIMENTO, 2014.

A estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes-bidentados e a estrutura III se refere a complexos em ponte.

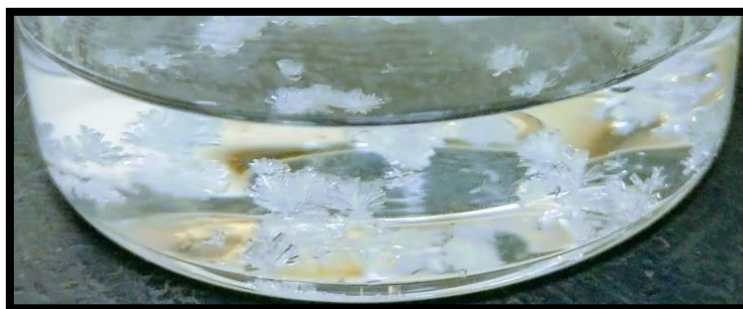
Através de estudos em espectros infravermelhos de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [17, 18] concluíram que: considerando-se o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_{s}(\text{COO}^-)$], concluíram que, para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos.

4 – MÉTODOS

4.1 – Preparo do Complexo

O complexo foi preparado reagindo uma solução com 0,3512g (0,0028 mol) de ácido nicotínico na forma de sal de sódio com uma solução com 0,4375g (0,0025 mol) de nitrato de cádmio em meio aquoso e com o pH controlado, pois a solução do ligante foi neutralizada utilizando-se de uma solução de hidróxido de sódio. Então foi adicionado a solução do fármaco sobre a solução do íon metálico (pH aproximadamente 6), sendo realizado com excesso (solução do ligante). A princípio não houve formação de precipitado devido ao alto volume contido na solução final. Então foi submetido a aquecimento onde houve a evaporação da água e a formação de cristais

Figura 3 - O composto nicotinato de cádmio cristalizando ao fundo do béquer.



Fonte: Arquivo pessoal, 2018.

O precipitado foi lavado com água destilada e etanol com fração volumétrica de 1:1. O composto foi secado a uma temperatura de 60 – 80 °C em estufa de circulação forçada por período de 24 horas e armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio e sob pressão reduzida até o momento das análises.

4. 2 – Análise do composto

Foram feitas as seguintes análises de caracterização: termogravimetria (TG) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4. 2. 1 – Termogravimetria

A análise de TG foi realizada no equipamento TG simultâneo STA 449 F3 Jupiter, pela Aluna de Mestrado Aléxia Fortunato, com razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar.

Figura 4 - Equipamento TG simultâneo.



Fonte: O autor, 2018.

4. 2. 2 – Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho indica os modos de coordenação dos ligantes, podendo também fornecer indicativos da ocorrência de outras interações, como as ligações de hidrogênio. Os espectros vibracionais de refletância na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro JASCO-FT-IR-4100, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ em ATR.

Figura 5 - Equipamento JASCO-FT-IR-4100.



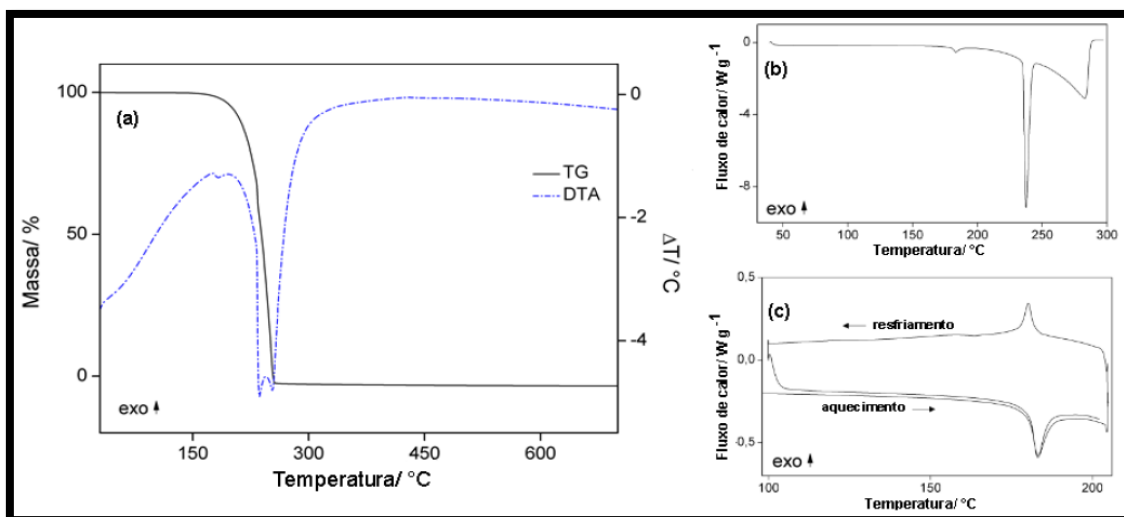
Fonte: Google Imagens, 2018.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Termogravimetria

