

RESUMOS DE TESES E DISSERTAÇÕES

— JUIZ, Sergei Antonio. Obtenção e caracterização de cerâmicas $Pb_3(MgNb_2)O_9$. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: O $Pb_3(MgNb_2)O_9$ (PMN) possui estrutura perovskita e exibe excelentes propriedades dielétricas. Na obtenção através de reação em estado sólido, a partir de óxidos precursores (método convencional), há formação de uma fase pirocloro $Pb_3Nb_2O_8$ (P_3N). Esta fase prejudica as propriedades dielétricas do PMN. Dessa forma, buscou-se métodos que permitissem obter a fase única do PMN. Os métodos empregados foram: método convencional modificado (processo Oxi-columbita); mistura de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ e $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (processo N-almo-fariz); mistura em almo-fariz do $Pb(NO_3)_2$ e $MgNb_2O_6$ (processo N-columbita) e precipitação dos sais $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$ e $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ em solução alcalina de NaOH (processo de precipitação simultânea). Os pós obtidos por esses métodos foram caracterizados por difração de raios X e porosimetria de mercúrio. Foram preparadas pastilhas de PMN através de prensagem isostática do pó e sinterizadas a 1.100°C para tempos de 1 e 6 horas. As cerâmicas foram caracterizadas por difração de raios X e constante dielétrica. A fase única do PMN foi obtida através dos processos: N-columbita e Precipitação Simultânea. Este último, embora apresente fase única de PMN à temperatura inferior, revela a presença de uma constante dielétrica baixa. Este fato pode ser explicado pela introdução do íon Na^+ na estrutura perovskita do PMN. A análise química indica que a mais provável fórmula é $Pb_{0,95}Na_{0,05}(Mg_{0,32}Nb_{0,63})O_3$.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela.

— FERNANDES, João Roberto. Cinética e mecanismos de reações de transferência eletrônica por mecanismos de esfera externa nos pares $[Ru^{II/III}(edta)L]$ ($L =$ pirazina, 4,4'-bipiridina e isonicotinamida). Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: As espécies $[Ru(edta)L]$, onde $L =$ pirazina (pz), 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy) e isonicotinamida (isn), foram estudadas em tampão acetato pH 4,7 e força iônica 0,2 M ajustada com paratoluenosulfato de lítio, visando à determinação de suas constantes de troca de elétrons nos pares $[Ru^{III}(edta)L] / [Ru^{II}(edta)L]$. Estas espécies são geradas pela relação em solução entre o aquacomplexo de rutênio e o ligante L em ligeiro excesso. A caracterização eletroquímica das espécies foi feita pela técnica de voltametria cíc-

clica, utilizando como eletrodos de trabalho discos de platina, ouro, carbono vítreo e pó de mercúrio. Os sistemas apresentaram comportamento reversível ou quase-reversível. As cinéticas das reações de redução dos complexos de rutênio(III) por ácido ascórbico foram medidas no intervalo de 13,0 - 37,0°C, pela técnica de fluxo interrompido. Em todos os sistemas observou-se duas reações, sendo a primeira atribuída à reação de transferência eletrônica entre o complexo de rutênio (III) e o agente redutor por um mecanismo de esfera externa. A segunda foi atribuída à reação de formação de um complexo binuclear do tipo [(cedta)₂Ru^{III}-L-Ru^{II}(cedta)], formado pela reação do complexo mononuclear [Ru(cedta)L] e o aquacomplexo de rutênio existente em equilíbrio nas condições de trabalho. Os dados cinéticos da primeira reação foram tratados pela Teoria de Marcus fornecendo para as constantes de troca de elétron nos pares Ru^{III}/Ru^{II} valores na faixa 10³-10⁶M⁻¹s⁻¹.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira.

— RETAMERO, Regina Célia. Extração de íons lantanídeos (III) de solução aquosa pelo sal de sódio da N(4-aminobensíato) propil-sílica gel. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: A sílica gel 60 de área superficial específica 486 m². g⁻¹ foi modificada quimicamente com o ligante 4-aminobenzoato de sódio em meio etanol-água (1:1). Em consequência da funcionalização, a área superficial específica diminuiu de 188 m². g⁻¹ em relação ao material de partida. A análise de nitrogênio forneceu uma quantidade de grupos ligantes presentes na superfície da sílica gel igual a 0,99 mmol. g⁻¹. A adsorção de íons metálicos foi efetuada partindo-se de soluções aquosas aproximadamente 2 x 10⁻³M dos cloratos de Pr(III), Nd(III), Eu(III), Dy(III) e Ho(III). Nestes experimentos verificou-se que o sistema atinge o equilíbrio de adsorção muito rapidamente e que o pH do meio tem grande influência no processo de adsorção, sendo que o número de moles do metal adsorvido na matriz variou entre 10,00 e 17,00 x 10⁻⁵ moles. g⁻¹ em pH ≅ 5 para todos os lantanídeos, onde as curvas de adsorção atingem o patamar de equilíbrio. Observou-se que a adição de um excesso de clorato de sódio para acertar a força iônica do meio, provoca uma diminuição acentuada da capacidade de adsorção dos íons lantanídeos(III). Verificou-se ainda que em experimentos de pré-concentração em batelada, onde o número de moles de metal inicial se manteve constante e igual a 4,45 x 10⁻⁶ moles, ocorre praticamente 100% de adsorção do íon metálico pela fase sólida em pH 4.

