



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLGIAS - FACET
MESTRADO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS PARA
CONFEÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS UTILIZADOS NO ESTUDO
DE ANTIOXIDANTES”**

**Dissertação de mestrado apresentada ao
curso de pós-graduação em Química da
Universidade Federal da Grande Dourados,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.**

Mestranda: Karoline Landgraf Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade

Dourados-MS, 28 de fevereiro de 2013.

Karoline Landgraf Ribeiro

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho (Orientador)

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - UFGD

Prof. Dr. Heberth Juliano Vieira

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - UFGD

Prof. Dra. Marcelina Ovelar Solaliendres

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - UEMS

Dourados, 28 de fevereiro de 2013

Curriculum Vitae

Dados pessoais:

Nome: Karoline Landgraf Ribeiro

Data de Nascimento: 25/07/1986

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: solteira

Formação:

Graduação Superior:

Formada no curso de Licenciatura da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – Departamento de Química – Campus de Dourados

Especialização em Educação e Gestão Ambiental. Instituto São Francisco de Assis.

Disciplinas cursadas durante o mestrado:

- Introdução a Análise Térmica: 04 créditos
- Estágio Docência: 02 créditos
- Técnicas Eletroquímicas (I): 04 créditos
- Química Inorgânica Avançada: 04 créditos
- Química Analítica Avançada: 04 créditos
- Seminários: 04 créditos

Participação em Congressos:

Congresso Brasileiro de Química (ABQ) – São Luiz do Maranhão – MA, 09 - 13 de outubro de 2011. Apresentação de trabalhos em forma de pôster.

Trabalhos enviados para congressos:

➤ Ribeiro, K. L. (UFGD); Trindade, M. A. G. (UFGD); Carvalho, A. E. (UFGD); Arruda, E. J (UFGD); Ionashiro, M. (UNESP); Carvalho, C. T. (UFGD). **3,4-metilenodioxicinamato de cobre e zinco: síntese e caracterização térmica.** 09 - 13 de outubro de 2011. Congresso Brasileiro de Química (ABQ).

➤ Ribeiro, K. L. (UFGD); Trindade, M. A. G. (UFGD); Carvalho, A. E. (UFGD); Arruda, E. J. (UFGD); Ionashiro, M. (UNESP); Carvalho, C. T. (UFGD), Fonseca C. C. (UFGD). **3,4-metilenodioxicinamato de ferro e níquel: síntese e caracterização térmica**. 13 – 18 de outubro de 2011. Congresso Brasileiro de Química (ABQ).

➤ Oliveira, L.H. (UFGD); Camargo, E.S. (UFGD); Ribeiro, K.L. (UFGD); Arruda, E. J. (UFGD); Carvalho, A.E. (UFGD); Carvalho, C.T. (UFGD); Souza, V.S. (UFMS); Trindade, M.A.G. (UFGD). **Eletroanálise do antioxidante propilgalato sobre eletrodo de pasta de carbono modificada com 3,4-metilenodioxicinamato de manganês**. 14 – 18 de outubro de 2012. Congresso Brasileiro de Química (ABQ).

➤ Oliveira, L.H. (UFGD); Camargo, E.S. (UFGD); Ribeiro, K.L. (UFGD); Arruda, E. J. (UFGD); Carvalho, A.E. (UFGD); Carvalho, C.T. (UFGD); Souza, V.S. (UFMS); Trindade, M.A.G. (UFGD). **Uso do complexo 3,4-metilenodioxicinamato de níquel para modificação de eletrodo de pasta de carbono**. 14 – 18 de outubro de 2012. Congresso Brasileiro de Química (ABQ).

Artigos publicados:

➤ K. L. Ribeiro; M. A. G. Trindade; A. E. Carvalho; E. J. Arruda; C. T. Carvalho. Synthesis, characterization and thermal behaviour of light trivalent lanthanide 3,4-(methylenedioxy) cinnamate. **Journal Brazilian Thermal Analysis. Vol. 1, 30-37, 2012.**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Carlos Pereira Ribeiro e Ivoneide Alves Landgraf, pela minha criação, paciência, dedicação e incentivos, em especial à minha mãe, que colaborou sempre nos meus estudos, e pela representação digna da figura de mãe.

Aos meus irmãos Jean Carlo Landgraf Ribeiro e Karla Thais Landgraf Ribeiro, e meu cunhado Juliano Bassani Dias pela presença e o apoio incondicional. A todos os meus familiares que torcem por mim, principalmente minhas tias Alba, Lu, Wânia e minha avó Josefa.

Ao meu parceiro e eterno amigo Rodrigo Froés Galuci Oliveira, por sempre estar na minha vida em todos os momentos ruins e bons, me ajudando desde criança a enfrentar as dificuldades da vida, e principalmente a me ajudar na finalização deste trabalho.

Aos Neni, Pitico e Bebê por estarem sempre ao meu lado e me fazerem rir das artes que aprontam, me fazendo muito feliz e serem muito fofos.

Obrigado!!!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por todos os dias vividos com saúde e paz e às bênçãos recebidas ao longo da minha vida.

Ao meu orientador, professor Doutor Cláudio Teodoro de Carvalho, pela confiança, amizade e pelos ensinamentos de química.

Ao meu co-orientador, professor Doutor Magno Aparecido Gonçalves Trindade, pela paciência e apoio dispensados.

Aos professores Dra. Adriana Evaristo de Carvalho e Dr. Jorge Luiz Raposo Junior por participarem da banca de qualificação e pelas sugestões para a conclusão deste trabalho. Aos professores Dr. Herbeth Juliano Vieira e Dra. Marcelina Ovelar Solaliendres por compor a banca de defesa e pelo apoio.

Ao professor Dr. Valdir Souza Ferreira da UFMS por ceder grande parte dos reagentes e equipamentos para o desenvolvimento dos experimentos voltados a parte eletroquímica.

Ao laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito da UNESP pela parceria, e por ceder à utilização dos equipamentos.

A todos os professores do Mestrado de Química da UFGD pela luta e dedicação. Aos colegas de IC Luiz Henrique e Everton pela colaboração desta pesquisa. A todos da FACET, em especial aos colegas do Laboratório de Bioativos.

As minhas amigas de laboratório e sala: Márcia, Hellenicy, Jéssica, Alessandra, Keila e Cássia. A minha amiga e técnica do laboratório Ana Cristina. As minhas amigas e parceiras: Emarine e Thamirez por me ouvirem e apoiarem em vários momentos da minha vida. A Priscila e Reginaldo por fazerem parte da nova etapa da minha vida, pela força e compreensão.

Ao órgão de fomento a pesquisa, CAPES.

*A vida me ensinou a nunca desistir
Nem ganhar, nem perder mas procurar evoluir*

*Podem me tirar tudo que tenho
Só não podem me tirar as coisas boas
Que eu já fiz pra quem eu amo*

*E eu sou feliz e canto
O universo é uma canção*

E eu vou que vou

*Histórias, nossas histórias
Dias de luta, dias de glória
Histórias, nossas histórias
Dias de luta, dias de glória.*

Charlie Brow

RESUMO

Os complexos 3,4-metilenodioxicinamatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) foram sintetizados pela adição estequiométrica de soluções do 3,4-metilenodioxicinamato de sódio nas soluções de sulfato, cloreto ou nitrato dos respectivos metais. Os compostos sintetizados foram caracterizados por termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), e por espectroscopia na região do infravermelho médio (FT-IR). Através das técnicas termoanalíticas estabeleceu-se a composição estequiométrica de cada composto estudado e com os dados de infravermelho o modo de coordenação metal-ligante. Após a caracterização, os complexos foram usados como modificadores na preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM), os quais foram utilizados para avaliar o desempenho destes em aplicações analíticas. Para tanto, foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear, onde alguns parâmetros instrumentais e experimentais foram otimizados: como composição das pastas, pH do meio e o eletrólito de suporte e em seguida utilizados no estudo dos antioxidantes propyl galato e difenilamina.

ABSTRACT

The 3,4-(methylenedioxi) cinnamates complexes of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were synthesized by stoichiometric addition of solutions of the sodium 3,4-(methylenedioxi) cinnamate in solutions of sulphate, chloride or nitrate of the respective metals. The synthesized compounds were characterized by thermogravimetry and differential thermal analysis simultaneous (TG-DTA), and the infrared spectroscopy (FT-IR). Through thermoanalytical techniques established the stoichiometric composition of each compound studied and with data of infrared suggest metal-ligand coordination mode. After characterization, the complexes were used as modifiers in the preparation of a carbon paste electrode modified, which were used to evaluate the performance in analytical applications. Thus, it was employed the cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry, where some experimental and instrumental parameters were optimized. As the composition of paste, pH and supporting electrolyte and then used in the study of antioxidants propyl gallate and diphenylamine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico.	19
Figura 2. Representação esquemática de uma curva TG, onde T_i é a temperatura inicial e T_f é a temperatura final.	22
Figura 3. Diagrama de bloco de uma termobalança.	22
Figura 4. Curva representativa de análise térmica diferencial (DTA), onde a: é a variação da capacidade calorífica; b: reação exotérmica e c: reação endotérmica.	24
Figura 5. Diagrama de bloco de uma célula DTA, onde T_a é a temperatura da amostra e T_r é a temperatura do material de referência.	25
Figura 6. Representação de uma curva DTA, onde ΔT é a variação de temperatura.	25
Figura 7. Coordenações para metal-ligante.	27
Figura 8. Representação esquemática da voltametria com varredura linear, onde E é o potencial, t é o tempo e i potencial de corrente.	30
Figura 9. Representação gráfica da forma de perturbação imposta a em eletrodo de trabalho (a) e o sinal gerado em função dessa perturbação, cujo o gráfico é chamado de voltamograma.	30
Figura 10. Estrutura química dos antioxidantes(a) ácido ascórbico e (b) tocoferol.	31
Figura 11. Representação das estruturas fenólicas dos antioxidantes.	32
Figura 12. Estrutura do antioxidante difenilamina (Dpa).	33
Figura 13. Síntese do 3,4-metilenodioxicinamato metálico.	35
Figura 14. Foto do eletrodo de pasta de carbono modificado.	37
Figura 15. Curvas TG-DTA do 3,4 metilenodioxicinamato de manganês (5,09 mg).	40
Figura 16. Curvas TG-DTA do 3,4 metilenodioxicinamato de ferro (5,23 mg).	41
Figura 17. Curvas TG-DTA do 3,4 metilenodioxicinamato de cobalto (5,09 mg).	42
Figura 18. Curvas TG-DTA do 3,4 metilenodioxicinamato de níquel (5,19 mg).	43
Figura 19. Curvas TG-DTA do 3,4 metilenodioxicinamato de cobre (5,21mg).	44
Figura 20. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicinamato de zinco (4,00 mg).	45
Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-	46

metilendioxicinamato do sódio.

Figura 22. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato do manganês. 47

Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato de ferro. 47

Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato de cobalto. 48

Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato do sódio. 48

Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato de cobre. 49

Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4- metilendioxicinamato de zinco. 49

Figura 28. a) Voltamogramas cíclicos e de b) varredura linear registrados nas seguintes condições: (A) referente ao branco: tampão fosfato (pH 7,0) sobre EPC, (B) branco: tampão fosfato (pH 7,0) sobre EPCM, (C) oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de PG sobre EPC e (D) oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de PG sobre a superfície do EPCM com Mn(MCA)₂.2H₂O. Condições: $\nu = 100$ mV s⁻¹. 52

Figura 29. Voltamogramas de varredura linear registrados para oxidação eletroquímica de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do PG sobre a superfície do EPCM (Mn(MCA)₂.2H₂O) em solução tampão fosfato após variação do pH entre 3,8 e 9,0. Condições: $\nu = 100$ mV s⁻¹. 53

Figura 30. Voltamogramas de varredura linear registrados, em diferentes velocidades de varredura, para oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do PG sobre a superfície do EPCM (Mn(MCA)₂.2H₂O) em solução tampão fosfato (pH 7,0). 54

Figura 31. Curva analítica: I_p versus concentração de PG. 55

Figura 32. (I) Voltametria de Varredura Linear e (II) Voltametria cíclica para: (A) branco, tampão B-R pH 7,0 sobre EPC, (B) branco, tampão B-R pH 7,0 sobre EPCM(Ni(MCA)₂.1,5H₂O) e oxidação de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de DFL sobre: (C) EPC e (D) EPCM. $\nu = 100$ mV s⁻¹. 57

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR	Espectroscopia de refletância total atenuada.
Cm	Centímetro.
COO ⁻	Grupo carboxilato
DPA	Difenilamina
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPCM	Eletrodo de pasta de carbono modificado
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
FT-IR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.
g	Grama
I _p	Corrente de pico
L	Ligante
L	Litro
M	Metal
Mg	Miligrama
Min	Minutos
mVs ⁻¹	Milivolts por segundo
Nm	Nanômetro
PG	Propilgalato
Ph	Potencial hidrogeniônico
TG	Termogravimetria
TG-DTA	Técnica simultânea termogravimetria
ΔT	Variação de tempo
T	Temperatura
V	Volts
VVL	Voltametria de varredura linear
VC	Voltametria cíclica
Δm	Variação de massa na curva TG
μm	Micrometro
°C	Graus Celsius
λ	Comprimento de onda

$v_{\text{ass}} - (\text{COO}^-)$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$v_{\text{sim}} - (\text{COO}^-)$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
v	Velocidade de varredura de potencial
3,4-(MCA)	Composto 3,4-metilenodioxicinamato
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
SDT	Técnica Diferencial Simultânea

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. RESUMO	
2.1. Compostos de coordenação	17
2.2. Elementos de transição	18
2.3. Ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico	19
2.4. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	21
2.5. Análise térmica diferencial (DTA)	23
2.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	26
2.7. Técnicas eletroanalíticas	27
2.7.1. Eletrodos de pasta de carbono modificados	27
2.7.2. Voltametria	28
2.7.3. Voltametria de varredura linear	29
2.7.4. Voltametria cíclica	30
2.8. Antioxidantes	31
3. OBJETIVOS	34
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Síntese dos compostos	35
4.2. Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)	36
4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	36
4.4. Estudos voltamétricos	36
4.5. Preparo das pastas dos eletrodos de carbono modificados	37
4.6. Montagem do eletrodo	37
4.7. Avaliação eletroquímica	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1. Caracterização dos compostos: termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea	39
5.1.1. Estequiometria dos compostos	45
5.1.2. Espectroscopia de absorção da região do infravermelho	46
5.2. Aplicação dos compostos de caracterizados na modificação de pastas de carbono	50

5.2.1 Eletrodos de pasta de carbono modificado com complexo de 3,4-metilenodioxicinamato de manganês (II)	50
5.2.2. Eletrodos de pasta de carbono modificado com complexo de 3,4-metilenodioxicinamato de manganês (II)	55
6. CONCLUSÃO	58
7. REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

A síntese de compostos de coordenação vem recebendo um destaque considerável da comunidade científica na última década, em virtude da variedade estrutural de seus complexos e pelas possibilidades de novas aplicações tecnológicas. Portanto, no desenvolvimento deste trabalho teve-se foco na utilização de compostos metálicos sintetizados, utilizando-se como ligante o ácido 3,4-metilenodioxicinâmico, o qual foi complexado aos metais de transição: manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre, sendo que a caracterização desses compostos foi realizada por termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e espectroscopia de infravermelho na região do infravermelho médio (FT-IR). Essas técnicas forneceram informações sobre grau de hidratação, comportamento térmico, estequiometria e, a partir dos dados de FT-IR sugerir o tipo de coordenação metal-ligante.

Após a síntese e caracterização dos compostos, os mesmos foram utilizados na confecção de eletrodos modificados para serem empregados como sistema de detecção no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos alternativos, uma vez que esses eletrodos apresentam, em muitos casos, vantagem em relação a eletrodos não modificados, devido a sua sensibilidade e seletividade.

Nesse trabalho, as técnicas eletroquímicas tiveram por objetivo o estudo do comportamento voltamétrico do antioxidante propilgalato (PG). Assim sendo, desenvolveram-se eletrodos de pasta de carbono modificada (EPCM) com o complexo 3,4-metilenodioxicinamatos de metais de transição, os quais foram aplicados na determinação/estudo do antioxidante PG em amostras de biodiesel e óleos vegetais. A otimização dos parâmetros instrumentais e experimentais, empregando-se as técnicas de voltametria cíclica e de varredura linear, em meio de tampão acetato, fosfato e de Britton-Robinson, evidenciou que o EPCM apresenta uma melhor performance analítica na detecção do antioxidante do que os eletrodos de pasta de carbono (EPC) sem modificação. Os resultados obtidos evidenciaram, ainda, que estes eletrodos são promissores para uso no desenvolvimento de metodologias analíticas de alta detectabilidade e baixo custo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Compostos de coordenação

O estudo na área de complexos metálicos tem sido de grande importância para vários setores, pois fazem parte de processos industriais importantes, são aplicados no diagnóstico e tratamento de doenças na medicina, e participam de muitas reações biológicas.

A teoria de composto de coordenação de Alfred Werner (1893)^[1] foi à primeira tentativa de explicar a ligação e, as principais características das estruturas geométricas existente em complexos metálicos. Werner propôs esta teoria mesmo antes da descoberta do elétron e da formulação da teoria de ligação de valência, e pelo trabalho recebeu o Prêmio Nobel em 1913^[1-3].

