

RESENHAS

-LAVORENTI, Arquimedes*. A química analítica dos fungicidas guanidínicos. Tese de Doutorado. The Polytechnic of North London, 1988. (Tese apresentada originalmente em inglês, título: *The analytical chemistry of agricultural guanidine fungicides. Ph.D. Thesis*)

RESUMO: Foi desenvolvido um programa de pesquisa com fungicidas agrícolas da classe das guanidinas, representado por uma mistura complexa de vários componentes (guazatine) e por um único componente (dodine). Os estudos envolveram a síntese de vários derivados das guanidinas e suas caracterizações por métodos espectroscópicos tais como Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13, Espectrometria de Massa e Bombardeamento de Átomos Rápidos em Espectrometria de Massa. As rotas das sínteses foram descritas e também foram estabelecidas rotas diferentes para o preparo do guazatine. A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 apresentou-se como uma ferramenta muito útil na identificação das estruturas químicas dos compostos guanidinas, na posição central e terminal das diferentes moléculas guanidinas, enquanto a técnica de Bombardeamento de Átomos Rápidos em Espectrometria de Massa forneceu um padrão de fragmentação característico completo para os derivados guanidinas. Acetilacetona e hexafluoroacetilacetona foram usados como reagentes de derivação para converter os compostos de guanidinas sintetizados em derivados estáveis e voláteis para assegurar uma análise bem sucedida por cromatografia gasosa. Cromatografia Gasosa e Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrometria de Massa mostraram-se técnicas altamente poderosas na identificação de componentes importantes na mistura complexa de guazatine na forma de seus derivados de hexafluoroacetilacetona.

Orientador: Hudson, Harry Robinson.

- CONSTANTINO, Vera Regina. Estudos da interação níbio(V)-ácidos α -hidroxicarboxílicos. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: O óxido de níbio hidratado recém-preparado foi solubilizado em meio aquoso pela reação com os ácidos oxálico e α -hidroxicarboxílicos. Esses complexantes estabilizam o níbio(V) em solução formando espécies que contêm anéis quelatos de cinco átomos. As ligações ao íon metálico envolvem o grupo carboxilato e o grupo hidroxílico ligado a carbono α . A composição e a estrutura dos sólidos obtidos das soluções dependem da concentração do ligante conforme mostram os resultados de análise elementar e os espectros vibracionais no infravermelho. Com os ácidos láctico e tartárico formam-se sólidos incolores, amorfos e poliméricos de proporção molar metal:ligante igual a 1:1. Sólidos do tipo 1:1 de Nb(V)-citrato são dímeros e os do tipo 2:1 são poliméricos. Com o ácido málico forma-se um sólido de proporção 1:1 e estrutura dimérica. Somente os íons oxalato formam com Nb(V) complexos monoméricos do tipo 1:2 e 1:3. As soluções incolores de Nb(V)-ácidos α -hidroxicarboxílicos absorvem radiação U.V. tornando-se azuis, enquanto a solução com ácido oxálico torna-se marrom. As espécies azuis são diamagnéticas e seus espectros eletrônicos apresentam um máximo de absorção em 900-1000 nm. Os produtos sólidos com os α -hidroxicarboxilatos também são fotossensíveis. Os sistemas são decorados pela reação com oxigênio molecular. Essa reação é do tipo fotoirredox intramolecular irreversível.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni.

- CRESPI, Marisa Spirandeli. Termodecomposição dos selenatos duplos de lantanídeos(III), de ítrio(III) e amônio. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: Os selenatos duplos de lantanídeos, de ítrio e amônio foram preparados misturando-se quantidades equimolares dos respectivos selenatos simples e evaporando-os em dessecador sob vácuo, contendo cloreto de cálcio anidro e ao abrigo da luz. Os compostos obtidos foram estudados através de métodos convencionais, espectrofotometria de absorção no infravermelho, difração de raios-X, análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG). Os resultados analíticos e termoanalíticos permitiram determinar a estequiometria dos compostos preparados, os quais seguiram a fórmula geral: $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III) com n variando de 0 a 9. Os resultados obtidos por difração de raios-X permitiram estabelecer três séries isomórficas, porém verificou-se casos em que os difratogramas apresentaram-se característicos de cada composto. Com base em trabalhos anteriores, fez-se a atribuição das bandas observadas nos espectros de absorção no infravermelho. As curvas TG e DTA permitiram também estudar os processos de desidratação, a estabilidade térmica, a termodecomposição, bem como sugerir os mecanismos de termodecomposição desses compostos.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro.

