# 8
# Estudo espectrofotométrico dos sistemas de Co(II) e de Ni(II)

Nesse estudo, as alíquotas analisadas na espectrofotometria foram obtidas dos sistemas binários e ternários, a partir de titulações com incrementos de 0,1 mL de KOH 0,1 mol $L^{-1}$. Para cada incremento de KOH, os sistemas eram analisados no espectrofotômetro, após estabelecerem o equilíbrio químico.

Foram analisados os valores de pH para cada sistema estudado. Posteriormente, foram determinadas para cada matriz, à banda de transferência de carga e a banda de transição eletrônica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

## 8.1.
## Estudo espectrofotométrico dos sistemas binários de Co(II)

Os espectros de absorção medidos ao longo da variação de pH apresentaram basicamente duas bandas distintas; uma bem intensa em aproximadamente 302 nm (transferência de carga entre ligante-metal), e uma segunda banda larga e pouco intensa na faixa de 700-420 nm. Esta última banda pode conter duas bandas, assinaladas da seguinte forma; de 560-420 nm como sendo; $^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ($\nu_3$) e de 700-560 nm como sendo; $^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(P)$ ($\nu_2$).

Os valores referentes ao comprimento de onda máximo das bandas de transição eletrônica dos sistemas binários de cobalto(II) estão na tabela 11.

Tabela 11 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas binários de Co(II).

| **Transição eletrônica** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Co-Gly** | | | **Co-Ser** | | | **Co-Gaa** | | |
| pH | λ (nm) - $\nu_3$ | ABS | pH | λ (nm) - $\nu_3$ | ABS | pH | λ (nm) - $\nu_3$ | ABS |
| 6.45 | 512 | 0.0038 | 5.62 | 522 | 0.0040 | 5.37 | 512 | 0.0031 |
| 7.58 | 512 | 0.0041 | 7.18 | 514 | 0.0042 | 6.50 | 506 | 0.0024 |
| 8.23 | 502 | 0.0042 | 7.35 | 520 | 0.0043 | 7.38 | 508 | 0.0015 |
| 8.79 | 502 | 0.0050 | 7.58 | 510 | 0.0041 | 7.86 | 512 | 0.0010 |
| 9.02 | 484 | 0.0081 | 7.88 | 514 | 0.0039 | 8.17 | 506 | 0.0016 |
| 9.49 | - | - | 8.18 | 514 | 0.0039 | 8.36 | 512 | 0.0008 |
| | | | 8.46 | 504 | 0.0042 | 8.48 | 506 | 0.0022 |
| | | | 8.97 | 504 | 0.0066 | 8.55 | 506 | 0.0029 |

A fim de se obter maiores detalhes com relação à geometria de coordenação dos complexos de cobalto(II), foram relacionadas as bandas de máximo comprimento de onda de alguns complexos binários estudados e suas respectivas absortividades molares (tabela 12).

Tabela 12 Análise entre os $\lambda_{max}$ e as absortividades molares dos complexos binários de Co(II).

| Complexos | ($v_3$) λ (nm) / ε ($M^{-1}$ $cm^{-1}$) | ($v_2$) λ (nm) / ε ($M^{-1}$ $cm^{-1}$) | Faixa de pH |
|---|---|---|---|
| CoGly(OH) | 484 / - | 606 / (18,85) | 9,49 |
| $Co_2Ser_2(OH)_2$ | 504 / (3,97) | 586 / (1,49) | 8,97 |
| CoGaa(OH) | 506 / (1,75) | 600 / (0,93) | 8,55 |
| $CoGaaH_2$ | 512 / (1,84) | - | 5,37 |
| $Co(H_2O)_6^{2+}$ - (Co-Gly) | 512 / (2,28) | 648 / (0,18) | 6,45 |
| $Co(H_2O)_6^{2+}$ - (Co-Ser) | 522 / (2,38) | 660 / (2,08) | 5,62 |
| $Co(H_2O)_6^{2+}$ | 515 | 625 | - |
| $Co(NH_3)_6^{2+}$ | 473 | - | - |

Comparando os dados experimentais com os da literatura [53-54], pode-se perceber que os valores referentes às transições $v_2$ e $v_3$ dos complexos, são próximos dos valores tabelados dos complexos octaédricos de cobalto(II) – $Co(H_2O)_6^{2+}$ e $Co(NH_3)_6^{2+}$. Analisando os valores das absortividades molares (ε) desses complexos binários estudados, percebe-se que seus valores apresentam certa semelhança entre si, referindo-se a complexos hexacoordenados de cobalto(II) não regulares.

Para os sistemas binários de cobalto(II), foi averiguado o aparecimento de uma banda intensa em aproximadamente 640 nm (em valores de pH > 8,5) – banda de hidrólise.

Nos espectros obtidos do sistema Co-Gly (figuras 30 e 31) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

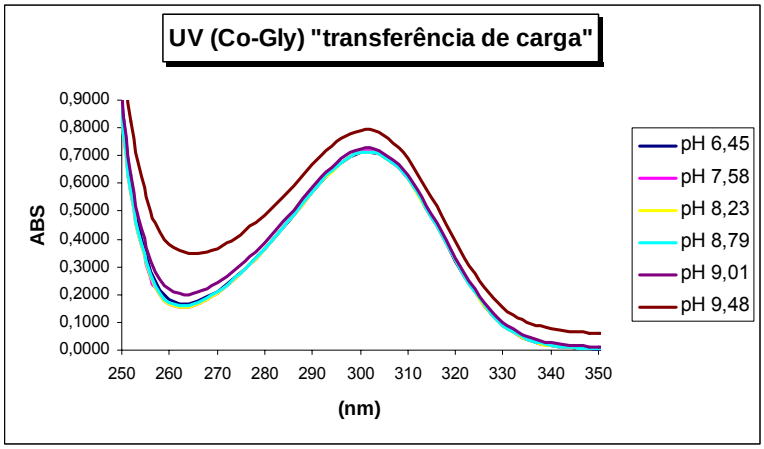


Figura 30 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

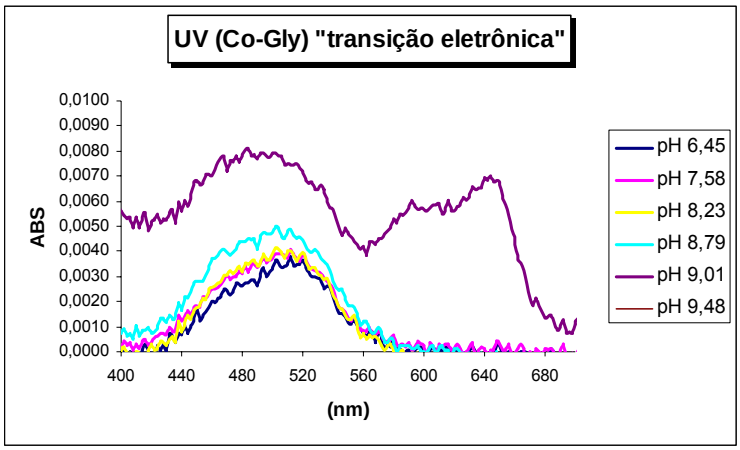


Figura 31 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica (d-d) do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia) e com maiores intensidades. Essas bandas de transição eletrônica variam de 512 nm até 484 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebe-se que o crescimento da espécie CoGly e o surgimento da espécie hidrolisada CoGly(OH) em pH ~ 7,58, faz com que a intensidade da banda seja pouco maior. Em valores de pH 8,23 e 8,79, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam grandes intensidades e menor comprimento de onda, uma vez que a concentração da espécie CoGly(OH) aumenta consideravelmente. Em pH ~ 8,23, verifica-se um ponto isosbéstico (pequena interseção) referente as espécies $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e CoGly, como visto no espectro de UV-Vis e na distribuição de espécies. Em valores de $9,5 < pH < 10,5$, a concentração da espécie CoGly(OH) é praticamente máxima e as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam maiores intensidades, em menor comprimento de onda (485 nm), evidenciando o nitrogênio do grupo amino coordenado ao cátion. Surge também uma banda consideravelmente grande em pH ~ 9, em virtude da formação em maior grau de espécies hidrolisadas de cobalto(II).