No contexto da química de coordenação, o termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes, onde o ligante é um íon ou molécula que pode existir independente^[1]. Um complexo é a combinação de um ácido de Lewis que é um átomo metálico central, com várias bases de Lewis e geralmente este átomo central é um metal de transição^[2]. Cada ligante no complexo deve ter pelo menos um par de elétrons livres para se ligar ao íon ou ao átomo central por covalência coordenada^[4]. O número de coordenação é definido como o número de ligações formadas pelos ligantes ao átomo central em um complexo^[5].

Em alguns complexos, um ligante ocupa mais de uma posição de coordenação, ou seja, mais de um átomo do ligante está coordenado ao átomo central. Forma-se dessa maneira uma estrutura cíclica, denominados quelatos (palavra grega para “garra”). Os quelatos são mais estáveis em relação aos complexos ligantes monodentados, pois a dissociação deste tipo de complexo implica na ruptura de duas ligações em vez de uma, quanto maior o número de anéis formados, mais estável será o complexo^[3].

Diversos quelatos possuem importância biológica e merecem atenção, por isso organismo humano contém diversos materiais (adrenalina, ácido cítrico e cortisona) capazes de formarem quelatos com metais tóxicos (ferro, cobre, chumbo e níquel) que prejudicam a saúde. Por esse motivo alguns agentes quelantes são utilizados na medicina para o tratamento da toxidez causados por íons metálicos. O tratamento é

específico, baseado em sua reatividade química, formando compostos de coordenação atóxicos e hidrossolúveis e que são eliminados pela urina^[3,6].

Com relação às propriedades físicas e químicas dos compostos de coordenação observa-se uma grande variação. Alguns compostos quando dissolvidos, dissociam-se em suas espécies constituintes enquanto outros permanecem com os ligantes coordenados aos metais.

Considerando as propriedades magnéticas alguns compostos são diamagnéticos e outros paramagnéticos. As propriedades magnéticas são estudadas como indicadores das forças de interação entre os átomos centrais e os ligantes constituintes dessas substâncias^[1]. Todas as substâncias apresentam propriedades magnéticas, muitos complexos de metais de transição tem elétrons *d* desemparelhados e, portanto, são paramagnéticos. As substâncias diamagnéticas são aquelas que são ligeiramente repelidas na presença de um campo magnético forte. O diamagnetismo existe em todos os materiais, mas é tão fraco que normalmente não pode ser observado quando o material possui uma das outras duas propriedades, o ferromagnetismo e o paramagnetismo^[4,7].

O Fe, Co e Ni são materiais ferromagnéticos, no qual os momentos magnéticos de átomos individuais se alinham e apontam todos para uma mesma direção. Propriedades ferromagnéticas foram observadas em diversos metais de transição e seus compostos^[3].

2.2. Elementos de transição

Três séries de elementos são formados pelo preenchimento dos níveis eletrônicos *3d*, *4d* e *5d*. Em conjuntos estes constituem os elementos do bloco *d* e são denominados “elementos de transição”, pois estão entre os elementos dos blocos *s* (elementos metálicos altamente reativos, que geralmente formam compostos iônicos) e *p* (que tendem formar compostos covalentes)^[3].

Os elementos de transição são caracterizados por possuírem um nível *d* parcialmente preenchido. Um dos aspectos mais marcantes dos elementos de transição é a possibilidade de apresentarem diversos estados de oxidação, e que podem ser relacionados às suas estruturas eletrônicas^[3].

Tais elementos exibem uma tendência de formar compostos de coordenação com bases de Lewis, isto é, com grupos capazes de doar um par de elétrons (ligantes), pois

formam íons pequenos de carga elevada, com orbitais vazios de baixa energia capazes de receber pares isolados de elétrons doados por outros grupos ou ligantes^[3].

Três dos metais de transição são muito abundantes na crosta terrestre, o Fe é o quarto elemento mais abundante em peso, Ti o nono e o Mn é o décimo-segundo. Os elementos da primeira série de transição geralmente seguem a regra de Harkins, ou seja, elementos com números atômicos pares são em geral mais abundantes que seus vizinhos ímpares, com exceção o manganês. Os elementos da segunda e terceira séries são muito menos abundantes que os da primeira série^[3].

Os compostos do bloco *d* são fundamentais para a vida, como o ferro que é um componente essencial no transporte de oxigênio no sangue de mamíferos (hemoglobina), no transporte de elétrons em plantas e animais (citocromos e ferredoxinas), entre outros. Enquanto os compostos de cobalto, molibdênio, manganês, cobre e zinco são encontrados nas vitaminas e enzimas essenciais^[4].

2.3. Ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico

O ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico (Figura 1) é um derivado do ácido cinâmico, que é um ácido orgânico cristalino, ligeiramente solúvel em água. O qual é obtido do óleo de canela (principalmente seu éster etílico, mais volátil) ou sintetizado em laboratório. Também é sintetizado nos organismos vivos a partir da fenilalanina. O ácido cinâmico e seus derivados são substâncias naturais encontradas em frutas, vegetais, flores e são consumidos como compostos fenólicos dietéticos. Estes desempenham um papel vital na formação de moléculas intermediárias comercialmente importantes que são necessárias para a produção de diferentes substâncias na indústria farmacêutica^[8-9].

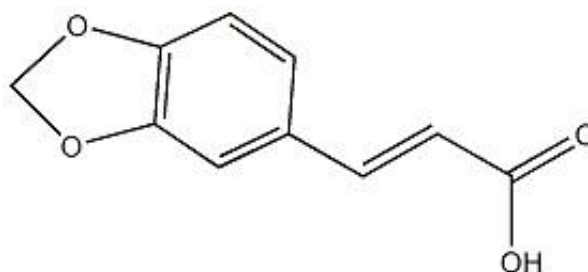


Figura 1. Estrutura do ácido trans-3,4-metilenodioxicinâmico.

Os ácidos fenólicos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes tanto para os alimentos como para o organismo, sendo, por isso, indicados para o tratamento e prevenção do câncer, doenças cardiovasculares e outras doenças^[10]. Em alimentos encontram-se diversos estudos verificando o potencial antioxidante destes ácidos, com o objetivo de substituir os antioxidantes sintéticos, largamente utilizados na conservação de alimentos lipídicos^[11].

Park e outros relataram em suas pesquisas a existência de derivados do ácido cinâmico, principalmente nas formas de metil e etil ésteres, em própolis da região de Minas Gerais e São Paulo. Além disso, há estudos em relação às diversas atividades biológicas como: antioxidante, hepatoprotetora, ansiolíticos, antidiabética, anti-colesterolêmica, repelentes de insetos e utilização na indústria de perfumes^[12].

Chiarreto et al pesquisaram sobre complexos derivados do cinamato, no qual descrevem a preparação e decomposição térmica de cinamatos no estado sólido de metais alcalinos, exceto berílio e rádio, por meio da desidratação e decomposição térmica pelas técnicas de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios X^[13].

A decomposição térmica e os padrões de raios X de compostos no estado sólido de manganês (II), zinco (II) e chumbo (II) com o ácido cinâmico foram investigadas determinando-se a fórmula geral destes compostos e as perdas parciais do ligante durante a decomposição, e seus produtos finais foram caracterizados por difração de raios X mostrando que os compostos têm estruturas cristalinas^[14].

Em 2002, Ionashiro et al publicaram um estudo do comportamento térmico de cinamatos de lantanídeos trivalentes e ítrio (III) no estado sólido. O trabalho mostra a síntese dos complexos pela adição de uma solução aquosa do respectivo lantanídeo e de nitrato de ítrio com solução aquosa de cinamato de sódio. Os compostos obtidos foram analisados por técnicas termoanalíticas (TG, DTG e DSC), infravermelho (IR) e raios-X. Através da técnica de raios-X, foi verificado que os compostos tem estrutura cristalinas, com evidência da formação de duas séries isomórfica. Através das curvas TG e análises químicas determinaram a estequiometria destes compostos sólidos e de seus intermediários^[15].

2.4. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas iniciou seu processo de evolução no início do século passado através do pesquisador Kotara Honda (1915). Quando Honda apresentou um sistema capaz de medir de maneira contínua a massa de um material enquanto este era submetido a uma variação controlada de temperatura, dando o nome a esse sistema de termobalança^[16-17].

Após 1950, com a consolidação da técnica, esta foi definida por Mackenzie como: *“um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura quando esta é submetida a um programa controlado de temperatura”*^[16].

Dentre esse conjunto de técnicas a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG), são utilizadas para estudar a estabilidade térmica e/ou processos de decomposição térmica de substâncias em diferentes materiais, possuindo aplicações nos mais diversos campos da química e tecnologia^[16-17].

Os dados são obtidos através de um gráfico que relaciona tempo e/ou temperatura com massa, denominado tecnicamente de curva termogravimétrica, ou curva TG (Figura 2). As curvas que relacionam variações de massa em função da variação controlada de temperatura permite estabelecer a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e dos resíduos. Na Figura 2, T_i é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura na qual a mudança é medida pela termobalança (Figura 3), e T_f é a temperatura final, que corresponde à temperatura onde a perda de massa (Δm) é relacionada à reação completa^[16].

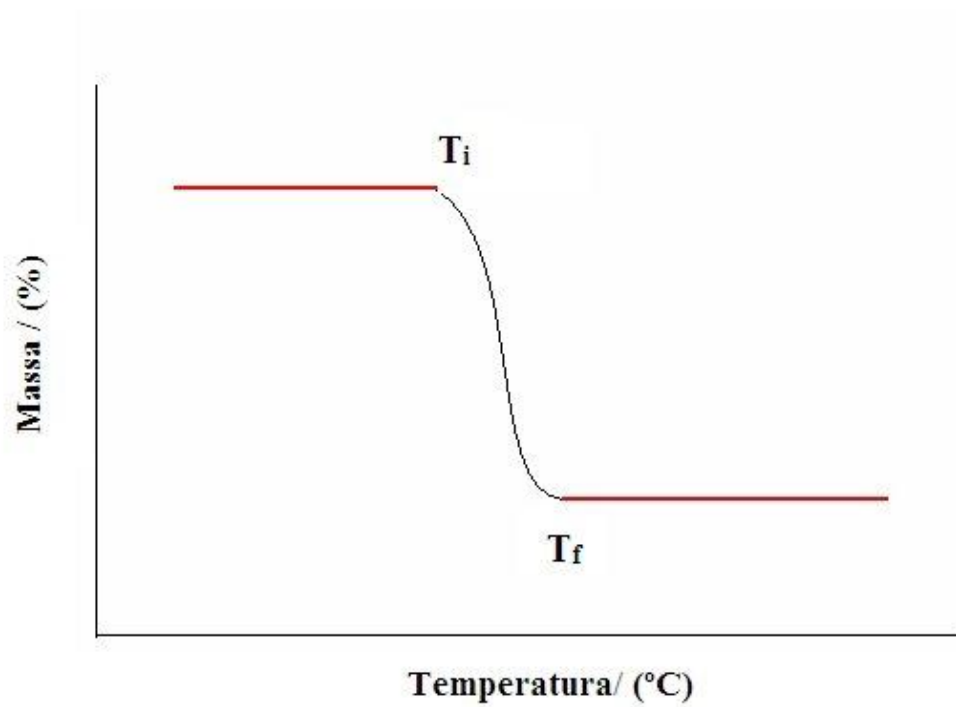


Figura 2-Representação esquemática de uma curva TG, onde T_i é a temperatura inicial e T_f é a temperatura final.

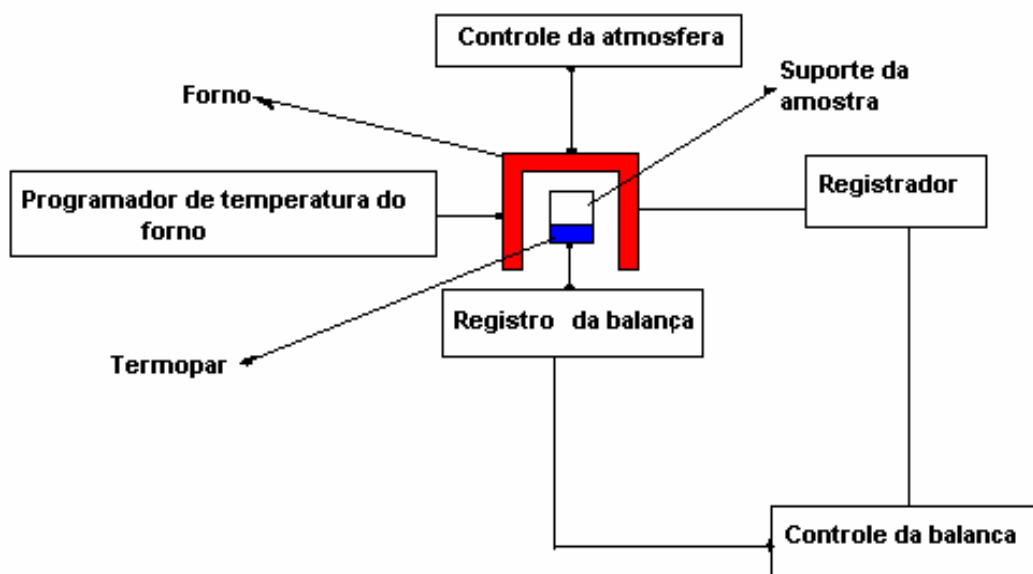


Figura 3 - Diagrama de bloco de uma termobalança.

Existem alguns fatores que influenciam nos aspectos da curva TG, devido às variações de massa serem quantitativas, mas o intervalo de temperatura é qualitativo e variam de acordo com as condições de obtenção da curva, esses fatores pertencem a dois grupos: fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra. Os fatores instrumentais são relacionados: à razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostra e do forno. Referente às características da amostra podemos citar: o tamanho das partículas, massa da amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra, entre outros^[16].

A DTG é a derivada primeira da curva TG, onde o gráfico relaciona $dm/dt \times T$. As variações encontradas na forma de patamares na curva TG, são substituídos por picos na curva DTG, que correspondem as variações de massa. As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas de início e o instante em que a velocidade de reação é máxima, os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidos na curva TG^[16-17].

2.5. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial surgiu em 1887, com H.L. Le Chatelier, que publicou um trabalho referente ao estudo de argilas e minerais, na qual utilizou um método que permitiu desenvolver a técnica atualmente conhecida como DTA. No decorrer das pesquisas, Chatelier e outros estudaram as modificações que ocorriam com as substâncias, à medida que iam sendo aquecidas, sendo esta temperatura medida através de um termopar e na sequência colocadas em um gráfico cartesiano, em função do tempo. As “curvas de aquecimento” não eram contínuas à medida que o aquecimento provocava transição de fases ou reação de desidratação, decomposição, etc. Em 1899, W.C. Roberts-Austin, sugeriu o emprego de dois termopares, um colocado no interior da amostra e o outro no interior do bloco de referência do forno^[16-17].

Portanto de maneira resumida pode se dizer que a DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As variações de temperatura na amostra são devidas a diferentes fenômenos físicos, como fusão, ebulição

sublimação, transição de estrutura cristalina, ou químicos como reações de desidratação, decomposição, oxi-redução. As curvas DTA (Figura 4) representam os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos, onde os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos^[16-17].

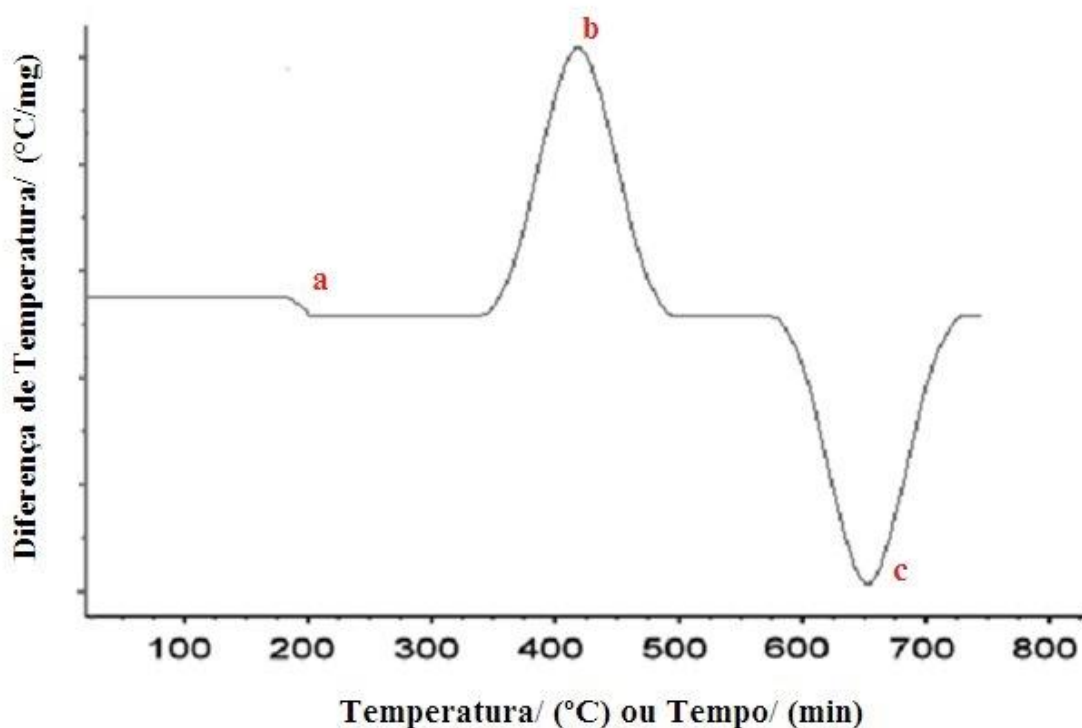


Figura 4. Curva representativa de análise térmica diferencial (DTA), onde a: é a variação da capacidade calorífica, b: reação exotérmica e c: reação endotérmica.

