

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ARIANA LIPORACE MAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-
CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO

RIO DE JANEIRO

2018

ARIANA LIPORACE MAIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-
CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

Orientadoras: Professora Priscila Tamiasso-Martinhon
Professora Angela Sanches Rocha

Rio de Janeiro

2018

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-
CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO

ARIANA LIPORACE MAIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

Rio de Janeiro, 27 de março de 2018.

Aprovado por:

Prof^a. Dr^a. Priscila Tamiasso-Martinhon (Orientadora)
Instituto de Química – UFRJ

Prof^a. Dr^a. Angela Sanches Rocha (Orientadora)
Instituto de química – UERJ

Prof^a. Dr^a. Célia Regina Sousa da Silva
Instituto de Química – UFRJ

Prof^a. Dr^a. Grazieli Simões
Instituto de Química – UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e perseverança para vencer o desafio que é escrever um trabalho final de curso para obter o tão sonhado diploma de química.

Agradeço aos meus pais Ari e Sheila pelo incentivo, suporte e empenho na minha formação pessoal e profissional, pela paciência e companheirismo ao enfrentar os desafios que a vida nos propôs e por todo o amor incondicional desde o dia em que nasci. Agradeço a minha família, em especial as minhas avós pelas palavras carinhosas, orações, e torcida, e aos meus tios pelo suporte, carinho e dedicação com a minha formação pessoal e profissional.

Agradeço as minhas melhores amigas Débora, Julia e Mariana pelo carinho, preocupação e dedicação a nossa amizade, pelos momentos de descontração e por estarem sempre do meu lado seja qual for minha decisão.

Agradeço aos meus amigos da faculdade Cecília, Daniela, Felipe, Fernanda, Gabriela, Gustavo, Letícia, Marcelo e Pedro por todos os momentos vivenciados desde o primeiro dia na UFRJ, pelas risadas e aprendizado no laboratório, pelas noites viradas estudando cálculo, física ou química, pelas palavras de carinho e conforto quando algo não saía como planejado, pela companhia nas matérias ou nas festas do fundão, por estarem sempre presentes e pela nossa amizade.

Agradeço as minhas professoras e orientadoras, professora Angela, professora Priscila e professora Célia, a todos os colaboradores e alunos de mestrado e doutorado do laboratório pelo incentivo e aprendizado neste trabalho de conclusão de curso, por todo o suporte no laboratório, pelo apoio na minha formação profissional, pela ajuda nas minhas dúvidas, pelas conversas, preocupação e carinho.

Agradeço a toda à equipe de professores e funcionários do Instituto de Química da UFRJ, pela minha formação profissional e todo o aprendizado durante a graduação e ao Professor Júlio Carlos Afonso pela orientação, parceria e aprendizado que adquiri com o Museu de Química.

Agradeço ao LabPol e toda sua equipe, em especial ao professor João Paulo Bassin e a Doralice Tavares, por todo aprendizado e crescimento profissional como aluna de iniciação científica.

Agradeço ao Colégio Pedro II - Unidade Humaitá e toda sua equipe pela minha formação como pessoa e aluna, sem essa base eu não teria chegado onde cheguei.

A todos que contribuíram na minha formação pessoal e profissional, muito obrigada!

FICHA CATALOGRÁFICA

MAIA, ARIANA LIPORACE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO / Ariana Liporace Maia, 2018.

70f. : il.

Orientadores: Priscila Tamiasso Martinhon/ Angela Sanches Rocha

Trabalho de Conclusão de Curso: Bacharel em Química com Atribuição Tecnológica -- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. 1.

1. Peroxo complexo. 2. Precursor de molibdênio.

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro - IQ

II. Título.

RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

TÍTULO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO.

ALUNO: Ariana Liporace Maia

ORIENTADORES: Priscila Tamiasso-Martinhon, DQF – Instituto de Química – UFRJ/
Angela Sanches Rocha, DQF – Instituto de Química – UERJ.

Os complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio têm vasta aplicabilidade industrial, sendo possível destacar seus usos como catalisadores na oxidação seletiva ou como fontes de molibdênio para síntese de catalisadores a base deste metal. A rota de síntese destes complexos foi proposta na literatura, partindo-se do HMA, H_2O_2 , NH_4OH e o ácido carboxílico desejado como ligante. Nossos estudos preliminares indicaram não ser possível realizar a síntese direta sem certas adaptações, que incluem um elevado tempo para precipitação e grande consumo de acetona.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é a síntese de complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio a partir de uma nova rota alternativa, envolvendo a obtenção do triperoxo-oxo-molibdato de amônio, bem como investigar suas características químicas e estruturais e correlacioná-las com suas propriedades físico-químicas.

Os complexos foram sintetizados em meio aquoso a partir de heptamolibdato de amônio (HMA), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH), formando-se um complexo intermediário triperoxo-oxo-molibdato de amônio $(NH_4)_2[MoO(O_2)_3]$. Na etapa seguinte este material reagia com os ácidos carboxílicos desejados (ácidos oxálico, ácido cítrico e ácido tartárico) em água, formou os complexos diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio e diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio. Todos os complexos apresentaram-se na forma de pó e são bastantes solúveis em água e pouco solúveis em acetona e álcool etílico. Estes foram caracterizados por Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho, identificando-se os grupamentos ligantes presentes nos complexos, Calorimetria Diferencial de Varredura, elucidando-se as transformações térmicas ocorridas em atmosfera inerte, Termogravimetria determinando-se as variações de massa ocorridas por estímulo térmico, Difratometria de Raios-X permitindo a identificação da cristalinidade das amostras sólidas e Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível.

Palavras-chave: Peroxo complexo, precursor de molibdênio, síntese de complexos.

RESUMO

MAIA, Ariana Liporace. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS PEROXO-OXO-CARBOXOMOLIBDATO DE AMÔNIO**. Rio de Janeiro, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Os complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio têm vasta aplicabilidade industrial, sendo possível destacar seus usos como catalisadores na oxidação seletiva ou como fontes de molibdênio para síntese de catalisadores a base deste metal. A rota de síntese destes complexos foi proposta na literatura, partindo-se do HMA, H_2O_2 , NH_4OH e o ácido carboxílico desejado como ligante. Nossos estudos preliminares indicaram não ser possível realizar a síntese direta sem certas adaptações, que incluem um elevado tempo para precipitação e grande consumo de acetona.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é a síntese de complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio a partir de uma nova rota alternativa, envolvendo a obtenção do triperoxo-oxo-molibdato de amônio, bem como investigar suas características químicas e estruturais e correlacioná-las com suas propriedades físico-químicas.

Os complexos foram sintetizados em meio aquoso a partir de heptamolibdato de amônio (HMA), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH), formando-se um complexo intermediário triperoxo-oxo-molibdato de amônio $(NH_4)_2[MoO(O_2)_3]$. Na etapa seguinte este material reagiu com os ácidos carboxílicos desejados (ácidos oxálico, ácido cítrico e ácido tartárico) em água, formou os complexos diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio, diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio e diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio. Todos os complexos apresentaram-se na forma de pó e são bastantes solúveis em água e pouco solúveis em acetona e álcool etílico. Estes foram caracterizados por Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho, identificando-se os grupamentos ligantes presentes nos complexos, Calorimetria Diferencial de Varredura, elucidando-se as transformações térmicas ocorridas em atmosfera inerte, Termogravimetria determinando-se as variações de massa ocorridas por estímulo térmico, Difractometria de Raios-X permitindo a identificação da cristalinidade das amostras sólidas e Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível.

Palavras-chave: Peroxo complexo, precursor de molibdênio, síntese de complexos.

ABSTRACT

The peroxo-ammonium carboxomolybdate complexes have extensive industrial applicability, being possible to highlight their uses as catalysts in selective oxidation or as sources of molybdenum for synthesis of catalysts based on this metal. The route of synthesis of these complexes has been proposed in the literature, from the AHM, H_2O_2 , NH_4OH and the wanted carboxylic acid as the ligand. Our preliminary studies have indicated that this direct synthesis is not possible without certain adjustments, which include a high time for precipitation and high consumption of acetone.

Based on this idea, the aim of this work is the synthesis of peroxo-ammonium carboxomolybdate complexes from a new alternative route, involving obtaining triperoxo-oxo-ammonium molybdate, as well as investigate their chemical and structural characteristics and correlate them with their physical and chemical properties.

The complexes were prepared in aqueous solution from ammonium heptamolybdate tetrahydrate (AHM), hydrogen peroxide (H_2O_2) and ammonium hydroxide (NH_4OH), forming an intermediate complex the ammonium triperoxo-oxo-molybdate $(NH_4)_2[MoO(O_2)_3]$, which reacted with the desired carboxylic acids (oxalic, citric and tartaric acids) and water, formed the complexes ammonium diperoxo-oxo-oxalomolybdate, ammonium diperoxo-oxo-citromolybdate and ammonium diperoxo-oxo-tartaromolybdate.

The complexes were in the form of powder, the complexes $((NH_4)_2[Mo_2O_2(O_2)_2(C_2O_4)])$ and $(NH_4)_2[MoO(O_2)_2(C_4H_4O_6)]$ being white and non-hygroscopic and the complex $(NH_4)_2[MoO(O_2)_2(C_6H_6O_7)]$ yellow and very hygroscopic, all complexes are quite water soluble and practically insoluble in acetone and ethyl alcohol.

The complexes were characterized by FTIR - Fourier transform spectroscopy in the infrared region, identifying the binder groups present in the complexes, DSC - Differential Scanning Calorimetry, elucidating as thermal transformations of the complexes, TG - Determining thermogravimetry the loss by calcination of the complexes and as mass variations by means of the thermal stimulus, XRD - X - ray diffraction, identifying the crystalline structure of the complexes and DRS UV-Vis - Reflection spectroscopy in the ultraviolet and visible region.

Keywords: Peroxo complexes, precursor of molybdenum, synthesis of complexes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Estrutura dos complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio e TPMA.....	22
FIGURA 2 -	Molibdenita, mineral de fórmula química MoS ₂	24
FIGURA 3 -	Estruturas dos ácidos oxálico, cítrico e tartárico.....	24
FIGURA 4 -	Estruturas de alguns complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato	25
FIGURA 5 -	Variação da velocidade de reação com a utilização de catalisador.....	26
FIGURA 6 -	Fórmula geral de perácidos orgânicos.....	27
FIGURA 7 -	Oxidação de um substrato genérico (Sub) com peróxido catalisada por um metal (M).....	28
FIGURA 8 -	Célula unitária do complexo (gu) ₃ [Nb(O ₂) ₄].....	30
FIGURA 9 -	A estrutura dos peroxo complexos de molibdênio (VI) isolados.....	31
FIGURA 10 -	Propriedades físico-químicas selecionadas dos peroxo complexos de molibdênio.....	32
FIGURA 11 -	Estrutura dos peroxo complexos de Mo(VI) com distâncias de ligação características e as respectivas absorções no infravermelho.	33
FIGURA 12 -	Esquema simplificado da síntese dos complexos.....	35
FIGURA 13 -	Difração de um conjunto de planos mostrando a derivação da lei de Bragg.....	37
FIGURA 14 -	Mudança de coloração da reação após a adição de H ₂ O ₂ e NH ₄ OH.....	42
FIGURA 15 -	Da esquerda para a direita, o TPMA a partir de MoO ₃ , o TPMA a partir de HMA e o TPMA 4 obtido a partir de HMA respectivamente.	42
FIGURA 16 -	Da esquerda para a direita, o pó do complexo MOX filtrado, o início da formação de cristais e alguns monocristais já formados respectivamente.....	43
FIGURA 17 -	O complexo MOCIT com aspecto de um líquido viscoso e em forma de pó respectivamente.....	44
FIGURA 18 -	Da esquerda para a direita, o complexo MOTAR precipitado após a adição de acetona e o complexo azulado em forma de pó	

	respectivamente.....	44
FIGURA 19 -	Espectro de infravermelho do TPMA a partir dos dois precursores de molibdênio utilizados.....	46
FIGURA 20 -	Espectros de infravermelho dos complexos TPMA e TPMA 4.....	47
FIGURA 21 -	Espectro de infravermelho do complexo MOX.....	48
FIGURA 22 -	Espectro de infravermelho do complexo MOCIT.....	48
FIGURA 23 -	Espectro de infravermelho do complexo MOTAR.....	49
FIGURA 24 -	Difratogramas de raios-X do TPMA e do TPMA 4.....	52
FIGURA 25 -	Difratogramas de raios-X dos complexos MOX, MOTAR e MOCIT.	53
FIGURA 26 -	Termograma e as curvas calorimétricas do complexo TPMA.....	55
FIGURA 27 -	Termograma e as curvas calorimétricas do complexo TPMA 4.....	56
FIGURA 28 -	Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOX.....	57
FIGURA 29 -	Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOCIT.....	59
FIGURA 30 -	Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOTAR.....	60
FIGURA 31 -	Termograma e as curvas calorimétricas do ácido oxálico.....	61
FIGURA 32 -	Termograma e as curvas calorimétricas do ácido cítrico.....	61
FIGURA 33 -	Termograma e as curvas calorimétricas do ácido tartárico.....	62
FIGURA 34 -	Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio e do trióxido de molibdênio.....	64

FIGURA 35 -	Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos complexos triperoxo-oxo e tetraperoxo molibdato de amônio e do trióxido de molibdênio.....	65
FIGURA 36 -	Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos precursores de molibdênio.....	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Dados de infravermelho e análise elementar de peroxo complexos de nióbio. Adaptado de Bayot <i>et al.</i> (2003).....	29
TABELA 2	Lista de pureza e procedência dos solventes e reagentes empregados.....	34
TABELA 3	Solubilidade dos complexos em água a 20 °C.....	45
TABELA 4	Dados de infravermelho dos peroxocomplexos de molibdênio. Os dados citados como ref são relativos à referência e os dados exp são os obtidos experimentalmente.....	51
TABELA 5	Características dos eventos associados à decomposição térmica dos complexos estudados.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

- CNTP - Condições normais de temperatura e pressão
- DRS - Do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, espectroscopia de refletância difusa
- DSC - Do inglês *Diferencial Scanning Calorimetry*, calorimetria diferencial de varredura
- EM - Ensino Médio
- FTIR - espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho
- HMA - molibdato de amônio tetra hidratado
- MOCIT - diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio
- MOTAR - diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio
- MOX - diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio
- QAT - bacharelado em química com atribuições tecnológicas
- TG - termogravimetria
- TPMA - triperoxo-oxo-molibdato de amônio
- UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro
- UV-Vis - região do Ultravioleta e Visível

LISTA DE SIGLAS

- δ - deformação angular
- v - deformação axial
- v_{as} - deformação axial assimétrica
- v_s - deformação axial simétrica
- Δ - variação
- λ - comprimento de onda

PRELÚDIO

Meu primeiro contato com a química foi no Ensino Básico, mais precisamente no nono ano do Ensino Fundamental. Sempre tive muito interesse na matéria, em entender muitas coisas que não eram passíveis de serem explicadas naquele nível escolar, seja pela falta de conteúdos prévios, seja pela ausência de um laboratório que possibilitasse aulas experimentais.

Devido a minha curiosidade por essa área, desde o primeiro contato com essa disciplina eu decidi que química seria uma das minhas opções de carreira profissional, consequentemente de escolha no vestibular. Porém, na graduação existem diferentes cursos de química, e que implica em atribuições específicas, aquela que envolvia a parte industrial me interessou mais.

Prestei vestibular e consegui passar para o curso de bacharelado em química com atribuições tecnológicas (QAT), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Ao entrar na faculdade, apesar de ter estudado em um dos melhores colégios públicos do Rio de Janeiro, eu senti que não tinha a base necessária pra fazer tal curso, provavelmente por nunca ter entrado em um laboratório de química, e também pela falta do cumprimento da ementa dessa disciplina no Ensino Médio (EM), pelo menos no colégio em que estudei.

No entanto, com muito empenho e grande interesse em aprender, as barreiras iniciais foram superadas. Outras dificuldades foram surgindo, por sua vez referentes ao conteúdo específico da graduação de química em si, e também superadas. Com toda certeza, a maior dificuldade foi estudar física, uma ciência que anda junto com a química e é bastante útil, porém o sistema de ensino de determinadas matérias na UFRJ é falho.

Muitas vezes não conseguimos compreender a inserção de um dado conteúdo na nossa área de formação, creio que foi o caso das físicas. Ou seja, aprendi noções um pouco menos básicas que a física do EM, porém explicar-las ao meu universo foi um desafio, apesar de saber de sua importância.

Não só as físicas representaram alguns obstáculos na graduação, a química também é bastante complexa, e diversas vezes foi necessário dedicar um maior esforço para conseguir a aprovação em algumas disciplinas de química. Dentro a faculdade você ganha uma noção geral da química, porém para facilitar o ensino ela é dividida em grandes áreas e de acordo com o tempo você vai se identificando com uma, duas ou mais áreas.

Eu sempre gostei muito de química orgânica e físico-química e esse interesse me guiou na escolha de algumas disciplinas dentro da graduação. Uma dessas disciplinas foi a de métodos eletroquímicos, disciplina na qual conheci as professoras Célia e Priscila e gostei bastante do método delas de trabalharem com os alunos. Por este motivo, escolhi fazer o projeto final de curso, trabalho necessário para que você conclua o seu curso superior e obtenha o diploma, no laboratório destas professoras, e como elas trabalham em parcerias, acabei conhecendo a professora Angela.

Conversando com as professoras para decidir o tema do meu trabalho e considerando o meu interesse em fazer síntese, me foi proposto trabalhar na síntese e caracterização de peroxo complexos de molibdênio, que são fonte de molibdênio para catalisadores e tem outras aplicações químicas. Achei o trabalho muito interessante e resolvi que este seria o meu trabalho de conclusão de curso.

Foi um trabalho que me acrescentou bastante, pois aprendi diversas técnicas realizando as análises de caracterização dos complexos e também aprendi a fazer revisão bibliográfica, escrita de textos acadêmicos, que por sua vez também acrescentaram no meu currículo devido a apresentação em congressos, como o Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, que ocorreu no ano de 2017 na cidade do Rio de Janeiro.

Portanto trabalhar com química e principalmente trabalhar na bancada realizando diversos experimentos desde o início da graduação até o projeto de conclusão de curso, concretizou o meu desejo adolescente em estudar essa ciência. A química é um pilar no desenvolvimento de um país e poder exercer esta profissão um dia é uma realização pessoal e profissional que não pode e nem deve ser medida em palavras.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	20
2.1. APLICAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	20
2.2. MOLIBDÊNIO E ALGUNS DE SEUS COMPLEXOS.....	23
2.3. PEROXO COMPLEXOS.....	25
3. MATERIAS MÉTODOS.....	E 34
3.1. SOLVENTES REAGENTES.....	E 34
3.2. SÍNTESES.....	34
3.2.1. Triperoxo-oxo-molibdato de amônio.....	de 35
3.2.2. Complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio.....	35
3.3. CARACTERIZAÇÃO.....	36
3.3.1. Solubilidade.....	36
3.3.2. Espectroscopia de Transformada de Fourier na Região do Infravermelho (FTIR).....	36
3.3.3. Difratomia de Raios – X (DRX).....	X 37
3.3.4. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	38
3.3.5. Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível (DRS UV-VIS).....	38
4. RESULTADOS DISCUSSÃO.....	E 41
4.1. SÍNTESES.....	41

4.2. SOLUBILIDADE.....	45
4.3. FTIR.....	45
4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	52
4.5. TG & DSC.....	54
4.6. DRS UV-VIS.....	64
5. CONCLUSÕES.....	67
6. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos materiais e de novos usos industriais para os materiais já existentes envolve uma das áreas de ponta da indústria na atualidade (RAMOS *et al.*, 2014). A criação de rotas e processos de produção, transformação e uso de materiais, com o aperfeiçoamento das propriedades que resultam em produtos inéditos, além de novas alternativas de aplicação de materiais já conhecidos, tais como resinas, plásticos, cerâmicas, ligas metálicas, entre outros, tem ganhado cada vez mais espaço (OLIVEIRA *et al.*, 2016; MACHADO *et al.*, 2007). Isso se deve ao fato de estarmos em um mundo que vive uma busca constante por novas formas de conseguir um produto selecionado, com maior rendimento, em menos tempo, com melhores propriedades e alto valor agregado, pois o uso e desenvolvimento destes produtos se fazem necessário (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009; CUIN, 2004).

No entanto, apesar da velocidade em que estamos vivendo, nesta busca incessante por bons resultados, a indústria de materiais é muito diversificada, e em meio a tantas possibilidades é necessário definir um foco, visto que a seletividade é uma característica essencial para que novos materiais, aperfeiçoados ou ainda reciclados sejam inseridos ou reinseridos no mercado com sucesso (DE MELO, 2005).

A questão do cuidado com o meio ambiente vem interferindo bastante em praticamente todos os setores industriais, e no setor de materiais não seria diferente, já que grande parte do setor gera poluente ou desperdiça recursos, seja nos meios de produção, ou na falta da famosa economia circular, não promovendo o processo de diminuição de resíduos ou reaproveitamento dos materiais produzidos (DE MELO *et al.*, 2015).