Orientador: Prof. Dr. José Celso Moreira.

— SERAFIM, Eliana Ometto Pavan. Determinações espectrofotométricas simultâneas de cobre e ferro em materiais biológicos. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Trata-se de opção analítica para as dosagens simultâneas de Cu e de Fe em materiais biológicos por correlação múltipla entre concentrações de tais metais e absorbâncias de seus complexos com neocuproína e o-fenantroína, respectivamente, em mistura. Foram estudados os fatores que afetam tal espectrofotometria, as interferências, os planos de regressões, e feito ensaios de recuperações e de determinações comparativas, para se chegar à proposta de marcha analítica: a) misturar 5 ml de padrões (com varia-

ções de 0 a 30 µg de cada metal) ou de extratos de amostras (com no máximo 30 µg de cada metal) com 5 ml de tampão (acetato de amônio 1M; neocuproína 2,50 mM, e o-fenantroína 1,25 mM) pH 6, e duas gotas de ácido ascórbico 1M; b) após 10 minutos, ler a 452 nm e 510 nm, contraprova em branco; c) com os dados dos padrões, calcular os coeficientes das concentrações de Cu e de Fe nas correlações planares/lineares a 452 nm e a 510 nm, e entre absorbâncias de tais concentrações; d) com as absorbâncias das amostras daqueles comprimentos de onda, resolver o sistema de equações de duas incógnitas (concentrações de Cu e de Fe), já dispoñdo-se dos coeficientes (constantes) dessas concentrações, vindos dos planos padrões. O procedimento montado e ora proposto foi aplicado com sucesso nas determinações desses metais em vegetais, em cabelo, em rações avícolas, em carne e em urina.

Orientador: Prof. Dr. Celso Augusto Fessel Graner.

— MIYANO, Miriam Hisami. Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvato de lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Os compostos sólidos de 4-dimetilaminobenzalpiruvato de lantanídeos (III) (exceto promécio) e de ítrio (III) foram preparados adicionando-se às soluções dos respectivos cloratos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), solução aquosa do ligante DMBP. Os precipitados obtidos foram lavados com água destilada, secos em estufas de circulação forçada à temperatura de 40°C e guardados em dessecador contendo clorato de cálcio anidro. Os compostos assim obtidos foram estudados através da complexometria com EDTA, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (ATA), espectros de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X. Através dos resultados da complexometria com EDTA, curvas TG e curvas DTA foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos preparados, que seguiram a fórmula geral: Ln (DMBP)₃. Os difratogramas de raios X permitiram verificar que esses compostos apresentam estrutura não-cristalina. Nos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante DMBP e do composto La (DMBP)₃, verificou-se deslocamento das bandas do composto de lantânio em relação às do ligante. Devido à complexidade desses espectros, nenhuma atribuição foi feita. As curvas TG também permitiram estudar a estabilidade térmica e a termodecomposição desses compostos. Com respeito às curvas DTA, as mesmas mostraram que os compostos preparados são anidros, porém nenhuma informação foi obtida no sentido de auxiliar a interpretação das curvas TG.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro.

— TERRA, Vilma Reis. Estudo analítico de α-hidroxicarboxilatos de zircônio e háfnio. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1991.

RESUMO: Este trabalho tem por objetivo o estudo analítico de α-hidroxicarboxilatos de zircônio e de háfnio. Para tentar cumprir tal propósito foram preparados os ácidos dl-mandélico, dl-p-bromomandélico, dl-2-naftilglicólico e benzílico, que juntamente com os ácidos glicólico, dl-láctico, dl-2-hidroxisovalérico, dl-2-hidroxi-hexanóico, e dl-2-hidroxidodecanóico, foram empregados na síntese de tetraquis-(α-hidroxicarboxilatos) de zircônio e de háfnio. As condições de preparação destes compostos dependem da

natureza dos ácidos glicólicos envolvidos. Os compostos obtidos foram caracterizados por determinação de ponto de fusão, espectroscopia vibracional no infravermelho, análise termogravimétrica, análise por calcinação a óxidos e difratometria de raios X pelo método do pó. O estudo destes compostos permitiram propor modificações no método clássico para determinação de zircônio ou de háfnio, quando os ácidos dl-mandélico, dl-p-bromomandélico e dl-2-naftilglicólico são empregados. Também são propostos dois novos reagentes, os ácidos dl-2-hidroxi-hexanóico e dl-2-hidroxi-decanóico, para a análise gravimétrica de zircônio ou de háfnio.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cesar Rocha.