Em um forno aquecido eletricamente coloca-se o bloco (Figura 5) com duas cavidades (câmaras) idênticas e simétricas, em cada uma coloca-se a junção de um termopar, a amostra é colocada em uma das câmaras e na outra adiciona-se uma substância inerte, que tenha capacidade térmica semelhante a amostra. Ambas são aquecidas linearmente e a diferença entre as duas $\Delta T = (T_r - T_a)$ é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo^[16].

A técnica DTA não fornece dados quantitativos sobre os processos exotérmicos ou endotérmicos, mas possui como vantagem a possibilidade de ser utilizada em temperaturas elevadas (2400 °C), sendo também utilizada para correlacionar

diretamente eventos térmicos em instrumentos que fazem medidas TG-DTA simultaneamente.

As curvas DTA também são afetadas por condições de razão de aquecimento, atmosfera, fluxo de gás, granulometria da amostra, e outros. Quando analisadas conjuntamente com a curva TG, fornecem informações valiosas para a elucidação do processo de decomposição térmica de uma amostra. A Figura 6 representa uma curva DTA^[16-17].

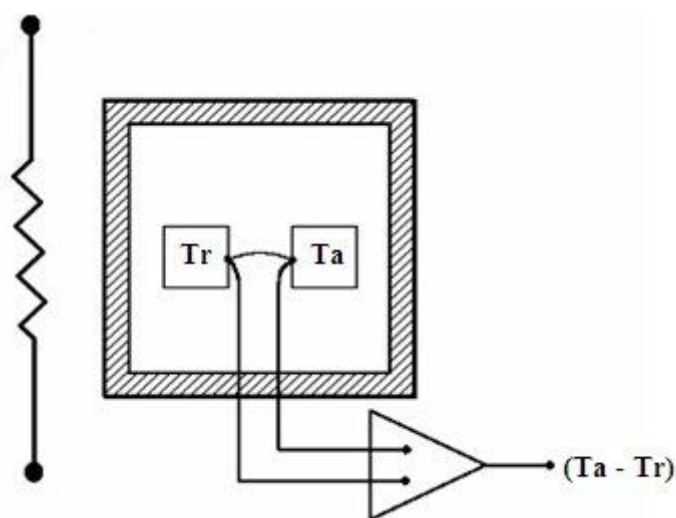


Figura 5. Diagrama de bloco de uma célula DTA, onde T_a é a temperatura da amostra e T_r é a temperatura do material de referência.

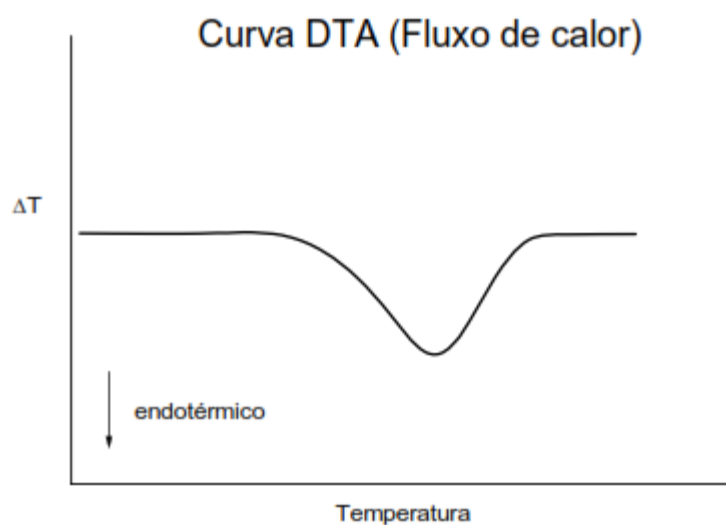


Figura 6. Representação de uma curva DTA, onde ΔT é a variação de temperatura.

2.6. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica utilizada na identificação de funções químicas em compostos com estrutura desconhecida na região do infravermelho versus número de onda. Este permite determinar as posições e intensidade relativas de todas as absorções, ou picos, através dos diferentes modos vibracionais que serão gerados pelos grupos que absorvem esta radiação, possibilitando a determinação de cada grupo funcional que existe no composto. São determinadas apenas ligações que possuem um momento de dipolo que muda em função do tempo no infravermelho^[18-20].

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características dos ligantes e dos ânions que, geralmente, ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da ligação metal–ligante, que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal – ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante^[19].

As vibrações de uma ligação têm frequências que dependem da massa e da força da ligação entre átomos unidos. A presença de átomos vizinhos na ligação afeta a frequência da vibração, uma vez que afetam a força da ligação entre os átomos vibrantes. No caso dos ácidos carboxílicos na interpretação dos espectros considera-se outros fatores, como: estado físico da amostra; efeitos indutivos e de massa dos grupos vizinhos; efeito de conjugação; ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) e tensões de anel^[18-19].

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}) observada em aproximadamente 1400 cm^{-1} ^[19]. O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal de acordo com a Figura 7.

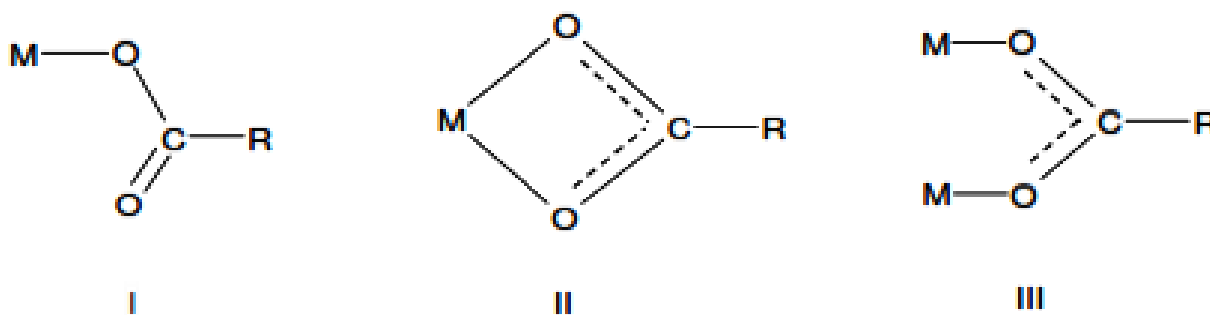


Figura 7. Coordenações para metal-ligante

Onde a estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos em ponte. Com base em estudos de espectros na região do infravermelho de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips^[21], concluíram que: considerando o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do íon carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], para a estrutura I, os valores de Δ são muito maiores que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Quando os valores de Δ são significativamente menores que os valores iônicos, deve-se avaliar o $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$. Para a estrutura II o $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ do composto sintetizado é menor que o $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ do composto iônico. Para a estrutura III o ν_{assim} do composto sintetizado é maior que o $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ do composto iônico^[21].

2.7. Técnicas Eletroanalíticas

2.7.1. Eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM)

Reações eletroquímicas catalisadas por complexos de metais tem recebido considerável atenção durante as últimas décadas. Atualmente os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) quimicamente são ferramentas importantes em técnicas eletroanalíticas com o eletrodo de trabalho. Estes eletrodos possuem características vantajosas como seletividade, estabilidade, precisão de resposta, dectabilidade, reatividade, respostas rápidas, propriedades electrocatalíticas, facilidade de renovação da superfície, ampla janela de potencial de trabalho, baixa corrente de fundo, baixo custo e

condutividade elétrica maior que a do cobre. Além disso, seu desempenho como eletrodo de trabalho na detecção de analíticos orgânicos polares é comparável aos eletrodos tradicionais com a vantagem de que, a renovação da superfície da pasta de carbono, após cada medida experimental, evita a contaminação ou desativação do EPCM entre as medidas consecutivas^[22-23].

O desenvolvimento e aplicação de eletrodos modificados tem apresentado crescente interesse nas áreas de ciências e tecnologia, com aplicação em diversos campos de pesquisa, tais como eletrocatalise, síntese eletro-orgânica, conversão de energia solar e, principalmente, em eletroanálise e sensores químicos. A denominação de eletrodos quimicamente modificados foi sugerida por Murray et al^[23] na década de 70 para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas devidamente immobilizadas na superfície desses dispositivos^[23].

Os eletrodos modificados são construídos adicionando-se espécies quimicamente ativas immobilizadas no substrato do eletrodo, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. O uso de um modificador apropriado, normalmente, confere a este, características físico-químicas (reatividade, seletividade, etc) satisfatórias, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações^[23].

Para um satisfatório desempenho dos EPCM, o pó de grafite deve apresentar alta pureza química, baixa capacidade de adsorção de oxigênio e de impurezas eletroativas, e uma distribuição granulométrica uniforme. Ademais, o aglutinante deve ser eletroinativo, quimicamente inerte, imiscível em água, apresentar baixa volatilidade e não conter impurezas, uma vez que este tem a função de proporcionar consistência à mistura e preencher a cavidade entre as partículas de grafite^[23-24].

Os compósitos com características condutoras podem ser utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A construção desses eletrodos é geralmente feita pela mistura de pó de grafite, um aglutinante não condutor e, eventualmente um modificador^[24].

2.7.2. Voltametria

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações a respeito do analito são obtidas através da medida de corrente em função

de um potencial aplicado sob tais condições de forma a promover a polarização do eletrodo de trabalho. A voltametria é utilizada em química inorgânica, biológica e físico-química para propósitos nanoanalíticos, incluindo estudos de processos de oxidação e de redução em vários meios, processos de adsorção sobre superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos modificados^[20].

No início da década de 1920, um tipo de voltametria foi descoberto pelo químico Jaroslav. Heyrosky, somente em meados de 1960 com várias modificações as técnicas clássicas de voltametria tiveram aumento significativo da sensibilidade e da seletividade^[20].

Na voltametria, um sinal de excitação de potencial variável é aplicado no eletrodo de trabalho presente em uma célula eletroquímica. Esta célula é composta de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e um eletrólito inerte, denominado eletrólito de suporte. Um dos eletrodos é o de trabalho, onde o potencial é linearmente variado com o tempo. O segundo eletrodo é o de referência, cujo potencial permanece constante durante o experimento. E o terceiro é o eletrodo auxiliar, usualmente confeccionado com um fio de platina enrolado, que permite o transporte de corrente entre a fonte de sinal e o eletrodo de trabalho através da solução de estudo. Este sinal de excitação produz uma resposta característica na forma de corrente, onde a quantidade é medida^[20].

2.7.3. Voltametria de varredura linear

Na voltametria de varredura linear (VVL), também chamada por alguns autores de cronoamperometria de varredura de potencial linear, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas, até 1000mVs^{-1} , na qual a corrente é registrada de forma direta em função do potencial aplicado (Figura 8). Devido a esta última característica, os limites de detecção obtidos por essa técnica são altos, os quais, dependendo de alguns equipamentos, podem ser da ordem de $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ ^[25].

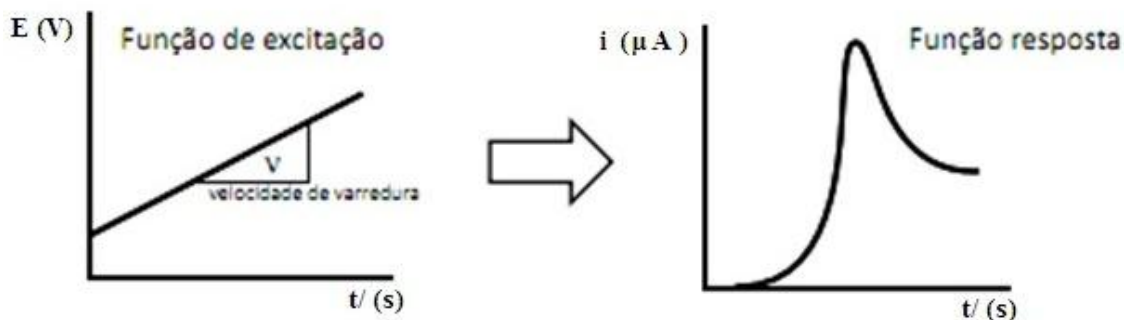


Figura 8. Representação esquemática da voltametria com varredura linear, onde E é o potencial, t é o tempo e i é o potencial de corrente.

2.7.4. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica, assim como a VVL, a forma de perturbação do eletrodo é uma técnica simples^[25-26]. O potencial de um eletrodo varia linearmente com o tempo, iniciando nos potenciais em que não ocorre reação no eletrodo para potenciais em que ocorrem os processos de oxidação e redução da espécie eletroativa de interesse. Após passar pela região de potencial em que uma ou mais reações ocorrem no eletrodo, a direção de varredura linear é invertida, para detectar as reações de intermediários e de produtos formados, como mostra a Figura 9^[26].

A instrumentação básica consiste de um potenciostato com gerador de programa de potencial, computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial, célula convencional de três eletrodos e uma solução contendo o analito e eletrólito suporte^[25].

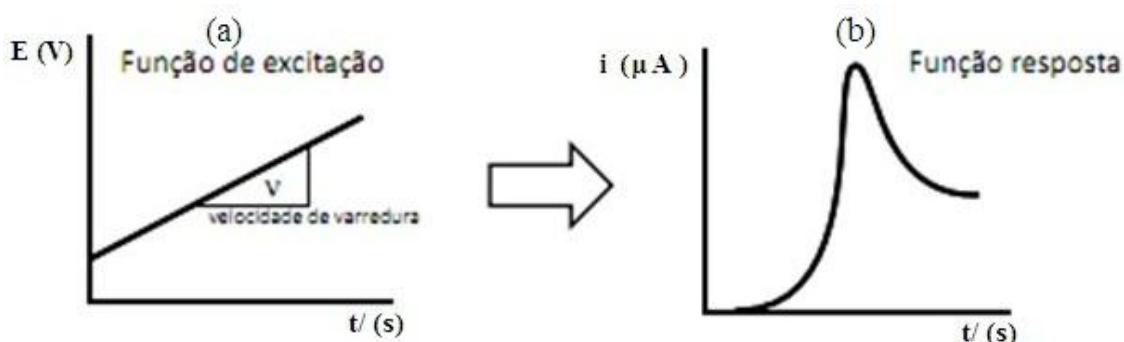


Figura 9. Representação gráfica da forma de perturbação imposta a em eletrodo de trabalho (a) e o sinal gerado em função dessa perturbação, cujo gráfico é chamado de voltamograma.

2.8. Antioxidantes

Os inibidores ou retardadores da oxidação lipídica ou substratos oxidáveis (podendo ser enzimáticos ou não enzimáticos), são compostos químicos denominados antioxidantes, podendo ser naturais ou sintéticos. Os antioxidantes naturais são encontrados em frutas e seus derivados como a vitamina C (ácido ascórbico), a vitamina E (tocoferol) como representados na Figura 10, os caratenóides, os flavonóides, nas verduras, hortaliças, temperos, ervas, plantas e sementes^[27].

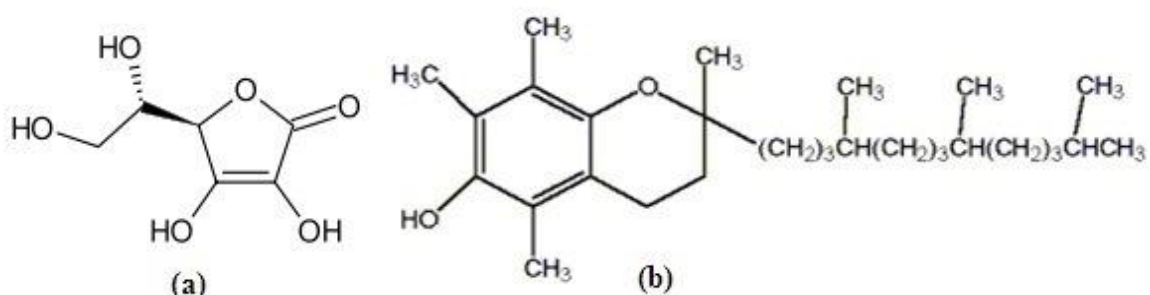


Figura 10. Estrutura química dos antioxidantes (a) ácido ascórbico e (b) tocoferol

O tocoferol é um dos melhores antioxidantes naturais e é aplicado como meio de inibir a oxidação de óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação de ácidos graxos e insaturados^[28].

Os principais antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são: butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propilgalato (PG), com suas estruturas representadas na Figura 11. A estrutura fenólica destes compostos permite adoção de um próton a um radical livre, regenerando a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres^[28].