Nos espectros obtidos do sistema Co-Ser (figuras 32 e 33) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

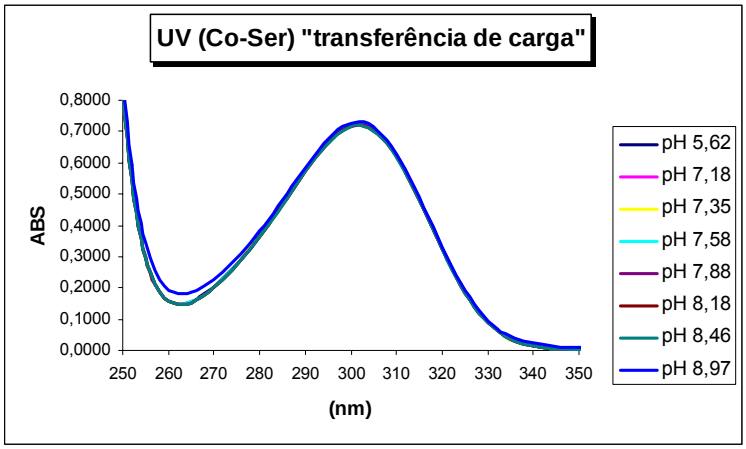


Figura 32 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Ser.

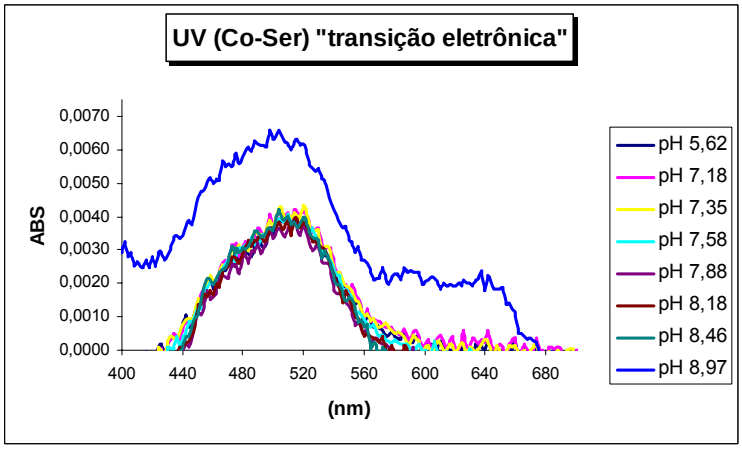


Figura 33 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Ser.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas até pH 8,46 e após esse valor, a banda torna-se intensa. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica (d-d) do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia) e com maiores intensidades na média. Essa banda de transição eletrônica varia de 522 nm até 504 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em valores de pH abaixo de 6, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam baixa intensidade e maior comprimento de onda. Características essas de ligantes de campo mais fracos presentes nos complexos, tais como o $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ em maior porcentagem. Em pH 7,35, as espécies $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e CoSer se encontram e a absorção aumenta. Em pH 8,18, o complexo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ decresce rapidamente, surgem as espécies hidrolisadas CoSer(OH) e $Co_2Ser_2(OH)_2$ e o

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

teor da espécie CoSer é máximo. As bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam intensidades mais baixas em pH em torno de 8, devido a alta concentração da espécie CoSer cujo ligante é de campo mais fraco. Acima de pH 8,18, a concentração das espécies hidrolisadas aumenta muito, fazendo com que a absorção aumente em comprimentos de onda menores (maior energia).

Nos espectros obtidos do sistema Co-Gaa (figuras 34 e 35) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

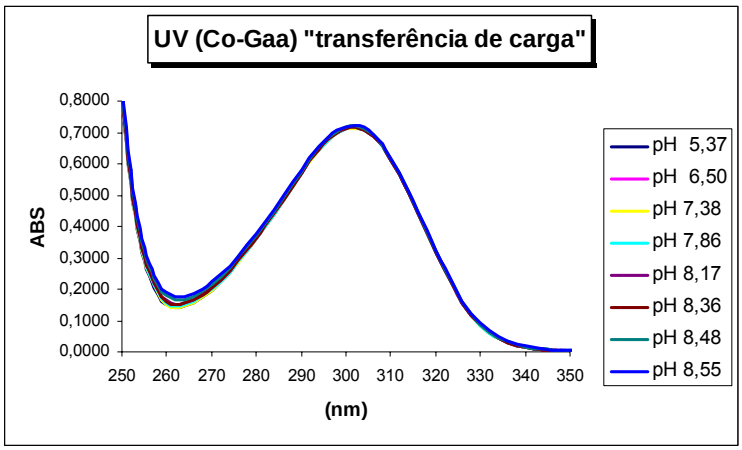


Figura 34 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gaa.

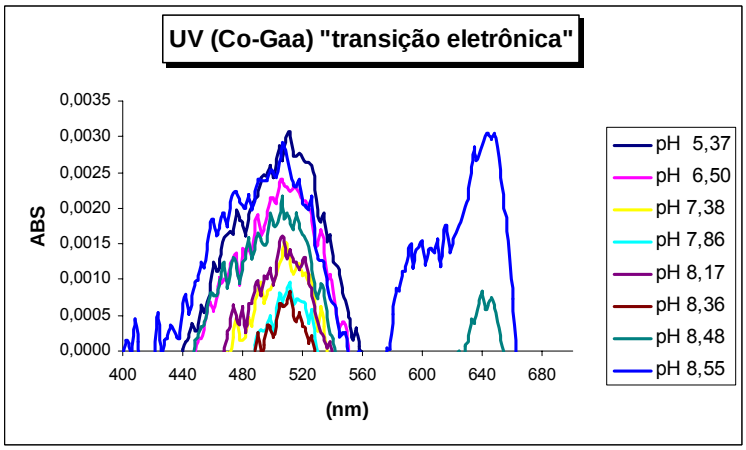


Figura 35 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gaa.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica (d-d) do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com menores intensidades até pH 8,36. Essa banda de transição eletrônica varia de 512 nm até 506 nm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em valores de pH abaixo de 6, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam alta intensidade e maior comprimento de onda. Característica essa de ligante de campo mais fraco presente no complexo $CoGaaH_2$ em maior porcentagem. Em pH 7,38, as espécies $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e CoGaaH atingem seus teores máximos, e a absorção diminui. Em pH 7,86, as espécies $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e CoGaa(OH) se encontram e a absorção é mínima, com um comprimento de onda mais alto. Em pH 8,17 a absorção aumenta, indicando que a espécie hidrolisada CoGaa(OH) já predomina. Acima de pH 8,36, as espécies hidrolisadas são maioria e a absorção passa a ser grande em comprimentos de onda mais curtos.

## 8.2. Estudo espectrofotométrico dos sistemas binários de Ni(II)

Os espectros de absorção medidos ao longo da variação de pH apresentaram basicamente três bandas distintas; uma bem intensa em aproximadamente 302 nm (transferência de carga entre metal-ligante), em 420-340 nm e uma terceira banda muito larga na faixa de 890-600 nm. As bandas podem ser assinaladas da seguinte forma; de 420-340 nm como sendo $^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_1(P)$ ($v_3$), de 890-600 nm, podendo apresentar até duas bandas, relativas às transições $^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ e a spin-proibida $^1E_g(D) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Esta última está presente quando Dq/B é próximo da unidade, originando uma banda larga ou um dublete em $v_2$.