Outra tendência atual é a interdisciplinaridade existente nos mais diversos setores tanto na academia quanto na indústria. Nos dias de hoje, os avanços tecnológicos e a união de conhecimentos técnicos e científicos têm caminhado lado a lado de maneira que muitos materiais são desenvolvidos para atuarem como catalisadores de diferentes formas, em diferentes áreas, porém mantendo sempre suas melhores propriedades e garantindo a seletividade exigida nos processos atuais (CONTI *et al.*, 2001). Como exemplo, atualmente é comum a existência de materiais que atuam tanto em processos industriais como no desenvolvimento de fármacos.

Do ponto de vista da química, a indústria de materiais é uma grande fornecedora de alternativas para os mais variados problemas encontrados nas reações químicas que movem o

setor, por assim dizer. A diversidade das reações químicas realizadas com diferentes objetivos a serem alcançados é o que promove a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para atender esta demanda (CHAMBRE *et al.*, 2013; BODESCU *et al.*, 2013; VRUBEL, 2007).

Dentro de uma perspectiva mais específica, mas ainda assim, envolvendo a produção de materiais com as mais diversas aplicações, o estudo da interação de ácidos carboxílicos com espécies que contém metais do grupo VI B da tabela periódica, como o molibdênio, vem sendo realizado, mais especificamente no desenvolvimento da química de coordenação de peroxo complexos de metais de transição (LOPES, 2007).

O molibdênio desempenha diversas e importantes funções em organismos vivos. Estando presente, por exemplo, em diversas enzimas, ele acaba atuando como uma ponte dos materiais os quais é precursor com os meios biológicos (VRUBEL, 2007). Além disso, de acordo com a literatura, esses materiais desenvolvidos na forma de peroxo complexos de metais de transição atendem às demandas já citadas anteriormente.

Na indústria, os óxidos de molibdênio possuem várias aplicações e entre elas podemos citar seu emprego como catalisadores, pigmentos, lubrificantes, inibidores de corrosão, revestimentos, protetores de chamas, aditivos antidesgastantes e, quando preparados na forma de filme, podem ser utilizados como sensores para gases (WYPYCH, 2014). Porém, os compostos de molibdênio comumente utilizados são insolúveis em água.

Dentre os mais diversos trabalhos encontrados na literatura envolvendo os complexos, que atuam através da interação de ácidos carboxílicos com íons de metais de transição, podemos destacar os complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio. Estes complexos são utilizados para diversos fins, sendo o mais comum a catálise na oxidação seletiva de substratos orgânicos como alquenos, aromáticos, olefinas, entre outros. Neste caso são utilizados para a ativação do peróxido de hidrogênio, um agente oxidante fraco, porém do ponto de vista ambiental mais sustentável. Ainda do ponto de vista catalítico, a solubilidade em água destes complexos é o fator primordial para que eles sejam utilizados, e a ausência de contra-íons de metais alcalinos também é uma vantagem.

Há ainda estudos que indicam a utilização destes complexos no desenvolvimento de fármacos, onde os complexos apresentavam atividade antitumoral, e no caso de desenvolvimento de sistemas para tratamento de efluentes, apresentavam atividade antibactericida. Em geral nesses casos a atividade do complexo está ligada a interação do molibdênio e de alguns ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico, com o meio biológico.

Apesar de diversos trabalhos publicados estudarem as estruturas e propriedades físico-químicas destes complexos utilizando diversos métodos de caracterização, muitas

informações não estão completamente elucidadas, e muitas das vezes desconhecidas, o que dificulta o estudo posterior que é a atividade destes complexos em suas aplicações. Por isso a necessidade de propor uma rota de síntese para este complexo e utilizar diversos métodos de caracterização, de forma a elucidar ainda mais a sua estrutura e suas propriedades físico-químicas.

Estes peroxocarboxocomplexo de molibdênio serem comumente sintetizados pela rota proposta por Bayot e colaboradores (2003), em que o heptamolibdato é colocado para reagir com o ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio em ambiente amoniacal. No entanto, neste trabalho foi utilizada uma adaptação da rota para complexos de nióbio, utilizada por Rocha e colaboradores (2012), em que um peroxo complexo intermediário também bastante solúvel em água é sintetizado e a partir deste, os complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio são obtidos por reação com o ácido carboxílico.

Um levantamento bibliográfico das propriedades gerais do molibdênio e dos ligantes dos complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio, além dos fundamentos teóricos e referências que incentivaram a produção do presente trabalho foi realizado. O metal alvo deste levantamento foi o molibdênio, os ligantes pesquisados foram os ácidos oxálico, cítrico e tartárico (BEZAATPOUR *et al.*, 2016; SEGAWA *et al.*, 1984). Para facilitar a compreensão das informações dos complexos, este levantamento bibliográfico foi dividido em três tópicos.

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar complexos peroxo-carboxo molibdato de amônio, bem como caracterizá-los. Assim, os complexos sintetizados foram caracterizados de modo a se obter informações sobre sua estrutura cristalina, seus grupos funcionais, estados de oxidação e estabilidade térmica.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

As informações mais importantes e relevantes para discussão dos resultados deste trabalho serão abordadas neste capítulo, no qual será feita uma breve revisão sobre algumas aplicações de peroxo complexos de molibdênio.

2.1. APLICAÇÕES DE COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os estudos sobre peroxo complexos que envolvem a interação de alguns metais de transição como molibdênio e nióbio com ácidos carboxílicos vêm sendo cada vez mais desenvolvidos. Geralmente estes estudos desenvolvem a química de coordenação destes complexos tendo como foco as suas propriedades estruturais e características físico-químicas, podendo destacar a alta atividade dos complexos em reações de oxidação-redução (ROCHA *et al.*, 2012).

Na indústria petroquímica, a oxidação seletiva de substratos orgânicos vem enfrentando algumas dificuldades devido a não especificidade do poder de oxidação dos agentes oxidantes comumente utilizados em determinadas reações, tais quais oxidação de alquenos, aromáticos e até epoxidação de olefinas (STEFFEN, 2007). Alguns estudos já indicam que estes complexos são eficientes oxidantes catalíticos de substratos orgânicos e também fontes de molibdênio para síntese de catalisadores a base deste metal (KHOMANE *et al.*, 2017).

A maior parte dos catalisadores contendo molibdênio é obtida a partir do molibdato de amônio tetra hidratado como fonte deste metal, no entanto a solubilidade deste sal em água é limitada, o que dificulta a adição de molibdênio aos sistemas comumente empregados (RODRIGUES, 2013). Esta solubilidade limitada faz com que a incorporação deste metal tenha que se dar por sucessivas etapas ou grandes quantidades de soluções, fazendo com que os catalisadores gerados tenham propriedades indesejadas, como baixa dispersão e baixa área.

Desse modo, buscam-se fontes de molibdênio que sejam mais fáceis de incorporar a sistemas catalíticos desejados, por exemplo, compostos com maior solubilidade em água (TEIXEIRA, 2001).

Além disso, existem poucos compostos precursores de molibdênio solúveis em água que, após calcinação, não gerem resíduos que não o próprio óxido de molibdênio. Com base nesta perspectiva, os peroxo complexos de molibdênio aparecem como uma fonte interessante do metal.

Dentro da perspectiva de ciência de materiais e biomedicina, o desenvolvimento de pró-fármacos ou sistemas biológicos para tratamento de poluentes, necessitam de substâncias capazes de interagir especificamente com determinadas bactérias e até oxidar alguns componentes celulares ou moléculas biológicas (VRUBEL, 2007). Estudos indicam vantagens na utilização destes complexos em meios biológicos, em especial os complexos peroxo-carboxo de molibdênio, pois grupos carboxos provindos dos ácidos carboxílicos já estão presentes nestes meios biológicos, como o ácido cítrico, que faz parte do ciclo do de Krebs (VRUBEL, 2007).

Segundo SŁAWINSKA e colaboradores (2017), os peroxo complexos formam um grupo interessante de compostos com aplicação nas mais diversas áreas, por exemplo, em reações catalíticas, pirotecnia, hidrometalurgia e medicamentos, tendo, entre outros, propriedades antivirais e antitumorais.

Entre os sistemas peroxo de metais de transição, podem-se destacar os complexos de Nb (V), V (V), Mo (VI) e W (VI), que possuem relações estruturais e isoeletricas claras e despertam atenção contínua de pesquisadores devido à sua versatilidade e seletividade (ISLAM & BORUAH, 2015; BAYOT *et al.* 2003; CINDRIC *et al.*, 2000).

A síntese de peroxo complexos na presença de ácidos carboxílicos proporciona a obtenção de compostos em que grupos orgânicos estão diretamente ligados a átomos de metais, resultando em propriedades incomuns ou arquiteturas moleculares peculiares (SŁAWINSKA *et al.*, 2017).

De acordo com muitos estudos, os ânions carboxos capazes de formar um anel quelato de cinco membros com o átomo de metal são ligantes muito adequados para complexos peroxo de Mo, W, Nb ou Ta (RUZDIC & BRNICEVIC, 1984).

No que diz respeito aos compostos peroxo de molibdênio (VI), os estudos realizados até agora envolvem essencialmente os complexos mononucleares de fórmula geral $K_2[MoO(O_2)_2(H_xL)].nH_2O$ (L-oxalato, citrato, tartarato, quinolato, malato e glicolato), os complexos de fórmula $K_2[MoO_2(O_2)(L)]$ (L-oxalato) em que o ligante é sempre bidentado e complexos dinucleares como $K_4[Mo_2O_2(O_2)_4(L)].4H_2O$ (L-tartarato) em que o ligante é um tartarato de ponte tetradentado.

A pesquisa complementar sobre esses compostos é conduzida pelo seu uso potencial como precursores para a preparação de materiais do tipo óxido a base de molibdênio, porque a presença de íons de metais alcalinos, como o potássio, leva à contaminação dos materiais finais, o que conseqüentemente é uma grave desvantagem.

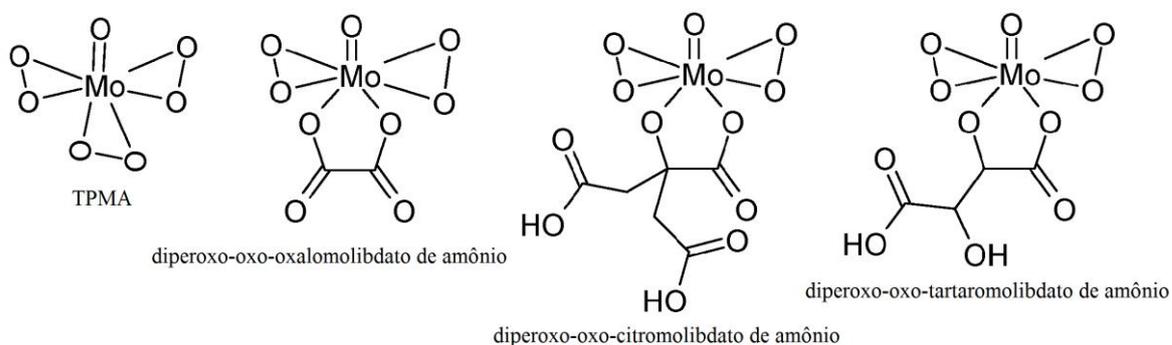
A preparação de compostos semelhantes com contra-íons não metálicos que não deixariam resíduos após a degradação térmica em condições apropriadas é, portanto, particularmente bem-vinda (BAYOT *et al.* 2003).

Este trabalho é dedicado à síntese e à caracterização estrutural e espectroscópica de complexos peroxo-carboxo de molibdênio (VI) contendo amônio como contra-íon, correspondente à fórmula geral $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_x\text{L})].n\text{H}_2\text{O}$ com L = citrato (cit) e tartarato (tart) e $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{L})]$ com L = oxalato (ox).

As sínteses dos complexos foram realizadas por meio de uma adaptação da rota utilizada para obtenção de peroxo complexos amoniacaais de nióbio (ROCHA *et al.*, 2012). Os complexos peroxo-carboxo molibdato de amônio são sintetizados facilmente em meio aquoso, a partir do triperoxo-oxo-molibdato de amônio (TPMA) e ácidos carboxílicos.

As estruturas dos complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio e do complexo TPMA propostas pelo presente trabalho, podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura dos complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio e TPMA. As estruturas estão sem o contra-íon e sem carga para facilitar a compreensão.



Fonte: Adaptado de CONTE & FLORIS, 2011.

O TPMA é sintetizado em meio aquoso, a partir de molibdato de amônio tetra hidratado (HMA), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH). Todos estes complexos são altamente solúveis em água de modo que, sua separação do meio reacional pode ser feita por precipitação pela adição de acetona ou etanol, em decorrência da diminuição de polaridade do meio.

Devido à grande quantidade de peroxo complexos gerados na presença de ácidos carboxílicos e suas respectivas estruturas peculiares, este trabalho propõe elucidar as estruturas e a síntese destes complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio.

Após calcinação em altas temperaturas, estes complexos geram o óxido de molibdênio. No entanto, se sua decomposição for realizada sob atmosfera inerte, é possível gerar compostos chamados de carbeto de molibdênio, uma vez que estes complexos carboxilados têm carbono em sua estrutura.

Os carbetos de molibdênio são ligas intersticiais com características cerâmicas, mas com ótima condutividade térmica e elétrica. Cataliticamente estes materiais são substitutos dos metais nobres, mas com preço muito inferior, sendo utilizados na confecção de eletrodos.

A grande vantagem de obter carbeto a partir destes complexos reside na facilidade de obtenção, pois os carbetos são tradicionalmente obtidos por carburação do óxido a elevada temperatura sob atmosfera de metano e hidrogênio, ou reação entre o metal e carvão a temperaturas extremamente elevadas, no chamado método metalúrgico.

2.2. MOLIBDÊNIO E ALGUNS DE SEUS COMPLEXOS

O molibdênio é um metal de transição pertencente ao grupo VI B da tabela periódica, seu símbolo químico é Mo e tem número atômico 42. É sólido, apresenta coloração branca prateada e brilhante nas CNTP e é um dos poucos elementos de transição reconhecido como essencial para o funcionamento do organismo humano (GUEGEL, 2016).

O papel biológico do molibdênio é essencialmente enzimático e pode ser comprovado no processo de fixação de nitrogênio molecular (COTTON & WILKINSON, 1980).

Os estados de oxidação deste metal na forma iônica são Mo^{+2} , Mo^{+3} , Mo^{+4} , Mo^{+5} e Mo^{+6} , porém seu estado de oxidação mais estável e também mais encontrado em compostos de molibdênio é o Mo^{+6} . No entanto, está presente na composição de sais na forma de oxoânions e nunca na forma de cátions, o que restringe o número de compostos a base de molibdênio. O metal livre não é encontrado na natureza, mas sim em minerais com diferentes estados de oxidação.

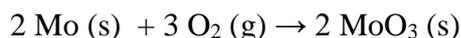
Na Figura 2 está apresentado um exemplo de mineral contendo molibdênio, a molibdenita, composta por sulfeto de molibdênio. Este mineral apresenta elevado ponto de fusão e é muito duro, sendo bastante utilizado na fabricação de ligas metálicas estáveis e resistentes.

Figura 2 - Molibdenita, mineral de fórmula química MoS_2 .



Fonte: Zbynek Burival / Shutterstock.com

A maioria dos compostos a base de molibdênio tem baixa solubilidade em água, a exemplo do trióxido de molibdênio, que se caracteriza como um dos principais precursores industriais de molibdênio, junto ao molibdato de amônio tetra hidratado. O trióxido de molibdênio tem fórmula química MoO_3 e é formado somente a elevadas temperaturas pela reação química:



Por sua vez, o íon molibdato, MoO_4^{2-} , é normalmente obtido pela dissolução do MoO_3 em soluções aquosas alcalinas (COTTON & WILKINSON, 1980). Este íon está presente em alguns complexos encontrados na literatura e pode ser um intermediário reativo na síntese de outros complexos de molibdênio. Sua estrutura junto a outros grupos funcionais presentes em certos materiais desta natureza pode estar associada à alta solubilidade em água de alguns destes complexos.

Há uma grande variedade de ligantes presentes em peroxo complexos de molibdênio, mas a escolha de ácidos carboxílicos é recorrente. O ácido oxálico, o ácido tartárico e o ácido cítrico, apresentados na Figura 3, aparecem constantemente como a fonte desses grupamentos orgânicos nos complexos de molibdênio.

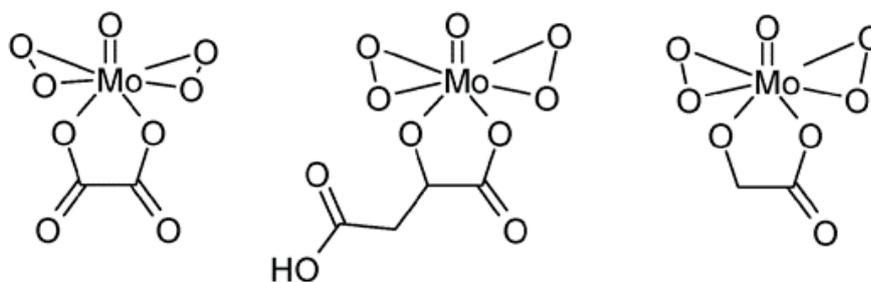
Figura 3 - Estruturas dos ácidos oxálico, cítrico e tartárico.



Fonte: Própria autora.

De acordo com a estrutura de alguns complexos, como os da Figura 4, pode-se observar que os ligantes são ligados ao íon metálico central por duas das hidroxilas disponíveis presentes nos ácidos. Os grupos orgânicos se unem ao molibdênio acarretando uma quimiosseletividade. Além disso, estes ácidos existem com frequência em meios biológicos e têm sido conhecidos por influenciar caminhos metabólicos estratégicos que regem as atividades fisiológicas de células e organismos multicelulares (ZHOU *et al.*, 2004). O exemplo mais comum e mais publicado sobre peroxo complexos com estes ligantes é a oxidação de compostos orgânicos, onde os complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio aparecem como catalisadores.

Figura 4 - Estruturas de alguns ânions complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato.



Fonte: Adaptado de Conte e Floris (2011).

2.3. PEROXO COMPLEXOS

A estrutura e propriedades dos peroxo complexos de metais de transição são estudadas há pelo menos cinquenta anos, de acordo com trabalhos publicados sobre esta família de compostos disponíveis em bases digitais. Em consequência da diversidade de complexos sintetizados, as informações disponíveis sobre a síntese desses materiais indicam a existência de algumas metodologias diferentes e alguns aspectos que ainda não estão claramente elucidados.

Os peroxo complexos se destacam devido à versatilidade de suas características estruturais resultando em diversas aplicações potenciais em catálise, ciência de materiais e medicina (FIORANI *et al.*, 2014).

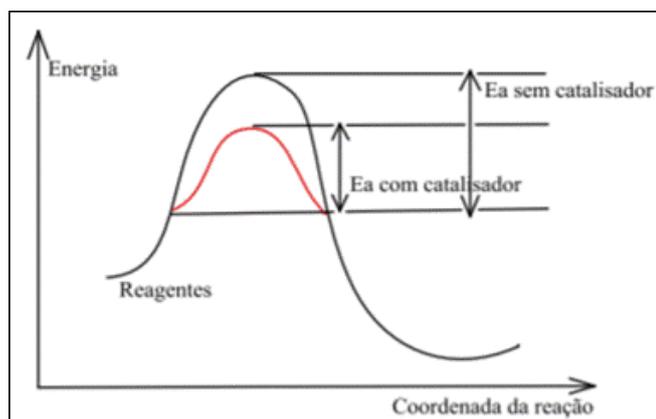
As aplicações biomédicas (antivirais, antitumorais e antibacterianas) decorrem da possibilidade de oxidar os componentes celulares e da sua afinidade com as moléculas biológicas (FIORANI *et al.*, 2014). Neste sentido podem-se destacar sistemas antimicrobianos

eficientes adequados para tratamento de água, inibição do crescimento de algumas bactérias e desenvolvimento de fármacos.

Em todos os casos em que peroxo complexos de metais de transição são utilizados como fármacos, os sistemas são concebidos de modo que, após a dissociação, clivagem ou eliminação do ligante, o metal é entregue como a espécie citotóxica. A citotoxicidade do metal aumenta a possibilidade de usar estes complexos como pró-fármacos potenciais em conjunto com compostos anticancerígenos conhecidos. Mais especificamente, ao ligar um agente anti-tumoral conhecido como o ligante dissociante, podemos ter a capacidade de usar o metal de transição como um sistema de administração de agentes anti-tumorais (NASRIN & ISLAM, 2007).

Dentro da perspectiva de catálise, os compostos peroxo e peroxo-carboxo de metais de transição atraíram atenção considerável porque muitos deles são eficientes oxidantes para compostos orgânicos (BAYOT *et al.* 2003). A catálise química é um processo no qual a velocidade de uma reação química é influenciada pela adição de uma substância (catalisador) para diminuir a energia de ativação (E_a), que é a energia mínima necessária para que se inicie a reação. Ao alterar o mecanismo de reação, um caminho alternativo de reação é obtido, com energia de ativação menor que o caminho convencional, como observado na Figura 5.