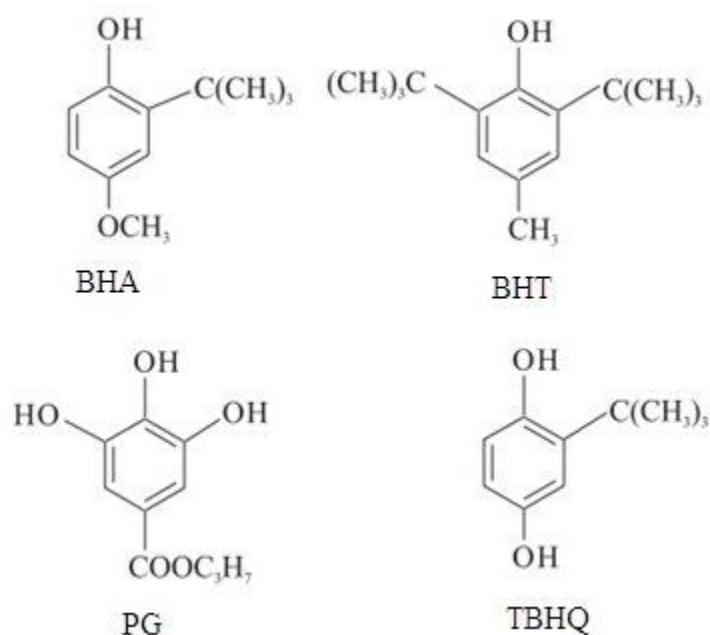
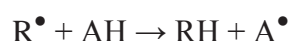
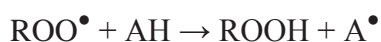


Figura 11. Representação das estruturas fenólicas dos antioxidantes

Os antioxidantes doam seus hidrogênios fenólicos aos radicais hidroperóxidos e aquílicos que são formados no meio, como mostrado na equação abaixo, átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais R^\bullet e ROO^\bullet , formando espécies inativas para reação em cadeia e um radical inerte (A^\bullet) procedente do antioxidante^[27].

Equação química:



Onde: ROO^\bullet e R^\bullet são os radicais livres; AH representa o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e A^\bullet o radical livre.

Cada antioxidante apresenta propriedades diferentes, ou seja, tem finalidades diferentes. O BHA assemelha-se ao BHT e são sinérgicos entre si, porém BHA age como sequestrante de peróxidos, enquanto o BHT age como regenerador ou sinergista dos radicais de BHA. O antioxidante TBHQ é mais eficaz aplicado a gorduras vegetais, melhor para óleos de fritura, devido sua maior estabilidade e resistência ao calor do que o BHA, BHT e PG^[27-28].

O PG é um éster do 3,4,5 ácido triidroxibenzóico, ou seja, éster formado pela condensação do ácido gálico com o n-propanol, sendo muito utilizado na indústria de alimentos, cosméticos, produtos para cabelos, adesivos e lubrificantes, porém para

impedir a oxidação seu potencial de antioxidação na estabilização de alimentos fritos, massas assadas e biscoitos preparados com gorduras é baixo, em níveis elevados pode atuar como pró-oxidante. O n-propilgalato é encontrado naturalmente em muitos produtos de origem vegetal, por exemplo, no chá verde^[29].

A difenilamina (DPA) na Figura 12 é um composto predominantemente utilizado como estabilizador para um único ou multi-base de propulsores de mísseis e explosivos contendo nitrocelulose. Tem a função de ligar a degradação dos produtos, que se desenvolvem durante o armazenamento há longo prazo (por exemplo: NO, NO₂ e HNO₃), a fim de prolongar o tempo de armazenamento, caso contrário os produtos de degradação aumentariam a decomposição, tornando o pó inútil. Durante a reação de estabilização a difenilamina é transformada-se em seus nitratos^[30].

DPA também é amplamente utilizada para prevenir a deterioração na pós-colheita das culturas de maçã e pera, outra aplicação importante é o uso com antioxidante para vários polímeros, elastômeros e como condensadores para o isômero de borracha, também é utilizado como precursor para a síntese química de azo-corantes, e estabilizador em produtos de perfumaria. É encontrado naturalmente nas cebolas, em folhas de chá preto e verde, bem como nas cascas de frutas cítricas. Este composto segundo a União Européia está em terceiro lugar da lista de poluentes prioritários, foi elaborado recomendações para avaliar e controlar os riscos ambientais originados deste composto pela Comissão das Comunidades Europeias para a Alemanha. Com isso diversos estudos estão sendo realizados para determinar a toxicidade deste composto em águas subterrâneas e no solo^[30].

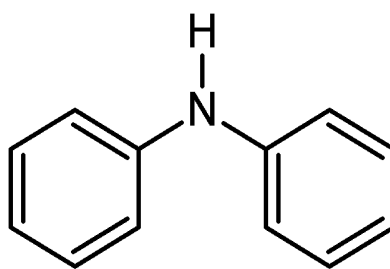


Figura 12. Estrutura do antioxidante difenilamina (DPA).

3. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo foi em sua primeira etapa sintetizar os 3,4-metilenodioxicinamatos de manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II), no estado sólido e caracterizá-los utilizando termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Na segunda etapa com os compostos caracterizados, confeccionou-se eletrodos modificados construídos a partir de grafite em pó e óleo mineral, para o estudos dos antioxidantes propilgalato (PG) e difenilamina (DPA).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos compostos

Os complexos 3,4-metilenodioxicinamatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) foram obtidos no estado sólido, pela adição estequiométrica, lenta e sob agitação, de solução do 3,4-metilenodioxicinamato de sódio (ligante) nas soluções de sulfato, cloreto ou nitrato dos respectivos metais, como exemplificado pela Figura 13, e posteriormente o pH foi ajustado em torno de 7,5 pela adição da solução diluída de hidróxido de sódio. Os precipitados obtidos foram filtrados em papel de filtro Whatman nº 42, lavados com água destilada até a eliminação dos íons sulfato, cloreto e nitratos, recolhidos em frasco de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio até o momento da análise.

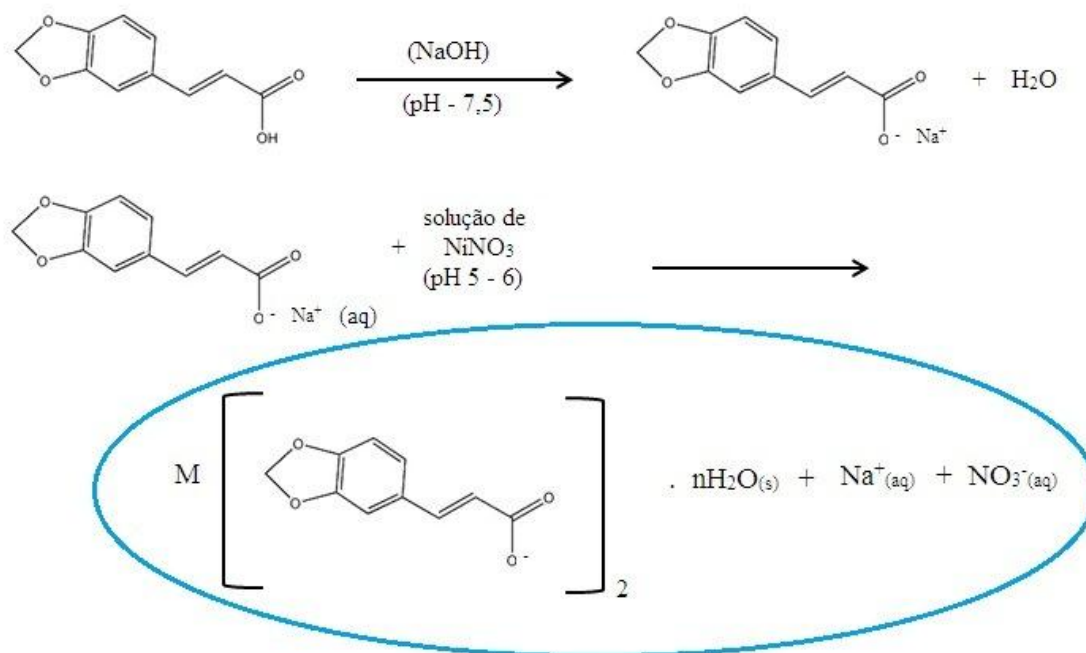


Figura 13. Síntese do 3,4-metilenodioxicinamato metálico.

4.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

As curvas TG-DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments. Este sistema é constituído de uma comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20,00 mg e sensibilidade de 1µg, forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 °C à 1500 °C e um sistema de termopares controlados por um software ThermalSolutions da TA Instruments. As calibrações recomendadas pela empresa TA Instruments, foram realizadas, e uma curva padrão de oxalato de cálcio foi feita a fim de se acompanhar a calibração.

As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 700°C, em razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera de ar seco a 100 ml min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 5,00 mg em cadinhos de α-alumina.

4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de reflectância total atenuada (ATR) na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet FTIR IS10, usando cristal de germânio.

4.4. Estudos voltamétricos

Para avaliar o desempenho analítico dos EPCM e o comportamento voltamétrico do antioxidante PG e DFL, foram realizadas medidas voltamétricas em um potenciostato/galvanostato da DropSens (modelo µStat 400) acoplado a um microcomputador para aquisição dos dados. Utilizou-se um sistema de três eletrodos composto por um eletrodo auxiliar de fio de Pt, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e os eletrodos de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. Uma célula eletroquímica com capacidade de aproximadamente 5 mL, contendo uma tampa de teflon, onde foram realizadas as medidas eletroquímicas.

Todas as medidas de pH foram realizadas em um eletrodo de vidro combinado conectado a um pH-metro digital (Ion, pHB 500). A água deionizada foi obtida em um sistema de Milli-Q (Millipore, modelo Simplicity). Antes de cada medida foi purgada gás nitrogênio por 10 minutos na solução, sendo que após as medidas a superfície dos eletrodos eram removidos com auxílio de papel sulfite.

4.5. Preparo das pastas dos eletrodos de carbono modificados

Os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) foram preparados pela mistura de pó de grafite (Aldrich), óleo mineral (Aldrich) e o modificador (Mn(MCA)), nas seguintes proporções em massa (m/m):

- a) 2,5% modificador, 72,5% pó de grafite e 25% óleo mineral;
- b) 5,0% modificador, 70% pó de grafite e 25% óleo mineral;
- c) 7,5% modificador, 67,5% pó de grafite e 25% óleo mineral;
- d) 10% modificador, 65% pó de grafite e 25% óleo mineral;

Cada mistura foi homogeneizada em almofariz por 30 minutos para preparação da pasta, em seguidas armazenadas em geladeira.

4.6. Montagem do eletrodo

Para a construção dos eletrodos de trabalho uma pequena quantidade da pasta foi introduzida em uma seringa de 1,00 mL, tendo como contato elétrico um fio de cobre. (Figura 14).



Figura 14. Foto do eletrodo de pasta de carbono modificado.

4.7. Avaliação eletroquímica

Como eletrólito suporte, utilizou-se tampão acetato $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ preparado pela mistura de acetato de sódio anidro (Merck) e ácido acético (Merck), tampão fosfato $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ preparado com fosfato de sódio dibásico mono-hidratado (Merck), fosfato de sódio dibásico dihidratado (Merck) e o tampão Britton-Robinson preparado com ácido acético (Fluka), ácido bórico (Merck) e ácido fosfórico (Merck). O estudo do pH do eletrólito suporte foi realizado no intervalo de 4,0 a 9,0.

Para os eletrodos de pasta de carbono modificado com $\text{Mn(MCA)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizou-se solução estoque padrão do propilgalato (PG) ($1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) que foi preparada dissolvendo-se quantidade apropriada do sólido em etanol (Vetec) e para registro dos voltamogramas, o eletrodo de pasta de carbono com e sem modificação foi introduzido em uma célula eletroquímica contendo 5,00 mL do tampão, cujo intervalo de varredura de potencial foi de $-0,2$ a $0,65$ vs. Ag/AgCl.

Ao eletrodo de pasta de carbono modificado com $2\text{Ni(MCA)} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ realizou-se o mesmo procedimento do eletrodo de Mn(MCA), porém foi imersa na solução etanólica de DFL ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e a realizada leitura no intervalo de varredura de potencial de $0,2$ a $1,00$ vs. Ag/AgCl.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos compostos: termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

Os compostos de manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre não possuem perfis de curva semelhantes, ou seja, decompõem-se seguindo mecanismos próprios, intrínseco a característica de cada metal.

Dentre os seis compostos estudados, somente os compostos de manganês e cobalto possuem características próximas referente ao comportamento térmico, sendo que a temperatura inicial de decomposição dos compostos anidros estão entre 250°-450°C.

Os compostos ferro, níquel e cobre possuem etapas de decomposição térmica não similares, isso, possivelmente deve-se as características de catalizador que tais metais apresentam. Portanto, cada composto será discutido individualmente.

Composto de Manganês

As curvas TG-DTA (Figura 15) para o 3,4 metilenodioxicianamato de manganês referentes as perdas de massa em três etapas: a primeira etapa com perda de massa de 7,76 % e pico endotérmico na curva DTA em 143 °C é atribuída à desidratação do composto referente a saída de duas moléculas de água, a segunda etapa até 370 °C, com perda de massa de 22,49 % (TG) e exoterma na curva DTA entre 255 °C e 352 °C é referente a decomposição do composto, provavelmente devido descarboxilação com liberação dióxido de carbono, e a terceira etapa com perda de 54,17 % na curva TG e pico exotérmico intenso na curva DTA em 428 °C pode ser atribuída a oxidação e/ou combustão incompleta da matéria orgânica com liberação principalmente de dióxido e monóxido de carbono e pequenas quantidades de fragmentos do ligante orgânico, levando a formação do resíduo final Mn_3O_4 , em 441 °C (TG).

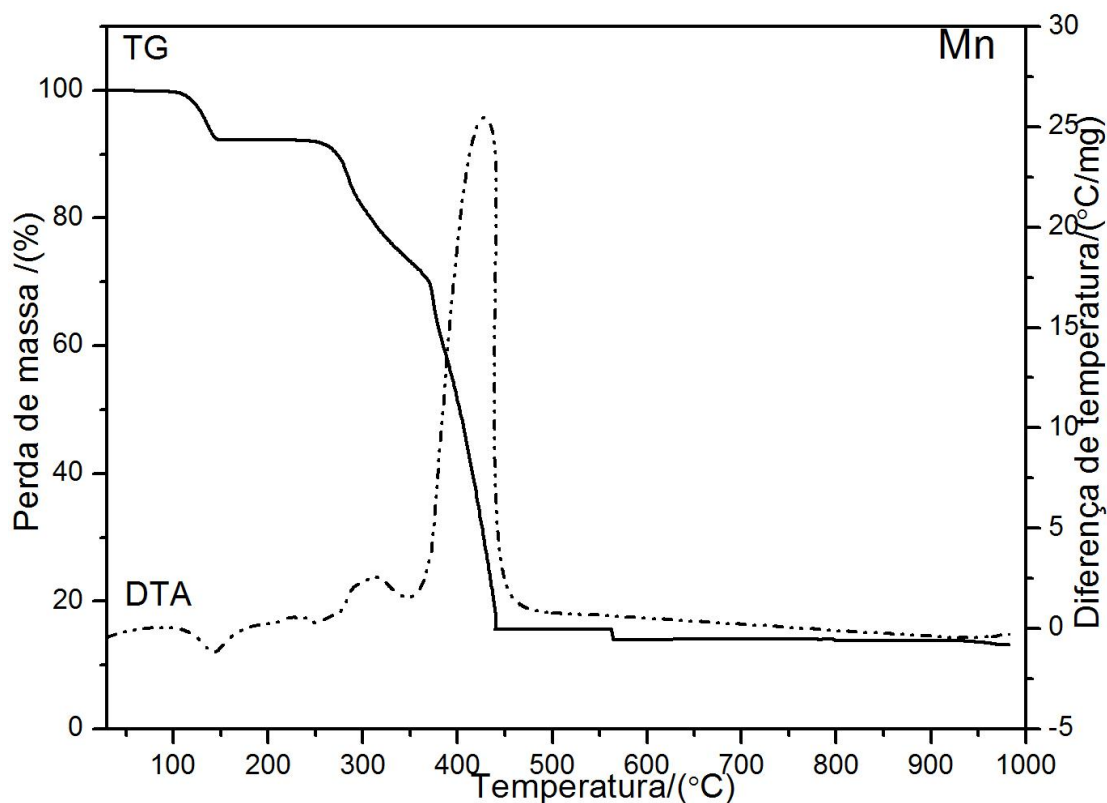


Figura 15. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicinamato de manganês (5,09 mg).

Composto de ferro

A Figura 16 ilustra as curvas TG-DTA do 3,4-metilenodioxicinamato de ferro e suas respectivas perdas de massa em quatro etapas sobrepostas. A primeira etapa com perda lenta de massa de 12 % entre 100 e 200 °C e sem evento térmico observado na curva DTA é atribuída a decomposição do composto, provavelmente devido a descarboxilação. A segunda e terceira etapa com perdas de massa de 15 % e 51 % na curva TG, respectivamente, e picos exotérmicos sobrepostos na curva DTA com máximo em 316 °C é devido a oxidação seguida da combustão da matéria orgânica. A última etapa de perda de massa de 3,90 % (TG) e exoterma na curva DTA entre 350 e 404 °C é atribuída a oxidação do material carbonáceo levando a formação do resíduo final Fe_3O_4 .