Os valores referentes ao comprimento de onda máximo das bandas de transição eletrônica dos sistemas binários de níquel(II) estão na tabela 13.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Tabela 13 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas binários de Ni(II).

| Transição eletrônica | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni-Gly | | | Ni-Ser | | | Ni-Asp | | | Ni-Gaa | | |
| pH | λ (nm) - v2 | ABS | pH | λ (nm) - v2 | ABS | pH | λ (nm) - v2 | ABS | pH | λ (nm) - v2 | ABS |
| 7.06 | 640 | 0.0022 | 7.16 | 634 | 0.0088 | 4.98 | 654 | 0.0033 | 7.81 | 714 | 0.0039 |
| 7.30 | 646 | 0.0027 | 7.41 | 642 | 0.0095 | 5.32 | 658 | 0.0036 | 8.19 | 660 | 0.0049 |
| 7.57 | 646 | 0.0029 | 7.70 | 626 | 0.0095 | 5.78 | 640 | 0.0040 | 8.27 | 660 | 0.0067 |
| 7.91 | 646 | 0.0026 | 8.09 | 642 | 0.0102 | 6.40 | 636 | 0.0042 | 8.33 | 660 | 0.0072 |
| 8.42 | 640 | 0.0039 | 8.61 | 640 | 0.0104 | 7.28 | 644 | 0.0046 | 8.37 | 660 | 0.0099 |
| 8.81 | 654 | 0.0053 | 8.86 | 626 | 0.0121 | 9.17 | 626 | 0.0091 | 8.40 | 656 | 0.0117 |
| 8.96 | 626 | 0.0145 | 8.97 | 624 | 0.0171 | | | | 8.44 | 650 | 0.0125 |
| | | | | | | | | | 8.51 | 654 | 0.0156 |

A fim de se obter maiores detalhes com relação a geometria de coordenação dos complexos de níquel(II), foram relacionadas as bandas de máximo comprimento de onda de alguns complexos binários estudados e suas respectivas absortividades molares (tabela 14).

Tabela 14 Análise entre os $\lambda_{max}$ e as absortividades molares dos complexos binários de Ni(II).

| Complexos | $v_3$ (nm) | $v_2$ (nm) / ε ($M^{-1}$ $cm^{-1}$) | Faixa de pH |
|---|---|---|---|
| NiGly(OH) | 386 | 646 / (1,55) | 7,91 |
| $Ni_2Ser_2(OH)_2$ | 378 | 642 / (6,15) | 8,09 |
| $NiAsp(OH)_2$ | 374 | 644 / (2,75) | 7,28 |
| $Ni(H_2O)_6^{2+}$ - (Ni-Gaa) | 390 | 714 / (2,37) | 7,81 |
| $Ni(H_2O)_6^{2+}$ | 1176 | 724 | - |
| $Ni(NH_3)_6^{2+}$ | 930 | 571 | - |

Comparando os dados experimentais com os da literatura [54], pode-se perceber que os valores referentes à freqüência $v_2$ dos complexos, são próximos dos valores tabelados dos complexos octaédricos de níquel(II) – $Ni(H_2O)_6^{2+}$ e $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Analisando os valores das absortividades molares (ε) desses complexos binários estudados, percebemos que seus valores apresentam certa semelhança entre si, referindo-se a complexos hexacoordenados de níquel(II) não regulares.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Gly (figuras 36 e 37) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

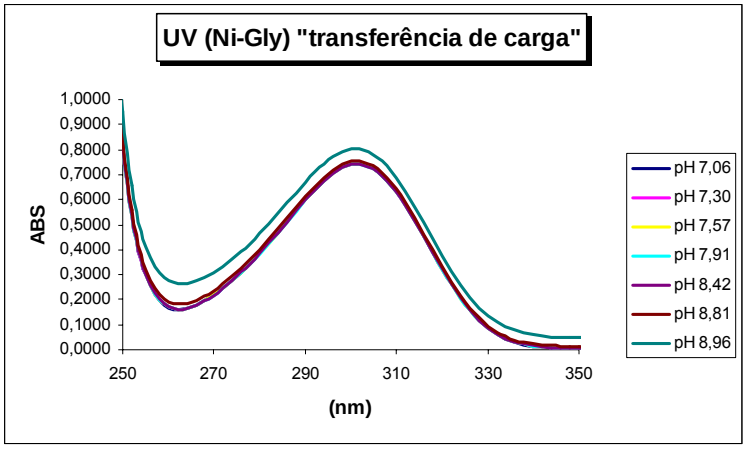


Figura 36 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

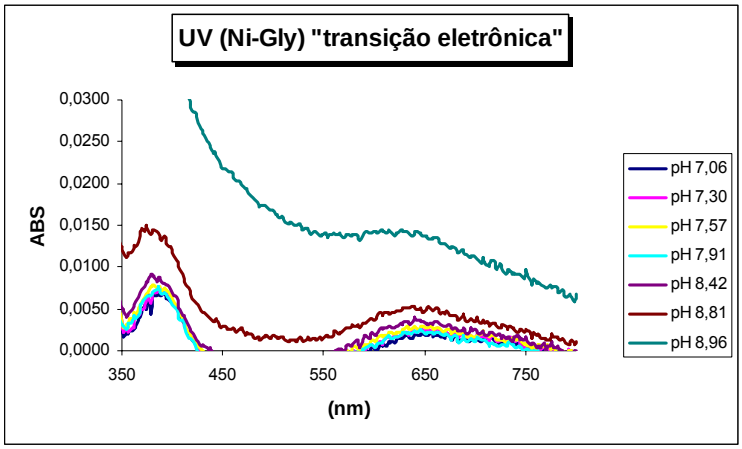


Figura 37 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas até pH 7,91. Após este valor de pH, a intensidade das bandas aumenta. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com intensidades crescentes. Essa banda de transição eletrônica varia de 640 nm até 626 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em valores de pH biológico, as bandas de transição eletrônica apresentam baixa intensidade e comprimento de onda razoavelmente grande. Características essas de ligantes de campo mais fracos, tais como o NiGly em maior porcentagem. O crescimento da espécie hidrolisada $NiGly(OH)_3$ e o alto teor da espécie hidrolisada NiGly(OH), faz com que a intensidade da banda seja pouco maior. A espécie hidrolisada $NiGly(OH)_4$ surge e cresce rapidamente em valores de pH > 8,9, gerando uma banda muito intensa e em baixo comprimento de onda.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Ser (figuras 38 e 39) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

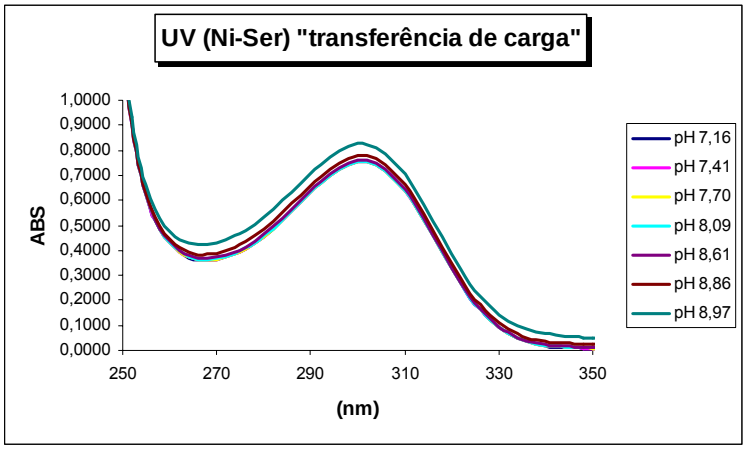


Figura 38 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Ser.