Ecl. Quím., São Paulo, 15: 73-77, 1990.

- GOUVEIA, Douglas. Sinterização e propriedades elétricas do SnO_2 dopado com Nb_2O_5 . Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: Este trabalho considerou o efeito do Nb_2O_5 na sinterização e propriedades elétricas do SnO_2 . A sinterização foi acompanhada por medidas de distribuição de tamanhos de poros e densidade aparente. As propriedades elétricas foram estudadas a partir de medidas de densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico. A sinterização do SnO_2 sem aditivos é governada por processos de transporte de massa não densificantes (evaporação-condensação). O Nb_2O_5 diminui a pressão de vapor do SnO_2 levando à redução da taxa de crescimento de grãos e poros. A 1450°C observa-se a densificação e o crescimento de poros devido à ação simultânea de mecanismos densificantes e não densificantes. Sinterizações realizadas acima do ponto eutético (1470°C) mostram que ocorre a formação de uma fase líquida com alta pressão de vapor e que mecanismos não densificantes prevalecem para amostras com Nb_2O_5 acima do limite de solubilidade. A adição de Nb_2O_5 aumenta a condutividade elétrica do SnO_2 , resultando num comportamento que pode ser explicado através do modelo de emissão termiônica de Poole-Frenkel. Comportamento varistor é observado para os sistemas SnO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 e SnO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 - MnO_2 . Este último apresenta $\alpha = 10$ e tensão de ruptura de cerca de 9 kV.cm⁻¹.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela.

- REDIGOLO, Helena. Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em solução aquosa. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1989.

RESUMO: Apresentou-se uma revisão de trabalhos anteriores envolvendo a interação de íons metálicos e benzalpiruvatos em solução, enfatizando-se as investigações sobre o 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP, $pK_a = 3,79$) e o 2-cloro-4-dimetilamino-benzalpiruvato (2Cl-DMBP, $pK_a = 3,08$). Determinou-se espectrofotometricamente a constante de dissociação do ácido 4-metoxibenzalpirúvico (H-4-MeO-BP, $pK_a = 1,473$) a 25,0 \pm 0,1°C e força iônica 0,500 M, ajustada com perclorato de sódio. Foram abordados, nas mesmas condições os sistemas M-4-MeO-BP, onde M = Cu(II), La(III), Pr(III), Sm(III), Lu(III), Sc(III), In(III), Ga(III) ou Th(IV). O sistema com Sm(III) foi investigado também em forças iônicas 0,100 e 2,00 M. Determinou-se a estabilidade termodinâmica (β_1) e parâmetros espectroscópicos associados aos complexos 1:1 formados. Considerando-se resultados anteriores para complexos binários de outros íons metálicos com o 4-MeO-BP, a estabilidade desses complexos é: Th(IV) > Sc(III) > Sm(III) > Pr(III) > Lu(III) > In(III) > La(III) > Ga(III) > Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Mg(II) > Ba(II). A investigação de espécies complexas superiores ($M\text{L}_n, n > 1$) foi impossibilitada em virtude de limitações de solubilidade. Para todos os íons metálicos considerados verificou-se: $\log \beta_1$ (DMBP) > $\log \beta_1$ (2Cl-DMBP) > $\log \beta_1$ (4-MeO-BP).

Orientador: Prof. Dr. Cristo B. Mélios.

Ecl. Quím., São Paulo, 15: 73-77, 1990.