Figura 5 - Variação da velocidade de reação com a utilização de catalisador.



Fonte: DIAS *et al.*, 2012.

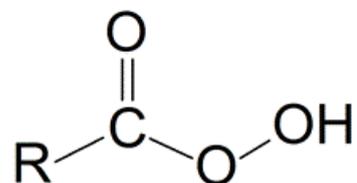
As reações catalisadas por materiais contendo metais de transição, em geral, são baseadas nos processos que envolvem oxidação e redução. No entanto, muitas vezes, estes catalisadores são suportados em materiais adequados, para que a área ativa seja maior, visto que para ser considerado um bom catalisador, este deve ser utilizado em pequenas quantidades e obter alto rendimento do produto desejado. Outras características desejáveis de

um catalisador são aumentar a velocidade da reação e operar em condições suaves, além de ser seletivo e ser facilmente recuperado após o término da reação (DIAS *et al.*, 2012).

A função oxidante de substratos orgânicos e inorgânicos é frequentemente obtida por reação com peróxidos em condições suaves, com altos rendimentos e seletividade notável. Originalmente, foram testados perácidos orgânicos, peróxido de hidrogênio e hidroperóxidos de alquila, no entanto, o resultado é de que apenas procedimentos com perácidos foram sinteticamente interessantes devido à sua maior reatividade em comparação com a de peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de t-butilo e outras espécies peroxo simples (CONTE & FLORIS, 2011).

Os perácidos orgânicos são preparados de várias maneiras, porém a mais comum vem da reação de um ácido carboxílico com peróxido de hidrogênio, que resulta em um grupamento –OOH na sua estrutura, como pode ser observado na Figura 6. Alguns perácidos orgânicos facilitam a formação de radicais, que são espécies comuns na iniciação de reações orgânicas, uma das reações mais comuns que se utilizam perácidos é a epoxidação de olefinas.

Figura 6 - Fórmula geral de perácidos orgânicos.

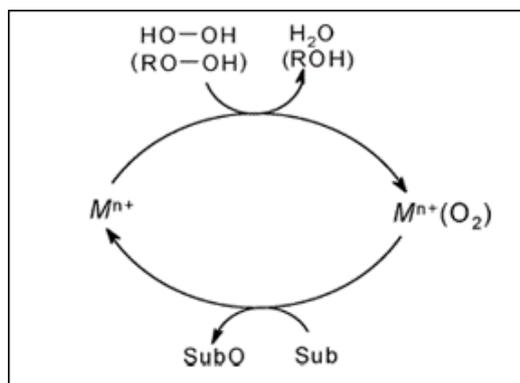


Fonte: Própria autora.

Do ponto de vista aplicado, o peróxido de hidrogênio é o mais interessante devido ao seu alto teor de oxigênio, bem como pela sua sustentabilidade, pois sua decomposição gera água e oxigênio. Infelizmente, sendo um oxidante fraco, para ser verdadeiramente atraente, ele precisa ser ativado. Para este fim, os catalisadores mais eficazes, não considerando bases fortes ou ácidos de Brønsted, são alguns íons de metais de transição, em seus estados de oxidação mais altos (CONTE & FLORIS, 2011).

Estudos neste campo foram dedicados tanto à aplicabilidade de espécies capazes de oxidar numerosos substratos, como também à elucidação dos detalhes mecanísticos do processo oxidativo. O efeito catalítico dos íons metálicos pode ser descrito de uma maneira muito simples, conforme indicado na Figura 7. A natureza do oxidante depende do peróxido utilizado e da sua interação com o metal precursor (CONTE & FLORIS, 2011).

Figura 7 - Oxidação de um substrato genérico (Sub) com peróxido catalisada por um metal (M).



Fonte: Conte e Floris (2011).

A reatividade dos peroxo complexos de metais é uma ordem de grandeza maior que a do precursor peroxídico, seja H₂O₂ ou ROOH. A elucidação dos passos essenciais nas oxidações catalisadas por metal com peróxidos, orientou os interesses da pesquisa para a compreensão da estrutura, tanto no estado sólido como em solução, quanto no comportamento químico dos complexos peroxo metal (CONTE & FLORIS, 2011).

Os peroxo complexos de metais de transição são bastante estudados devido às suas diversas possíveis aplicações. Como foi descrito anteriormente, os trabalhos mais publicados são sobre a oxidação seletiva de substratos orgânicos, em que os complexos atuam como catalisadores das reações, ativando os precursores peroxídicos.

Neste sentido, o foco destes trabalhos é utilizar os peroxo complexos no desenvolvimento de rotas de química de coordenação que permitem incorporar elementos metálicos como nióbio, vanádio, molibdênio, associados ou não entre si, aos catalisadores, em estruturas melhor elaboradas, trazendo vantagens principalmente do ponto de vista da solubilidade e da degradação térmica.

Dentro desta família de complexos, os peroxo complexos de nióbio, vanádio e molibdênio se destacam, porque muitos deles têm comportamentos semelhantes e suas estruturas são essenciais para a seletividade exigida em suas aplicações. Num contexto de preparação de catalisadores sólidos, estes compostos parecem ser candidatos adequados devido à sua elevada solubilidade em água, o que os torna adequados para a preparação de catalisadores de óxido suportados por impregnação de via úmida (BAYOT *et al.*, 2004).

O grupo de Bayot estudou bastante estes peroxo complexos de nióbio, de maneira que sua síntese e características principais foram bem elucidadas (BAYOT *et al.*, 2003). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais bandas dos compostos observadas por espectroscopia na região do infravermelho e suas composições, de modo a possibilitar a identificação da estrutura molecular de todos eles.

Utilizando a composição química e identificando as bandas principais dos ligantes, os autores conseguem identificar estruturas para os complexos estudados compatíveis com estes dados de caracterização.

A célula unitária do complexo $(gu)_3[Nb(O_2)_4]$ - determinada por esse grupo – é apresentada na Figura 8, e foi montada com base nos resultados de difratometria de raios-X. Trata-se de uma estrutura complexa, principalmente ao se levar em consideração que este complexo não apresenta ligantes orgânicos (BAYOT *et al.*, 2003).

Tabela 1 - Dados de infravermelho e análise elementar de peroxo complexos de nióbio.

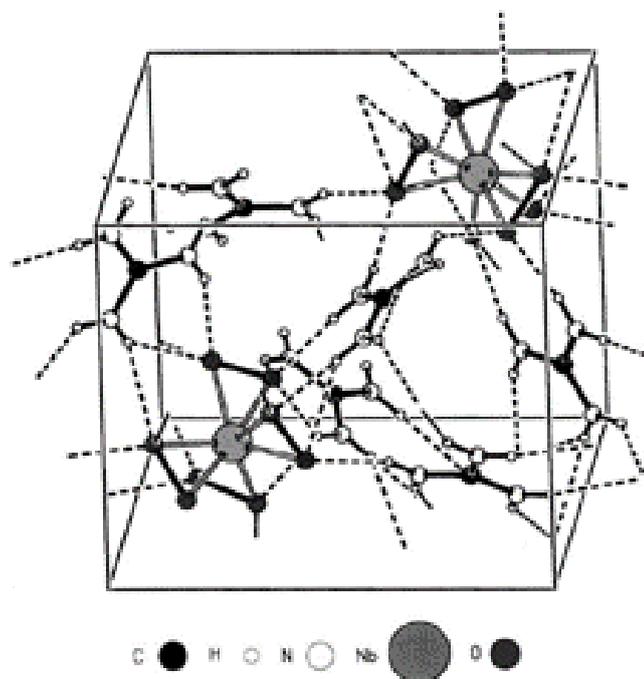
Adaptado de Bayot *et al.* (2003).

Complexo	Dados de infravermelho (cm^{-1})			Composição ^a			
	$\nu_{ass}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\nu(O-O)$	C	H	N	H ₂ O ^b
$(NH_4)_3[Nb(O_2)_4]$	-	-	812	0 (0)	4,13 (4,40)	15,01 (15,30)	-
$(gu)_3[Nb(O_2)_4]$	-	-	818	0 (0)	4,81 (4,48)	31,44 (31,43)	-
$(NH_4)_3$ $[Nb(O_2)_2(ox)_2]$	1725, 1690	1402, 1390	874, 851	11,96 (12,40)	3,80 (3,10)	10,58 (10,85)	-
$(gu)_3[Nb(O_2)_2(ox)_2] \cdot$ $2H_2O$	1716, 1668	1392	867, 853	15,41 (15,30)	3,81 (4,01)	22,41 (22,95)	6,96 (6,56)
$(NH_4)_3[Nb(O_2)_3(cit)]$	1614	1400	861	17,54 (16,63)	4,32 (4,16)	8,49 (9,70)	-
$(NH_4)_3[Nb(O_2)_3(tart)]$ $1.5H_2O$	1610	1400	849	11,75 (11,48)	4,04 (4,55)	9,98 (10,05)	6,69 (6,46)

^a Calculado pelos valores em parêntesis.

^b Obtido por TGA.

Figura 8 - Célula unitária do complexo $(gu)_3[Nb(O_2)_4]$.



Fonte: Bayot *et al.* (2003).

Quanto à síntese desses complexos, em geral envolve sais inorgânicos contendo o metal de interesse, um agente oxidante peroxídico que normalmente é o peróxido de hidrogênio e um sal, como por exemplo, cloreto de sódio ou cloreto de potássio. Posteriormente há a junção de grupos orgânicos provindos de ácidos carboxílicos ou de aminas, que finalmente fornecem a estrutura requerida destes complexos.

Como já foi descrito anteriormente, há a contaminação dos materiais sólidos finais por metais alcalinos, que é devido à formação de resíduos após degradação térmica dos complexos, portanto a utilização de contra íons como o amônio na síntese desses complexos passa a ser recorrente, e no lugar do sal coloca-se hidróxido de amônio, tornando o meio alcalino.

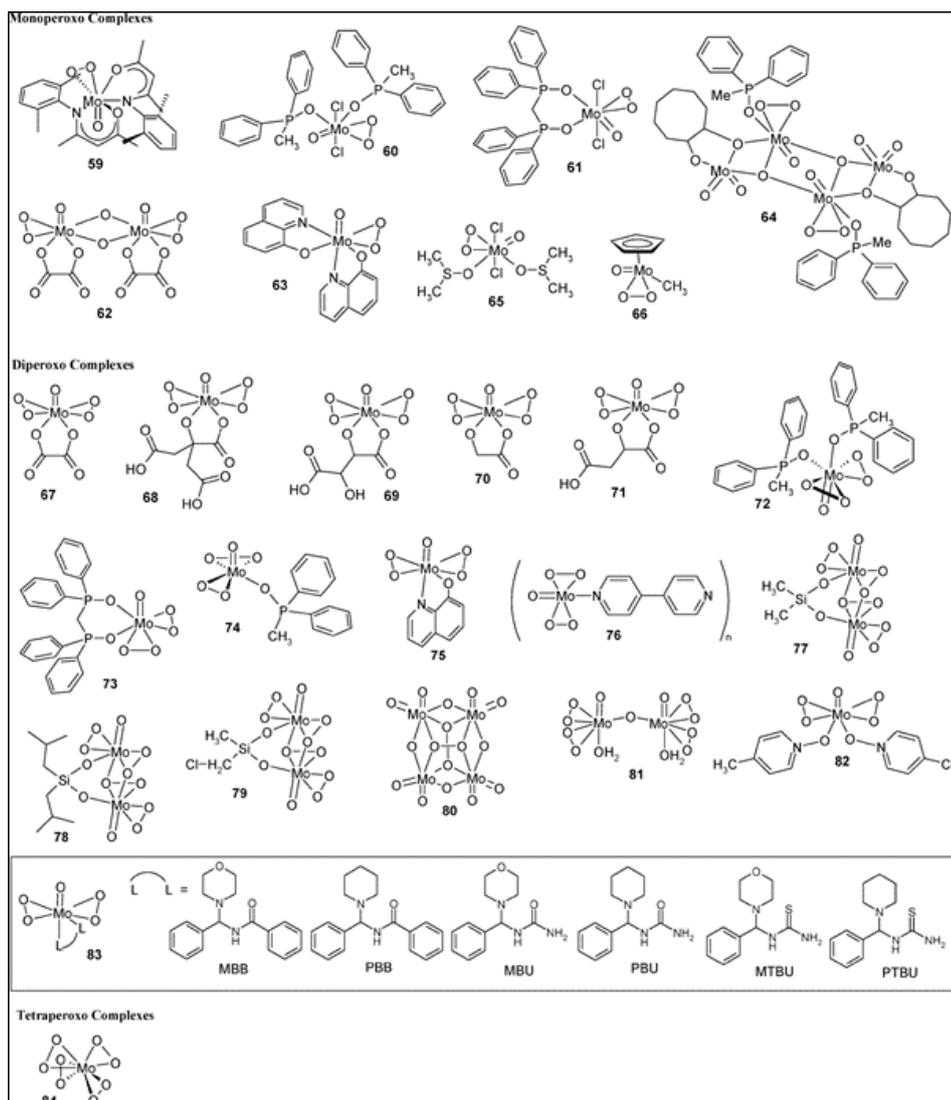
Quanto à utilização do molibdênio frente a outros metais, isso se deve a seletividade das interações do metal e sua resistência e estabilidade térmica.

Os complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio reúnem as principais características necessárias às aplicações mais atuais de peroxo complexos, são sintetizados

facilmente, são solúveis em água e possuem uma grande diversidade de estruturas, além de serem capazes de interagir com sistemas biológicos.

Existe uma grande quantidade de peroxo complexos de molibdênio identificados na literatura, apresentando diferentes aplicações. Alguns destes complexos estão mostrados na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura dos peroxo complexos de molibdênio (VI) isolados.



Fonte: Conte e Floris (2011).

Os complexos apresentados na Figura 9 estão organizados a partir do número de ligantes peroxo ligados ao íon central, que são mono, di ou tetra peroxo complexos, e foram numerados como na Figura 10. As cargas nos complexos foram omitidas para maior clareza a ilustração. Na Figura 10 estão apresentadas as principais bandas no infravermelho de todos esses complexos da Figura 9, bem como o comprimento das ligações do grupo oxo, Mo=O, e

dos grupos peroxo, $\text{Mo}(\text{O})_2$, pois são informações muito úteis na determinação das estruturas dos mesmos.

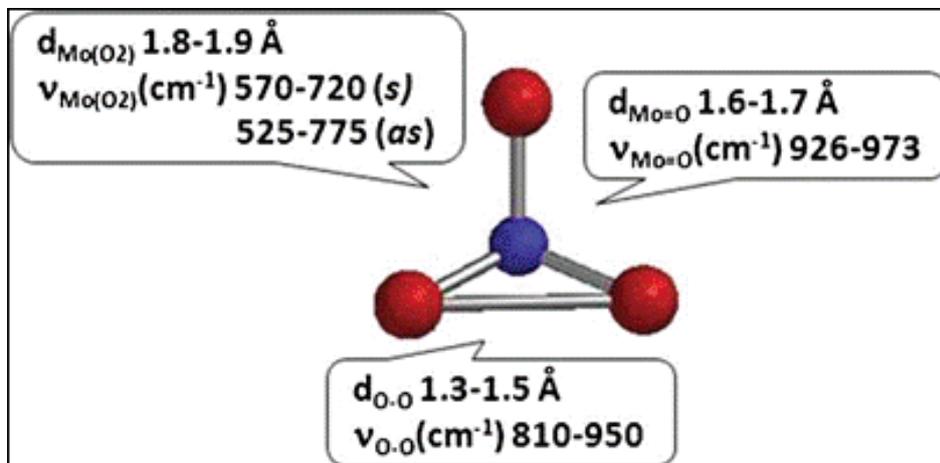
Figura 10 - Propriedades físico-químicas selecionadas dos peroxo complexos de molibdênio.

N.	Complex	Bond Lengths/Å			IR/cm ^{-1a}			
		V=O	V(O ₂)	O-O	V=O	(VO ₂) _s	(VO ₂) _{as}	O-O
Mono peroxo								
1a	(Bu ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> -α-hhip)(<i>S</i> -α-hhip)]·5H ₂ O ^f	1.596	1.878, 1.894	1.441	972	590	562	928
1b	K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> -α-hhip)(<i>S</i> -α-hhip)]·5.5H ₂ O				968	572	553	920
1c	(H ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> -α-hhip)(<i>S</i> -α-hhip)]·3H ₂ O				977	572		
1d	(Et ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> -α-hhip)(<i>S</i> -α-hhip)]·8H ₂ O				973	595	573	918
2	[VO(O ₂)Hbpa](ClO ₄) ^f	1.588	1.878 (av) ^d	1.422	952	561		939
3	[VO(O ₂)Hbpa]	1.597	1.868 (av) ^d	1.431				
4	K[VO(O ₂)heida] ^f	1.599	1.878 (av) ^d	1.441	975	587	567	936
5a	NH ₄ [VO(O ₂)(3-OH-pic) ₂] ^f	1.594	1.888 (av) ^d	1.426				
5b	Bu ₄ N ₄ [VO(O ₂)(3-OH-pic) ₂] ^f	1.543	1.861 (av) ^d	1.352	957	575		945
6a	[VO(O ₂)(3-OH-pa) ₂](ClO ₄) ^f				965		578	944
7	[VO(O ₂)(pa) ₂](ClO ₄)·3H ₂ O ^f	1.577, 1.566 ^g	1.863, 1.913 1.890, 1.922	1.407 1.447	965	573		947
8	[VO(O ₂)(pa) ₂][VO(O ₂)(pa)]·2H ₂ O				962	570		943, 920
9	[VO(O ₂)(pa)(pca)]·H ₂ O ^{h,k}	1.604	1.869, 1.892	1.429	964	586		942
10a	(NH ₄) ₆ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (cit) ₂]·4.5H ₂ O ^f	1.597	1.894, 1.895	1.430	965-952			930
10b	K ₁₀ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (cit) ₂][V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (cit) ₂]·20H ₂ O ^f	1.603	1.884, 1.889					
10c	(NH ₄) ₆ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (cit) ₂]·6H ₂ O ^f	1.595	1.878, 1.885					
11	[VO(O ₂)(pca)(bpy)] ^{k,m}	1.605	1.862, 1.884	1.412	952	579	546	937
12	(BF ₄)[VO(O ₂)(Me ₂ bpy) ₂] ^m	1.556	1.869, 1.877	1.402	946			923
13a	(BF ₄)[VO(O ₂)(<i>t</i> -Bu ₂ bpy) ₂] ^m				963			927
13b	(BF ₄)[V ¹⁸ O ⁽¹⁸⁾ O ₂](<i>t</i> -Bu ₂ bpy) ₂] ^m				919			874
14	[VO(O ₂)(pca)(phen)] ^{k,n}	1.600	1.863, 1.889	1.438	962	582	549	933
15	[VO(O ₂)(pca)(pcaa)(H ₂ O)]·H ₂ O ^{h,o}	1.598	1.871, 1.875	1.441	974	595	567	937
16	[NH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₃][VO(O ₂)(ox)(pic)]·2H ₂ O ^q	1.597	1.872, 1.932	1.439	962	571	545	927
17	[NH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₃][VO(O ₂)(ox)(pca)] ^{h,p}	1.606	1.865, 1.920	1.430	956	580	547	927
18	[VO(O ₂)(tpa)]Cl ^r	1.609	1.659, 1.863	1.434				
19a	K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>rac</i> -3-phlact) ₂] ^f				980	562		923
19b	(Me ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>rac</i> -3-phlact) ₂] ^f				982	576	541	933, 954
19c	(Bu ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>rac</i> -3-phlact) ₂] ^f				990, 980	581		931
19d	(Pr ₄ N)(NH ₄) ₃ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>rac</i> -3-phlact) ₂] ^f				983	582		929
20a	K ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				979	562		924
20b	(NH ₄) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				977	545		927, 938
20c	(Me ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				983	579	540	932, 954
20d	(Et ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				989	582	540	933
20e	(Pr ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				988	580	540	934
20f	(Bu ₄ N) ₂ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f				990	583	539	931
21a	(NH ₄) ₄ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> ³ -phlact) ₂] [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂]·2H ₂ O·2MeOH·2H ₂ O ^f				982	567		923
21b	(NEt ₄)(NH ₄) ₃ [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>R</i> ³ -phlact) ₂] [V ₂ O ₂ (O ₂) ₂ (<i>S</i> -3-phlact) ₂] ^f	1.590, 1.583	1.863, 1.885	1.428	982	575		929
22	VO(O ₂)(pzH)(HB(pz) ₂) ^f	1.590	1.863, 1.880	1.433	983	566	535	939
23	VO(O ₂)(pzH)(B(pz) ₂) ^f		1.867, 1.886	1.410	959	570	538	943
24	VO(O ₂)(HSalhyb)·H ₂ O ^u	1.578	1.876, 1.891	1.429	978	562		921
Di peroxo								
25	{[VO(O ₂) ₂ (NH ₃) ₂]} ₂ {μ-Cu(NH ₃) ₄ }	1.623	1.879, 1.895 1.894, 1.895	1.483 1.476	946	640	613	874
26	[Zn(NH ₃) ₄][VO(O ₂) ₂ (NH ₃) ₂]	1.600 1.599	1.870, 1.885 1.899, 1.908 1.870, 1.875 1.875, 1.895	1.473 1.478 1.457 1.472	990, 975	631	612	881
27	Na[VO(O ₂) ₂ (asn)]·H ₂ O ^r				949	649	557	869
28	Na[VO(O ₂) ₂ (gln)]·H ₂ O ^r				953	660	540	873
29	[NH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₃][VO(O ₂) ₂ F]	1.614	1.886, 1.911 1.874, 1.906	1.476 1.471	944, 976	613, 640	490, 528	868, 884
30	(NH ₄)[VO(O ₂) ₂ (pa)]·H ₂ O ^f	1.580	1.850, 1.907 1.853, 1.887					
31a	Li[VO(O ₂) ₂ (bpy)]· <i>n</i> H ₂ O ^m	1.616	1.882, 1.907	1.463				

Fonte: Conte e Floris (2011).

