



**PEDRO YURI CUNHA DE SANTANA**

**AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DE COMPOSTOS DO  
TIPO  $\text{Ni}(\text{Thr})_2$**

São Luís  
2018

**PEDRO YURI CUNHA DE SANTANA**

**AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA DE COMPOSTOS DO  
TIPO Ni(Thr)<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio

São Luís  
2018

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. FRANCISCO SÁVIO MENDES SINFRÔNIO  
Orientador – DEEE/CCET/UFMA

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS  
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. DJAVANIA AZEVEDO DA LUZ  
DETE/CCET/UFMA

**11 de Janeiro de 2018**

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser a essência da minha vida, autor dos meus passos, aquele que me guia, amparo e fortaleza na hora da angústia.

Ao meu pai, Agostinho (*in memoriam*) que sempre depositou carinho, apoio e confiança para alcançar sonhos cada vez maiores.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que permitiu a construção de cada etapa da minha vida, não apenas como universitário, mas em cada momento especial, sendo Mestre e amigo a todo instante nesta longa jornada, com o auxílio de Nossa Mãe, a Virgem Maria.

Aos meus pais, Agostinho (*in memoriam*) e Euza, que fizeram todo esforço necessário, sem medidas, com carinho, amor e apoio para oferecer o melhor possível para a chegar até aqui. As palavras são insuficientes para expressar tamanha gratidão.

Aos familiares que contribuíram para minha formação e que estão presentes na minha vida, para agregar cada vez mais conhecimento.

A minha querida namorada, Stephane Moraes, que vem me incentivando diariamente; sendo uma companheira fantástica durante essa trajetória em todas as ocasiões. Ao seu lado, tenho amor, carinho e compreensão diante de tanta correria. Obrigado, Preciosa!

Ao meu orientador, Prof. Sávio Mendes, grande exemplo em minha trajetória acadêmica. Profissional competente e que preza por cada aluno de seu laboratório. Grato pela confiança depositada em mim durante anos de pesquisas, estudos e conquistas.

Ao Laboratório Central de Energia e Ambiente, local de excelentes profissionais e uma família especial: Prof. Fernando, Prof. Sávio, Netto, Renilma, Tayanne, Cássio, Mikaelly, Juliana e Ingrid. E aos antigos companheiros: Jéssica, Larissa, Sérgio e a todos os outros.

A Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e aos professores do curso de Engenharia Química. Todos deixaram um importante legado.

Aos professores Hilton Louzeiro, Ângela Mousinho e Cáritas Mendonça, por despertar em mim vocação para ambiente científico. Vocês foram os primeiros que colocaram a satisfação de pesquisar em mim. Os primeiros, nunca esquecemos.

Aos amigos que participam ou já fizeram parte da Engenharia Química: Licurgo Mattos, Artur Coelho, Dennys Correia, Weliton Fonseca, Antônio F. Júnior, Sérgio Moura, Claudiana Furtado, Victória Martins, Kariny Azevedo, Fernanda Bastos, Rafael Artioli, Felipe Artuvini, Casi Santos, Luciana Tenório, Marcel Roane, Genésio Rosado e Cássio Soares.

Aos amigos “Los Babas”: Arthur Saminez, Reynaldo Barros, Kássia Luso, Jéssica Letícia, Marcus Vinícius, Amanda Barros, Amanda Pereira, Denise Sousa, Gustavo Braga, Josué e todos.

Aos membros da Comunidade Católica Efésios 6, representada aqui pelo fundador Lourival Fróes. Gratidão ao Frei Antônio Pinto, Pe. Orlando e Márcio Dias.

“Uma prova de que Deus esteja conosco não é o fato de que não venhamos a cair, mas que nos levantamos depois de cada queda.”