As curvas TG-DTA e DSC do ácido nicotínico são apresentadas na Figura 6a e 6b [20]. Essas curvas mostram a perda de massa total em uma única etapa, entre 181 e 260 °C (TG) e picos endotérmicos em 183, 235, 254 °C (DTA) ou 183, 237 e 283 °C (DSC). O início da perda de massa entre 181 e 185 °C sugere que o pico endotérmico observado em 183 °C seja devido a esta perda. Contudo, a curva DSC do ácido nicotínico aquecido até 205 °C e resfriado até 100 °C mostrou que esse evento térmico é devido a uma transição de fase reversível, Fig. 6c, e quando a amostra foi aquecida em tubo de vidro até 190 °C durante 15 minutos, a sublimação do composto foi observada. O segundo e terceiro pico endotérmico são atribuídos à fusão e evaporação da amostra, respectivamente. Em outro experimento realizado em tubo de ensaio até 260 °C, como indicado nas curvas TG-DTA, também foi observada a fusão seguida por evaporação do composto e o espectro de infravermelho do condensado produzido pela evaporação também foi igual ao espectro da amostra original, de acordo com a referência [21] e desacordo com a referência [22].

Figura 6 - (a) Curvas TG-DTA simultâneas do ácido nicotínico ($m = 7,070$ mg), (b) Curva DSC do ácido nicotínico ($m = 5.155$ mg) e (c) Curva DSC em ciclo do ácido nicotínico (4.817 mg).

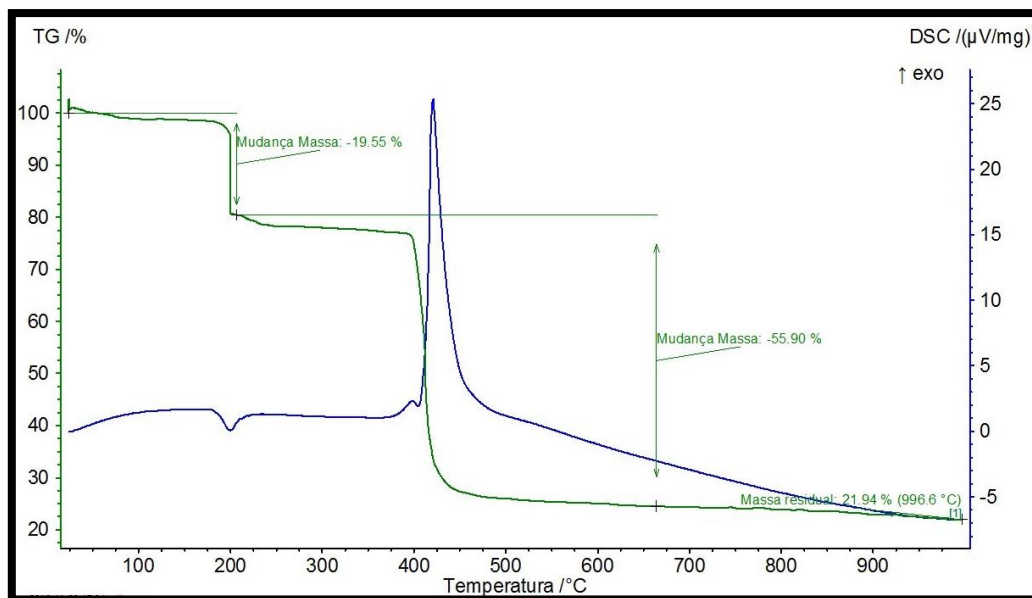


Fonte: NASCIMENTO,2014.