—MOREIRA, Ana Helena. Estudo eletroquímico do cobre em meio ácido sulfúrico. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Estudou-se por voltametria cíclica e por técnica de pulso de potencial, o comportamento eletroquímico do cobre em meio de ácido sulfúrico. O perfil potenciodinâmico obtido a velocidades de varredura de 0,002 a 0,2 Vs^{-1} mostra um pico de corrente anódica seguido de uma queda brusca de corrente, característica de um processo de passivação. Os dados indicam que durante uma varredura anódica ocorre dissolução do metal e formação de um filme que cobre sua superfície inibindo sua dissolução. A velocidades de varredura mais altas, observa-se modificação na região de passivação atribuída à mudança no mecanismo de reação. Na varredura inversa observa-se o pico de corrente catódica correspondente à redução de espécies formadas durante a varredura anódica. O perfil potenciodinâmico depende das condições iniciais aplicadas ao eletrodo. Há evidências de que o potencial de início da oxidação é afetado por adsorção de HSO_4^- que dificulta o início da dissolução do cobre. Aplicando-se pulsos potenciodinâmicos por 2 minutos entre 0,6 - 0,6 V; potenciais relativos à oxidação e à redução, respectivamente, observa-se um desdobramento do pico anódico. Durante as oxidações e reduções eletroquímicas repetitivas ocorre a formação de uma camada de cobre mais eletroativo que se oxida antes do metal base.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng-An Sumodjo.

—QUINTALE JR., Clovis. Estudo eletroquímico de bis(7,7-dimetilsalicilaldeído)-etileno-diiminacobalto(III) em solventes orgânicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Estudou-se a oxidação eletroquímica dos compostos $[RCo(DMsalen)]$, onde $DMsalen = bis(7,7-dimetilsalicilaldeído)etileno-diimina$ e $R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ e $c-C_6H_{11}CH_2$, dentre outros, em dimetilformamida, acetona e acetonitrila contendo $NaClO_4$ (0,5 M) sobre eletrodo de platina. Utilizou-se voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado em diferentes temperaturas. Os resultados de voltametria cíclica mostram um processo de oxidação por um elétron formando uma espécie instável. O potencial em que ocorre a oxidação é dependente da natureza de R e do solvente. Comportamento similar é observado para a velocidade de decomposição da espécie oxidada. A constante de velocidade diminui com a diminuição da temperatura. Eletrólise desses compostos fornece valores fracionários para o número de elétrons transferidos quando feita no potencial de oxidação do composto e nos potenciais de redução e de oxidação do produto da primeira eletrólise. Sugeriu-se para o processo de eletrodo desses compostos um mecanismo em que a decomposição da espécie oxidada ocorre através da quebra de ligação Co-C via homolítica e heterolítica, simultaneamente, resultando em espécies sem o grupo R, com cobalto nos estados de oxidação III e II, respectivamente.

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti.

—DONEGÁ, Celso de Mello. Síntese de niobatos luminescentes de terras raras. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UNESP, 1990.

RESUMO: Inicialmente foram estudados os oxalatos complexos de Nb(V), com vistas à sua utilização como material de partida em métodos de coprecipitação de Nb(V) e Ln(III), (Ln = Y, La, Gd, Eu). Foram realizadas reações de coprecipitação de Nb(V) e Ln(III), a partir de soluções de $Ln(NO_3)_3$ e oxalato-complexos de Nb(V), em meio aquoso e em dimetilformamida. Os produtos da coprecipitação foram submetidos à decomposição térmica para a obtenção de $LnNbO_4$ na fase M-Fergusonita. O $LnNbO_4$ foi obtido também pela reação no estado sólido entre Nb_2O_5 e Ln_2O_3 e entre os respectivos oxalato-complexos de Nb(V) e Ln(III). A caracterização dos compostos foi feita por espectroscopia vibracional no I.V., difratometria de raios-X e análises químicas. Os complexos oxalato-niobatos e os precursores coprecipitados foram estudados também por métodos termoanalíticos (TG e DTA) e os niobatos por espectroscopia eletrônica de emissão e, em alguns casos, microscopia eletrônica de varredura. Procurou-se estabelecer as melhores condições de síntese dos niobatos e estudou-se a influência do método de síntese nas suas propriedades luminescentes. Os melhores resultados foram obtidos com o precursor coprecipitado a partir do complexo oxalato-niobato 5/2 em dimetilformamida com adição de acetona na proporção 1/3 (v/v) e com tratamento térmico do precursor a 1000-1100°C por 15 horas. A formação da fase M-Fergusonita é mais rápida, porém de menor intensidade de emissão, partindo-se dos precursores coprecipitados do que dos óxidos ou oxalatos mecanicamente misturados.

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Galindo Massabni.