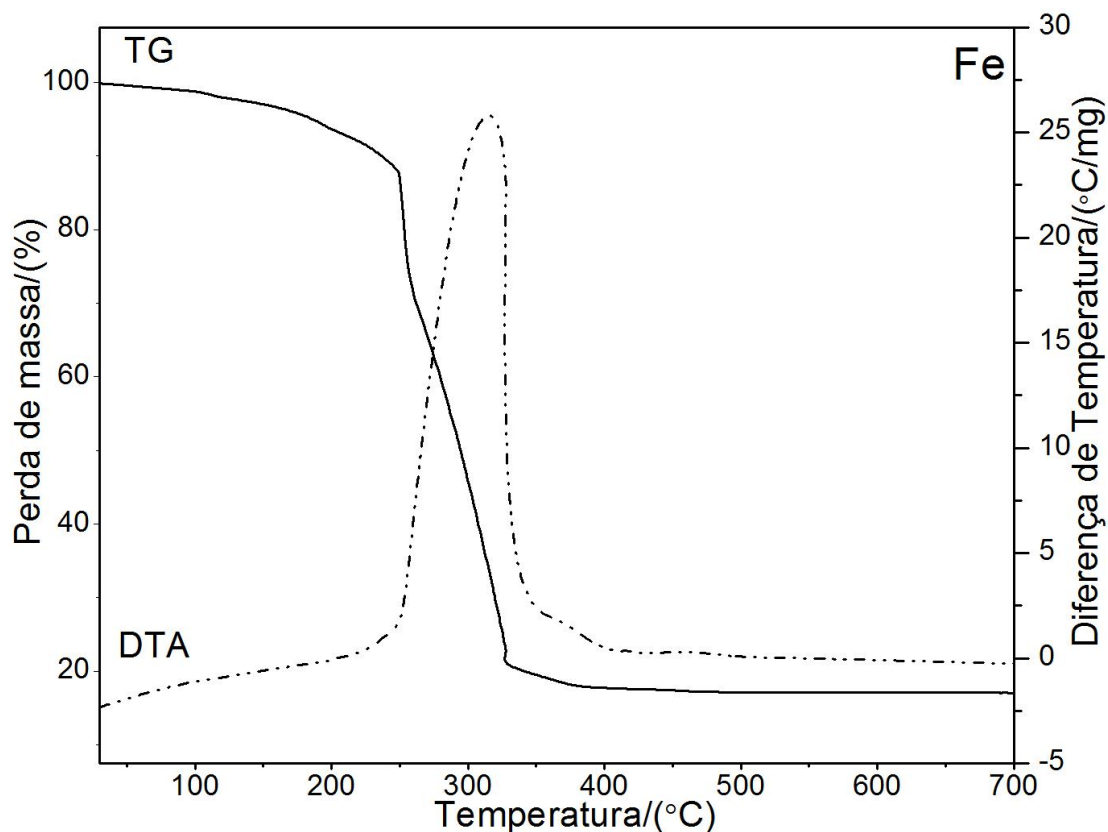


Figura 16. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilendioxicianamato de ferro (5,23 mg).

Composto de Cobalto

As curvas TG-DTA (Figura 17) TG-DTA para o composto 3,4 metilendioxicianamato de cobalto com as perdas de massa em quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas, sendo que a primeira etapa com perda de massa de 7,91% (TG) e pico endotérmico na curva DTA em 145 °C é atribuída a desitração do composto com saída de duas moléculas de água. A segunda etapa com perda de massa de 21,29 % (TG) e exoterma na curva DTA entre 285 e 348 °C é atribuída a oxidação da matéria orgânica. Enquanto a terceira etapa com perda de massa de 55,19 % (TG) e pico exotérmico intenso na curva DTA em 405 °C pode ser atribuída a oxidação da matéria orgânica acompanhada de sua combustão, produzindo como resíduo uma mistura de óxidos, Co_3O_4 , o qual sofre redução em torno de 920 °C para o óxido de cobalto II, CoO .

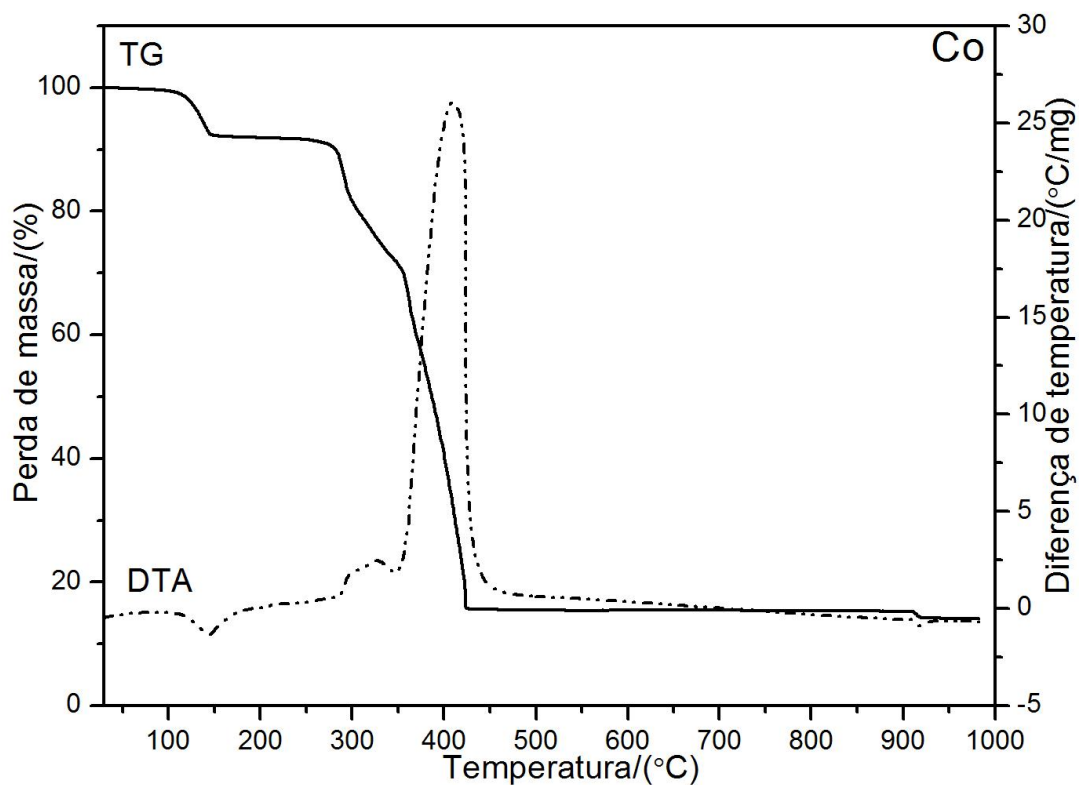


Figura 17. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicinamato de cobalto (5,09 mg).

Composto de Níquel

As curvas TG-DTA (Figura 18) para o composto 3,4 metilenodioxicinamato de níquel mostram perdas de massa em três etapas, a primeira etapa com perda lenta de massa de 5,01% (TG) e um pequeno pico endotérmico na curva DTA em 110 °C é atribuída a saída de uma molécula e meia de água de hidratação, sendo que esse composto após a desitração apresenta uma estabilidade térmica maior que os compostos de manganês e cobalto, com início da decomposição em torno de 279 °C. A segunda etapa de perda de massa com 25,19 % (TG) e pico na curva DTA sobreposto ao evento térmico seguinte pode ser atribuído a descarboxilação. A última etapa com perda de massa de 52,65 % e pico exotérmico intenso na curva DTA em 376 °C pode ser atribuída a oxidação e combustão da matéria orgânica com formação do resíduo final NiO.

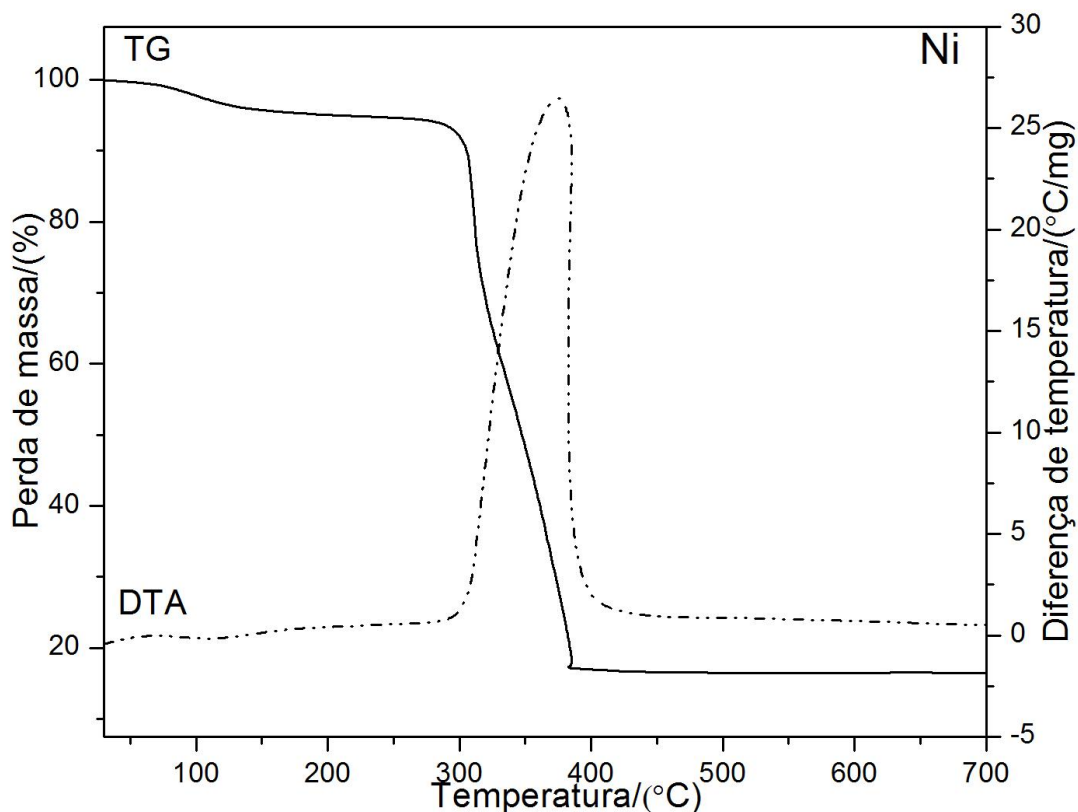


Figura 18. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicianamato de níquel (5,19 mg).

Composto de Cobre

As curvas TG-DTA (Figura 19) do 3,4-metilenodioxicianamato de cobre com perdas de massa em quatro etapas consecutivas e sobrepostas, sendo que a primeira etapa de perda de massa com 4,37 % (TG) e pico endotérmico na curva DTA em 176 °C é atribuído a desidratação do composto com perda de uma molécula de água, uma vez que, o composto após a desidratação tem estabilidade térmica até 248 °C. A segunda etapa com uma pequena etapa de perda de massa na curva TG (4,60%) e um pequeno pico exotérmico na curva DTA a 256 °C em forma de ombro pode ser atribuída a oxidação da matéria orgânica. A etapas seguintes com perdas de massa na curva TG de 43,53 e 31,69 %, diferentemente dos demais compostos estudados, mostra na curva DTA vários picos sobrepostos de grande e média intensidade com grande liberação de calor que podem ser relacionados a oxidação e combustão da matéria orgânica e levando ao final dessa decomposição a formação do óxido de cobre (CuO) como resíduo final.

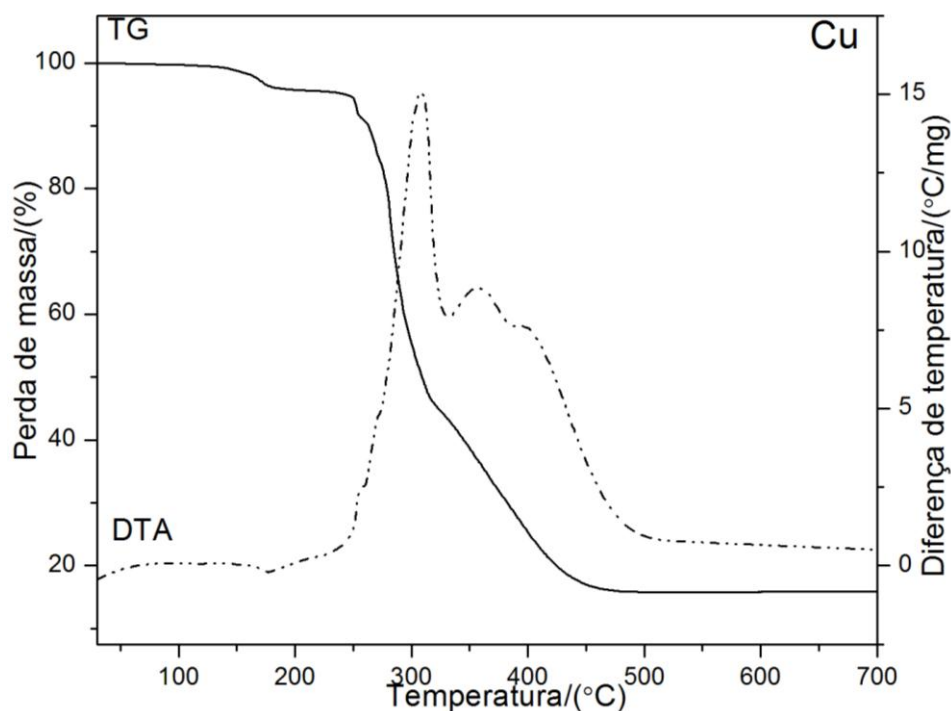


Figura 19. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicinamato de cobre (5,21mg)

Composto de Zinco

As curvas TG-DTA (Figura 20) do 3,4 metilenodioxicinamato de zinco mostram perdas de massa em quatro etapas. A primeira etapa com perda de massa de 7,85 % (TG) e pico endotérmico na curva DTA em 123 °C é atribuída a desidratação do composto com perda de duas moléculas de água, sendo que o composto anidro é estável até 256 °C. A segunda e terceira etapas com perdas de massa na curva TG de 8,55% e 12,42 %, respectivamente, produzem eventos exotérmicos na curva DTA de baixa intensidade em 284 °C e 338 °C, respectivamente. Esses picos de baixa intensidade podem ser explicados por que nesse intervalo de temperatura reações exotérmicas e endotérmicas, estejam ocorrendo simultaneamente, ou seja, produzindo um saldo de calor exotérmico. A quarta etapa de perda de massa com 55,38 % e pico exotérmico na curva DTA em 485 °C é devido a oxidação acompanhada da combustão da matéria orgânica levando a formação do ZnO, como resíduo final.

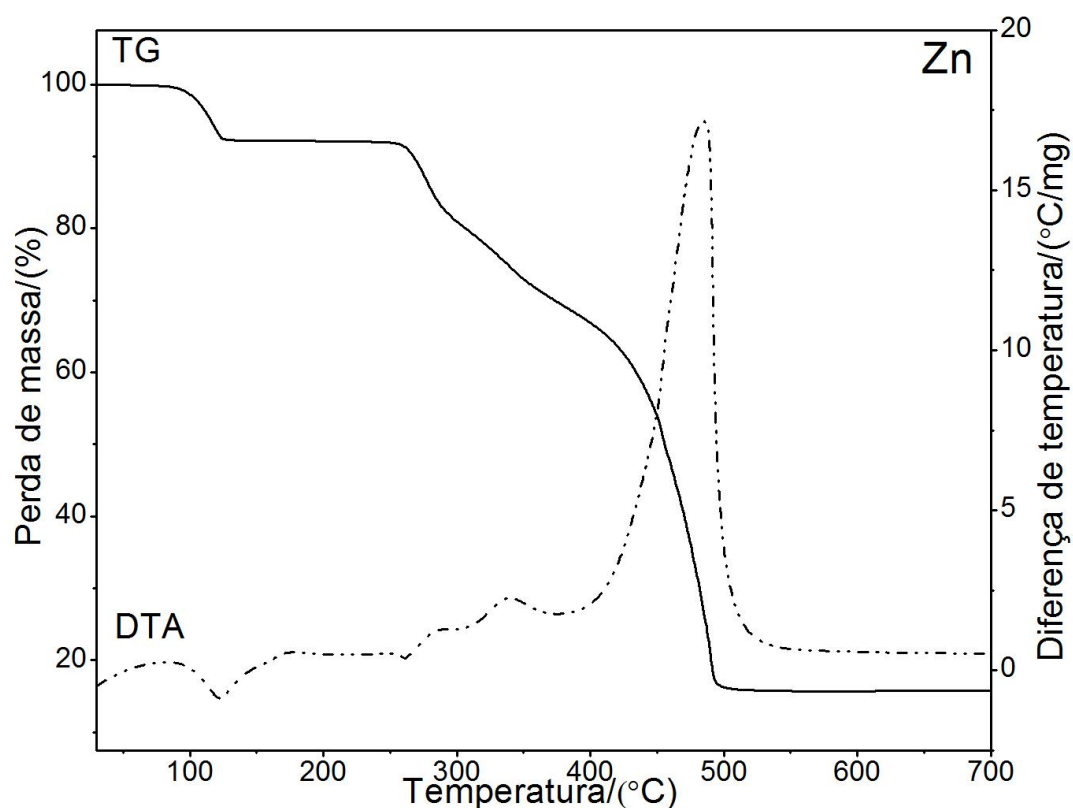


Figura 20. Curvas TG-DTA dos 3,4 metilenodioxicinamato de zinco (4,00 mg).