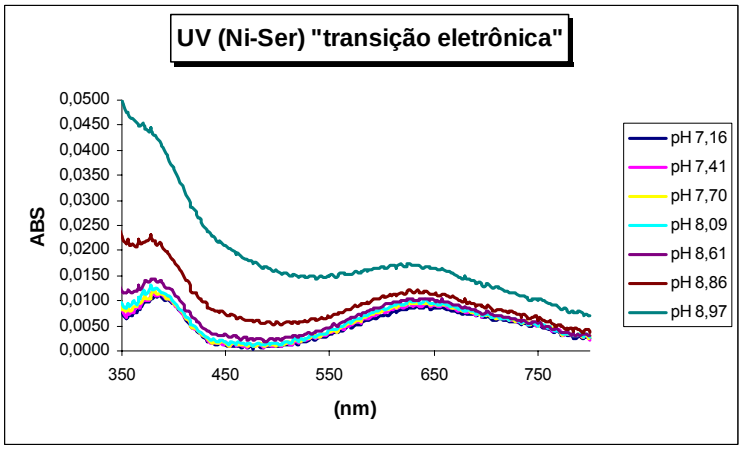


Figura 39 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Ser.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 300$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas até pH 7,70 e após esse valor, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 634 nm até 624 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em valores de pH biológico, as bandas de transição eletrônica apresentam baixa intensidade e comprimento de onda razoavelmente grande, ainda em pH biológico, há o encontro de duas espécies (NiSer e $Ni_2Ser_2(OH)_2$). Em pH 7,70, a espécie NiSer decresce e a espécie $Ni_2Ser_2(OH)_2$ aumenta muito, ocorrendo uma diminuição no comprimento de onda da banda e aumentando um pouco a sua intenidade. Características essas de ligantes de campo mais fortes, tais como o NiSer(OH) e o

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

$Ni_2Ser_2(OH)_2$ em maior porcentagem. Acima de pH 8,8, surgem outras espécies hidrolisadas, $NiSer(OH)_3$ e $NiSer(OH)_4$, que irão deslocar a banda para regiões de maior energia e com maior intensidade.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Asp (figuras 40 e 41) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

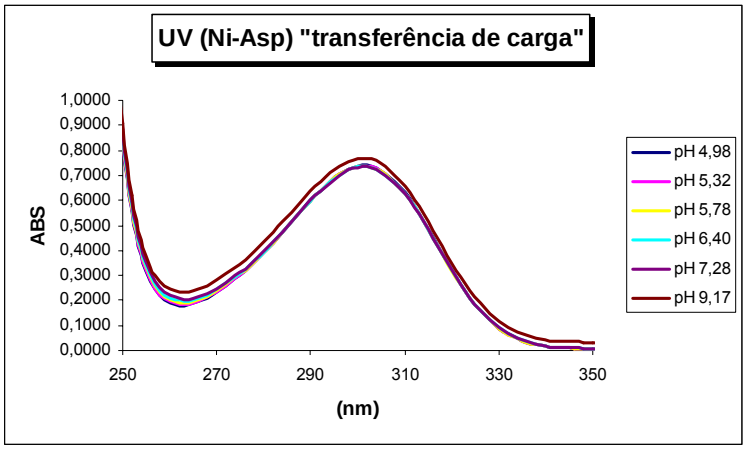


Figura 40 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Asp.

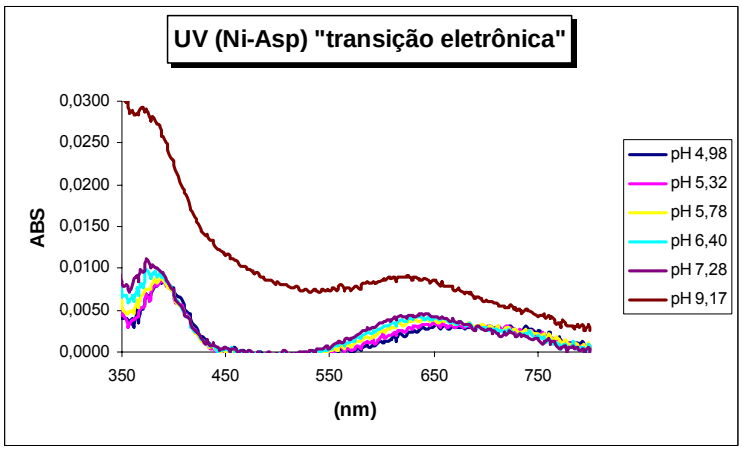


Figura 41 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Asp.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas. Somente no último valor de pH, a banda torna-se mais intensa. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 654 nm até 626 nm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em pH 5,32, a banda de transição eletrônica apresenta baixa intensidade e grande comprimento de onda – referindo-se as espécies (NiAsp ~ 30% e NiAsp(OH) ~ 60%). Em pH 5,78, a intensidade da banda aumenta um pouco e o seu comprimento de onda é relativamente menor. Em pH biológico, a espécie $NiAsp(OH)_2$ é predominante (~ 90%), e há um pequeno aumento da intensidade e do comprimento de onda. Somente com o surgimento de outras espécies hidrolisadas, tais como a $NiAsp(OH)_4$, pode-se encontrar alta intensidade da banda em baixo comprimento de onda.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Gaa (figuras 42 e 43) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

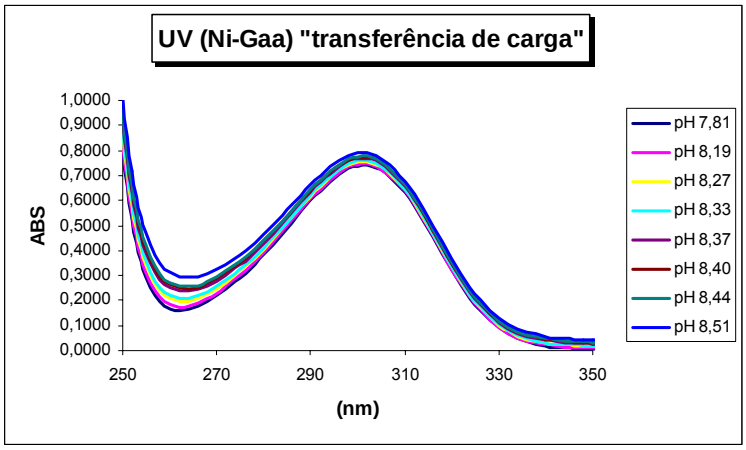


Figura 42 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gaa.

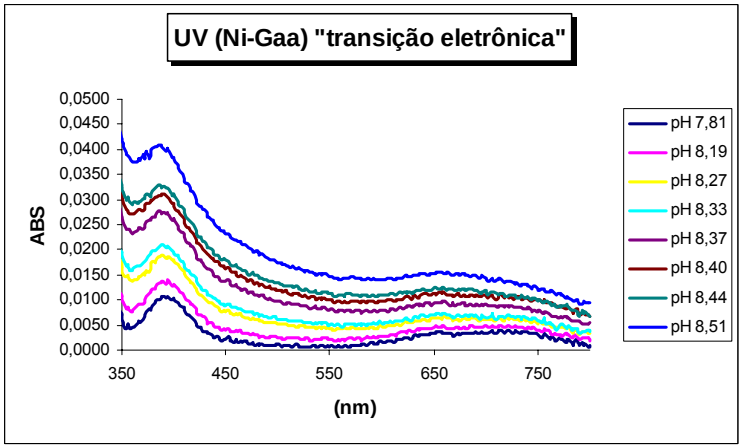


Figura 43 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gaa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 714 nm até 654 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema binário, percebemos que em pH 7,81, a banda de transição eletrônica apresenta baixa intensidade e grande comprimento de onda, característica essa da espécie $NiGaaH_2$ – maior porcentagem. Acima de pH 8, a concentração das espécies hidrolisadas começam a aumentar, sendo responsáveis pelos deslocamentos das bandas em menores comprimentos de onda e pelo aumento da intensidade das mesmas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

## 8.3.
## Estudo espectrofotométrico dos sistemas ternários de Co(II)

Os espectros de absorção medidos ao longo da variação de pH apresentaram basicamente duas bandas distintas; uma bem intensa em aproximadamente 302 nm (transferência de carga entre metal-ligante), e uma segunda banda larga e pouco intensa na faixa de 700-400 nm. Esta última banda pode conter duas bandas, assinaladas da seguinte forma; de 560-400 nm como sendo; $^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ($v_3$) e de 700-560 nm como sendo; $^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(P)$ ($v_2$).