Após ter feita a análise do composto obtido, conforme a figura 7, observou-se que houve duas curvas referentes a perda de massa, sendo a primeira em 190 °C que poderia ser referente a presença do ligante junto ao composto, indicando que não foi

realizada uma boa purificação do mesmo, e a segunda curva referente a decomposição térmica do complexo obtido. Então foi preciso realizar outra lavagem do mesmo para a eliminação desta impureza.

Figura 7 – Primeira curva TG-DSC simultâneas do nicotinato de cádmio.



Fonte: O autor, 2018.

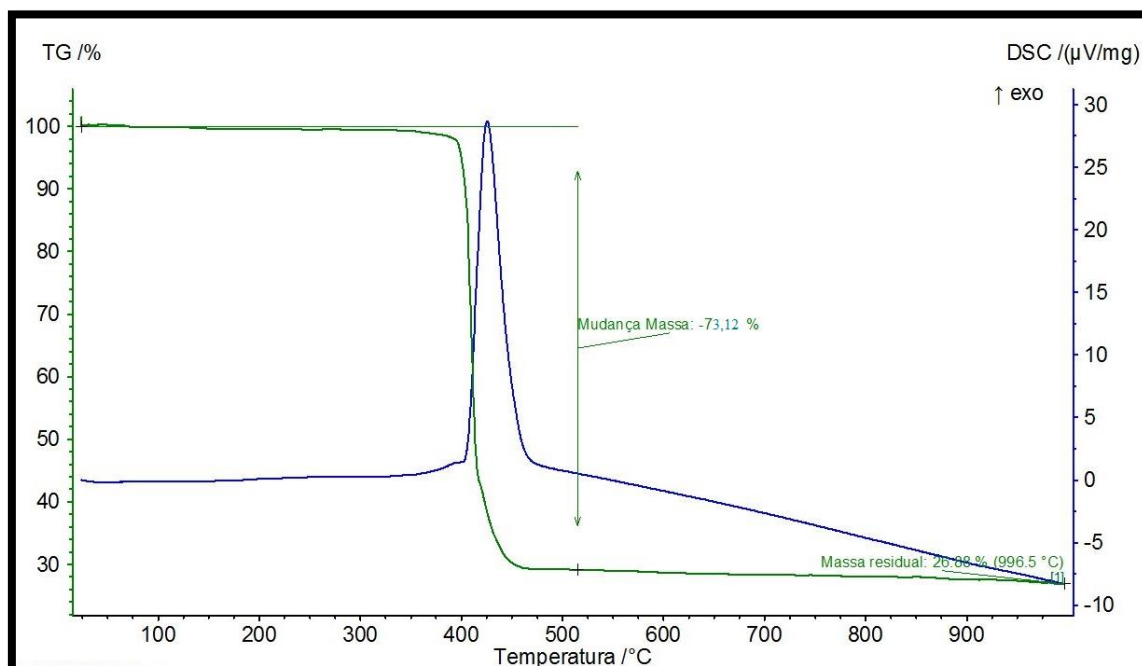
Mesmo após ter realizado outra purificação no composto, observou-se novamente a presença de duas curvas referentes a perda de massa, então resolveu-se realizar o aquecimento da mesma até a temperatura de 300 °C para a eliminação da impureza e realização da análise somente com o composto puro.

A curva TG-DSC simultâneas do composto é mostrada na Figura 8. Esta curva mostra perda de massa em uma etapa e evento térmico correspondente a essa perda.

O composto anidro é estável até 390 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 390 e 450 °C com perda de 73,12%, corresponde a um pico exotérmico a 428 °C (DSC) atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica.

Para o nicotinato de cádmio as curvas TG-DSC, Fig. 8, mostram a perda de massa ocorrendo em uma etapa e o evento térmico correspondente a essas perdas, ou devido a fenômeno físico. O pico exotérmico em 425 °C com perda de massa correspondente na curva TG é devido a decomposição do ligante, corresponde a 73,12% de perda de massa. Obtendo uma porcentagem final de 26,88% de óxido de cádmio.

Figura 8 - Curva TG-DSC simultâneas do nicotinato de cádmio (m = 4,6100mg).



Fonte: O autor, 2018.

5. 2. – Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho realizada nesse trabalho é apresentada como uma técnica analítica qualitativa na identificação dos principais grupos funcionais orgânicos. Apesar do espectro no infravermelho ser característico para cada molécula, os picos que aparecem em uma determinada molécula podem aparecer para outras moléculas.