A Figura 11 mostra um esquema da estrutura dos grupos oxo e peroxo ligados ao molibdênio como íon central, facilitando a identificação das distâncias de ligação e dos grupos que são responsáveis por determinadas absorções de radiação no infravermelho.

Figura 11 - Estrutura dos peroxo complexos de Mo (VI) com distâncias de ligação características e as respectivas absorções no infravermelho.



Fonte: Conte e Floris (2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será descrita a metodologia empregada no desenvolvimento desse trabalho.

3.1. SOLVENTES E REAGENTES

Todos os solventes e reagentes empregados na síntese dos complexos peroxo-carboximolibdato de amônio foram listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Lista de pureza e procedência dos solventes e reagentes empregados.

Solvente e reagentes	Pureza	Procedência
acetona	PA	Isofar e Vetec
Ácido cítrico mono-hidratado	PA	Vetec
Ácido oxálico di-hidratado	PA	Vetec
Ácido L(+) - tartárico	PA	Merck
Água destilada	-	-
Molibdato de amônio tetra hidratado		Isofar
Hidróxido de amônio	PA	Vetec
Peróxido de hidrogênio	PA	Vetec
Trióxido de molibdênio	≥ 99,5%	Sigma-Aldrich

3.2. SÍNTESES DOS COMPLEXOS

A rota de síntese destes complexos foi proposta por Bayot *et al.* (2003), no entanto nossos estudos preliminares indicaram não ser possível realizar a síntese direta sem certas adaptações, devido a um elevado tempo para precipitação e grande consumo de acetona. Portanto, as sínteses dos complexos foram realizadas por meio de uma adaptação da rota de obtenção de peroxo complexos amoniacaís de nióbio proposta por Rocha *et al.* (2012). Desta forma, uma nova rota para a síntese de complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio foi utilizada, envolvendo a obtenção do triperoxo-oxo-molibdato de amônio, um complexo intermediário que também foi caracterizado.

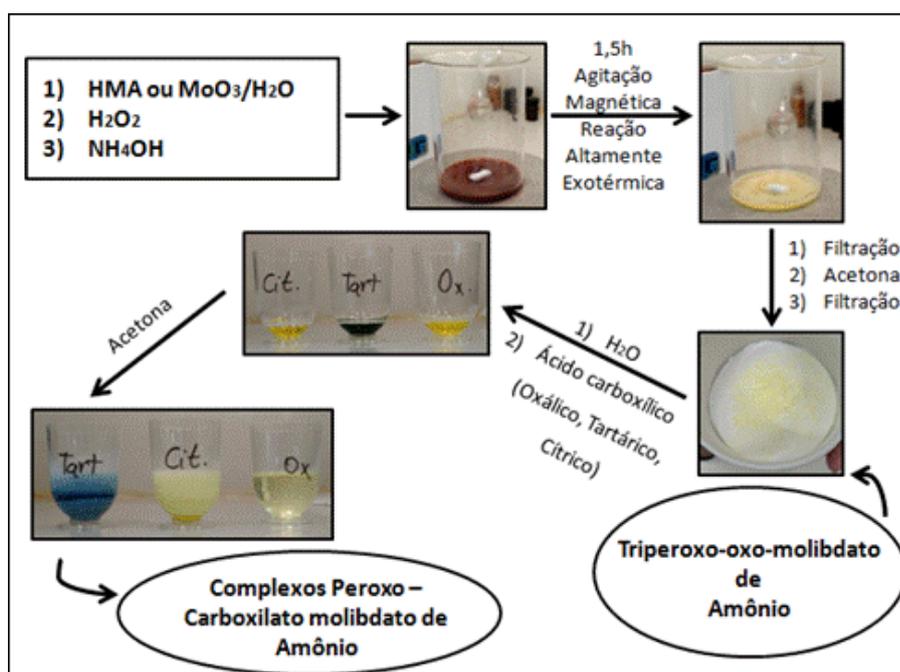
3.2.1. Triperoxo-oxo-molibdato de amônio - TPMA - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_3]$

Adicionou-se 5 mL de água destilada sobre 1 g de trióxido de molibdênio (MoO_3) e em seguida 6 mL de H_2O_2 (solução 30 % p/v) e 6 mL de NH_4OH (solução 25% p/v). Agitou-se a mistura por uma hora até dissolução completa. Após filtração para retirada de traços de material em suspensão, adicionou-se 80 mL de acetona e filtrou-se para obtenção do sólido. O HMA também foi usado como fonte de molibdênio ao invés do óxido, de modo a verificar qual precursor era mais vantajoso.

3.2.2. Complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio

Cerca de 1 g de triperoxo-oxo-molibdato de amônio obtido no item anterior foi dissolvido em 3 mL de água destilada e adicionou-se 1 g de ácido tartárico. Agitou-se a mistura e, após filtração para retirada de traços de material em suspensão, adicionou-se 30 mL de acetona até precipitação do complexo diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$. O mesmo procedimento foi utilizado com o ácido oxálico e o ácido cítrico para a obtenção dos complexos diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ e diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]$, respectivamente. A Figura 12 mostra um esquema simplificado da síntese dos complexos.

Figura 12 - Esquema simplificado da síntese dos complexos.



Fonte: própria autora.

3.3. CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas diferentes técnicas para a caracterização dos complexos estudados neste trabalho. As condições de análise estão apresentadas a seguir.

3.3.1. Solubilidade

A solubilidade dos complexos em água é de extrema importância, visto que o uso desses complexos envolve essencialmente essa propriedade. Deste modo, a solubilidade dos complexos foi obtida pesando-se o quanto de massa dos complexos era solúvel em 1,0 mL de água destilada.

A análise foi feita transferindo-se 1 mL de água destilada medidos em pipeta de 1,0 mL para um eppendorf, onde a massa do eppendorf, mais a água e o apoio do eppendorf era pesada em balança analítica. Em seguida adicionava-se pequenas quantidades dos complexos, observando se os mesmos eram completamente dissolvidos e pesava-se em balança analítica.

Este processo era realizado até observamos um valor de massa que não era mais solubilizado em 1,0 mL de água, e a solubilidade era estimada de acordo com a última massa de complexo pesada que era solúvel nestes 1,0 mL de água. Foi feita a solubilidade para os complexos TPMA, MOX e MOTAR. O complexo MOCIT é higroscópico e não havia quantidade suficiente do complexo TPMA 4 para realizar essa análise.

3.3.2. Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho mostra a absorção da radiação na faixa de 10.000 a 100 cm^{-1} por espécies que sofrem mudanças em seus estados vibracionais. Se após a vibração a estrutura gerada tiver um do momento de dipolo diferente, a absorção é ativa no infravermelho e, portanto, observa-se uma banda. O conjunto de bandas de uma amostra gera um espectro de absorção versus frequência ou número de onda da radiação, sendo então possível, por meio dos espectros, identificar grupamentos funcionais característicos de substâncias. Neste trabalho utilizou-se esta técnica para identificar os complexos, sobretudo a natureza dos ligantes.

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Nicolet 6700-FTIR, pertencente ao Instituto de Química - UFRJ, utilizando pastilhas de KBr, 16 scans, detector DTGS de KBr e fonte de infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}).

3.3.3. Difratometria de Raios X (DRX)

A análise por difração de raios X é utilizada para estudar a cristalinidade de amostras sólidas e neste trabalho foi utilizada para investigar a estrutura cristalina dos complexos estudados. Esta medida foi realizada em um difratômetro modelo Ultima IV, da marca Rigaku, pertencente ao Instituto de Química - UFRJ, utilizando a radiação $K_{\alpha}\text{Cu}$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com foco normal. A varredura foi realizada de 5° a 80° , ângulo de 2θ , com passo de $0,02^{\circ}$.

Os raios-X nos experimentos de difração de raios X (DRX) são gerados pelo bombardeamento de um metal, tipicamente Cu ou Mo, por um feixe de elétrons emitidos por um filamento quente. Normalmente utilizam-se os raios-X de maior intensidade gerados a partir do decaimento de elétrons na camada L para a camada K.

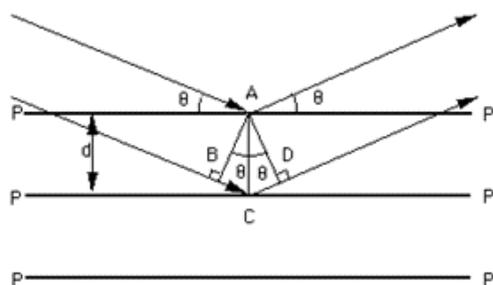
O comprimento de onda dos raios-X é da ordem de 1 \AA , o que permite que seja uma sonda da estrutura, pois é de mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas.

O princípio da difração é dado pela lei de Bragg. Quando um raio-X é refletido por planos paralelos equidistantes formados por átomos de um cristal (Figura 13), a interação construtiva pode ocorrer se a seguinte relação, chamada de lei de Bragg, for obedecida:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do feixe, n é um número inteiro e representa a ordem do espalhamento e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Figura 13 - Difração de um conjunto de planos mostrando a derivação da lei de Bragg.



Fonte: própria autora

3.3.4. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de termogravimetria apresenta a variação de massa de amostras quando se aumenta a temperatura sob corrente de um gás e, por meio desta informação, é possível determinar a quantidade de água e de ligantes nas amostras de complexos estudados além de fornecer informações sobre a estabilidade térmica destes.

Na análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês *Diferencial Scanning Calorimetry*), por sua vez, determina-se o calor envolvidos nos processos que ocorrem quando se aumenta a temperatura de uma amostra sob corrente de gás. Portanto, estudam-se os eventos endotérmicos ou exotérmicos que ocorrem devido a transições de fase ou reações mediante absorção ou liberação de calor.

As análises térmicas foram feitas utilizando-se os equipamentos TA Instruments SDT Q600, pertencente ao Instituto de Química – UFRJ. Todas as análises foram realizadas em atmosfera inerte, com vazão de 30 mL/min de Nitrogênio (N₂) e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 800 °C.

3.3.5. Espectroscopia de Refletância Difusa na região do Ultravioleta e Visível

A absorção da radiação visível e ultravioleta por uma substância ocorre se ela provocar transições eletrônicas. Portanto, essa absorção é característica de cada substância e depende principalmente do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas, íons ou espécies presentes, sendo muito útil na identificação e estudo de materiais como os complexos.

Os complexos envolvendo metais de transição devido à aproximação dos ligantes tem a quebra da degenerescência dos orbitais d do átomo central, causando um desdobramento de conjuntos de orbitais, que para geometria tetraédrica, por exemplo, o primeiro conjunto de orbitais d (d_{xz} , d_{xy} e d_{yz}) é triplamente degenerado (t_{2g}) e o segundo conjunto de orbitais d (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) é duplamente degenerado (e_g). Dependendo da geometria dos ligantes ao redor do íon metálico, diferentes formas de desdobramento dos orbitais podem ocorrer.

Em geral para as ligações apresentarem bandas características nos espectros de absorção na região ultravioleta (transições eletrônicas de alta energia) e na região visível, estas ligações devem obedecer às regras de seleção, onde transições envolvendo mudança de multiplicidade são proibidas e transições que envolvem redistribuição de elétrons em uma única camada quântica (Regra de Seleção de Laporte) também são proibidas, ou seja, as transições internas d-d são proibidas e somente vão apresentar bandas nesta região as

transições permitidas, relativas à transferência de cargas e algumas transições onde as regras são quebradas, pois os orbitais p dos ligantes junto aos orbitais d do íon central, diminuem o caráter d da transição, quanto maior a mistura mais permitida é a transição.

Para complexos em forma de pó a técnica mais utilizada é a refletância difusa, técnica na qual são observadas as bandas na região ultravioleta, visível e até infravermelho, podendo gerar informações sobre o estado de oxidação do metal, a geometria do complexo e a interação com os ligantes, visto que para determinadas estruturas dos complexos, são esperadas algumas bandas, e em geral, bandas na região visível são atribuídas às ligações $d-d$, que são responsáveis pela cor dos complexos e bandas na região ultravioleta são atribuídas ao estado de oxidação do metal e sua interação com os ligantes.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência, perpendicularmente. A primeira camada de partículas espalhadoras, aleatoriamente orientada, espalha a luz em todas as direções, independentemente do ângulo de incidência, assegurando a iluminação difusa das outras partículas. A luz espalhada pela amostra e a da referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por uma fotomultiplicadora, situada no topo da esfera. Dado a esfera ter que espalhar toda a luz e não absorver nenhuma, ela é perfeitamente revestida com um pigmento branco. O espectro experimental contém uma parte de absorção e uma parte de espalhamento. A equação básica para descrição fenomenológica da reflexão difusa é a equação de transferência de radiação:

$$-\frac{dI}{k\rho dS} = I - \frac{j}{k} \quad \text{(Equação 1)}$$

em que I é a intensidade da luz incidente, de um dado comprimento de onda; dI/dS é a variação da intensidade com caminho óptico; ρ é a densidade do meio; k é um coeficiente de atenuação, relacionado com a perda total de radiação devido a absorção e o espalhamento e, j é a função espalhamento.

A Equação 1 pode ser simplificada pela aproximação de Schuster-Kubelka-Munk. Na teoria, os fluxos de luz incidente e espalhada são aproximados a dois fluxos I e J , perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas, onde I é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto J é o fluxo da luz difusivamente espalhada, e a reflexão difusa da amostra (R_∞) está relacionada a uma absorção aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função Kubelka-Munk (K-M), como mostra a equação 2.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{K/S} \quad \text{(Equação 2)}$$

onde R_{∞} é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro, as constantes K e S são características do material que está sendo analisado.

As análises de espectroscopia na região ultravioleta-visível dos complexos no estado sólido (refletância difusa) foram feitas utilizando-se o espectrofotômetro UV-2600, da marca Shimadzu, pertencente ao Instituto de Química – UFRJ, o material de referência foi BaSO_4 .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão analisados os resultados obtidos durante todo o estudo, desde a síntese em si, até a caracterização de cada complexo obtido.

4.1. SÍNTESES

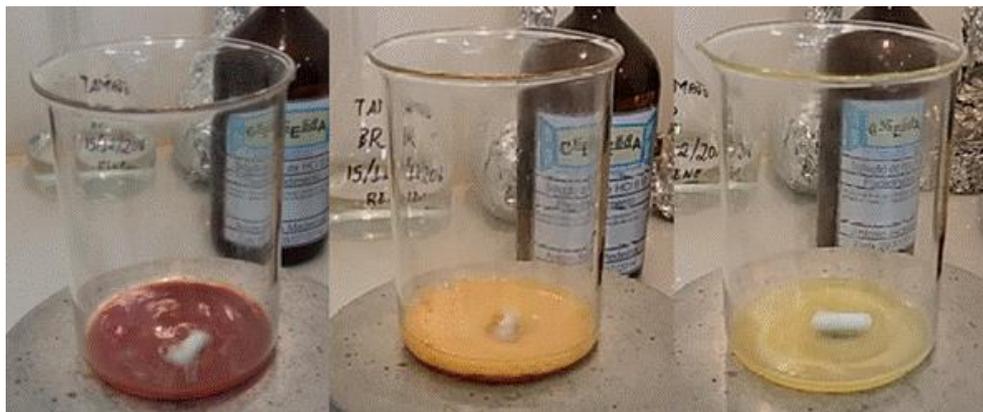
A reação do MoO_3 ou HMA com H_2O_2 e NH_4OH é altamente exotérmica e mesmo para pequenas quantidades dos precursores de molibdênio, por exemplo, cerca de 4 g, é necessário utilizar um béquer de elevada capacidade, 2 L, pois o calor liberado decompõe o peróxido com grande evolução de gás, causando derramamento da solução para fora da vidraria. A reação com HMA é mais rápida do que com o MoO_3 , resultado esperado uma vez que o HMA é solúvel em água, e, portanto, a superfície de contato entre os reagentes é maior. As massas dos reagentes (MoO_3 e HMA) foram pesadas em balança analítica e os volumes foram medidos em provetas de 10 mL (H_2O destilada, H_2O_2 e NH_4OH) e 100 mL (acetona).

Durante a reação de aproximadamente 1 hora sob agitação magnética, é observada mudança de coloração. O MoO_3 é dispersado em água destilada, e, após a adição de H_2O_2 e NH_4OH a solução rapidamente fica vermelho-amarronzada e, neste momento ocorre liberação de calor com evolução de gás, provavelmente oxigênio, devido à decomposição do peróxido.

O sistema é deixado reagir sob agitação e torna-se mais claro, passando por laranja até formar uma solução límpida de cor amarela clara como é observado na Figura 14. O mesmo acontece quando se utiliza HMA. Este fato é uma indicação de mudança do estado de oxidação do metal envolvido na reação, o molibdênio, ou formação de espécies não estequiométricas ou também da mudança dos ligantes.

Esta solução límpida era filtrada para retirada de traços de óxido ou HMA que não reagiram e, após a adição de acetona, observou-se a precipitação de um sólido, o complexo triperoxo-oxo-molibdato de amônio (TPMA). O sólido é um pó amarelo claro, fino, pouco denso, bastante solúvel em água e não higroscópico. Os espectros de FTIR dos sólidos sintetizados com os dois precursores de molibdênio indicaram que o complexo é o mesmo independente do precursor. O TPMA foi o complexo intermediário utilizado para sintetizar os outros três complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio, tanto o TPMA a partir de MoO_3 quanto o a partir de HMA.

Figura 14 - Mudança de coloração da reação após a adição de H_2O_2 e NH_4OH .



Fonte: própria autora

Outro complexo intermediário (TPMA 4) também foi obtido utilizando esta mesma síntese, neste caso apenas utilizando-se HMA e não MoO_3 , no entanto o sistema após a adição da acetona ficou em repouso para completa precipitação por 6 dias. O precipitado também era um pó amarelo claro, fino, pouco denso e solúvel em água, porém o espectro de FTIR deste sólido indicou que ele tem uma estrutura diferente dos sólidos anteriores, como será discutido posteriormente. Na Figura 15 pode-se observar os complexos TPMA e TPMA 4 em forma de pó.

Figura 15 - Da esquerda para a direita, o TPMA a partir de MoO_3 , o TPMA a partir de HMA e o TPMA 4 obtido a partir de HMA respectivamente.



Fonte: própria autora

A síntese do complexo diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio (MOX) foi então realizada em um béquer de vidro (100 mL ou 150 mL), onde o ácido oxálico e o TPMA foram dissolvidos em água destilada, deixando-se reagir sob agitação, e em seguida adicionou-se a acetona na solução para que ocorresse a precipitação do complexo.

Como o ácido oxálico é menos solúvel em água do que o ácido cítrico e o ácido tartárico, a quantidade de água necessária para dissolver o ácido oxálico junto ao TPMA foi

maior, e isso também ocasionou a necessidade de uma quantidade maior de acetona para precipitar o complexo, ou seja, para obter o diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio foi necessário triplicar a quantidade de água e acetona em relação à quantidade utilizada com os outros ácidos carboxílicos, sendo necessários então 9 mL de água destilada e 100 mL de acetona, todos os volumes medidos em provetas de 10 mL e 100 mL respectivamente.

Além disto, este complexo precisa de um período de tempo maior para a precipitação. Logo após a adição de acetona, a solução contendo o complexo fica turva, porém não é observada formação de precipitado, apenas depois de alguns dias (1 a 4 dias) em repouso, a temperatura ambiente e com béquer descoberto, observa-se um precipitado branco. O sólido branco tem formato de minúsculos cristais e após aproximadamente duas semanas sob as mesmas condições de precipitação citadas anteriormente há formação de monocristais. Na Figura 16, pode-se observar o complexo em forma de pó e de cristais.

Figura 16 - Da esquerda para a direita, o pó do complexo MOX filtrado, o início da formação de cristais e alguns monocristais já formados, respectivamente.