5.1.1. Estequiometria dos compostos

A estequiometria dos compostos sintetizados foram estabelecidos a partir das curvas termogravimétricas, utilizando suas respectivas perdas em porcentagem de massa do metal, ligante e molécula de água, descritos na Tabela 1. Onde M representa os íons dos respectivos metais: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II); L representa o ânion 3,4 metilenodioxicinamato.

Tabela 1. Resultados termoanalíticos dos compostos estudados

Compostos	M(%)	L(%)	H ₂ O%	Resíduo
Mn(L) ₂ .2H ₂ O	15,58	76,66	7,76	Mn ₃ O ₄
Fe(L) ₂	18,10	81,90	-	Fe ₃ O ₄
Co(L) ₂ .2H ₂ O	15,61	76,48	7,91	Co ₃ O ₄
Ni(L) ₂ .1,5H ₂ O	17,15	77,84	5,01	NiO
Cu(L) ₂ .H ₂ O	15,81	79,82	4,37	CuO
Zn(L) ₂ .2H ₂ O	15,80	76,35	7,85	ZnO

5.1.2. Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato de Na, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn nas Figuras 21 a 27 e os dados espectroscópicos desses compostos são apresentados na Tabela 2.

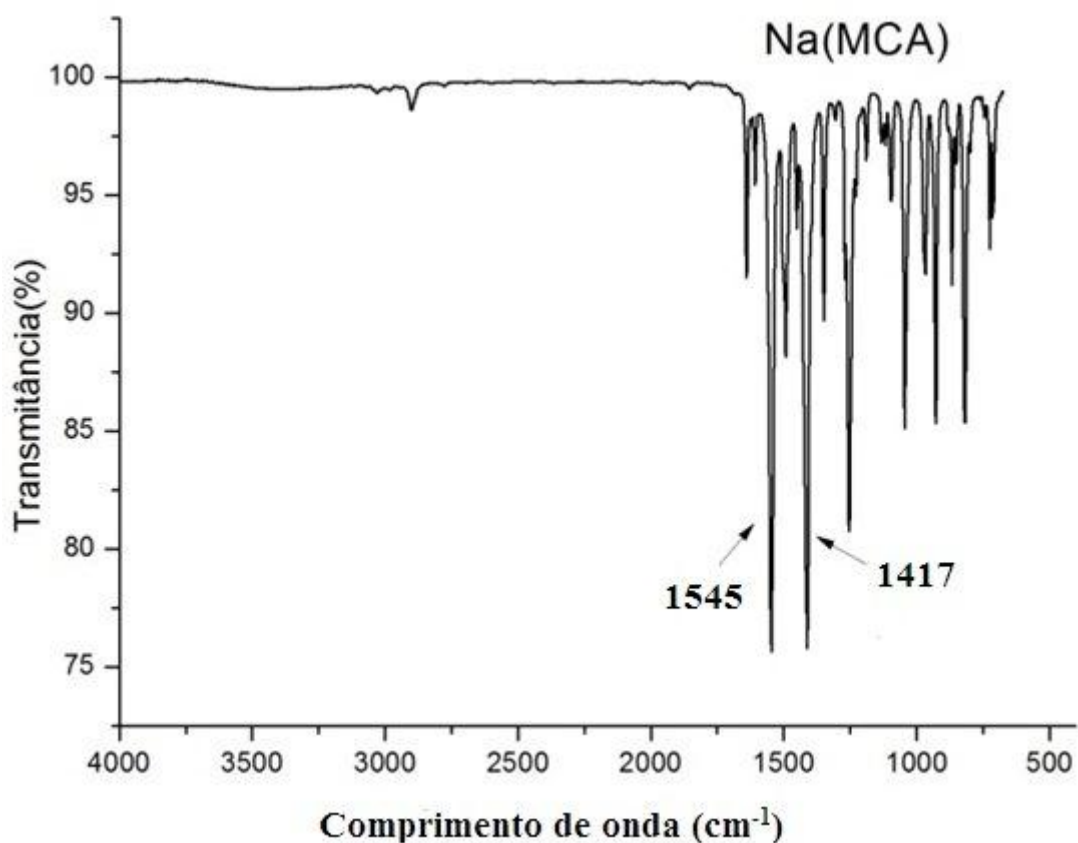


Figura 21. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato do sódio.

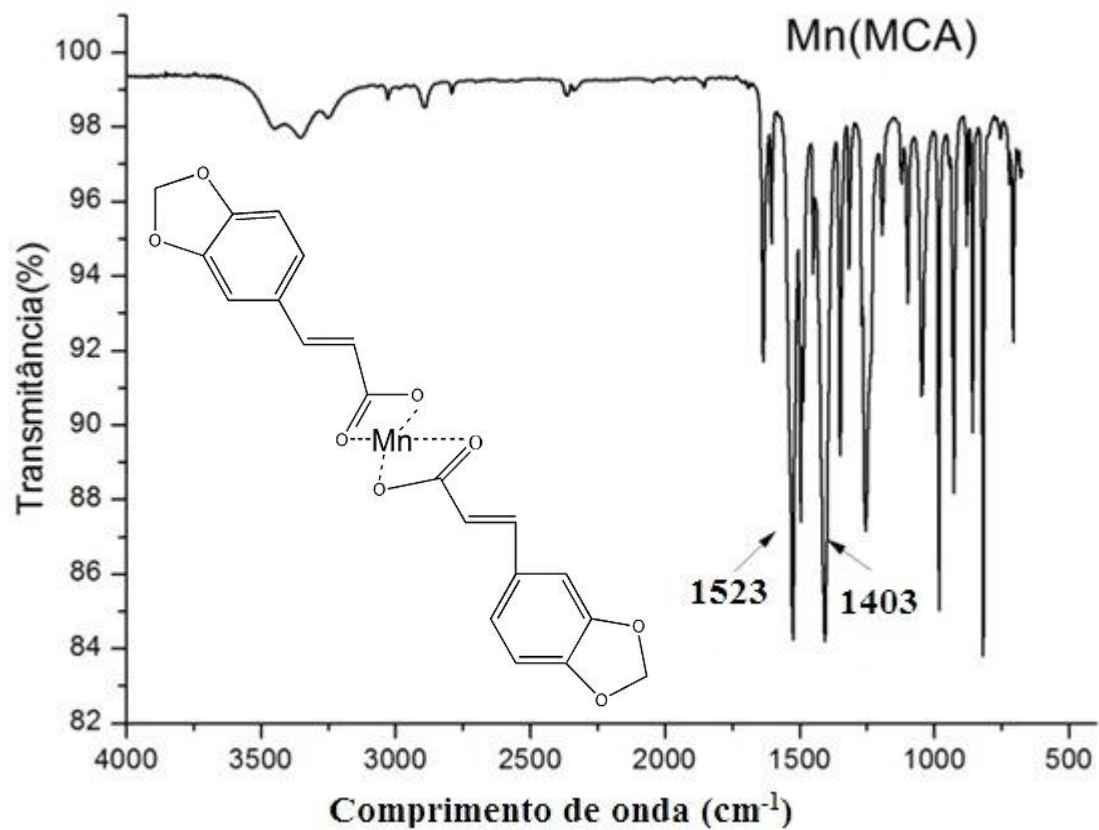


Figura 22. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato do manganês.

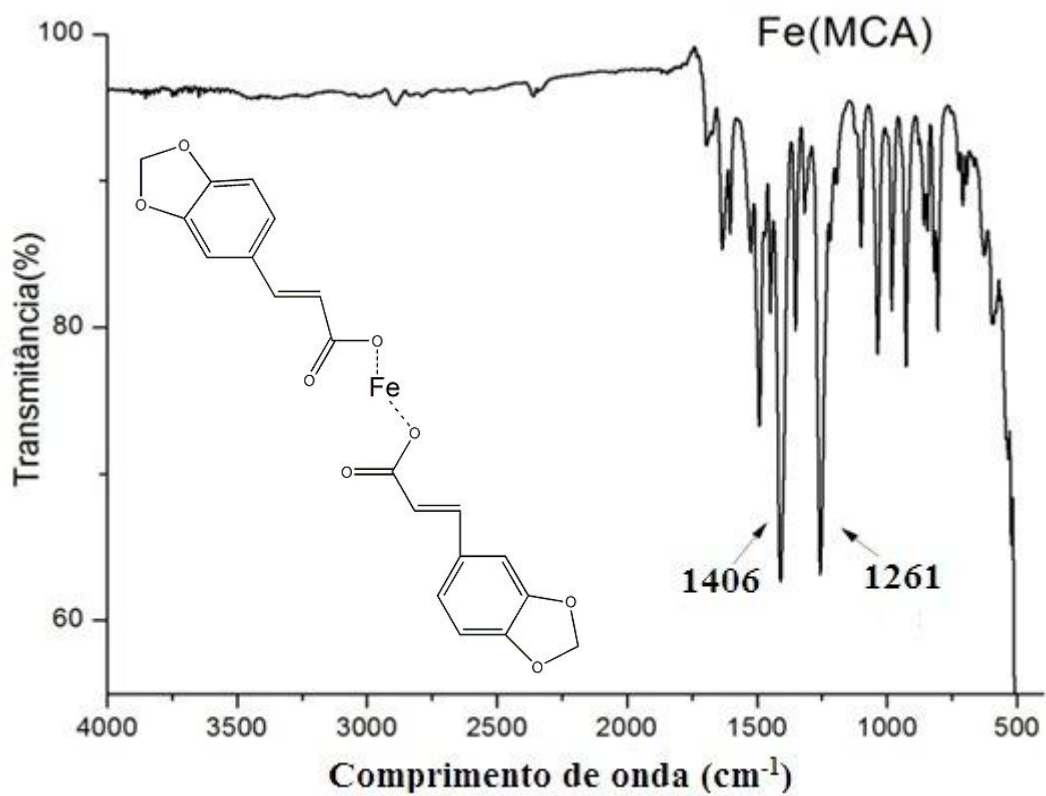


Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato de ferro.

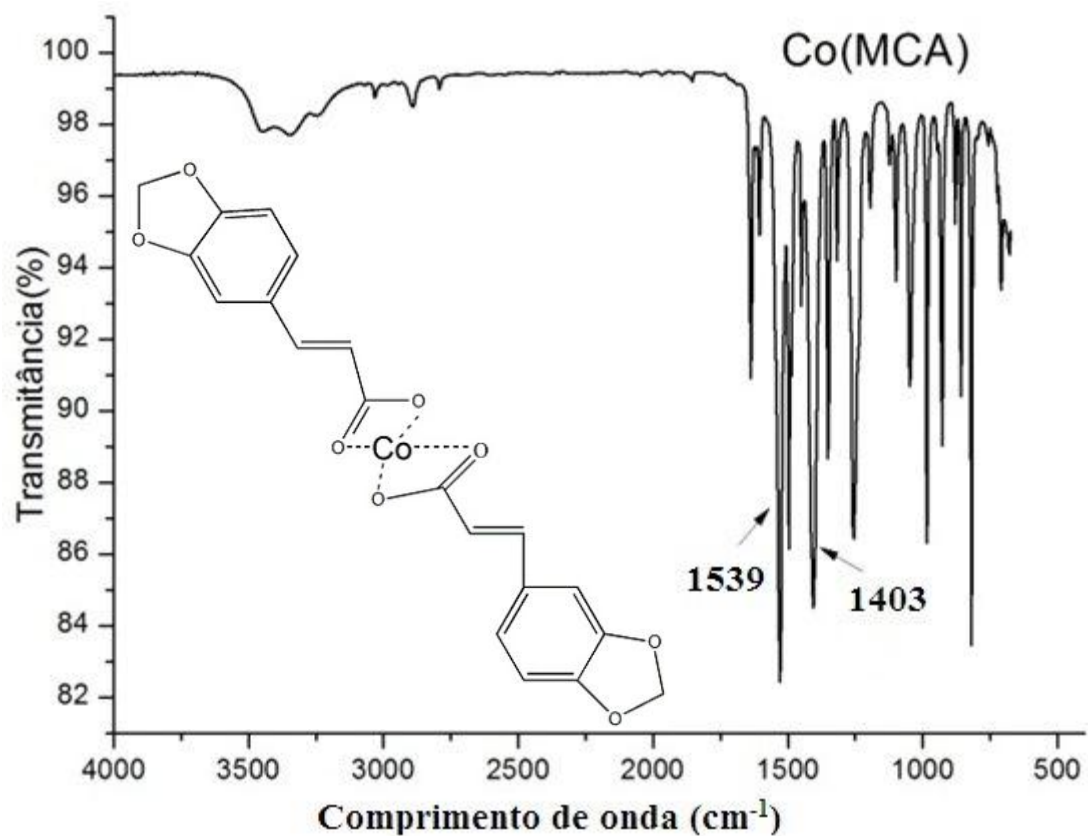


Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato de cobalto.

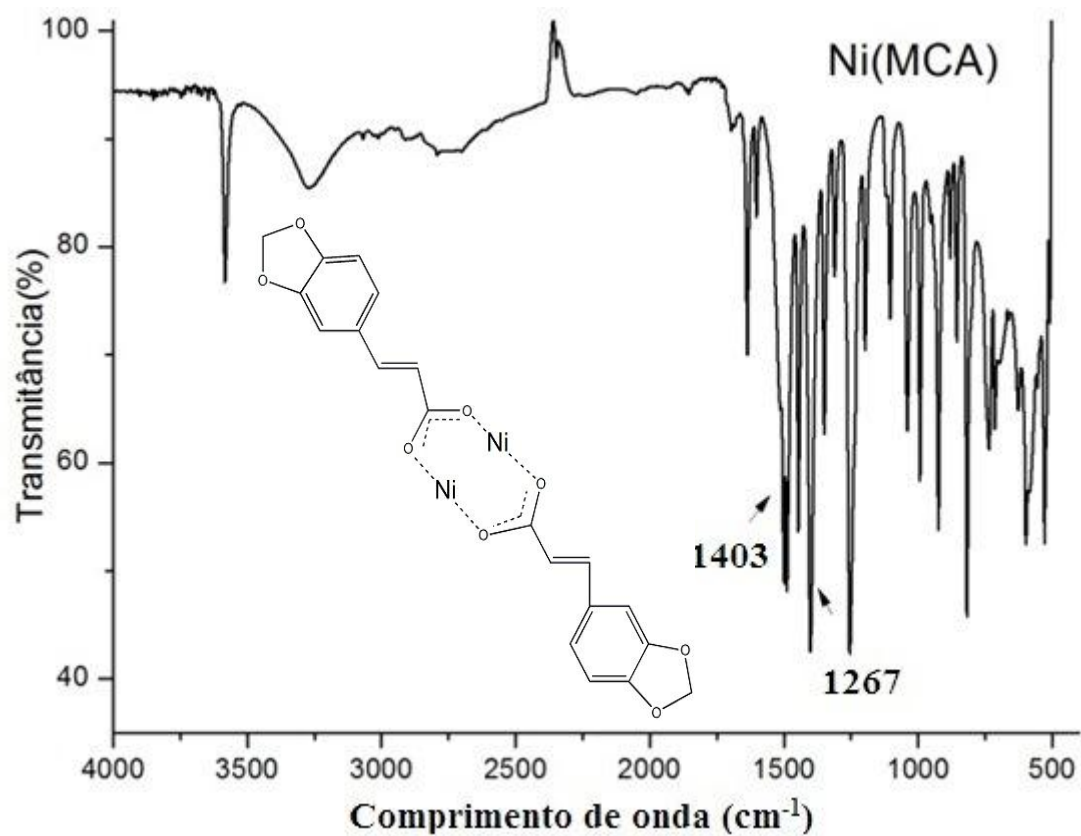


Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicinamato do sódio.