Uma condição para que a molécula absorva na região do infravermelho é que ela tenha variação no momento de dipolo elétrico devido ao seu movimento vibracional ou rotacional. Esse momento de dipolo depende da diferença na carga e na distância entre esses centros de carga na molécula.

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons provocando transições eletrônicas. Em vez disso, um grupo de átomos vibra com maior velocidade.

Os dados espectroscópicos de refletância total atenuada do nicotinato de sódio e do complexo são mostrados na Tabela 1. A investigação foi focada principalmente no intervalo de 1700 e 1300 cm^{-1} por ser mais informativo ao tentar atribuir sítios de

coordenação. No nicotinato de sódio, a banda de média intensidade em 1566 cm^{-1} e banda forte localizada em 1402 cm^{-1} são atribuídas às 12 frequências assimétricas e simétricas do grupo carboxilato, respectivamente, de acordo com Ref. [23].

Para o composto sintetizado, a frequência de estiramento assimétrico e simétrico está localizada em 1556 e 1389 cm^{-1} , respectivamente. A análise das frequências das bandas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$ indicam que complexação foi efetuada através do grupo carboxilato [18] e os dados dos espectros de infravermelho sugerem que a ligação do grupo carboxilato de metal é unidentada ou pseudo-ponte [20,29].

Tabela 1 - Dados espectroscópicos do nicotinato de sódio e de cádmio. [L = nicotinato; $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrica da carboxila; $\nu_s(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico da carboxila; Δs = diferença entre as frequências $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$; $\nu(\text{C=C})_{ar}$ = estiramento do anel.]

Compostos	$\nu_{as}(\text{COO}^-)\text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{COO}^-)\text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=C})_{ar}\text{ cm}^{-1}$
*NaL	1566	1402	164	1613, 1603, 1591
$[\text{Cd}_2\text{L}_2]^{2+}$	1556	1389	158	1612, 1602, 1590

*Fonte: NASCIMENTO, 2014.

Abaixo segue a Tabela 2 com as principais perturbações nas ligações obtidas pelo gráfico.

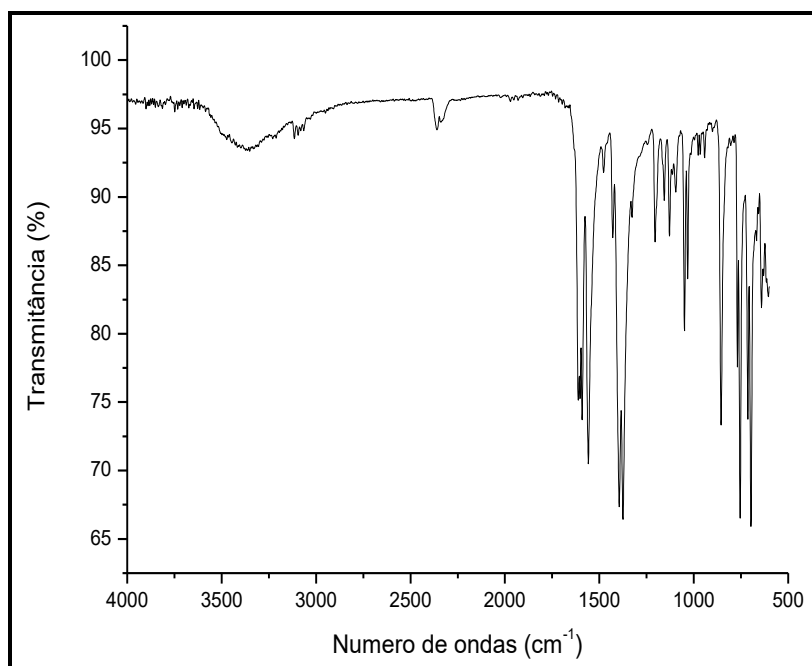
Tabela 2 – Principais ligações identificadas no gráfico.

Frequência (cm^{-1})	Ligação
1611	$\nu(\text{C=N})$
1602, 1590, 1558	$\nu(\text{C=C, aromático})$
1205, 1053, 864	$\nu(\text{C-O})$
1014	$\nu(\text{C-N})$

De acordo com o composto estudado foi obtido valor de Δ igual a 158 (ligação em ponte).