Fonte: própria autora

A síntese do complexo diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio (MOCIT) foi realizada em béquer de vidro (100 mL ou 150 mL), as quantidades de água e acetona descritas pela rota sintética foram respeitadas, e a precipitação do complexo amarelo inicialmente viscoso foi observada. O complexo é muito higroscópico, e logo após a adição de acetona para a precipitação, ele adquiriu um aspecto de um líquido viscoso, até que após alguns minutos e agitação com um bastão de vidro, ele se tornou sólido.

O sólido é um pó fino, porém em contato com ar ele se liquefaz rapidamente, portanto filtrar o complexo não é uma opção, para secar e isolar o sólido e conseguir o pó fino foi necessário deixar a acetona evaporando em um dessecador por alguns dias, sempre fazendo vácuo. O complexo é mantido em geladeira e para qualquer tipo de análise ele fica o menor

tempo possível exposto ao ar para que não se liquefaça. Na Figura 17, pode-se observar o complexo com aspecto de um líquido viscoso logo após a adição de acetona e posteriormente o complexo em forma de pó.

Figura 17 - O complexo MOCIT com aspecto de um líquido viscoso e em forma de pó respectivamente.



Fonte: própria autora

A síntese do complexo diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio (MOTAR) foi realizada nas mesmas condições do complexo anterior, o MOCIT. No entanto, logo após a adição de acetona na solução já foi possível enxergar o precipitado. Como pode ser observado na Figura 18, o sólido era um pó fino, leve e azul. Pode-se também observar que a solução sobrenadante apresenta coloração intensa, indicando que parte do complexo metálico ainda está em solução.

Figura 18 - Da esquerda para a direita, o complexo MOTAR precipitado após a adição de acetona e o complexo azulado em forma de pó respectivamente.



Fonte: própria autora

4.2. SOLUBILIDADE

A solubilidade de todos os complexos em água foi determinada, pelo fato de que uma grande solubilidade é uma característica desejável para que os complexos sejam utilizados como precursores de molibdênio para síntese de catalisadores ou outros sólidos a base de molibdênio suportado.

A Tabela 3 mostra os valores de solubilidade obtidos para os sólidos estudados. O MOCIT é o mais solúvel de todos, sendo inclusive um material altamente higroscópico e difícil de manipular por causa desta característica. Não existem resultados destes materiais na literatura para que pudesse ser feita uma comparação.

Tabela 3: Solubilidade dos complexos em água a 20 °C.

Complexo	Solubilidade (g L ⁻¹)
TPMA	350
MOX	60
MOTAR	400
MOCIT	∞

O MOTAR e o TPMA apresentaram solubilidades muito próximas entre si e o MOX foi pouco solúvel, o que parece uma inconsistência em relação à síntese, na qual o complexo só se solidificava com a adição de grandes quantidades de acetona. Deste modo, seria importante repetir estas medidas numa etapa posterior deste estudo.

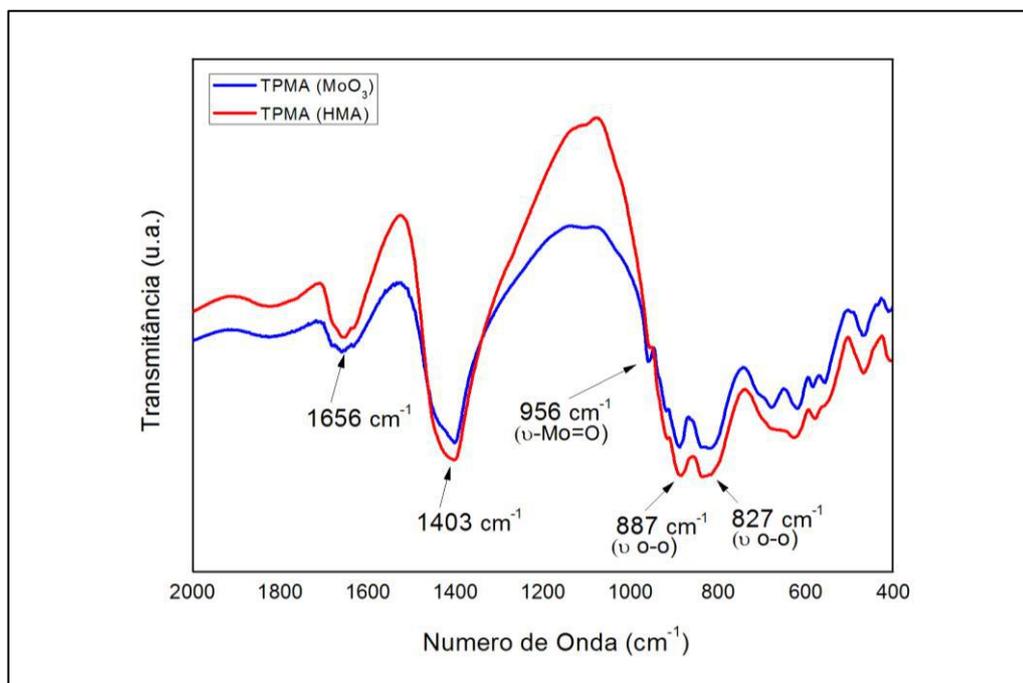
4.3. FTIR

Os espectros de FTIR dos complexos estão apresentados apenas na faixa de 2000 a 400 cm⁻¹, que é a região em que aparecem as bandas relativas à vibração dos ligantes, com o intuito de facilitar a compreensão e discussão das bandas que caracterizam os complexos peroxo-carboxomolibdato de amônio como peroxo complexos.

As estruturas propostas para os complexos estão sem as cargas e sem o contra-íon amônio (NH₄⁺) para simplificar e ficar mais clara a interpretação. Os espectros de infravermelho completos de cada complexo estão disponíveis nos apêndices.

Os espectros de FTIR dos complexos TPMA sintetizados com MoO_3 e com HMA são muito semelhantes (Figura 19), indicando que o complexo final TPMA tinha a mesma estrutura independentemente do precursor de molibdênio.

Figura 19 - Espectro de IV do TPMA a partir dos dois precursores de Mo utilizados.



Fonte: própria autora

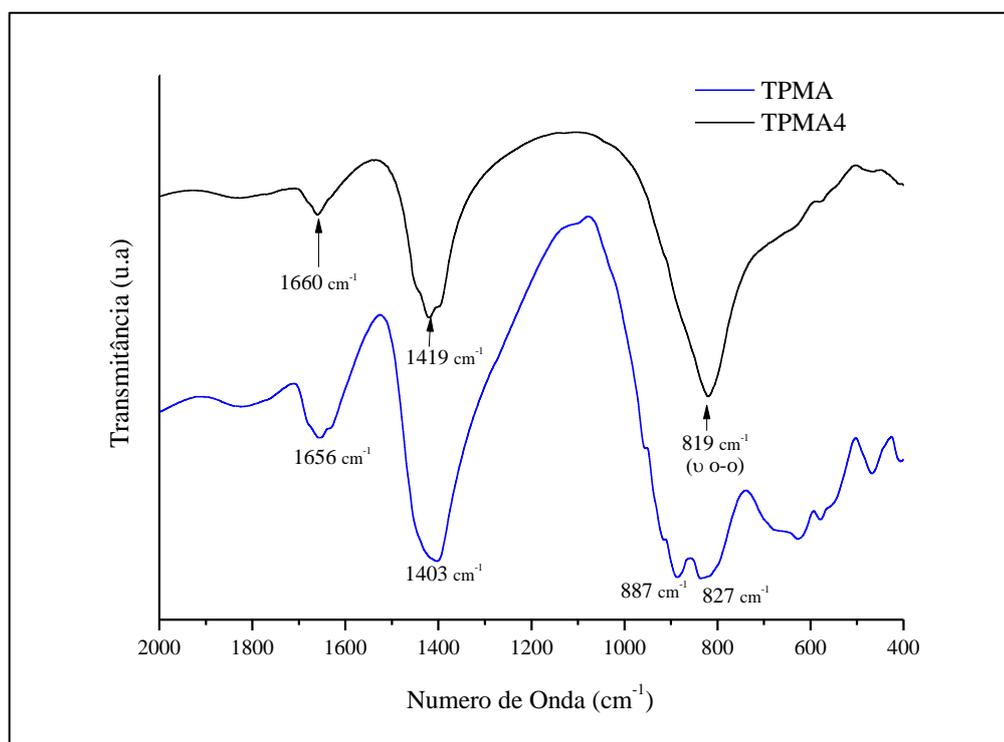
Para este complexo podem-se destacar a banda em 956 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional do grupo oxo ($\text{Mo}=\text{O}$), as bandas em 887 cm^{-1} e 827 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais do grupo peroxo ($-\text{O}-\text{O}-$), caracterizando um peroxo-oxo complexo e a banda em 1403 cm^{-1} devido à presença do íon amônio, atribuída à deformação simétrica do grupo NH_4 . As bandas em torno de 1656 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação angular simétrica no plano do grupo OH , $\delta_s(\text{OH})$, provavelmente pelo fato das amostras não terem sido submetidas à secagem e também $\delta_s(\text{NH}_4)$ do grupo catiônico amônio.

Os espectros deste complexo são compatíveis com o triperoxo-oxo-molibdato de amônio - TPMA - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_3]$.

O espectro IV do outro complexo intermediário que também foi sintetizado, chamado de TPMA4, indicou que a estrutura era diferente da estrutura do TPMA, como pode ser observado pela Figura 20 na qual os dois espectros estão apresentados na mesma escala. É possível identificar uma banda em 819 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional do grupo peróxido ($-\text{O}-\text{O}-$) e uma banda em 1419 cm^{-1} devido à presença do íon amônio, atribuída à deformação simétrica do grupo NH_4 .

A ausência de bandas em torno de $910\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao modo vibracional do grupo oxo ($\text{Mo}=\text{O}$) é um indicativo que esse complexo contém apenas o grupamento peroxo ($-\text{O}-\text{O}-$). A banda em torno de 1660 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupo OH , $\delta_s(\text{OH})$, provavelmente pelo fato das amostras não terem sido submetidas à secagem ou também $\delta_s(\text{NH}_4)$ do grupo catiônico amônio. O espectro deste complexo é compatível com o tetraperoxo-molibdato de amônio – TPMA4 – $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$.

Figura 20 - Espectros de infravermelho dos complexos TPMA e TPMA 4.



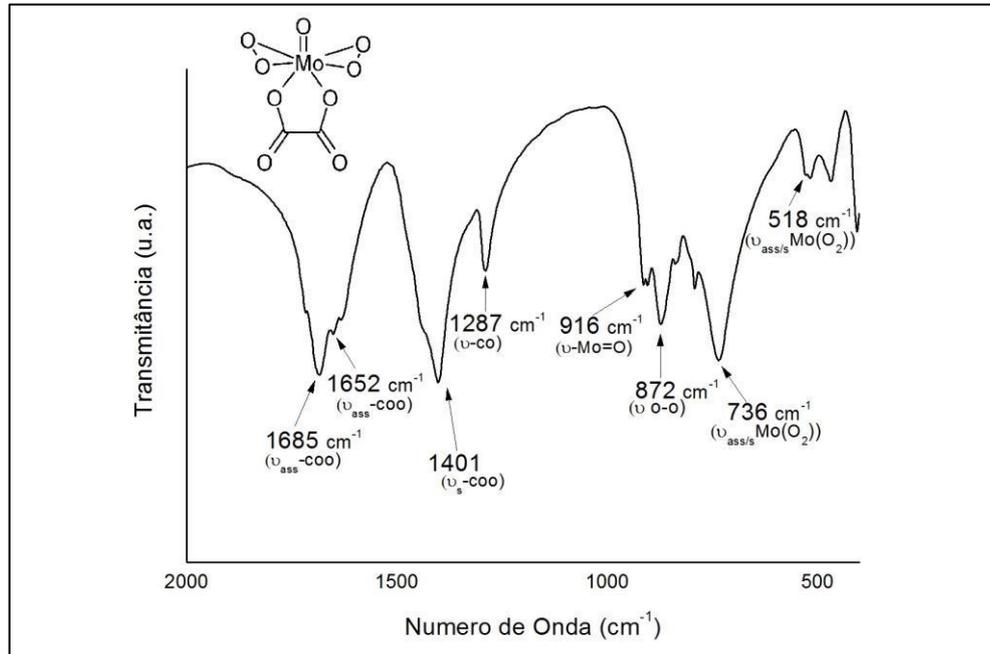
Fonte: própria autora

O espectro de FTIR do complexo MOX está mostrado na Figura 21, apresentando várias bandas relativas aos grupos ligantes oxalato e peroxo.

Pode-se destacar as bandas em 1685 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo ($-\text{COO}$) respectivamente, a banda em 1287 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional de estiramento do grupo ($-\text{C}-\text{O}$), as bandas em 916 cm^{-1} e 872 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais dos grupos $\text{Mo}=\text{O}$ e ($-\text{O}-\text{O}-$), respectivamente, caracterizando um complexo diperoxo-carboxo. As bandas em 736 cm^{-1} e 518 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos do grupamento $\text{Mo}(\text{O}_2)$.

O espectro deste complexo é compatível com o diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio - MOX - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

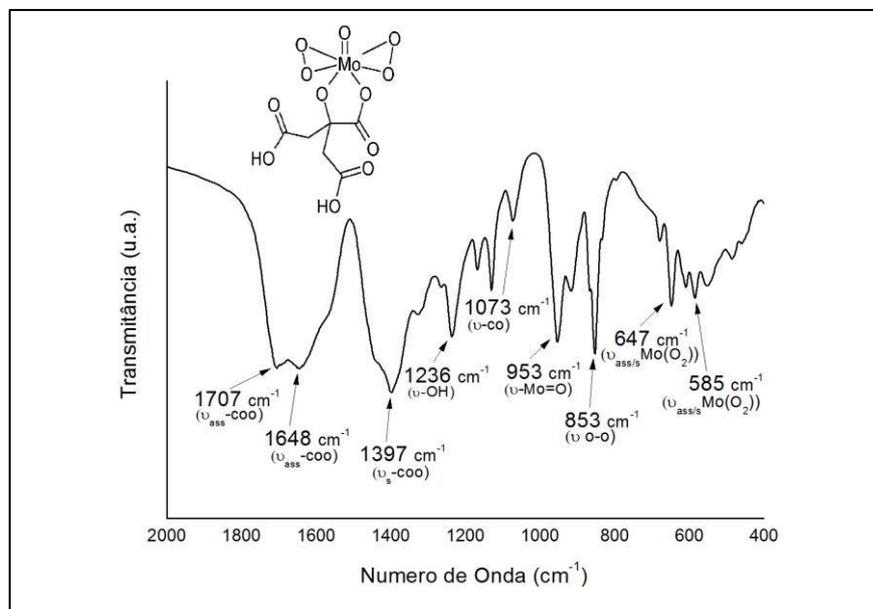
Figura 21 - Espectro de infravermelho do MOX.



Fonte: própria autora.

O espectro de infravermelho do MOCIT observado na Figura 22 também apresenta várias bandas relativas aos grupos ligantes, mas neste caso, citrato e peroxo.

Figura 22 - Espectro de infravermelho do MOCIT.



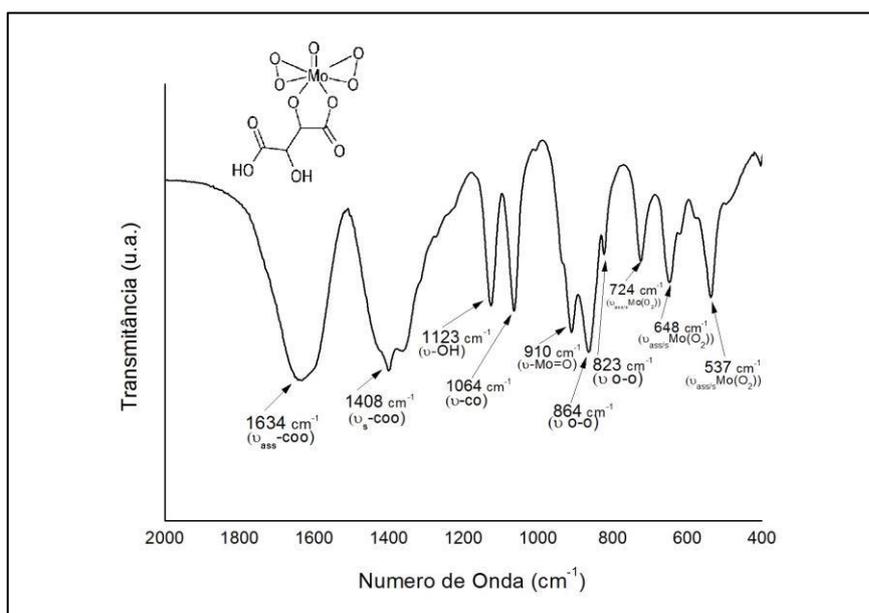
Fonte: própria autora

Destaca-se as bandas em 1707 cm^{-1} , 1648 cm^{-1} e 1397 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo (-COO) respectivamente, a banda em 1236 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional da flexão do plano do grupamento (-OH), a banda em 1073 cm^{-1} atribuída ao alongamento da ligação (-C-O), as bandas em 953 cm^{-1} e 853 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais dos grupos Mo=O e (-O-O-), respectivamente, caracterizando um complexo diperoxo-carboxo, e as bandas em 647 cm^{-1} e 585 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos do grupamento Mo(O₂).

O espectro deste complexo é compatível com o diperoxo-oxo-citromolibdato de amônio - MOCIT - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)]$.

No espectro de FTIR do MOTAR (Figura 23) podem-se destacar as bandas em 1634 cm^{-1} e 1408 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo (-COO) respectivamente, a banda em 1123 cm^{-1} atribuída a flexão do plano do grupamento (-OH), a banda em 1064 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional de alongamento da ligação (-C-O), a banda em 910 cm^{-1} atribuída ao modo vibracional do grupo Mo=O, as bandas em 864 cm^{-1} e 823 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais do grupo (-O-O-), caracterizando um complexo diperoxo-carboxo, e as bandas em 724 cm^{-1} , 648 cm^{-1} e 537 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos do grupamento Mo(O₂).

Figura 23 - Espectro de infravermelho do MOTAR.



Fonte: própria autora

O espectro deste complexo é compatível com o diperoxo-oxo-tartaromolibdato de amônio - MOTAR - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$.

Na Tabela 4 estão compiladas e apresentados números de onda de todas as principais bandas observadas nos espectros dos complexos sintetizados neste trabalho e suas respectivas atribuições, incluindo os dados reportados na literatura, para facilitar a identificação e comparação entre eles.

É possível concluir que existe um bom acordo entre os dados obtidos e os reportados. Vale a pena ressaltar a dificuldade de encontrar na literatura os espectros originais dos peroxocomplexos de molibdênio.

A grande maioria dos trabalhos apresenta apenas algumas bandas características, o que dificulta a comparação. Este fato tanto é verdade que algumas dos dados apresentados na Tabela 3 não tem o respectivo dado da literatura. Segundo nossas pesquisas, não foram encontrados os espectros dos peroxomolibdatos de amônio não complexos.

Tabela 4: Dados de infravermelho dos peroxocomplexos de molibdênio. Os dados citados como ref são relativos à referência e os dados exp são os obtidos experimentalmente.

Complexo	Bandas características (cm ⁻¹)											
	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{ass/s}}(\text{Mo}(\text{O}_2))$	$\nu_{\text{ass/s}}(\text{Mo}(\text{O}_2))$	$\nu(\text{OH})$
	ref ^a	exp	ref ^a	exp	ref ^a	exp	ref ^a	exp	exp	ref ^a	exp	exp
MOX	920	916	874	872	1695, 1686 e 1654	1685, 1652	1400	1401	1287	600 e 650	736, 518	-
MOCIT	954	953	856	853	1636	1707, 1648	1410	1397	1073	600 e 650	647, 585	1236
MOTAR	950	910	848	864, 823	1609	1634	1401	1408	1064	600 e 650	724, 648, 537	1123
TPMA	-	956	-	887,827	-	-	-	-	-	-	-	-
TPMA 4	-	-	-	819	-	-	-	-	-	-	-	-

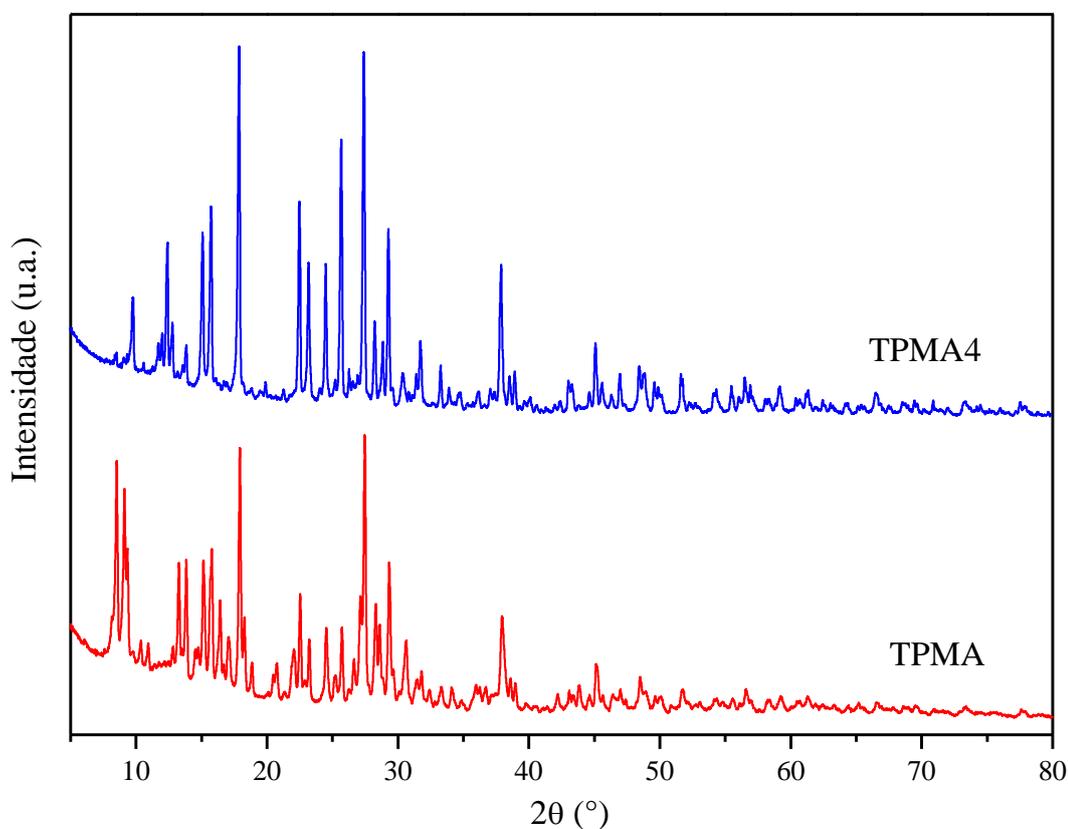
^a Bayot *et al.* (2003).