Os valores referentes ao comprimento de onda máximo das bandas de transição eletrônica dos sistemas ternários de cobalto(II) estão na tabela 15.

Tabela 15 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas ternários de Co(II).

| Transição eletrônica | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Co-Gly-Ser | | | Co-Gly-Asp | | | Co-Gly-Gaa | | | Co-Ser-Gaa | | |
| H | λ (nm) - $v_3$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_3$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_3$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_3$ | ABS |
| 16 | 498 | 0.0101 | 7.69 | 500 | 0.0113 | 6.96 | 510 | 0.0017 | 5.65 | 500 | 0.0028 |
| 29 | 496 | 0.0103 | 7.87 | 506 | 0.0115 | 7.28 | 512 | 0.0018 | 6.21 | 500 | 0.0030 |
| 42 | 496 | 0.0106 | 8.03 | 504 | 0.0116 | 7.63 | 514 | 0.0021 | 6.75 | 504 | 0.0033 |
| 55 | 496 | 0.0109 | 8.20 | 488 | 0.0120 | 7.97 | 512 | 0.0025 | 7.12 | 504 | 0.0035 |
| 69 | 484 | 0.0115 | 8.37 | 500 | 0.0125 | 8.24 | 512 | 0.0027 | 7.35 | 506 | 0.0036 |
| 82 | 490 | 0.0123 | 8.53 | 488 | 0.0125 | 8.50 | 510 | 0.0028 | 7.54 | 500 | 0.0035 |
| 97 | 484 | 0.0137 | 8.70 | 488 | 0.0124 | 8.80 | 512 | 0.0045 | 7.68 | 504 | 0.0028 |
| 10 | 484 | 0.0159 | 8.88 | 488 | 0.0129 | | | | 7.91 | 506 | 0.0032 |
| 23 | 478 | 0.0185 | 9.06 | 488 | 0.0133 | | | | 8.12 | 506 | 0.0027 |
| 33 | 476 | 0.0219 | 9.25 | 488 | 0.0138 | | | | 8.42 | 500 | 0.0027 |
| | | | | | | | | | 8.88 | 500 | 0.0025 |
| | | | | | | | | | 9.28 | 494 | 0.0055 |

Assim como nos sistemas binários de cobalto(II) estudados, os seus sistemas ternários também apresentam complexos octaédricos não regulares. As bandas observadas em aproximadamente 640 nm que apareciam em meio básico nos sistemas binários de cobalto(II), praticamente desaparecem nos sistemas ternários. Este fato significa que ocorre maior interação dos aminoácidos com o cátion metálico no sistema ternário, não favorecendo as bandas de hidrólise.

Nos espectros obtidos do sistema Co-Gly-Ser (figuras 44 e 45) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

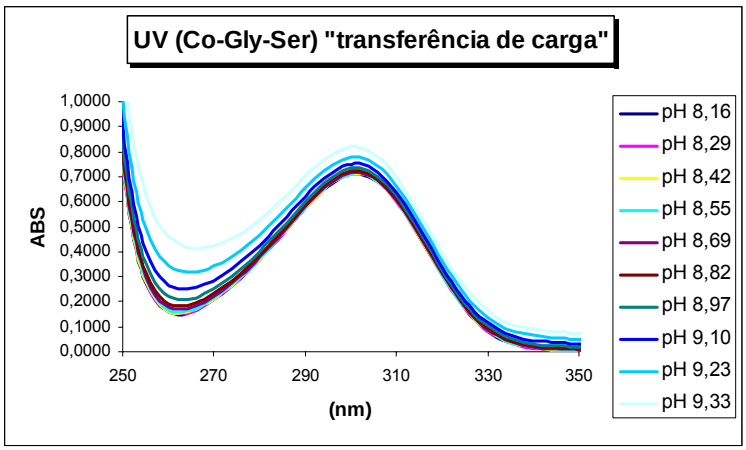


Figura 44 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Ser.

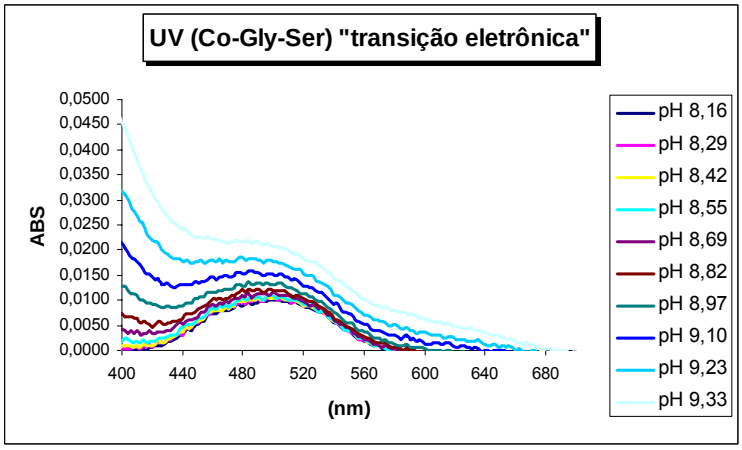


Figura 45 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Ser.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia) e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 504 nm até 476 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em valores de pH biológico, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam baixa intensidade e maior comprimento de onda. Característica essa de ligantes de campo mais fraco presente nos complexos $CoGlySerH_2$ e $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ em maior porcentagem. Em pH 8,69, as espécies hidrolisadas $CoGly(OH)$ e $Co_2Ser_2(OH)_2$ aparecem, aumentando a absorção. Em pH > 8,80, a absorção passa a ser muito grande, pois outras espécies hidrolisadas aparecem.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Nos espectros obtidos do sistema Co-Gly-Asp (figuras 46 e 47) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

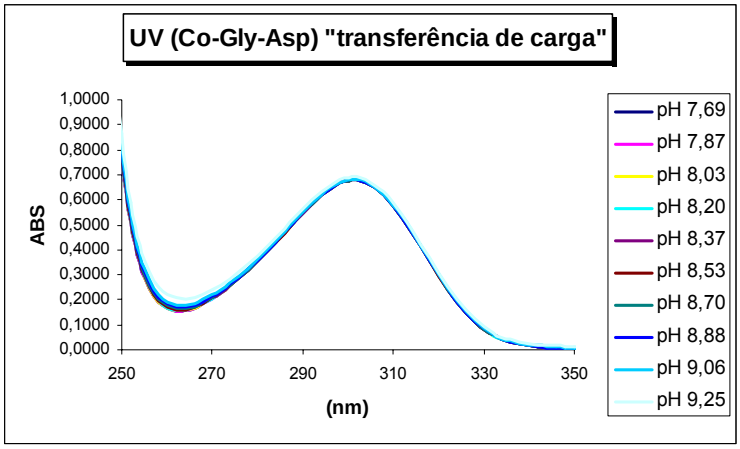


Figura 46 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Asp.