Conforme a Fig. 9, segue o espectro de FTIR do complexo de nicotinato de cádmio.

Figura 9 – Espectro de FTIR do complexo obtido.

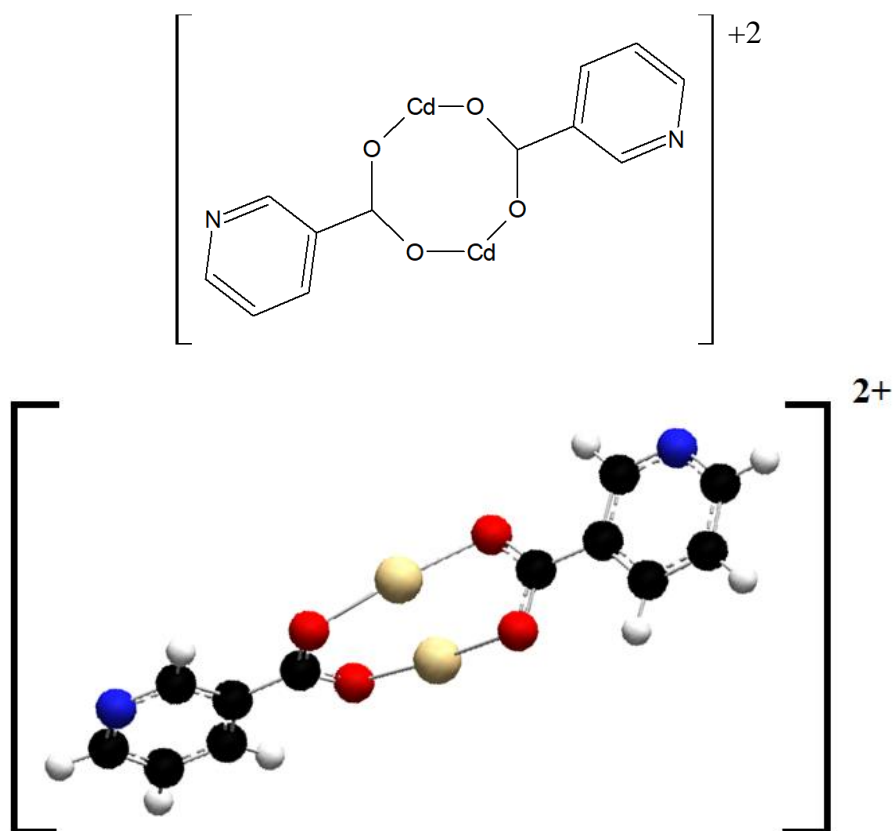


Fonte: O autor, 2018.

Perante os dados coletados por TG e FTIR a estrutura posposta para o composto é $[\text{Cd}_2\text{L}_2]^{2+}$, sendo L o ligante do ácido nicotínico, portanto o ligante está se coordenando em ponte com o metal, como é demonstrado na Fig. 10.

Contudo em contraponto com a primeira análise do TG para o complexo, supõem-se que a primeira curva referente a perda de massa no composto poderia ser atribuída a presença do contra íon nitrato (NO_3^-), que foi liberado após a decomposição térmica. Não havendo a presença do mesmo na análise de FTIR provavelmente devido a secagem em estufa, que pode ter promovido a remoção deste da superfície do composto, impossibilitando a detecção de sua presença por FTIR.

Figura 10 – Estrutura proposta.



Fonte: O autor, 2018.

6 – CONCLUSÃO

Perante os dados coletados pelas curvas TG-DSC e espectro FTIR, foi possível verificar semelhança na perda de massa e os eventos térmicos observados para o ácido nicotínico. Que possibilitou um bom referencial tanto para os resultados da TG e do FTIR onde permitiram estabelecer uma fórmula geral para o composto sintetizado.

Os métodos utilizados foram satisfatórios devido aos referenciais existentes na literatura, os quais poderão dar uma pequena base para a possível estrutura para o complexo.

Através dos dados da TG e do FTIR possível propor que houve a complexação pelo grupo carboxílico da molécula do ácido nicotínico, com o metal, apesar do cádmio ser um ácido mole e o grupo foi uma base dura.

Tal composto pode ser mais estudado posteriormente para averiguar possíveis aplicações, apesar da síntese ser realizada utilizando-se de um fármaco, o composto não poderia ser utilizado para o determinado fim, devido a toxicidade do metal.