4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X

Os difratogramas de raios-X do complexo intermediário, TPMA e TPMA 4, estão apresentados na Figura 24 e são compatíveis com materiais de elevada cristalinidade, com a presença de picos finos e bem definidos. Os padrões estão na mesma escala de modo que, é possível verificar que os picos no TPMA 4 são mais intensos, o que pode indicar cristais mais bem definidos.

Até onde vão nossas pesquisas na literatura, este complexo na forma amoniacal não tem sua estrutura cristalina reportada, sendo praticamente impossível identificar seus parâmetros de cristalinidade utilizando o método do pó. Seria necessário realizar o crescimento de cristal para obtenção de cristais grandes o suficiente para se realizar a medida pelo método de monocristal, seguida da devida análise, o que foge do escopo deste trabalho, devido à complexidade do processo.

Figura 24 - Difratogramas de raios-X do TPMA e do TPMA 4.



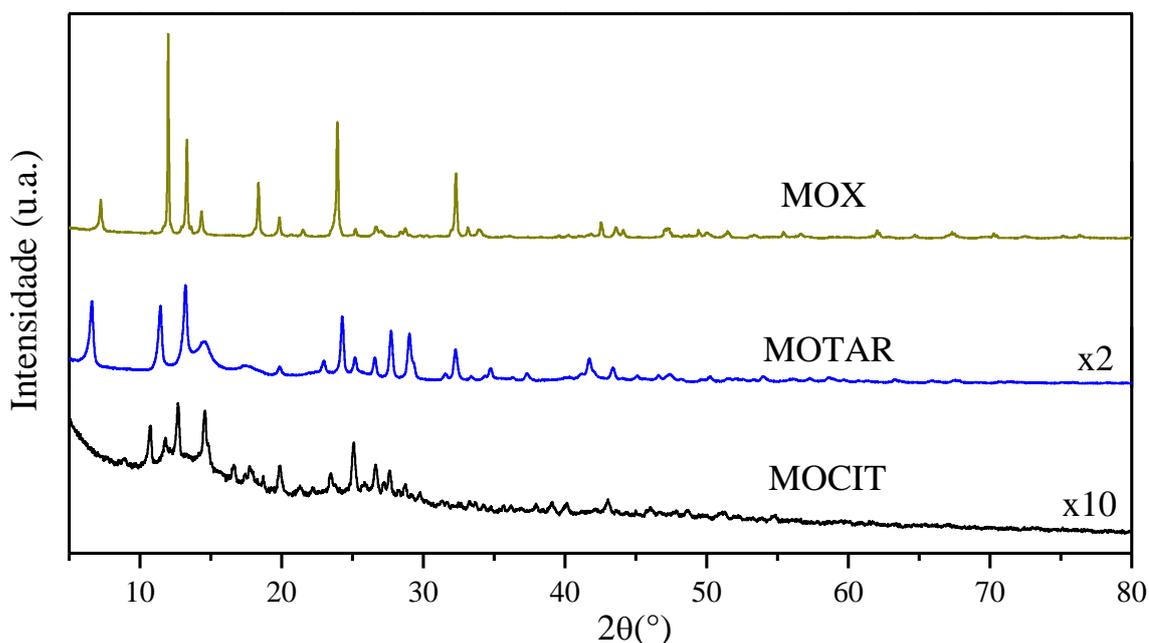
Fonte: própria autora

Uma informação que pode ser obtida é que os maiores picos de difração observados no padrão do TPMA 4 também estão presentes no padrão do TPMA, o que pode ser um indício de que o TPMA se trata de uma mistura dos complexos tetraperoxo e do triperoxo-oxomolibdato de amônio.

Na Figura 25 estão apresentados os padrões de difração de raios-X dos complexos carboxilados. Os complexos MOX e MOTAR são também bem cristalinos, sendo que o MOX apresenta raias muito intensas e finas, compatível com cristais grandes e bem formados. O MOTAR também é cristalino, mas os picos são menos intensos do que o MOX, sendo que seu padrão está apresentado com uma ampliação de duas vezes em relação ao do MOX.

Por outro lado, o MOCIT apresenta picos muito pouco intensos, sendo esperado pelo fato neste complexo ser higroscópico, o que inclusive dificulta sua manipulação para realização da análise.

Figura 25 - Difratomogramas de raios-X dos complexos MOX, MOTAR e MOCIT.



Fonte: própria autora

O complexo diperoxo-oxo-oxalomolibdato de amônio, MOX, foi bem caracterizado por Bayot et al. (2004), de modo que, segundo os autores, sua estrutura cristalina é ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ e parâmetros de célula $a=9,148$; $b=7,066$ e $c=14,115$ Å. No entanto o trabalho não apresenta o difratograma do material, o que dificulta a comparação para adequada identificação. Futuramente deseja-se simular o padrão a partir destes dados

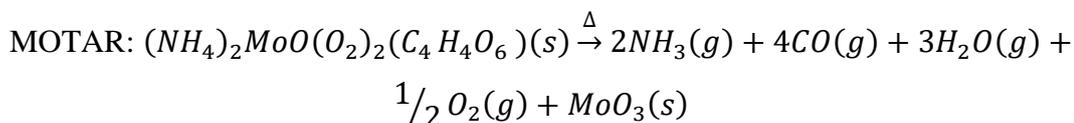
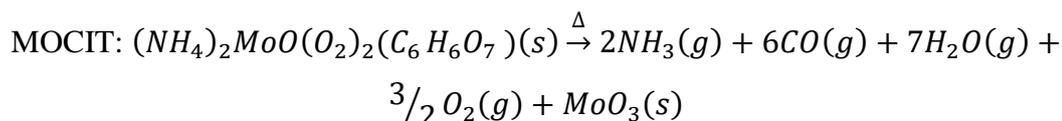
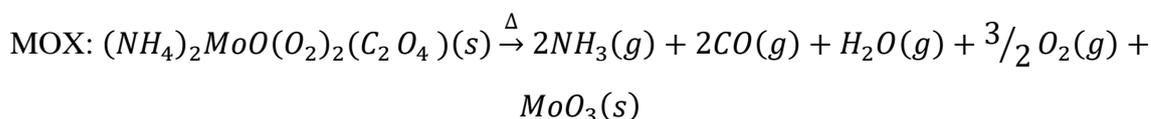
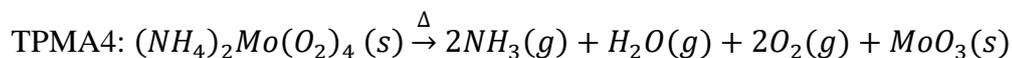
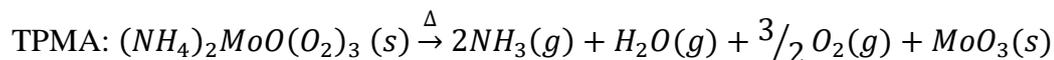
para comparar com os dados obtidos. Neste mesmo trabalho também foram sintetizados os complexos com ácido tartárico e cítrico, mas infelizmente os autores não realizaram medidas de difração de raios-X. Numa próxima etapa deseja-se melhorar a interpretação destes resultados cristalográficos.

4.5. TG & DSC

As análises térmicas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para determinar a quantidade de molibdênio nos complexos e estudar sua estabilidade sob aquecimento e vazão de gás inerte, o nitrogênio.

Os termogramas e as curvas calorimétricas fornecem informações que tornam possível avaliar a decomposição dos diferentes grupos funcionais presentes nos complexos.

Com base nas estruturas propostas para os complexos, a simples decomposição deles ocorreria segundo as seguintes reações químicas:



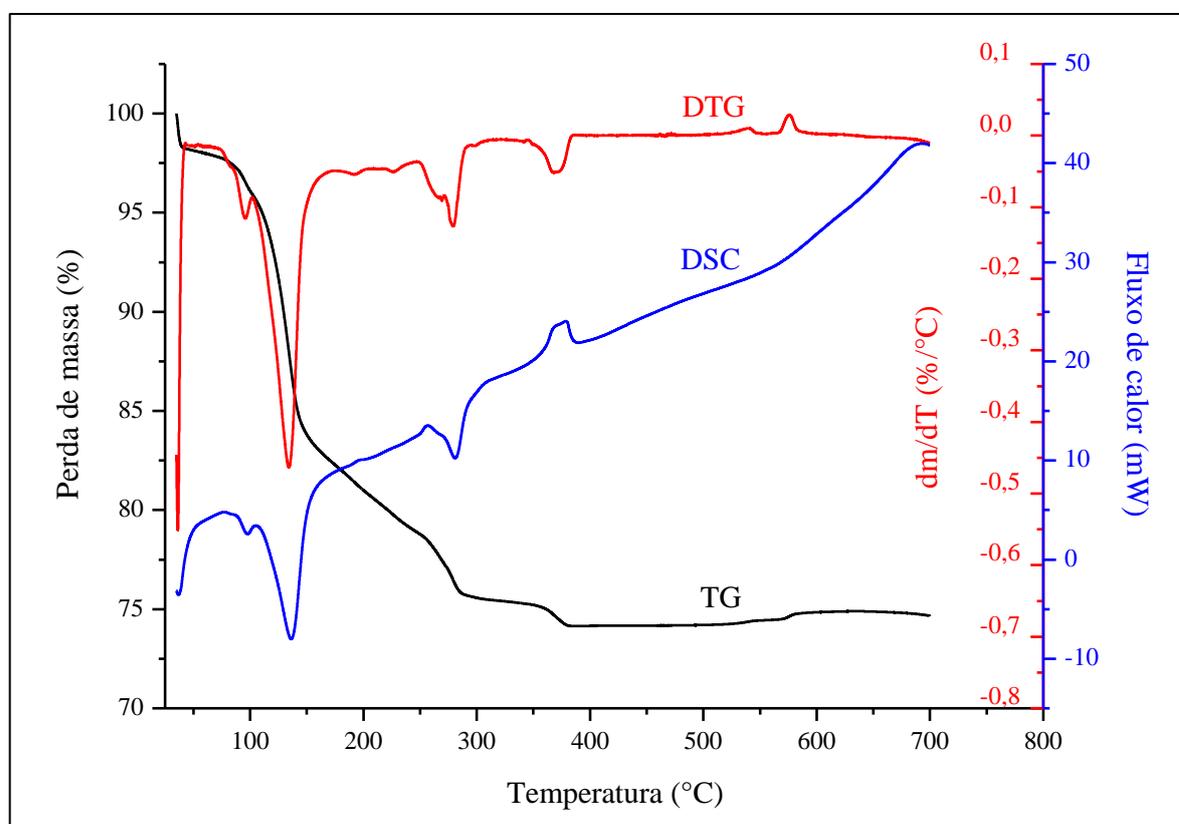
Durante a decomposição de todos os complexos ocorre formação de amônia, água e o oxigênio que são liberados em fase gasosa, o que inclui o TPMA e o TPMA4.

As reações de decomposição dos complexos com ligantes carboxílicos foram propostas supondo formação de CO, mas o próprio oxigênio liberado pode reagir e formar CO₂, porém como a decomposição é realizada em atmosfera inerte e o peróxido se decompõe em temperaturas amenas, optamos por colocar a reação com geração de CO. Segundo esta proposta, o resíduo final de decomposição é o óxido de molibdênio puro. Após completa

decomposição de todos os complexos, resta somente o trióxido de molibdênio, portanto torna-se possível determinar a porcentagem mássica de molibdênio nos complexos sabendo-se as massas inicial e final. Contudo espera-se então que ocorra desidratação, decomposição do peróxido, decomposição do grupo carboxílico e liberação de amônia.

Como pode ser observado na Figura 26, o TPMA sofre perdas de massa que ocorrem em três faixas distintas de temperatura, com máximos identificados no DTG como sendo em torno de 145, 280 e 370 °C. A partir de aproximadamente 400 °C, os complexos não apresentam mais perda de massa então provavelmente se obteria o óxido de molibdênio puro.

Figura 26 - Termograma e as curvas calorimétricas do complexo TPMA.



Fonte: própria autora

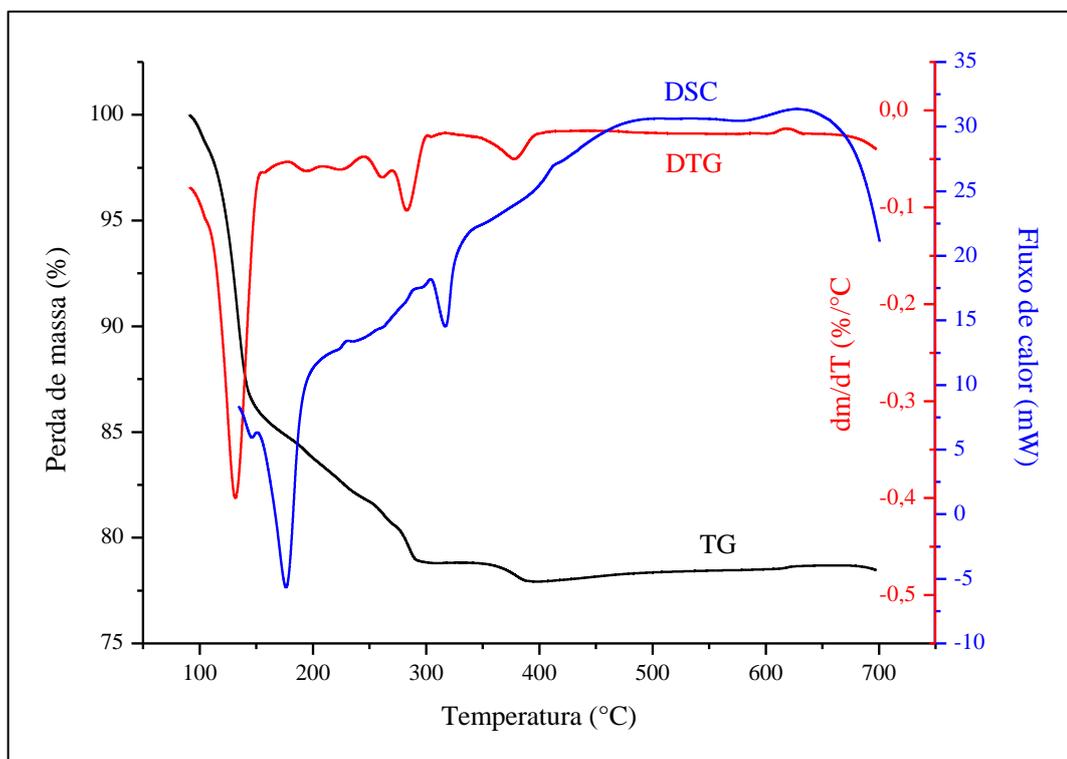
No entanto, o resíduo que fica no cadinho do equipamento, após a degradação térmica até 700 °C, não apresenta uma aparência homogênea, sendo possível identificar alguns grãos brancos e outros verdes claro, o que indica que pode existir partículas de óxido de molibdênio não estequiométrico. Infelizmente para obter esta confirmação seria necessário realizar análises de FTIR e DRX, pelo menos, o que não foi realizado no presente trabalho, devido à falta de tempo hábil.

O perfil de DSC indica a existência de pelo menos três eventos endotérmicos, com picos voltados para baixo e um evento exotérmico em torno de 370 °C. Sabe-se que a desidratação ocorre mediante absorção de calor, por outro lado, a decomposição de peróxidos é exotérmica e algumas vezes causa explosão, quando é muito vigorosa, segundo a literatura. (Bayot *et al.* 2004; Bodescu *et al.* 2013; Chambré *et al.* 2013).

No caso do TPMA, provavelmente a decomposição do peróxido que ocorre em temperatura baixas deve estar acontecendo simultaneamente à outra decomposição endotérmica que ocorre na mesma faixa de temperatura e, no experimento realizado, observa-se apenas um evento endotérmico. Pela faixa de temperatura, propõe-se que ocorra decomposição do peróxido e desidratação na mesma faixa de temperatura, em torno de 130 °C. A decomposição do amônio e provavelmente redução parcial do resíduo pelo amônio com formação devem ser os outros dois eventos que ocorrem associados a perda de massa.

Na Figura 27 estão os perfis de decomposição térmica do TPMA 4, nos quais se observa eventos associados a perdas de massa muito semelhantes aos do TPMA, que ocorrem em torno de 145, 280 e 370 °C. Sendo assim as mesmas propostas de eventos associados à decomposição podem ser feitas.

Figura 27 - Termograma e as curvas calorimétricas do complexo TPMA 4.



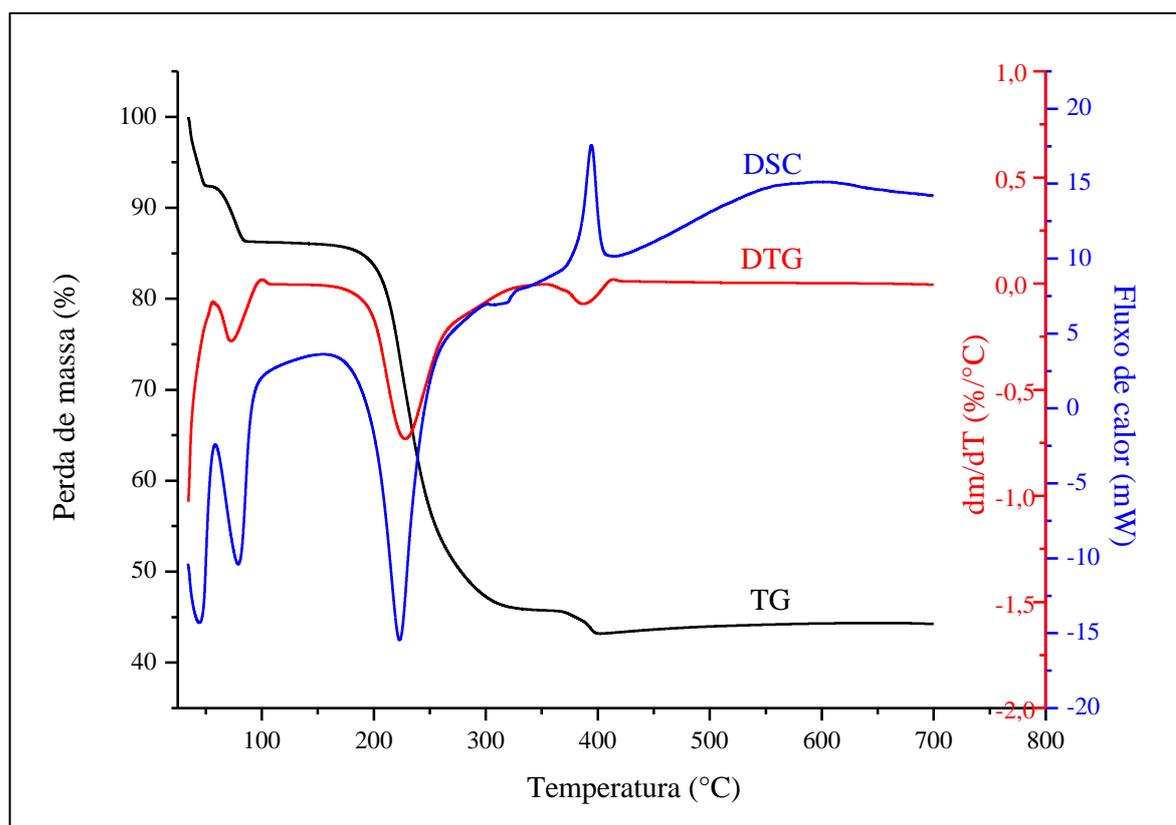
Fonte: própria autora.