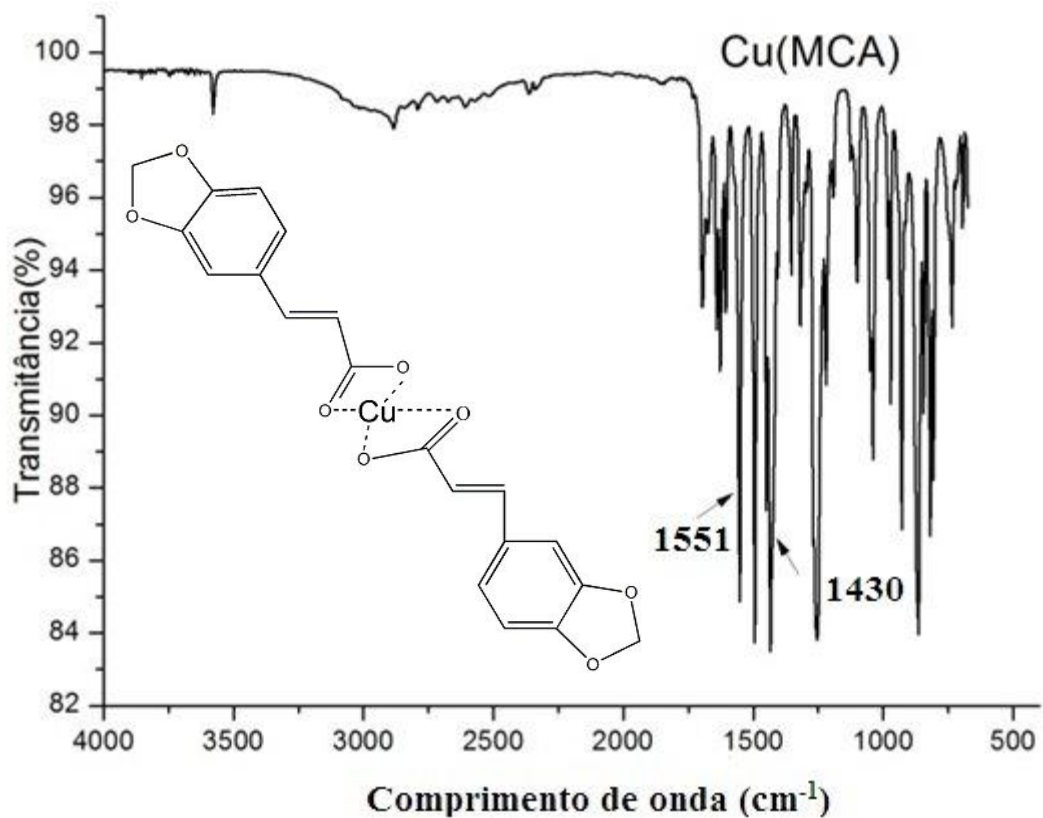


Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicianamato de cobre.

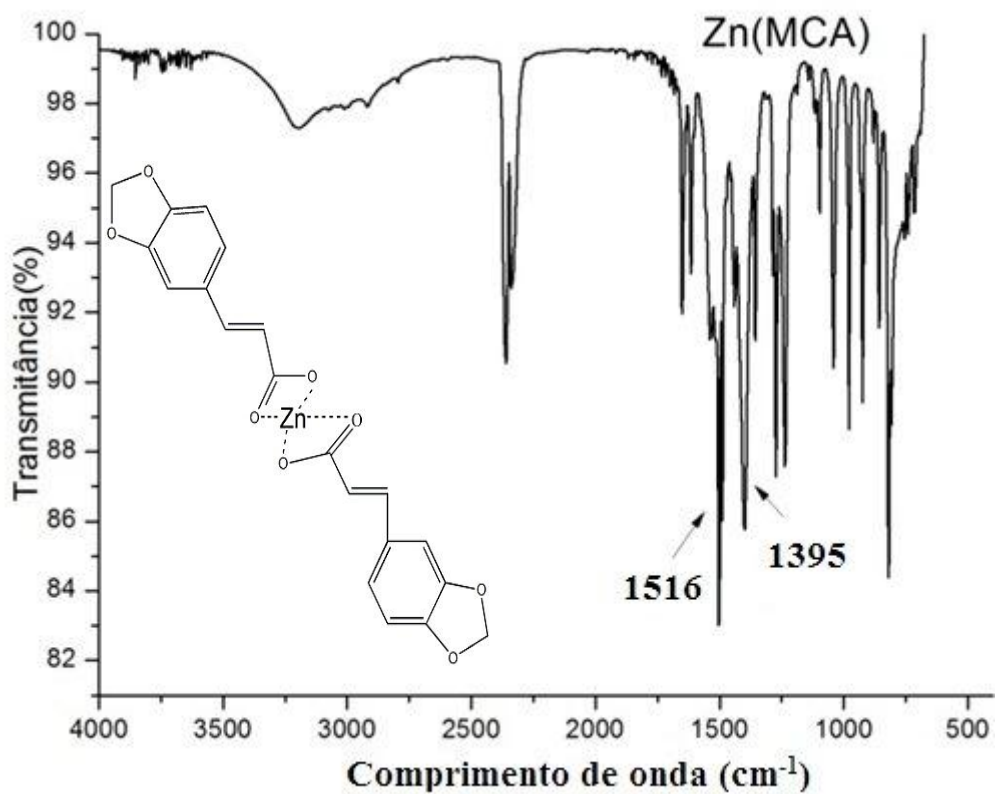


Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho do 3,4-metilenodioxicianamato de zinco.

Tabela 2. Dados espectroscópicos dos 3,4-metilenodioxicinamato de: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).

Composto	$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)^{\text{b}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)^{\text{b}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu^{\text{c}}$
Na(MCA)	1545 _f	1417 _f	128
Mn(MCA) ₂ .2H ₂ O	1523 _f	1403 _f	120
Fe(MCA) ₂ .H ₂ O	1406 _f	1261 _f	145
Co(MCA) ₂ .2H ₂ O	1539 _f	1403 _f	136
Ni(MCA) ₂ .1,5H ₂ O	1403 _f	1267 _f	136
Cu(MCA) ₂ .H ₂ O	1551 _f	1430 _f	121
Zn(MCA) ₂ .2H ₂ O	1516 _f	1395 _f	121

^af = forte

^b ν_{sim} e ν_{assim} = vibrações simétrica e assimétrica do grupo COO⁻, respectivamente.

^c $\Delta\nu = \nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}}$

Os espectros de infravermelho foram analisadas principalmente na região de 1600–1300 cm⁻¹, onde as informações sobre os sítios de coordenação, apresentam bandas fortes atribuídas a frequências assimétricas e simétricas do íon carboxilato^[31]. Nos compostos sintetizados as frequências assimétricas estão localizadas na região entre 1545 e 1403 cm⁻¹, e a frequências simétricas entre 1430 e 1261 cm⁻¹. Esses resultados mostram que nos compostos as frequências assimétricas e as simétricas do grupo carboxilato estão deslocadas para região de menor frequência ligeiramente menor em relação ao sal de sódio.

5.2. Aplicação dos compostos caracterizados na modificação de pastas de carbono

5.2.1. Eletrodos de pasta de carbono modificado com complexo de 3,4-metilenodioxicinamato de manganês (II)

Inicialmente, estudou-se a composição da pasta de carbono com e sem modificação, sendo que a melhor proporção encontrada para o EPC foi de 75% de grafite e 25% de óleo mineral e para o EPCM foi de 65% de grafite, 25% de óleo mineral e 5,0% do modificador Mn(MCA)₂.2H₂O.

O perfil voltamétrico do antioxidante PG foi estudado comparando-se sua performance após registro dos voltamogramas sobre a superfície dos EPCs, EPCMs,

empregando-se como técnicas eletroanalíticas, voltametria cíclica (VC) e voltametria de varredura linear (VVL). A melhor composição da pasta, com e sem modificação, foi avaliada em termos de consistência da mesma durante o processo de maceração e a resistência ao ataque da solução do eletrólito suporte. Além disso, avaliou-se o perfil voltamétrico e a intensidade do sinal analítico gerado pelo uso da melhor proporção da pasta. Posteriormente, otimizou-se as condições de trabalho por estudo dos parâmetros instrumentais e experimentais, sendo que a melhor condição foi escolhida, avaliando a intensidade do sinal e a largura do pico a meia altura, a qual foi chamada de resolução voltamétrica.

Na Figura 28 são mostrados os voltamogramas cíclicos (VC, Figura 28.a) e de varredura linear (VVL, Figura 28.b), registrados sobre a superfície do EPC e EPCM em meio de tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), após variar o potencial no intervalo de -0,25 a +0,65 V vs. Ag/AgCl. Como pode ser observado, verifica-se a inexistência de picos para registro de voltamogramas sobre a superfície do EPC (Figura 28, voltamogramas A) e EPCM (Figura 28, voltamogramas B) apenas na solução do eletrólito suporte. Entretanto, os voltamogramas após a adição de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do antioxidante PG na célula eletroquímica, são caracterizados pela ocorrência de um pico anódico (I_{pa}) bem definido em +0,22 V vs. Ag/AgCl (sobre a superfície do EPC, Figura 2 voltamogramas C) e +0,23 V vs. Ag/AgCl (sobre a superfície do EPCM, Figura 2 voltamogramas D). Estes picos são atribuídos à oxidação do grupo (R-OH) para produzindo a espécie oxidada com grupo (R=O).

Em conformidade com os resultados, constata-se que o comportamento voltamétrico, para oxidação do antioxidante PG sobre a superfície do EPCM com o composto $\text{Mn(MCA)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, apresenta uma performance analítica mais satisfatória em comparação ao EPC, indicando que o composto proporciona maior atividade ao eletrodo, o que é satisfatório para o propósito deste trabalho.

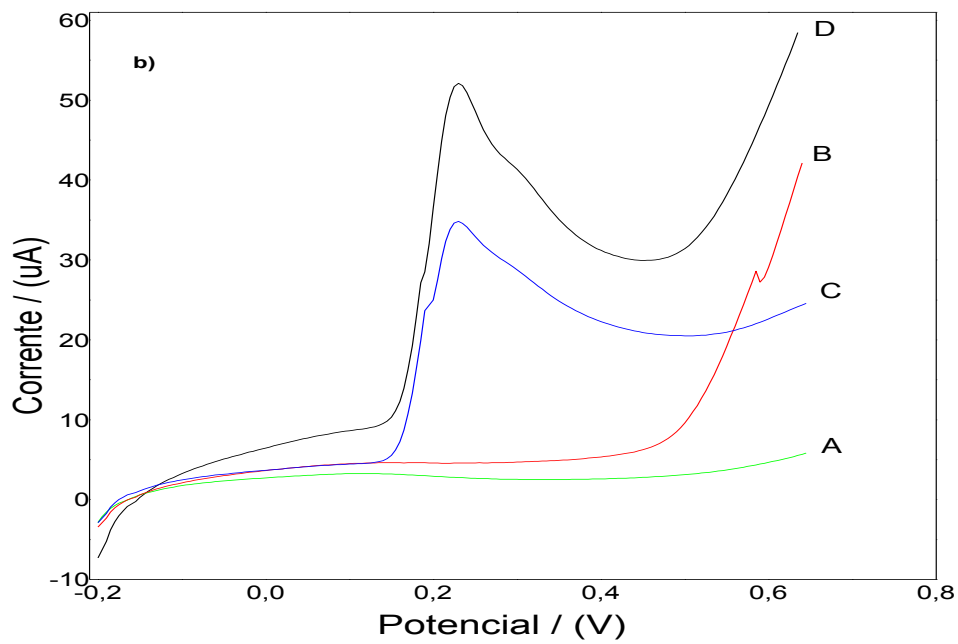
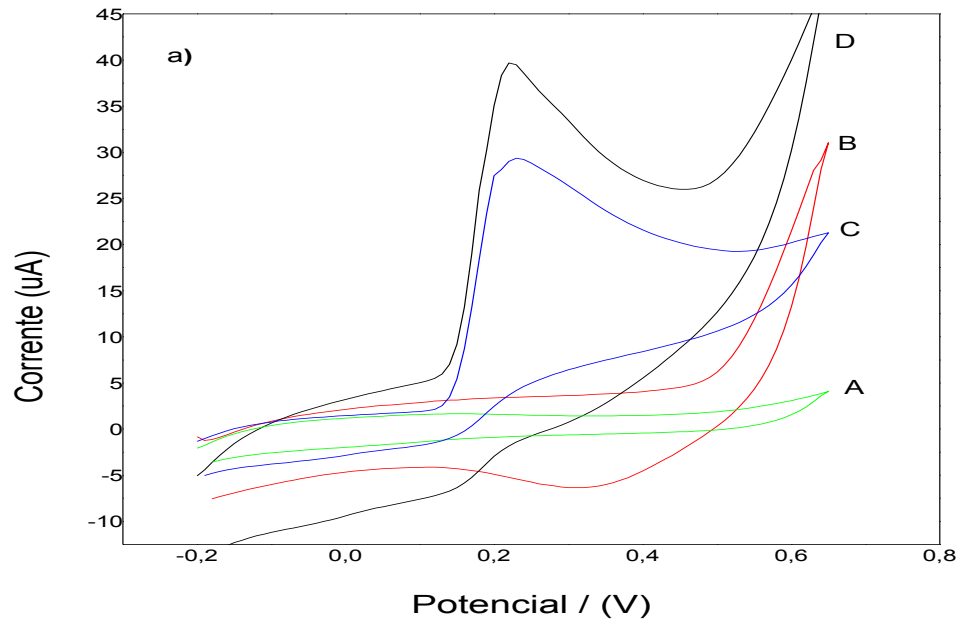


Figura 28. a) Voltamogramas cíclicos e de b) varredura linear registrados nas seguintes condições: (A) referente ao branco: tampão fosfato (pH 7,0) sobre EPC, (B) branco: tampão fosfato (pH 7,0) sobre EPCM, (C) oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de PG sobre EPC e (D) oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de PG sobre a superfície do EPCM com Mn(MCA)₂.2H₂O. Condições: $\nu = 100$ mV s⁻¹.

Para os estudos seguintes, avaliou-se a performance analítica do EPCM, registrando os voltamogramas sobre a influência de diferentes valores de pH (tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). De acordo com os resultados obtidos para o estudo do pH no intervalo de 3,9-9,0, pode-se verificar que existe um aumento relativo da corrente versus potencial do antioxidante PG em pH em torno de 7,0 (Figura 29).

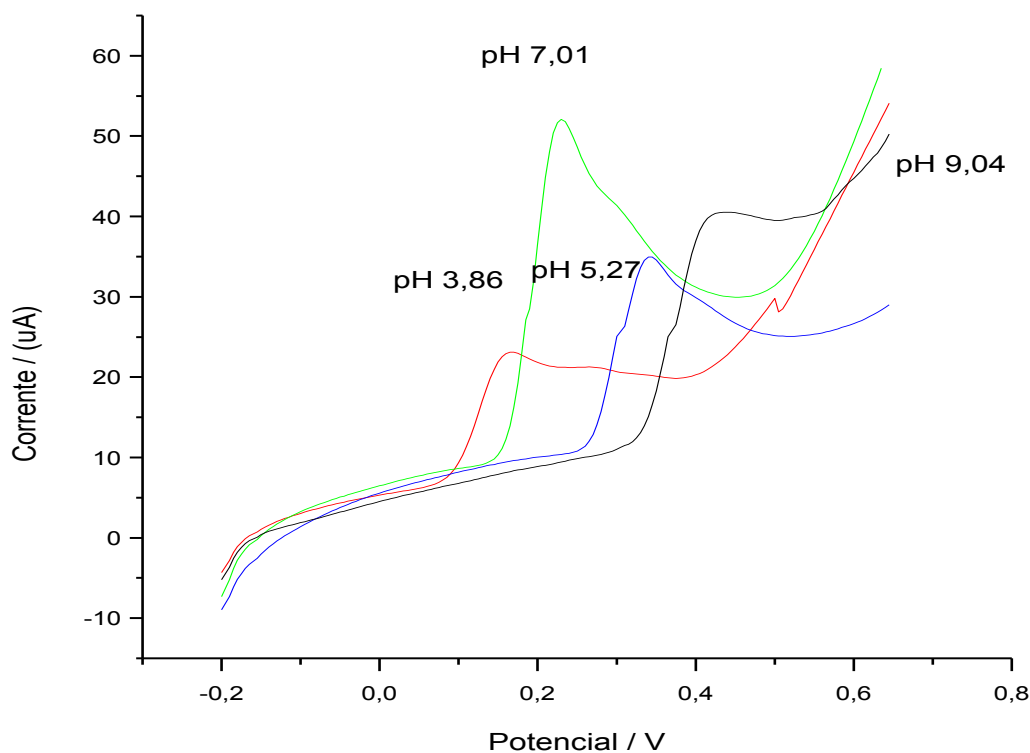


Figura 29. Voltamogramas de varredura linear registrados para oxidação eletroquímica de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do PG sobre a superfície do EPCM ($\text{Mn(MCA)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em solução tampão fosfato após variação do pH entre 3,8 e 9,0. Condições: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial (ν) para oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de PG sobre a superfície do EPCM, em tampão fosfato $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, permitiu obter informações sobre o comportamento voltamétrico envolvido no processo. A Figura 30 apresenta os voltamogramas registrados no intervalo de -0,20 a +0,65 V vs. Ag/AgCl, variando-se a ν de 20 a 200 mV s^{-1} . Conforme observa-se, a corrente de pico anódica (I_{pa}) aumenta concomitantemente com o aumento da ν . Contudo, a partir de 75 mV s^{-1} , o perfil dos

voltamogramas é afetado pela distorção dos picos, sendo, também, observado um leve deslocamento do potencial de pico (E_p) para valores mais positivos. De acordo com a literatura ^[16], para um processo eletródico reversível, o E_p não deveria variar com o aumento da v , neste caso, estes resultados indicam que o processo eletródico é influenciado por reações químicas acopladas e/ou a transferência eletrônica é caracterizado por processos adsortivos.

Para propósitos analíticos quantitativos, considerando que a intensidade de corrente é máxima em velocidade de 100 mV s^{-1} , adotou-se este valor para estudos das melhores condições de trabalho.