7 – REFERÊNCIAS

- [1] LIU, W; GUST, R. Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 2, p. 755-773, (2013).
- [2] AMARAL, P. A; NEVES, G; FARIAS, F; EIFLER, V. L. Química Combinatória: moderna ferramenta para a obtenção de candidatos a protótipos de novos fármacos. *Rev. Bra. de Ciên. Far. Bra.* vol. 39, n. 4, out./dez., (2003).
- [3] ROCHA, D. P; PINTO, G. F; RUGGIERO, R; OLIVEIRA, C. A; GUERRA, W; FONTES, A. P. S; TAVARES, T. T; MARZANO, I. M; PEREIRA-MAIA, E. C. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 111-118, (2011).
- [4] JINGYAN, S; JIE, L; YUN, D; LING, H; XI, Y; ZHIYONG, W; YUWEN, L; CUNXIN, W. Investigation of thermal behavior of nicotinic acid, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2008).
- [5] JÚNIOR, J. V. O; ZACCARIOTTO, L. M; MACIEAL, J. N; SITTART, J. A. Pelagra, *Rev. Soc. Bra. Clin. Med.* 6 (2008).
- [6] KREHL, W. A; Discovery of the effect of tryptofan on niacin deficiency, *Fed. Proc.* 40 (1981).
- [7] HENDRYX, W. M; Pellagra and pellagra like dermatoses. Etiology, differential diagnosis, dermatopathology and treatment, *Semin. Kermatol.* 10 (1991).
- [8] YANG G; ZHU, H. G; LIANG, B.H; CHEN, X M. Syntheses and crystal structures of four metal– organic co-ordination networks constructed from cadmium (II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds, *J. Chem. Soc.* (2001).
- [9] SHRIVER, D; ATKINS, P. Química inorgânica – 4ª edição. Porto Alegre, Bookman, (2008).
- [10] BAIRD, C. Química Ambiental, 2º Edição, Editora Bookman, p 432-433, (2004).
- [11] BRUIJNINCX, P. C; SADLER, P. J. New trends for metal complexes with anticancer activity. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, v. 12, p.197-206, (2008).

- [12] UNINT, G. R; COELHO, R. L. Importância do metabolismo no planejamento de fármacos. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 171-177, (2007).
- [13] SMALLEY, K. S. M; CONTRACTOR, R; HAASS, N. K; KULP, A. N; ATILLA-GOKCUMEN, G. E; WILLIAMS, D. S; BRAGMAN, H; FLAHERTY, K. T; SOENGAS, M. S; MEGGERS, E; HERLYN, M. An organometalic protein kinase inhibitor pharmacologically activates p53 and induces apoptosis in human melanoma cells. *Cancer res.* 67, (2007).
- [14] RICKY, F; BRUYERE, O; ETHGEN, O; RABENDA, V; BOUVENOT, G; AUDRAN, M; HERRERO-BEAUMONT, G; MOORE, A; ELIAKIM, R; HAIM, M; REGINSTER, J. Time dependent risk of gastrointestinal. statement using a meta-analytic approach anti-inflammatory drug use: a consensus complication induced by non-steroidal. *Ann Rheum Dis.*, 7, 63, (2004).
- [15] ROUQUEROL, J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). *Handbook of thermal analysis & calorimetry*. Amsterdam: Elsevier, v. 5, p. 21-62, (2007).
- [16] SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, (2005).
- [17] NAKAMOTO, K; *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5th ed. New York: Wiley, Part B. (1997).
- [18] DEACON, G.B; Phillips, R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980).
- [19] NAKAMOTO, K; *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 5th ed. New York: Wiley, Part B. (1997). Wiley, (2009).
- [20] NASCIMENTO, A. C. S. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido. Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, (2014).
- [21] JIUGYAN, S; LIE, L; YUN D; LING, H; XI, Y; ZHIYOU, W; YUWEN, L; CUNXIN, W; Investigation of thermal behaviour of nicotinic acid, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2008).
- [22] WANG, S.X; TAN, Z.C; DI, Y.Y; XU, F; WANG, M.H; SUU, L.X; ZHANG, T; Calorimetric study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (2004).

[23] ZELENÁR, V; VARGOVÁ, Z; GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc (II) carboxilates with their structures, Spectrochim. Acta, Part A 66 (2007).