Este complexo também sofre completa decomposição a partir de 400 °C, e o resíduo que se forma é heterogêneo, com a presença de partículas brancas e outras verdes.

O fato do perfil térmico dos complexos TPMA e TPMA 4 serem bastantes semelhantes, é mais um indicativo de que o complexo TPMA é uma mistura do tetraperoxomolibdato de amônio (TPMA 4) e do triperoxo-oxo-molibdato de amônio (TPMA).

De acordo com a Figura 28, o complexo MOX sofre perdas de massa que ocorrem em quatro faixas distintas de temperatura, com máximos identificados no DTG como sendo em torno de 70, 250 e 390 °C, o primeiro máximo referente a um evento endotérmico em torno de 50 °C é observado somente na curva de DSC. A partir de aproximadamente 500 °C, o complexo não apresenta mais perda de massa, temperatura a partir da qual provavelmente se obtém o óxido de molibdênio puro.

Figura 28 - Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOX.



Fonte: própria autora.

Porém, também neste caso, o resíduo formado após a degradação térmica, apresentava aparência escurecida, semelhante a aparência de grafite, misturado a um pó branco, indicando que além do óxido de molibdênio (provavelmente não estequiométrico), poderia ter ficado

algum resíduo de carbono. Esta hipótese abre a perspectiva de utilizar este complexo para obtenção do carbeto de molibdênio em temperaturas moderadas, o que é bastante interessante porque o carbeto de molibdênio é sintetizado por rotas tradicionais a partir de elevadas temperaturas.

Novamente neste caso, o resíduo formado não foi caracterizado, o que dificulta a complementação do estudo, mas que poderá ficar para um trabalho futuro.

Segundo Chambré *et al.* (2013), que estudaram a decomposição do diperoxo-oxo-oxalomolibdato de potássio, a decomposição exotérmica do peróxido ocorre em torno de 170 °C, enquanto que o ligante oxálico se decompõe endotermicamente segundo dois eventos em 350 e 400 °C sob atmosfera de nitrogênio.

O amônio como cátion do complexo ao invés do potássio, provoca mudanças severas na decomposição do complexo, considerando-se que amônia tem propriedades redutoras, podendo reagir com o sólido que fica no cadinho quando é formada, o que favorece a formação do carbeto.

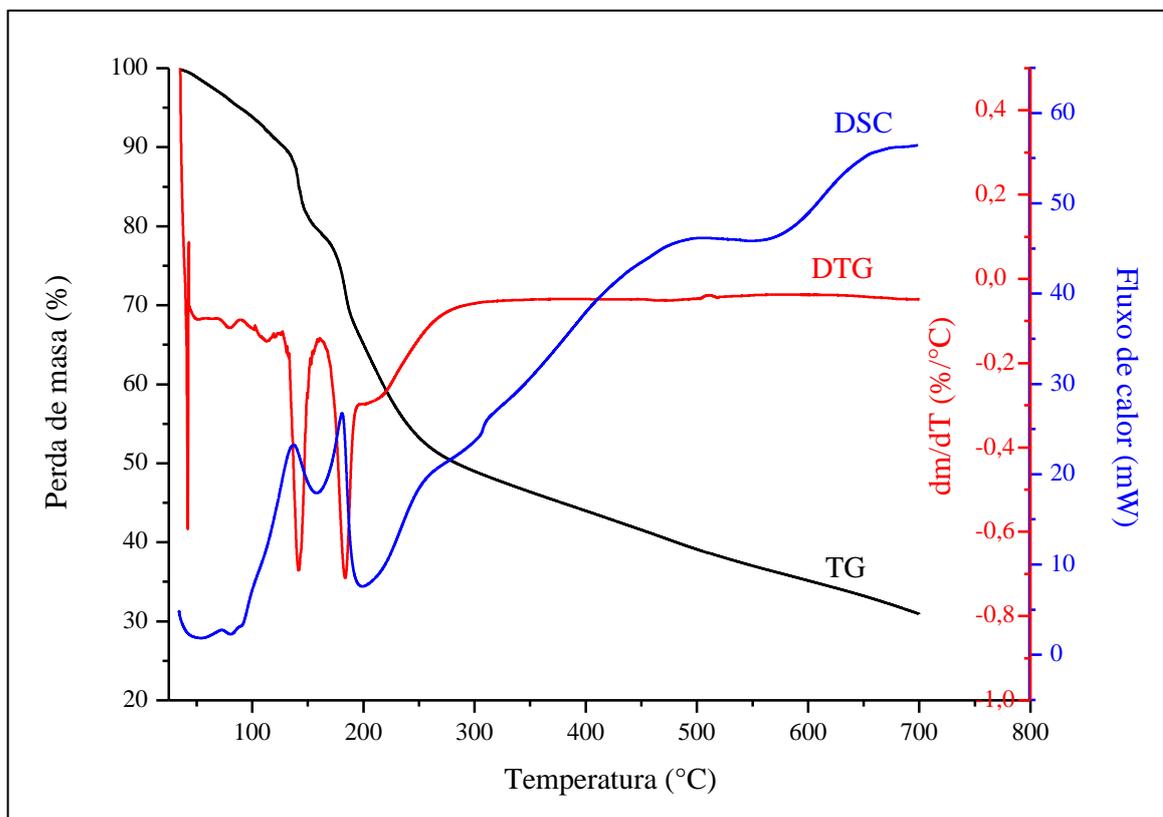
No perfil de DSC do complexo MOX, três dos máximos observados são referentes a eventos endotérmicos e apenas um, o último, é referente a um evento exotérmico. Como dito anteriormente, a desidratação ocorre mediante absorção de calor, assim como a decomposição de ácidos carboxílicos, que também é endotérmica, enquanto a decomposição exotérmica do peróxido deve ocorrer simultaneamente a um evento endotérmico.

O evento exotérmico que ocorre a alta temperatura ocorre sem mudança significativa de massa sendo, portanto, associado a uma mudança de fase, que pode ser a cristalização do composto formado no final, como o carbeto de molibdênio por exemplo. Mas para completar esse estudo, seria necessário coletar o produto formado após decomposição do complexo em diferentes temperaturas e assim identificar a natureza dos sólidos formados após cada evento.

De acordo com a Figura 29, o complexo MOCIT sofre perdas de massa que ocorrem em distintas faixas de temperatura, porém com alguns máximos difíceis de serem identificados no DTG, apenas dois máximos estão sendo claramente observados, estes são em torno de 140 e 170 °C. Não é possível determinar a temperatura em que o complexo não apresenta mais perda de massa, visto que em 700 °C o complexo ainda apresentava perda de massa.

O resíduo formado após a degradação térmica, era semelhante ao do complexo anterior, porém a parte escura ficou grudada no cadinho de platina. O resíduo também não foi caracterizado, portanto fica como sugestão que esta caracterização fique para um trabalho posterior complementar.

Figura 29 - Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOCIT.



Fonte: própria autora

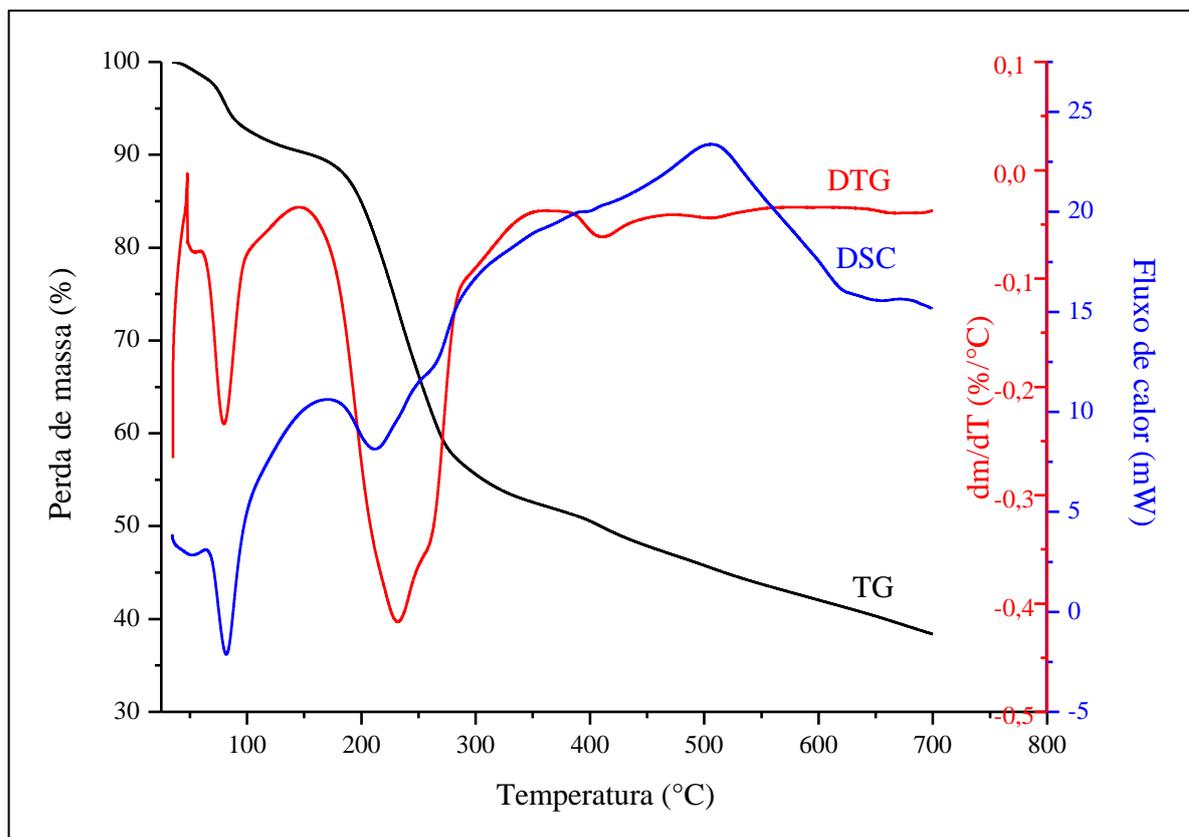
No perfil de DSC do complexo MOCIT, apresenta três máximos relativos a eventos endotérmicos abaixo de 300 °C e depois o sinal sobre sugerindo que pode estar ocorrendo uma transformação exotérmica.

O complexo MOTAR sofre perdas de massa que ocorrem em duas faixas de temperatura, os máximos identificados no DTG são em torno de 180 e 230 °C, conforme Figura 30. Até a temperatura final em que o experimento foi realizado, 700 °C, o material continuava sofrendo perda de massa.

O resíduo formado após a degradação térmica era semelhante ao do complexo MOX, e também não foi caracterizado. A coloração escura do sólido também indica a possibilidade de resíduo de carbono.

No perfil de DSC do complexo MOTAR, os dois máximos observados são referentes a eventos endotérmicos, cuja discussão é semelhante à realizada anteriormente para os outros complexos.

Figura 30 - Termograma e as curvas calorimétricas do complexo MOTAR.



Fonte: própria autora

As decomposições térmicas dos ácidos carboxílicos referentes aos grupos carboxos dos complexos também foi feita com o intuito de realizar algumas comparações referentes a perda de massa associadas a processos endotérmicos como desidratação e decomposição do grupo carboxo.

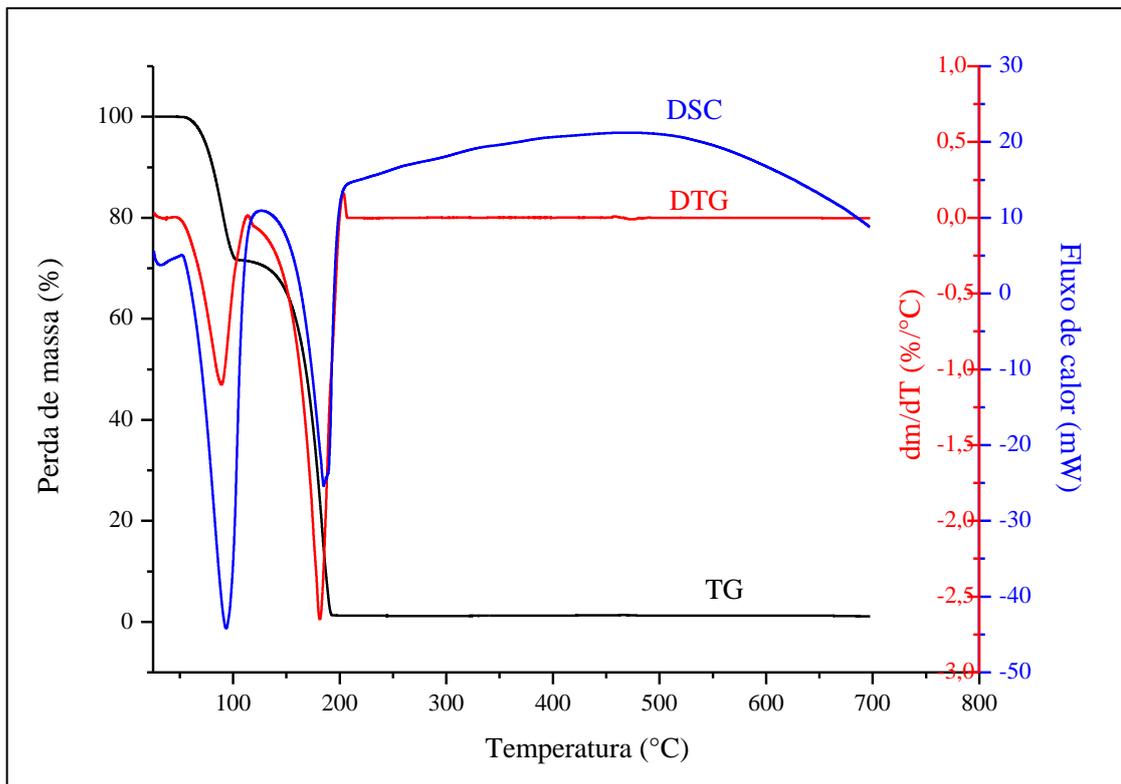
As curvas TG e DSC para o ácido oxálico está apresentada na Figura 31 e apresenta duas perdas de massa, com máximos no DTG em torno de 90 e 180 °C.

De acordo com o perfil de DSC, os dois máximos são referentes a eventos endotérmicos que podem ser associados a desidratação e decomposição do grupo carboxo. O ácido oxálico não deixou resíduo algum após a decomposição.

As curvas TG e DSC do ácido cítrico, Figura 32, são semelhantes aos do ácido oxálico, com máximos no DTG em torno de 50 e 210 °C e DSC compatíveis com eventos endotérmicos.

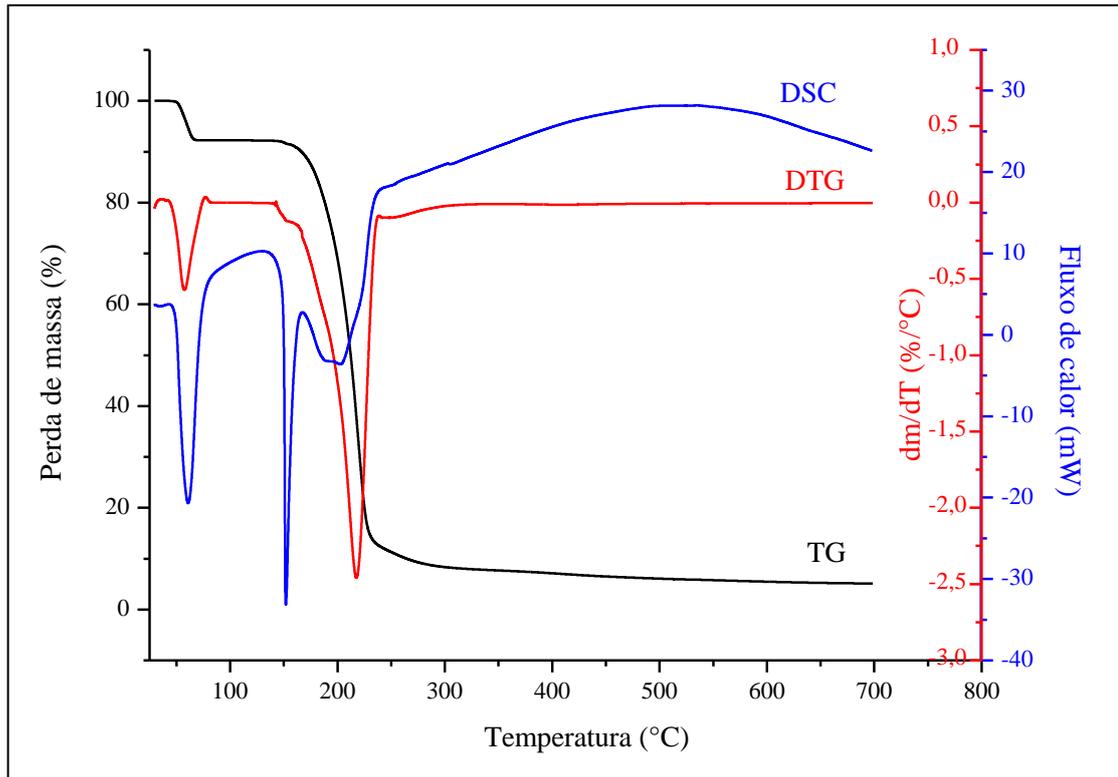
O ácido cítrico deixou um resíduo escuro após decomposição, que ficou grudado no cadinho de platina. Este resíduo deve ser de origem carbonácea, provavelmente coque.

Figura 31 - Termograma e as curvas calorimétricas do ácido oxálico.



Fonte: própria autora

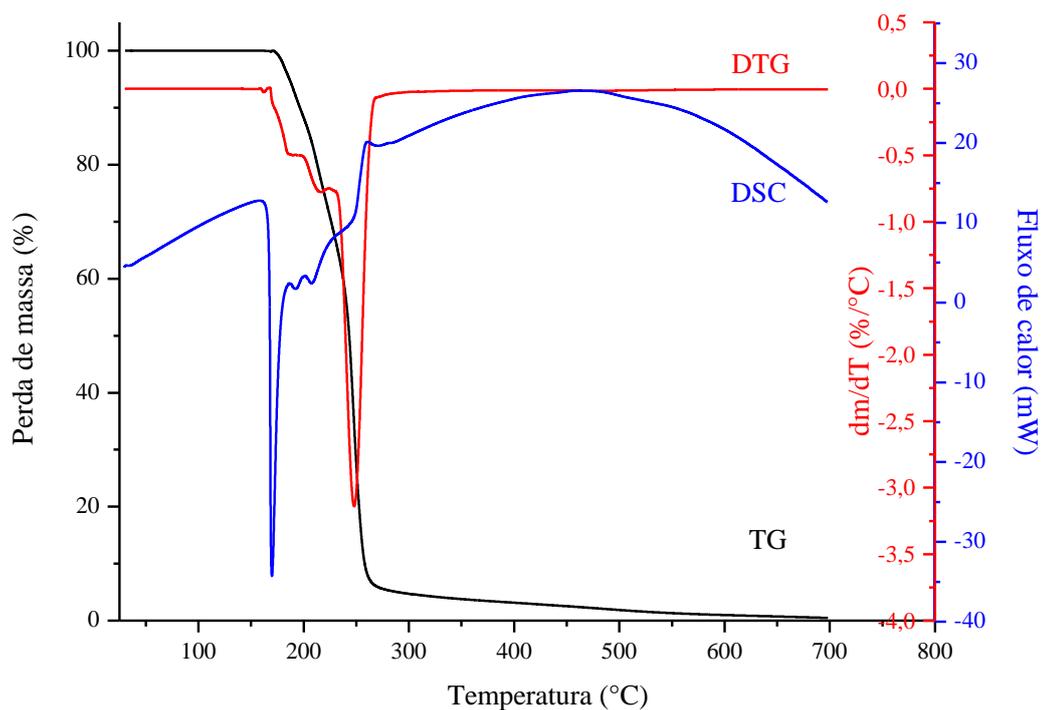
Figura 32 - Termograma e as curvas calorimétricas do ácido cítrico.



Fonte: própria autora

O ácido tartárico apresentou somente uma perda de massa bem definida, com máximo no DTG em torno de 250 °C e perfil DSC relativo a um evento endotérmico, Figura 33. O sólido se decompõe completamente sem deixar resíduo no cadinho.

Figura 33 - Termograma e as curvas calorimétricas do ácido tartárico.



Fonte: própria autora

A Tabela 5 apresenta um resumo das temperaturas de decomposição final dos complexos, deduzidas das análises TGA, o que facilita a identificação dos eventos. Alguns desses complexos apresentam pouca estabilidade térmica, pois há perda de massa até o final da análise, indicando que os ligantes quando ligados ao íon central se decompõem de forma completamente diferente do que quando estão puros na forma de ácido carboxílico.