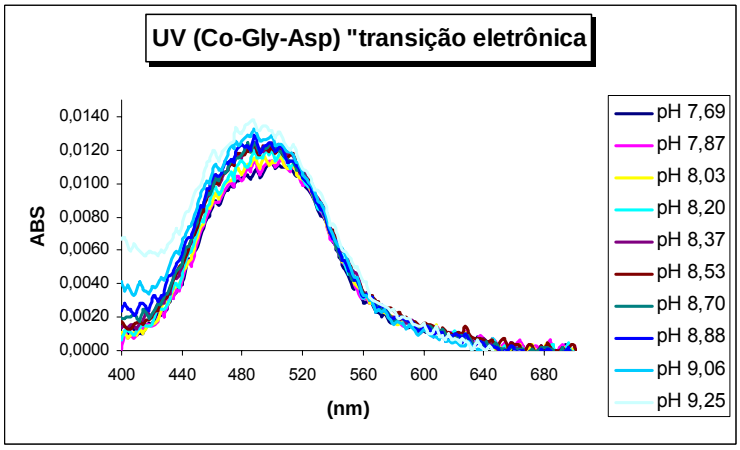


Figura 47 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Asp.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 506 nm até 488 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em valores de pH biológico, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam baixa intensidade e maior comprimento de onda. Característica essa de ligantes de campo mais fraco presente nos complexos CoGlyAspH, CoAsp e $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. No intervalo $8,37 < pH < 8,70$, a espécie CoGlyAsp é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

predominante e a absorção diminui. Em pH > 8,70, a absorção passa a aumentar, pois as espécies hidrolisadas aparecem.

Nos espectros obtidos do sistema Co-Gly-Gaa (figuras 48 e 49) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

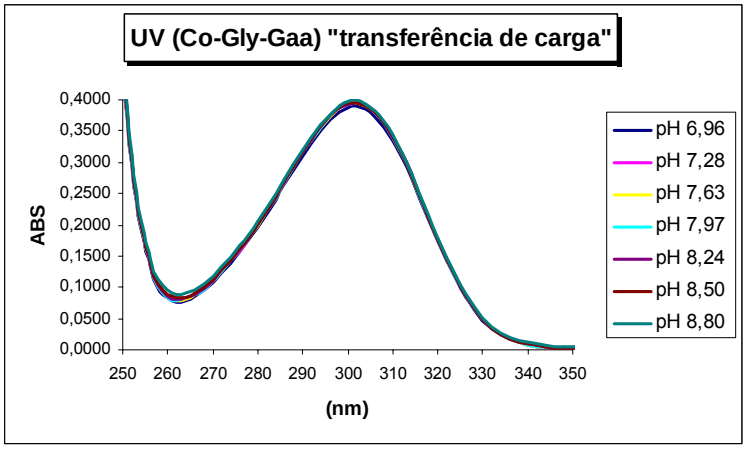


Figura 48 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Gly-Gaa.

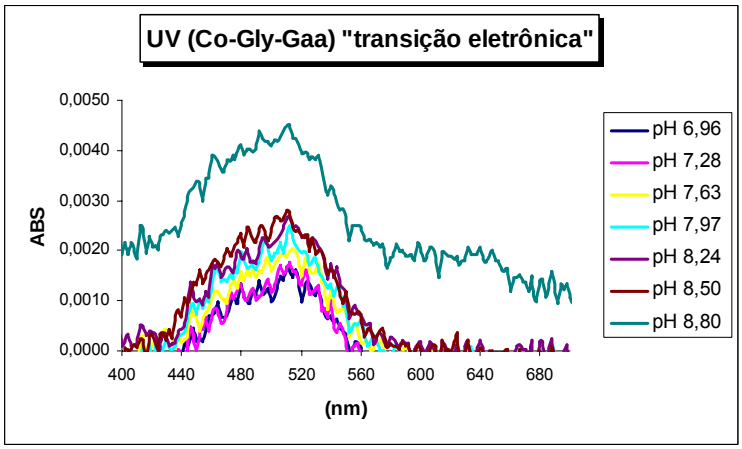


Figura 49 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Gly-Gaa.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica (d-d) do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas de absorção apresentam oscilações entre o comprimento de onda (não há grande variação), variando de 514 a 510 nm.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Comparando os resultados espectroscópicos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em valores de pH biológico, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam baixa intensidade, onde estão presentes as espécies $CoGaaH_2$, CoGlyGaaH e $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Em pH 7,97, as espécies hidrolisadas CoGly(OH) e CoGaa(OH) aparecem, aumentando a absorção. No intervalo 8,24 < pH < 8,50, há um pequeno aumento na absorção, devido a aproximação da concentração das três espécies $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, CoGlyGaaH e CoGaa(OH). Em pH > 8,50, a absorção passa a ser grande, pois outras espécies hidrolisadas aparecem.

Nos espectros obtidos do sistema Co-Ser-Gaa (figuras 50 e 51) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

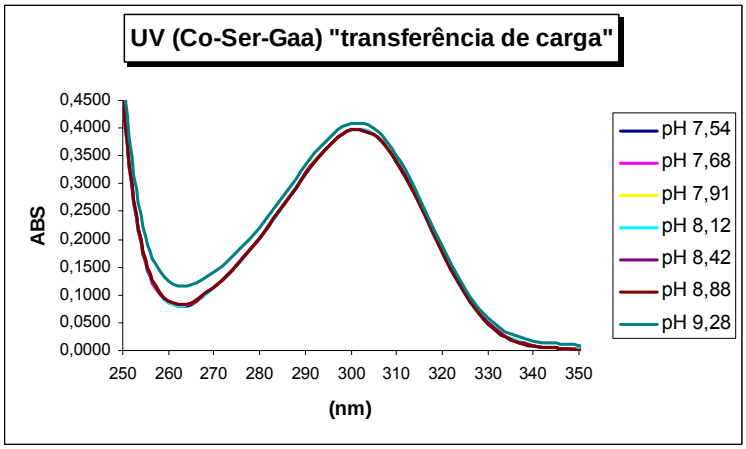


Figura 50 Espectro das bandas de transferência de carga do Co-Ser-Gaa.

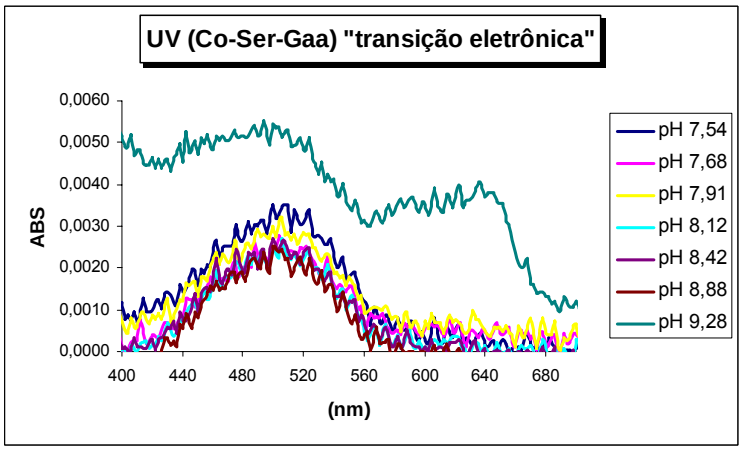


Figura 51 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Co-Ser-Gaa.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas em média. O outro gráfico se refere às bandas de transição

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

eletrônica (d-d) do cobalto(II). Com valores crescentes de pH, as bandas de absorção apresentam oscilações entre o comprimento de onda (não há grande variação), variando de 506 nm até 494 nm.