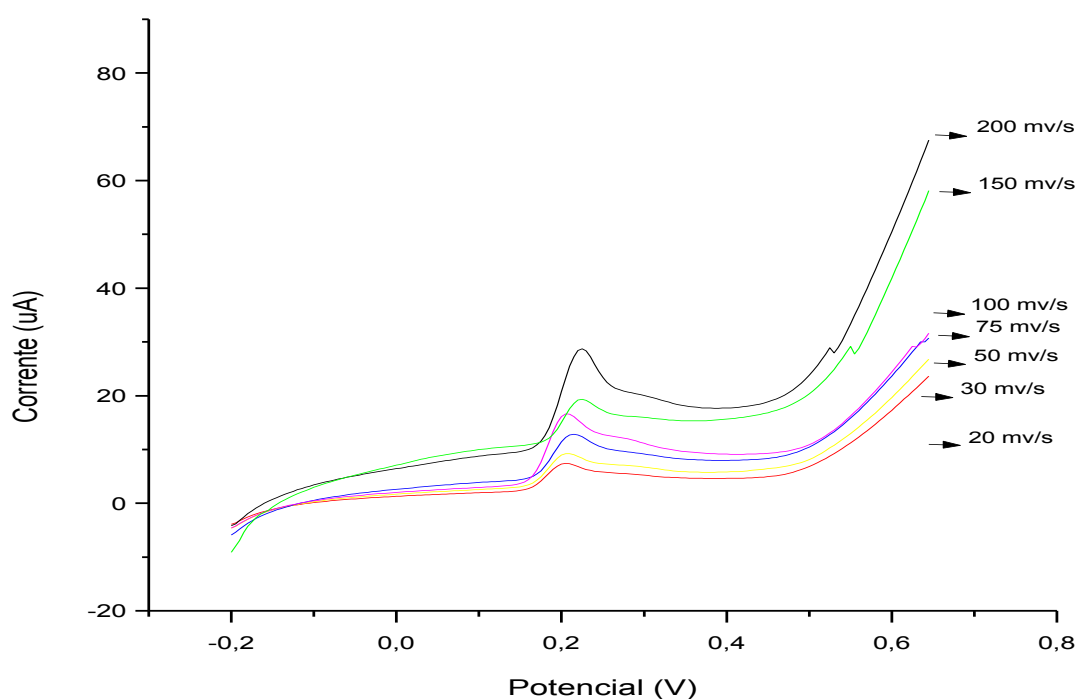


Figura 30. Voltamogramas de varredura linear registrados, em diferentes velocidades de varredura, para oxidação eletroquímica de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do PG sobre a superfície do EPCM ($\text{Mn}(\text{MCA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em solução tampão fosfato (pH 7,0).

Sob estas condições, o EPCM apresentou uma melhor performance analítica na detecção do antioxidante PG que o EPC e carbono vítreo, respectivamente, o qual foi comprovado pela maior intensidade da corrente de pico (I_p).

A curva analítica obtida nas melhores condições estabelecidas por meio da técnica de varredura linear, apresentando dois intervalos de linearidade para resposta da corrente em função da concentração do PG. Entretanto, apenas a faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, apresenta desempenho analítico satisfatório, cuja equação de regressão foi $I_p (\mu A) = -0,21 + 1,64 \times 10^5 \times C$ (mol L⁻¹) ($r = 0,998$, $n = 8$), Figura 31, inserção. O limite de detecção foi estimado em $9,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, obtido a partir da relação $3 \times SD_A/b$, em que SD_A representa o desvio padrão do intercepto e b à inclinação da curva analítica.

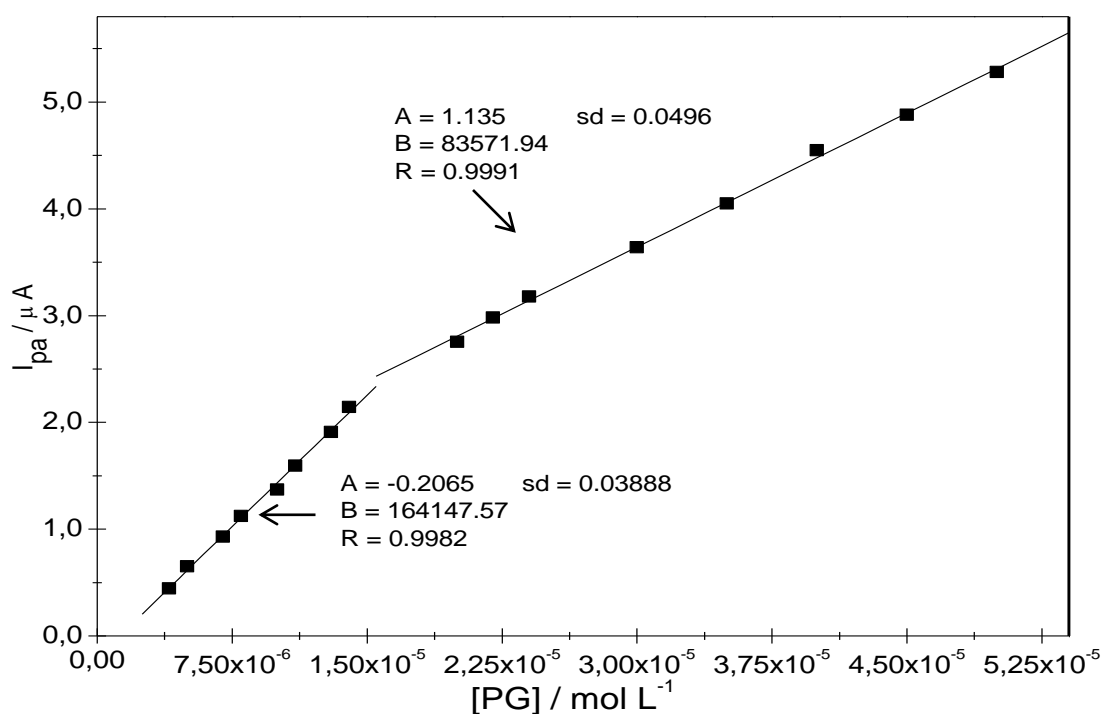


Figura 31. Curva analítica: I_p versus concentração de PG.

5.2.2. Eletrodos de pasta de carbono modificado com complexo de 3,4-metilenodioxicinamato de níquel (II)

Para a oxidação eletroquímica da DPA, a melhor condição de trabalho foi obtida com a técnica de VVL em meio de tampão Britton-Robinson (B-R) pH 7,0 e velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1} . Sob estas condições, o EPCM com 10% do composto (Ni(L)₂.1,5H₂O) proporcionou melhor resposta na detecção do antioxidante DPA em

comparação aos EPC e CV, sendo comprovada pela maior intensidade da corrente de pico.

Na Figura 32, verifica-se a inexistência de picos para registro de voltamogramas sobre a superfície do EPC e EPCMs apenas no eletrólito suporte, voltamogramas A e B, respectivamente. Contudo, com a adição de $3,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do antioxidante DPA, na célula eletroquímica, verifica-se a ocorrência de um pico bem definido em 0,72 V (sobre EPC, Figura 32.C), 0,71 V (sobre EPCM, Figura 32.D). Este comportamento voltamétrico indica uma maior atividade da superfície do EPCM com o $(\text{Ni}(\text{L})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O})$ para a oxidação eletroquímica do DPA, atendendo os objetivos deste trabalho.

A curva analítica apresentou linearidade no intervalo de concentração de $1,00 \times 10^{-6}$ a $5,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com equação de regressão $I_p (\mu\text{A}) = -0,52 + 0,69 \times 10^5 \times C (\text{mol L}^{-1})$ ($r = 0,998$, $n = 9$). O limite de detecção foi $3,90 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, obtido com a relação $3 \times SD_A / b$, em que SD_A é o desvio padrão do intercepto e b o coeficiente angular da curva.

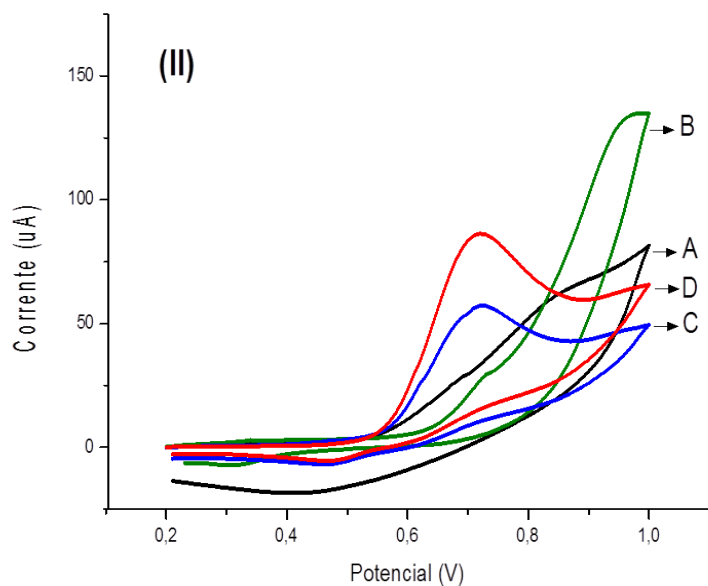
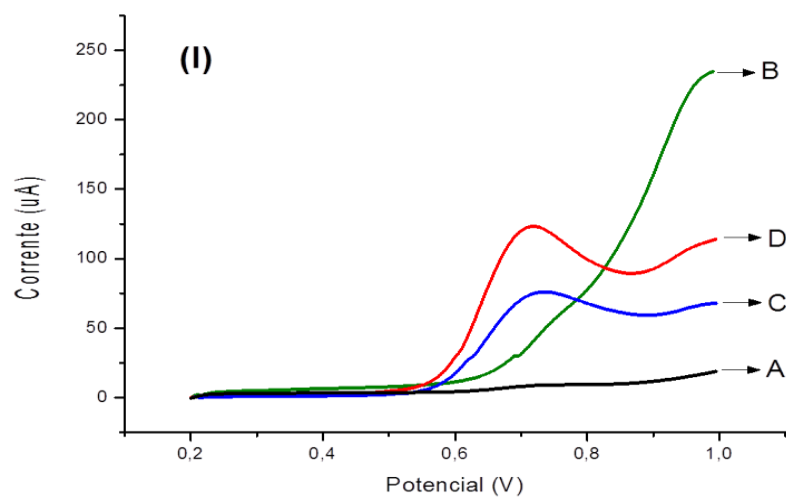


Figura 32. (I) Voltametria de Varredura Linear e (II) Voltametria cíclica para: (A) branco, tampão B-R pH 7,0 sobre EPC, (B) branco, tampão B-R pH 7,0 sobre EPCM ($\text{Ni}(\text{MCA})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) e oxidação de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DPA sobre: (C) EPC e (D) EPCM. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nas curvas TG-DTA é possível estabelecer a composição estequiométrica dos compostos estudados, que apresentaram fórmula geral: $ML_2 \cdot nH_2O$, sendo $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ e $Zn(II)$, e $L = 3,4$ -metilenodioxicinamto, com $n = 1$ para o cobre e o ferro, $n = 1,5$ para o níquel e $n = 2$ para os demais compostos. A partir dos dados do infravermelho foi possível sugerir que o ligante coordena-se ao metal de forma bidentada com os metais Mn, Co, Cu e Zn e para o Fe e Ni de forma unidentada e ponte, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos para a oxidação eletroquímica dos antioxidantes PG e DPA sobre a superfície dos eletrodos de pasta de carbono modificada com os complexos $Mn(L)_2 \cdot 2H_2O$ e $Ni(L)_2 \cdot 1,5H_2O$ usando a técnica de voltametria de varredura linear apresentou maior potencialidade em comparação às outras técnicas eletroanalíticas, com um maior sinal analítico e, principalmente, por requerer um menor tempo de análise, de modo que houve uma melhora significativa nos perfis voltamétricos e na detectabilidade através da otimização dos parâmetros inerentes a essa técnica.

Em termos de propósitos analíticos, estudos complementares devem ser realizados a fim de desenvolver e validar uma metodologia analítica. Entretanto, os EPCMs apresentaram desempenho promissor para possíveis aplicações na determinação dos antioxidantes de interesse em amostras de biodiesel, tendo em vista, a comparação com eletrodos já utilizados no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para esta finalidade.

7. REFERÊNCIAS

- [1] **FARIAS, R. F. de.** *Química de coordenação fundamentos e atualidades*. 2ª edição. Campinas São Paulo: editora Átomo, 2009.
- [2] **SHRIVER, D.; ATKINS, P.** *Química inorgânica*. 4ª edição. Porto Alegre: editora Bookman, 2008.
- [3] **LEE, J. D.** *Química inorgânica não tão concisa*. Tradução da 4ª edição inglesa. São Paulo: editora Edgard Blücher, 1996.
- [4] **ATKINS, P.; JONES, L.** *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3ª edição. Porto Alegre, editora Bookman, 2006.
- [5] **RUSSEL, J. B.** *Química Geral*. 2ª edição. São Paulo: editora Makron, vol. 2, 1994.
- [6] **BENITE, A. M.; MACHADO, S. de P., BARREIRO, E.J.** *Uma visão da química bioinorgânica medicinal*. Química Nova, vol.30, n.8, 2062-2067, 2007.
- [7] **KOTZ, J. C.; Treichel, P. M. Jr.** *Química Geral 2 e reações Químicas*. 5ª edição. São Paulo: editora Thomson, 2005.
- [8] **PRABHAKAR, P.K; DOBLE, M.** *Interation of cinnamic acid derivatives with commercial hypoglycemic drugs on 2-deoxyglucose uptake in 3T3-L1 adipocytes*. J. Agric. Food Chem. vol.59, 9835-9844, 2011.
- [9] **SHARMA, P.** *Cinnamic acid derivatives: a new chapter of various pharmacological activies*. J. Chem. Pharm. Res., vol.3, n.2, 403-423, 2011.
- [10] **SOARES. S.E.** *Phenolic acids as antioxidants*. Rev. Nutr., Campinas, vol.15, n.1, 71-81, jan/abr, 2002.

- [11] **DURÁN, R.M.; PADILLA, B.** *Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos.* Grasas y Aceites, Sevilla, vol.44, n.2, p101-106, 1993.
- [12] **PARK, Y.K., ALENCAR, S. M. de, AGUIAR, C. L. de, GUZMAN, J. P.** *Chemical composition of Baccharis dracunculifolia, the botanical source of propolis from the states of São Paulo and Minas Gerais, Brazil.* Ciência Rural, vol.35, n.4, julho, 2005.
- [13] **CHIARRETO, A.G.Z., et.al.** *Preparation and thermal decomposition of solid state cinnamates of alkali earth metals, except beryllium and radium.* Eclet. Quím. vol.23, São Paulo, 1998.
- [14] **CARVALHO FILHO, M.A.da.S.; IONASHIRO, M.** *Thermal behaviour study of solid state compounds of manganese (II), zinc (II) and lead (II) with cinnamic acid.* Eclet. Quím. vol.23, São Paulo, 1998.
- [15] **IONASHIRO, M.; et.al.** *A thermal behaviour study of solid-state cinnamates of the latter trivalent lanthanides and yttrium (III).* Thermochemica. Acta; vol. 398, n. 1, p. 93-99, 2003.
- [16] **IONASHIRO, M.** *Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.* São Paulo: editora GIZ, 2005.
- [17] **WENDLANT, W.W.** *Thermal Analysis.* 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- [18] **PAVIA D. L.; LAMPAMAN, G. M.; KRIZ, G. S.** *Introdução à espectroscopia.* Tradução da 4^a edição norte americana. São Paulo: editora Cengage Learning, 2010.
- [19] **SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.** *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* 6^a edição. Rio de Janeiro: editora LTC, 2000.

- [20] **HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.** *Princípios de análise térmica*. Trad. Célio Pasquini, Jarbas J.Rodrigues [et al.]. 6ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2009
- [21] **DEACON, G. B. & PHILLIPS, R. J.** Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxilato complexes and type of carboxylate coordination. *Coord. Chem.Rev.*, vol. 33, p. 227-250, 1980.
- [22] **ZHUANG, R.R.;** *Two new Co(II) complexes of benzimidazole: synthesis, characterization, and electrocatalysis*. *Monatsh Chem*: 141:395–400, 2010.
- [23] **FILHO, O. F.; JANEGITZ, B. C.; JUNIOR, L. H. M.** *Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu (II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana*. *Química Nova*, vol.30, n.7, 1673-1676, 2007.
- [24] **MURRAY, R.W.** *Molecular design of electrode surfaces*. New York, Jhon Willey, 1992.
- [25] **ATKINS. P. W.** *Físico-Química*, 6ª edição. Volume 3. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.
- [26] **EVANS, D. H.** *Cyclic Voltammetry*. *Journal of Chemical Education*, vol.60, n.4, p. 290-293, 1983.
- [27] **OLIVEIRA, A.C. de; VALENTIM, I.B.; GOULART, M.O.F.; SILVA, C.A.; BECHARA, E.J.H.; TREVISAN, M.T.S.** *Fontes vegetais naturais de antioxidantes*. *Química nova*. vol.32, n.03, p 689 -702, 2009.
- [28] **RAMALHO, V. C. & JORGE, N.** *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. *Química Nova*. vol.29, n.04, p. 755 – 760, 2006.

[29] **ELER, G. J.** *Ação do n-propilgalato sobre o metabolismo do fígado de rato.* Dissertação Mestrado em Ciências Biológicas - UEM, Maringá, 2009.

[30] **DRZYZGA, O.** *Diphenylamine and derivatives in the environment: a review.* Chemosphere, vol 53, p. 809-818, 2003.

[31] **NAKAMOTO, K.** *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.* 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.