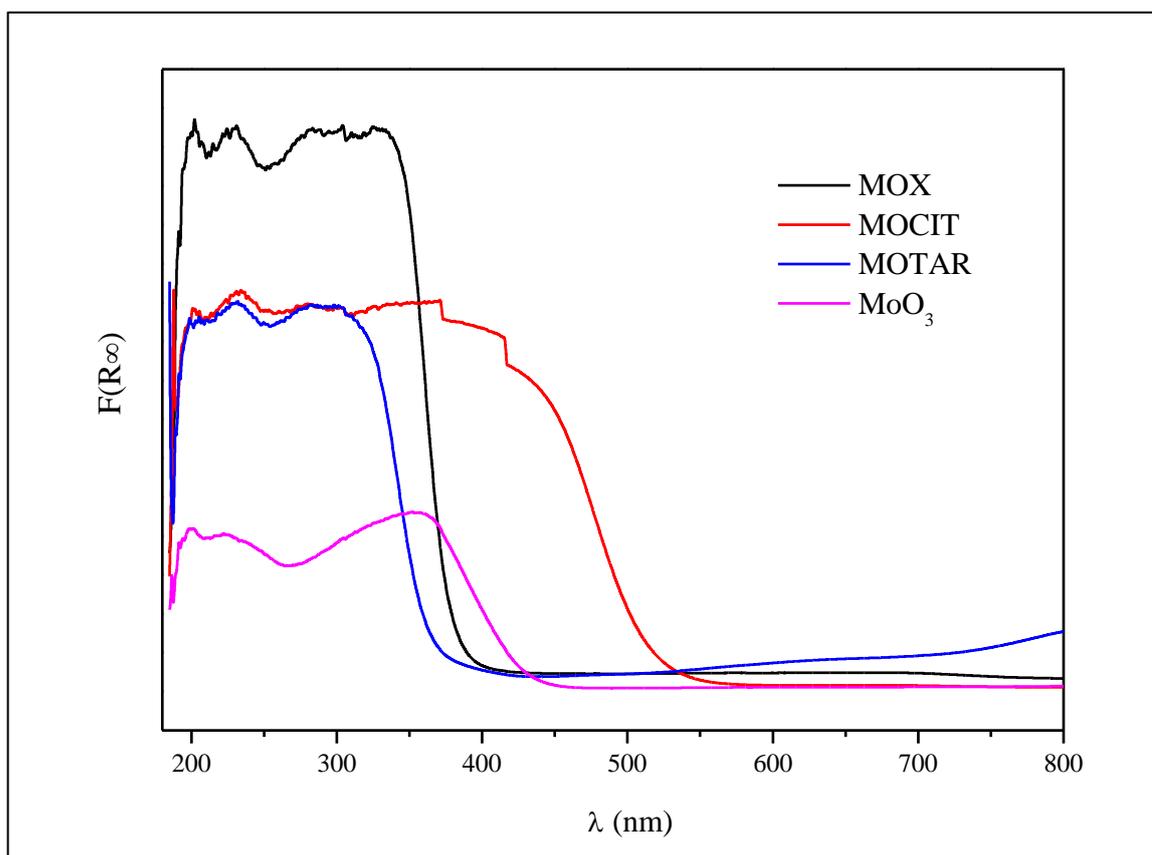
Tabela 5. Características dos eventos associados à decomposição térmica dos complexos estudados.

Complexo	Mi (mg)	Δ Temp (°C)	Evento	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Δ m (mg)	% m/m	Δ m total (mg)	Δ m total (%)	MoO3 (%)	T _f (°C)
TPMA	12,82674	100 - 160	1°	12,53705	10,63581	1,90124	14,82	3,3140	25,84	74,16	390
		255 - 305	2°	10,06762	9,688921	0,378699	2,95				
		350 - 390	3°	9,6391	9,512692	0,126408	0,99				
TPMA 4	11,65982	100 - 160	1°	11,44982	9,931658	1,518162	13,02	2,5728	22,07	77,93	400
		250 - 305	2°	9,488759	9,187391	0,301368	2,58				
		360 - 400	3°	9,136209	9,087051	0,049158	0,42				
MOX 2	14,29446	35 - 160	1°	14,29446	13,18647	1,10799	7,75	8,1122	56,75	43,25	400
		60 - 100	2°	13,18647	12,33043	0,85604	5,99				
		165 - 300	3°	12,2657	6,793855	5,471845	38,28				
		350 - 415	4°	6,51046	6,182214	0,328246	2,30				
MOTAR 2	12,84216	35 - 105	1°	12,6446	11,87727	0,76733	5,98	-	-	-	-
		165 - 285	2°	11,49311	7,332232	4,160878	32,40				
MOCIT A	18,39781		1°	18,37266	17,80892	0,56374	3,06	8,6716	47,13		
			2°	17,80892	17,30584	0,50308	2,73				
			3°	16,21262	13,43012	2,7825	15,12				
			4°	13,43012	9,726188	3,703932	20,13				
HOX	18,13734	50 - 125	1°	18,13383	12,84772	5,28611	29,14	17,9072	98,73	-	200
		125 - 207	2°	12,84772	0,2265981	12,6211219	69,59				
HCIT	18,12788	43 - 85	1°	18,12454	16,72235	1,40219	7,73	15,9982	88,25	-	250
		135 - 250	2°	16,71	2,11399	14,59601	80,52				
HTAR	13,98044	159 - 265	1°	13,98297	0,7881793	13,1947907	94,38	13,1948	94,38	-	280

4.6. DRS UV – VIS

As análises de refletância difusa indicaram que o íon central Mo está em seu estado de oxidação mais alto, devido às bandas observadas em torno de 200 e 350 nm, que podem ser associadas à ligação Mo=O referente à transferência de carga do oxigênio para o molibdênio. Além disso, essas bandas também indicam que o íon central está ligado a diferentes ligantes, neste caso os grupos peroxo (-O-O-) e os grupos carboxos.

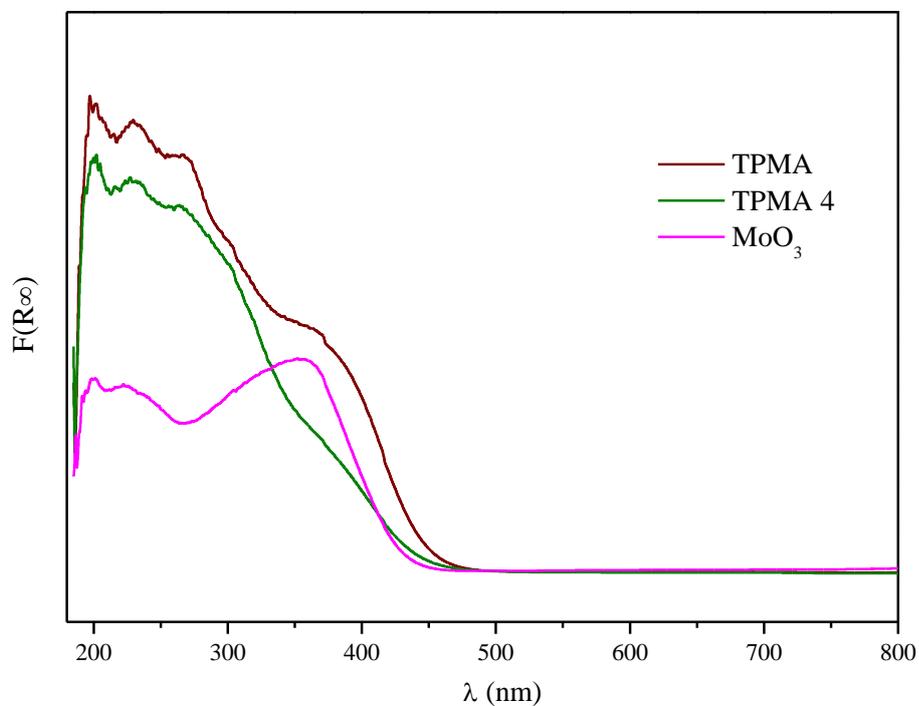
Figura 34 - Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos complexos peroxo-oxo-carboxo molibdato de amônio e do trióxido de molibdênio.



Fonte: própria autora

De acordo com a cor do complexo também são observadas bandas na região visível, bandas em torno de 400 e 450 nm para complexos amarelos como o TPMA, TPMA 4 e MOCIT (Figuras 34 e 35).

Figura 35 - Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos complexos triperoxo-oxo e tetraperoxo molibdato de amônio e do trióxido de molibdênio.

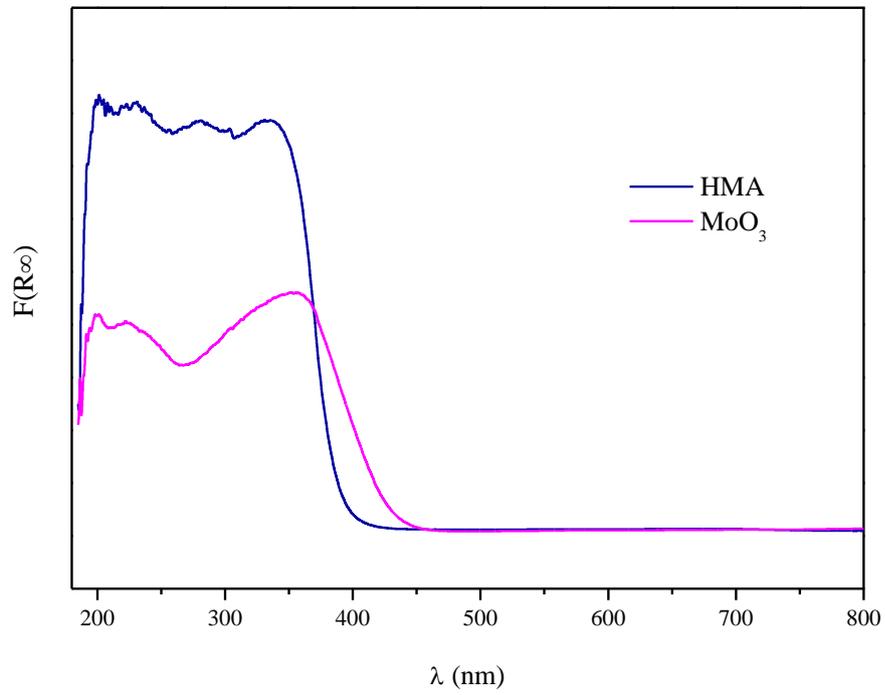


Fonte: própria autora

Uma banda pouco intensa em torno de 600 nm para o complexo levemente azulado MOTAR e não foram observadas bandas nesta região para o complexo MOX e nem para o HMA (Figura 36), pois os dois são sólidos brancos.

Vale ressaltar que muitas das bandas observadas nos espectros dos complexos estão sobrepostas, então fica difícil a determinação exata de suas respectivas posições.

Figura 36 - Espectros de refletância difusa com a aproximação de Kubelka-Munk dos precursores de molibdênio.



Fonte: própria autora.

5. CONCLUSÕES

Os complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio foram sintetizados através da adaptação utilizada na proposta do trabalho, estes complexos MOX, MOCIT e MOTAR foram caracterizados por FTIR, TG e DSC, difratometria de Raios-X e DRS UV Vis, sendo determinadas também suas respectivas solubilidades.

Como era esperado os complexos apresentam alta solubilidade em água, o que apresenta menor solubilidade é o MOX, cuja solubilidade é de aproximadamente 60 g/L que já em bem superior a solubilidade dos compostos de molibdênio usualmente utilizados.

Os complexos TPMA e TPMA 4 apresentaram certa estabilidade térmica, tendo sua temperatura final de decomposição em torno de 400 °C, porém o fato de indícios indicarem que o resíduo da degradação térmica é um oxido de molibdênio não estequiométrico, sugere um estudo mais aprofundado, de caracterização desses resíduos.

No caso dos complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio, o MOX foi o complexo que apresentou mais eventos de degradação, sugerindo que este complexo é mais sensível do ponto de vista térmico, merecendo um estudo mais aprofundado dos resíduos gerados após a degradação térmica, pois uma das apostas do trabalho era a formação de carbetos através da degradação térmica desses complexos.

Já o MOCIT e MOTAR apresentaram resultados referentes as análises térmicas não muito elucidados, estes complexos não parecem ser tão sensíveis a degradação térmica de modo que adaptações nos parâmetros das análises podem ser refeitos, para que as informações obtidas sejam mais elucidadas.

Quanto a difratometria de Raios – X, os complexos apresentam estrutura cristalina definida, porem é necessário um refinamento dos dados desta análise, para elucidar estrutura destes complexos, e chegar nas distâncias de ligações entre os átomos presentes nestes complexos.

Em relação a técnica de DRS UV Vis, foi possível observar as bandas na região visível referentes as cores que os complexos adquiriam, e também as bandas referentes as transferências de cargas para o metal de transição, pelos espectros é possível enxergar que nos complexos o íon central está em seu estado de oxidação mais altos e ligado a diferentes ligantes, como era previsto na estrutura dos complexos.

Cabe destacar que este trabalho desenvolveu a síntese e caracterização de dois complexos intermediários poucos descritos na literatura, o tripeoro-oxo-molibdato de amônio

e o tetrapreoxo-oxo-molibdato de amônio, que são complexos que funcionam como fonte de molibdênio e bastantes solúveis em água.

Os resultados foram bastantes positivos, indicando que a estrutura dos complexos sintetizados está de acordo com a esperada, porém alguns dados merecem um melhor tratamento, para que mais informações sejam elucidadas. Então fica como proposta futura um melhor tratamento dos resultados já obtidos, a caracterização dos resíduos da degradação térmica dos complexos e o teste de pelo menos uma das aplicações destes complexos para todos os complexos peroxo-oxo-carboxomolibdato de amônio sintetizados e caracterizados.

6. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho abriu a possibilidade para muitos trabalhos futuros. A primeira sugestão é conseguir fazer a identificação e levantamento cristalográfico dos complexos sintetizados.

Uma medida de caracterização muito importante e que não pode ser feita por falta de disponibilidade do equipamento é a análise química de CHN. Esta análise seria muito importante para que a identificação dos complexos sintetizados fosse mais confiável. A identificação é compatível com as medidas efetuadas, mas a determinação da fórmula molecular deles seria mais precisa se os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio fossem determinados.

A investigação da decomposição dos complexos sob atmosfera oxidante, ar, também poderia fornecer informações relevantes sobre a estrutura dos materiais e facilitar a comparação com resultados da literatura.

A síntese de materiais do tipo carbetos de molibdênio com o uso destes complexos por si só é um campo amplo de aplicação destes materiais, de modo que os carbetos gerados poderiam ser avaliados cataliticamente em reações de interesse.

A imobilização destes complexos em suportes de interesse também seria uma sequência natural para utilizar estes complexos como catalisadores para oxidação via catálise heterogênea.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAYOT, D.; TINANT, B. DEVILLERS, M. Spectroscopic and structural characterizations of ammonium peroxo-carboxylato molybdate (VI) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 3, p. 809-816, 2004.
- BAYOT, D.; TINANT, B. DEVILLERS, M. Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 78, p.439-447, 2003.
- BEZAATPOUR, A.; KHATAMI, S.; AMIRI, M. Development of the catalytic reactivity of an oxo-peroxo Mo(VI) Schiff base complex supported on supermagnetic nanoparticles as a reusable green nanocatalyst for selective epoxidation of olefins. **RSC Advances**, v. 6, p. 27452-27459, 2016.
- BODESCU, A. M.; SÎRGHIE, C.; VLASE, T.; DOCA, N. Comparative kinetics studies of thermal decomposition of kalium, respectively natrium oxalato-oxo-diperoxo molibdate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 3, p. 1431-1435, 2013.
- CHAMBRE, D. R.; BODESCU, A. M.; SÎRGHIE, C. Thermal decomposition of the oxo-diperoxo-molibdenum (VI)-potassium oxalate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, p. 851-857, 2013.
- CINDRIC, M.; STRUKAN, N.; VRDOLJAK, V.; DEVCÍÉ, M.; VEKSLI, Z.; KAMENAR, B. Synthesis, structure and properties of molybdenum (VI) oxalate complexes of the types $M_2[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ and $M_2[MoO_3(C_2O_4)]$ ($M = Na, K, Rb, Cs$).
- CONTE, V.; FLORIS, B. Vanadium and molybdenum peroxides: synthesis and catalytic activity in oxidation reactions. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 7, p. 1419-1436, 2011.
- CONTI, R.; RODRIGUES, J. A. R.; MORAN, P. J. S. Biocatálise: avanços recentes. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 672-675, 2001.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. Ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, Inc, 1980.
- CUIN, Alexandre. **Síntese, estrutura e propriedades de complexos de molibdênio, prata e chumbo com ácidos α -hidroxicarboxílicos**. 2004. 139 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- DE MELO, P. A. **Fronteiras da Engenharia Química 1**. Série Escola Piloto em Engenharia Química (COPPE/ UFRJ). Rio de Janeiro: E-Papers, 2005.
- DE MELO, P. M. G.; CORIOLANO, A. C. F.; CARVALHO, F. S. A importância de catalisadores no segmento de refino na cadeia produtiva de petróleo para o aproveitamento de seus resíduos. **Revista Tecnologia & Informação**, v. 2, n. 1, p. 62-76, 2015.
- DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.

FIORANI, G.; SAONCELLA, O.; KANER, P.; ALTINKAYA, S. A.; FIGOLI, A.; BONCHIO, M.; CARRARO, M. Chitosan-Polyoxometalate Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application as Antimicrobial Agents. **Journal of Cluster Science**, v. 25, n. 3, p. 839-854, 2014.

GURGEL, D. P. **Estudo e desenvolvimento de material absorvedor de micro-ondas baseado em Nb_2O_5 com Mo via metalurgia do pó**. 2016. 113f. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Comunicação e Automação). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2016.

ISLAM, N. S.; BORUAH, J. J. Macromolecular peroxo complexes of Vanadium (V) and Molybdenum (VI): Catalytic activities and biochemical relevance. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, n. 5, p.777-795, 2015.

KHOMANE, S. B.; DOKE, D. S.; DONGARE, M. K.; HALLIGUDI, S. B.; UMBARKAR, S. B. Efficient oxidation of ethyl benzene using in situ generated molybdenum acetylido oxo-peroxo complex as recyclable catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 45-51, 2017.

LOPES, B. R. **Estudos da oxidação de sulfetos pró-quirais com oxo diperoxo complexos de molibdênio (VI)**. 2007. 131f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos, 2007.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

NASRIN, J.; ISLAM, M. S. Metallurgical and Biological Activity of Peroxo Complexes of Molybdenum (VI) Containing Organic Acid and Amine Bases. **Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 4, p. 597-603, 2007.

OLIVEIRA, M. M.; PESSOA, P. A. P.; BRITO, R. L.; RANGEL, J. H. G.; VASCONCELOS, J. S.; LONGO, E. Varistores à base de WO_3 – revisão. **Matéria**, v. 21, n. 1, p. 105-114, 2016.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

ROCHA, A. S.; FORRESTER, A. M. S.; LACHTER, E. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; FARO-JR, A. C. Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p.104-111, 2012.

RODRIGUES, T. S. **Matrizes Inorgânicas Dopadas com Metais de Transição: preparo, caracterização e aplicação como catalisadores na dessulfurização de combustíveis líquidos**. 2013. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

RUZDIC, E.; BRNICEVIC, N. Coordination properties of α -Hydroxy Carboxylic Acids. Part I. Binuclear Niobium (V) complex acids and some salts. **Inorganica Chimica Acta**, v. 88, p. 99-103, 1984.

SEGAWA, K.; OOGA, K.; KURUSU, Y. Molybdenum Peroxo Complex. Structure and Therma Behavior. **Bulletin of the Chemical Society Japan**, v. 57, n. 10, 2721-2724, 1984.

SŁAWINSKA, A.; SERDA, P.; PAMIN, K.; POLTOWICZ, J.; ŁASOCHA, W. Synthesis, crystal structure and selected properties of a group of new peroxomolybdates. **Polyhedron**, v. 121, p. 191-198, 2017.

STEFFEN, R. A. **Oxidação Baeyer-Villiger de Cicloexanona com Peróxido de Hidrogênio Catalisada por Alumina**. 2007. 71f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SZYMANSKA, A.; NITEK, W.; MUCHA, D.; KAR CZ, R.; PAMIN, K.; POLTOWICZ, J.; ŁASOCHA, W. Structural studies and physico-chemical properties of new oxodiperoxomolybdenum complexes with nicotinic acid. **Polyhedron**, v. 60, p. 39-46, 2013.

TEIXEIRA, S. **Heterogeneização de Catalizadores de Molibidênio Ativos na Epoxidação de Olefinas através do Processo Sol-Gel**. 2001. 62f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, 2001.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3. p. 809-817, 2009.

VRUBEL, H. **Desenvolvimento da química fundamental do molibidênio na modelagem biomimética funcional de molibdoenzimas**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, 2007.

WYPYCH, F. Dissulfeto de molibidênio, um material multifuncional e surpreendente: doze nos depois. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1220-1226, 2014.

ZHOU, Z.-H.; HOU, S.-Y.; WAN, H.-L. Peroxomolybdate (VI) - citrate and - malate complex interconversions by pH - dependence. Synthetic, structural and spectroscopic studies. **Dalton Transactions**, v. 7, n. 9, p. 1393-1399, 2004.