— PASCHOAL, Luiz Roberto. Síntese, caracterização e reatividade de complexos de Ru (EDTA) com derivados pirazólicos. Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1991.

RESUMO: Os compostos do tipo $[Ru(HEDTA)_L]$, onde L = pirazol (Hpz) e 3,5-dimetilpirazol (3,5-Meppz) foram sintetizados e estudados em solução aquosa e no estado sólido. Os espectros eletrônicos em solução apresentaram bandas em 280 nm e na região 350-360 nm, atribuídas a transições de transferência de carga ligante-metal. Tentativas de cristalização dos compostos resultaram invariavelmente na formação de óleos. Os sólidos, obtidos pela secagem em dessecador dos óleos formados, apresentam bandas no infravermelho que indicam a coordenação dos derivados pirazólicos ao centro metálico. Os potenciais de redução, medidos pela técnica de voltametria cíclica, são iguais a $-0,04$, $0,01$ e $0,02$ vs. ENH, para $L = H_2O$, 3,5-Meppz e H-pz, respectivamente. O paralelismo entre o pKa dos ligantes e os potenciais sugere predominância do efeito sigma na estabilização dos estados de oxidação do íon metálico. A substituição de H_2O ou OH- coordenados pelos derivados pirazólicos, primeira ordem em relação a cada um dos reagentes, ocorre com velocidade específica da ordem de $10^3 M^{-1} s^{-1}$. A alta labilidade, observada para a água coordenada a rutênio (III), é atribuída à ativação estérica, devido à formação de ligação hidrogênio que ocorre entre a água e o carboxilato livre do edta.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira.

— ASAKURA, Yoko. Estudo do comportamento térmico de alguns analgésicos em preparações farmacêuticas sólidas. Tese de Doutorado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Foram preparadas formulações farmacêuticas sólidas, contendo um único princípio ativo, utilizando-se como excipientes o amido, a lactose e o talco. Os princípios ativos estudados foram: ácido acetilsalicílico, ácido mefenâmico, ibuprofeno, paracetamol, diclofenaco sódico, fenilbutazona, dipirona e salicilamida. Métodos convencionais, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizados no estudo da matéria-prima, excipientes, formulação padrão, bem como de produtos comerciais contendo esses princípios ativos. Através das curvas TG/DTG e DTA foi possível caracterizar e estudar o comportamento térmico desses medicamentos. As curvas TG/DTG permitiram, também, propor mecanismos de termodecomposição, bem como realizar estudo quantitativo desses

princípios ativos na formulação padrão e produto comercial, exceto no caso da salicilamida.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro.

— CARUBELLI, Célia Regina. Estudo das interações de aminoácidos e o peptído aspartame com íons lantanídeos (III). Dissertação de Mestrado — Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: As interações entre o íon Nd^{3+} e o ácido L-aspartico, ácido L-glutâmico, L-histidina (L-his) e aspartame (APM) foram estudadas em solução aquosa através de espectroscopia eletrônica. Dados de intensidade das transições f-f do Nd (III) foram tratados pelo formalismo de Judd-Olfelt para o cálculo dos parâmetros τ_{λ} de intensidade. Há um aumento de τ_{λ} com o aumento do pH e com o aumento da carga negativa no átomo coordenante. Há boa correlação entre a força de oscilador da transição hipersensitiva e os parâmetros τ_{λ} . Foram sintetizados os compostos sólidos $LnL_3(ClO_4)_x \cdot 2H_2O$, sendo $Ln = Nd^{3+}$, Eu^{3+} ou Tb^{3+} ; $L = L$ -his ou APM; $x = 0,2$ ou 3 . Foram também sintetizados os compostos mistos $EuTb(L-his)_\zeta(ClO_4)_\delta \cdot 4H_2O$ e $EuTb(APM)_\gamma(ClO_4)_\delta \cdot 3H_2O$. Todos os sólidos foram caracterizados por análises químicas, ponto de fusão, espectros no infravermelho e difratometria de raios X do pó. Os ligantes são bidentados nesses compostos e são ligantes em ponte dos compostos mistos. Os compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} são fluorescentes à temperatura ambiente. Seus espectros de excitação e emissão foram estudados. Observou-se transferência de energia entre Eu^{3+} e Tb^{3+} somente no composto misto contendo L-his.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Maria Galindo Massabini.