Comparando os resultados espectroscópicos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em valores de 5,5 < pH < 7, as bandas de transição eletrônica (d-d) apresentam baixa intensidade, onde predominam as espécies $CoGaaH_2$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e em menor quantidade, CoSerGaaH. Em pH 7,54, a espécie protonada CoSerGaaH atinge seu máximo em concentração. Em pH 7,68, surgem espécies hidrolisadas e a espécie CoSerGaa. No intervalo 8,42 < pH < 8,88, há um pequeno aumento na absorção, devido ao aumento da concentração das espécies hidrolisadas. Em pH > 8,88, a absorção passa a ser grande e o comprimento de onda passa a ser menor, pois outras espécies hidrolisadas aparecem, enquanto que as outras espécies desaparecem.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

## 8.4.
## Estudo espectrofotométrico dos sistemas ternários de Ni(II)

Os espectros de absorção medidos ao longo da variação de pH apresentaram basicamente três bandas distintas; uma bem intensa em aproximadamente 302 nm (transferência de carga entre metal-ligante), em 420-340 nm e uma terceira banda muito larga na faixa de 890-600 nm. As bandas podem ser assinaladas da seguinte forma; de 420-340 nm como sendo $^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_1(P)$ ($v_3$), de 890-600 nm, podendo apresentar até duas bandas, relativas às transições $^3A_{2g}(F) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ e a spin-proibida $^1E_g(D) \leftarrow {}^3A_{2g}$. Esta última está presente quando Dq/B é próximo da unidade, originando uma banda larga ou um dublete em $v_2$.

Os valores referentes ao comprimento de onda máximo das bandas de transição eletrônica dos sistemas ternários de níquel(II) estão na tabela 16.

Tabela 16 Comprimento de onda máximo e absorvância máxima em diferentes valores de pH, para os sistemas ternários de Ni(II).

| Transição eletrônica | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni-Gly-Ser | | | Ni-Gly-Asp | | | Ni-Gly-Gaa | | | Ni-Ser-Gaa | | |
| H | λ (nm) - $v_2$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_2$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_2$ | ABS | pH | λ (nm) - $v_2$ | ABS |
| 33 | 644 | 0.0061 | 5.83 | 640 | 0.0047 | 7.10 | 658 | 0.0039 | 7.30 | 654 | 0.0059 |
| 62 | 628 | 0.0067 | 6.04 | 648 | 0.0049 | 7.35 | 654 | 0.0040 | 7.72 | 648 | 0.0060 |
| 97 | 622 | 0.0069 | 6.50 | 640 | 0.0052 | 7.61 | 658 | 0.0045 | 8.29 | 654 | 0.0068 |
| 38 | 620 | 0.0077 | 6.96 | 636 | 0.0054 | 7.95 | 656 | 0.0045 | 8.49 | 646 | 0.0070 |
| 61 | 622 | 0.0083 | 7.39 | 636 | 0.0061 | 8.42 | 638 | 0.0049 | 8.56 | 652 | 0.0081 |
| 85 | 626 | 0.0080 | 8.02 | 620 | 0.0063 | 8.78 | 634 | 0.0065 | 8.70 | 636 | 0.0202 |
| 42 | 612 | 0.0086 | | | | | | | | | |

Assim como nos sistemas binários de níquel(II) estudados, os seus sistemas ternários também apresentam complexos octaédricos não regulares.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Gly-Ser (figuras 52 e 53) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

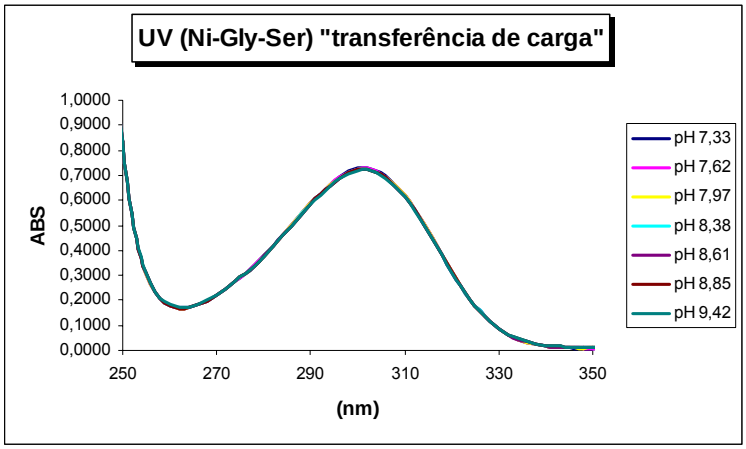


Figura 52 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Ser.

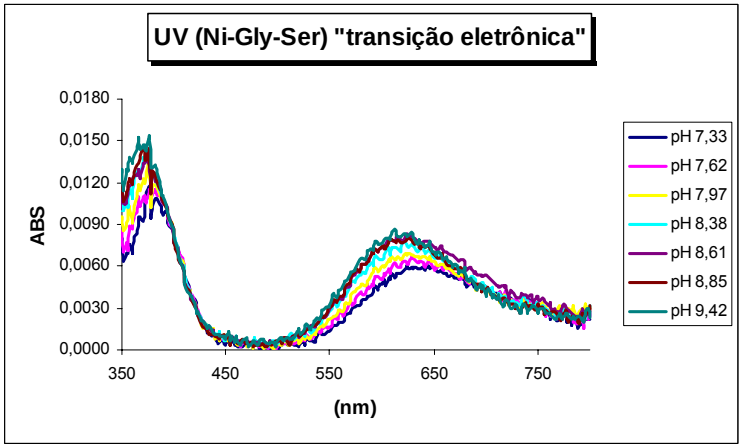


Figura 53 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Ser.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 644 nm até 612 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em pH 7,33, a banda de transição eletrônica apresenta baixa intensidade e grande comprimento de onda, característica essa do complexo ternário NiGlySer – maior porcentagem. No intervalo $8{,}38 < pH < 8{,}61$, a espécie NiGlySer decresce rapidamente e a espécie hidrolisada NiGlySer(OH) é predominante, ocasionando bandas em menores comprimentos de onda. Acima de pH 9, surgem muitas espécies hidrolisadas, responsáveis pelos deslocamentos das bandas em menores comprimentos de onda e pelo aumento da intensidade das mesmas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Gly-Asp (figuras 54 e 55) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

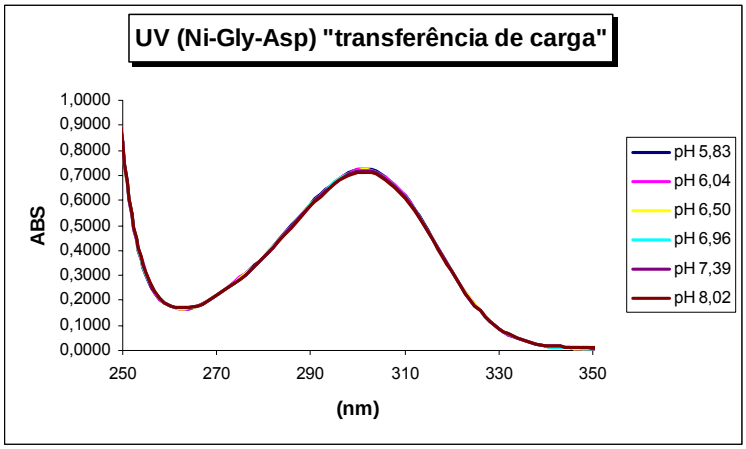


Figura 54 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Asp.

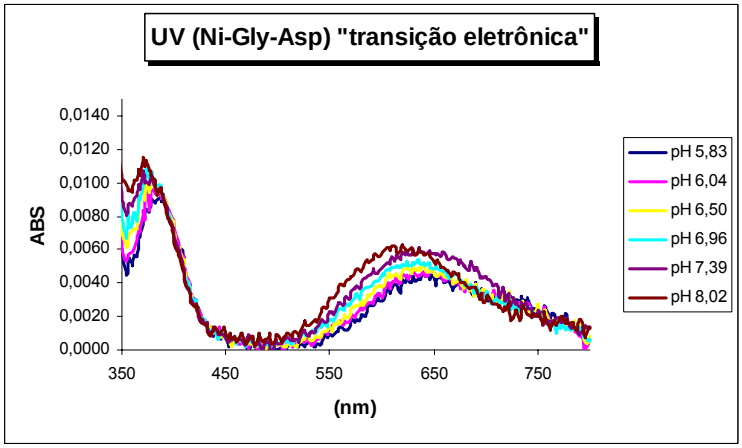


Figura 55 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Asp.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 640 nm até 620 nm.

Comparando os resultados espectroscópicos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em pH 6,04, a banda de transição eletrônica apresenta baixa intensidade e encontramos praticamente as espécies hidrolisadas NiAsp(OH) e $NiAsp(OH)_2$ em menor quantidade. Em pH biológico, a espécie ternária NiGlyAsp(OH) alcança seu auge (~ 10%), enquanto que a espécie binária $NiAsp(OH)_2$ é predominante

com um teor de 80% – ligante de campo forte (apresentando bandas em baixo comprimento de onda). Somente em pH > 8, as outras espécies hidrolisadas são relevantes e são responsáveis pela maior absorção das bandas.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Gly-Gaa (figuras 56 e 57) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

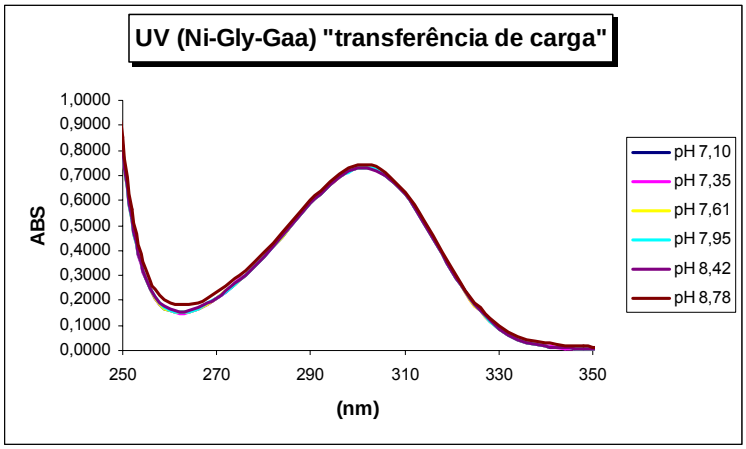


Figura 56 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Gly-Gaa.

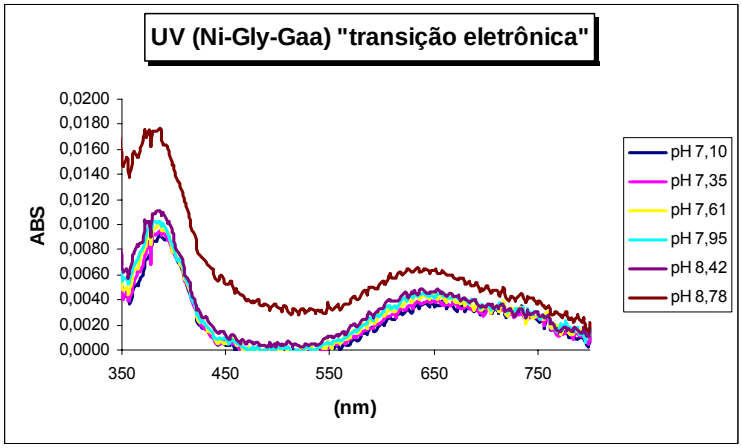


Figura 57 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Gly-Gaa.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em λ ~ 302 nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se mais intensas na média. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda (maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 658 nm até 634 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema ternário, percebemos que em pH biológico, a espécie ternária protonada

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

NiGlyGaaH é predominante, e essas bandas são caracterizadas com baixas intensidades e em maiores comprimentos de onda. Em pH 8,50, encontra-se a espécie NiGlyGaa. Acima de pH 8,50, as espécies hidrolisadas tais como $NiGlyGaa(OH)_2$, $Ni(OH)_4^{2-}$ e a $NiGaa(OH)_4$, tornam as bandas mais intensas e em menores comprimentos de onda – ligantes de campo mais fortes.

Nos espectros obtidos do sistema Ni-Ser-Gaa (figuras 58 e 59) em diferentes valores de pH, observa-se as bandas de transferência de carga e os deslocamentos das bandas de transição d-d.

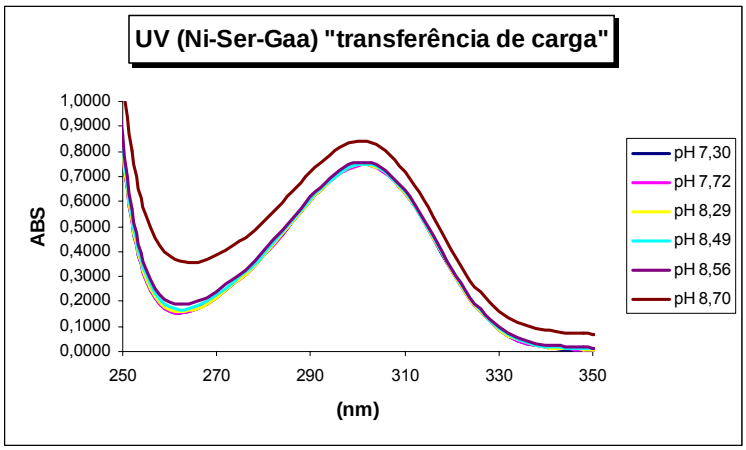


Figura 58 Espectro das bandas de transferência de carga do Ni-Ser-Gaa.

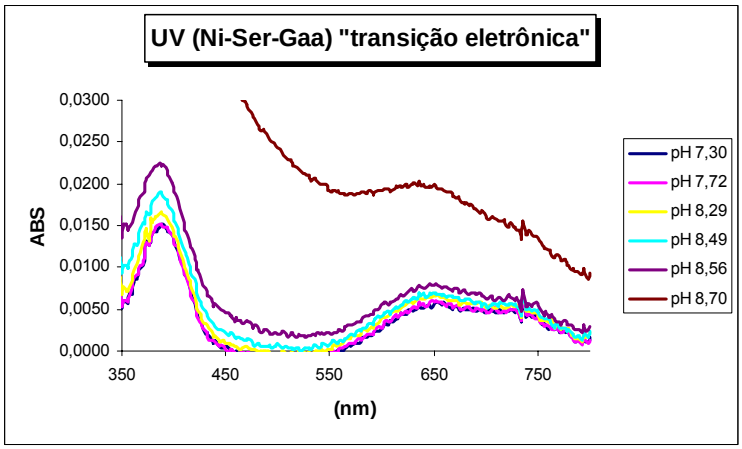


Figura 59 Estudo dos espectros de UV-Vis para o sistema Ni-Ser-Gaa.

O estudo do primeiro gráfico se refere às bandas de transferência de carga que apresentaram maior absorção em $\lambda \sim 302$ nm. À medida que o pH aumenta, as bandas tornam-se menos intensas até pH 8,49 e após esse valor de pH, as intensidades das bandas aumentam. O outro gráfico se refere às bandas de transição eletrônica do níquel(II). Com valores crescentes de pH, as bandas se deslocam para menores comprimentos de onda

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA

(maior energia), em média, e com maiores intensidades. Essa banda de transição eletrônica varia de 654 nm até 636 nm.

Comparando os resultados espectrofotométricos e de distribuição das espécies do sistema ternário, pode-se perceber que em pH biológico, encontra-se as espécies ternárias NiSerGaaH e em menor quantidade $NiSerGaaH_2$. Em pH 7,72, a espécie ternária protonada $NiSerGaaH_2$ decresce muito. Em pH 8,49, o teor da espécie NiSerGaaH é máxima e surge a espécie desprotonada NiSerGaa, coincidindo com um aumento significativo da absorção. Acima de pH 8,49, encontram-se bandas com elevada intensidade e em baixos comprimentos de onda, devido ao surgimento de várias espécies hidrolisadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0420967/CA