*Santa Teresa de Ávila*

SANTANA, Pedro Yuri Cunha de. **Avaliação Termoanalítica de Complexos do Tipo Ni(Thr)<sub>2</sub>**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## RESUMO

O emprego de técnicas termoanalíticas para o estudo de aminoácidos complexados com metais de transição são essenciais para a cinética de degradação térmica de proteínas modificadas. Neste trabalho, foram avaliados os perfis termoanalíticos do composto organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado com objetivo de avaliar os mecanismos de degradação térmica de complexos organometálicos, bem como, os parâmetros termodinâmicos como mecanismos de reação, temperatura de decomposição e energia de ativação. O estudo cinético foi feito através dos dados da análise térmica entre 30 e 800 °C para as razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup>. Estudos termodinâmicos e cinéticos teóricos, além de simulação em microescala laboratorial, foram executados com o auxílio de softwares computacionais específicos (Thermokinetics e Proteus). A energia de ligação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log A$ ) foram analisados e quantificados pela aplicação dos métodos de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall e corroborados por ASTM E698. Os testes de modelamento matemático foram realizados para todos os mecanismos de reação no estado sólido possíveis e suas variações, com 50 ciclos em cada modelo, para determinar os parâmetros cinéticos. Foram observadas 4 etapas distintas de decomposição do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, sendo que a primeira foi responsável pela desestabilização do material. Os valores para  $E_a$  e  $\log A$  foram, respectivamente, de 60,6 e 76,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e de 5,3 a 7,4 s<sup>-1</sup>, por Friedman e, de 65 – 83,9 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,9 – 7,8 s<sup>-1</sup>, por Ozawa-Flynn-Wall e 65,1 ± 6,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,9 s<sup>-1</sup> por ASTM E698. Os mecanismos de reação predominantes para a degradação térmica foram dos tipos F<sub>n</sub> para as duas primeiras etapas e A<sub>n</sub> para as duas últimas.

**Palavras-chave:** Complexo de bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. Termogravimetria. Análise Térmica. Cinética Química.

SANTANA, P. Y. C de. **Thermal analysis of compounds of type Ni(Thr)<sub>2</sub>**. 2018. 49 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### ABSTRACT

Employing thermoanalytical techniques for studying composite aminoacids with transition metals is essentially important to obtain informations about thermal degradation of modified protein. In this work, Nickel(II) bis(L-threoninate) dihydrated organometallic compounds thermoanalytical profiles were analysed in a way of evaluating thermal degradation mechanisms of organometallic compounds as well as the thermodynamic parameters like reaction mechanisms, decomposition temperature and activation energy. Kinetic study was performed by using thermal analysis data in the range from 30 to 800 °C, corresponding to 5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup> heating rates. Theoretical studies in thermodynamics and kinetics besides microscale laboratory simulation were performed in specific computational softwares (Thermokinetics and Proteus) The activation energy ( $E_a$ ) and the pre exponential factor logarithm (log A) were analysed and measured using Friedman, Ozawa-Flynn-Wall methods, being confirmed as per ASTM E698. Mathematical modelling tests were applied to all solid-state reaction mechanisms possibles and their variations, with 50 cycles in each model, with the purpose of determining the kinetic parameters. Four distincts decomposition steps for the Nickel(II) bis(L-threoninate) dihydrated compound were observed, the first being responsible for the material instabilization.  $E_a$  and log A values were of 60,6 to 76,8 kJ.mol<sup>-1</sup> and 5,3 to 7,4 s<sup>-1</sup>, respectively, by Friedman; 65 – 83,9 kJ.mol<sup>-1</sup> and 5,9 – 7,8 s<sup>-1</sup>, by Ozawa-Flynn-Wall and 65,1 ± 6,8 kJ.mol<sup>-1</sup> and 5,9 s<sup>-1</sup> by ASTM E698. The main reaction mechanisms for thermal degradation were of Fn types to the first two steps and An for the last two.

**Keywords:** Nickel(II) bis(L-threoninate) dihydrated complex. Thermogravimetry. Thermal analysis. Chemical Kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática estrutural de um aminoácido .....	6
Figura 2 – Molécula de L-Treonina.....	6
Figura 3 – Conformação estrutural da molécula do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.....	7
Figura 4 – Representação esquemática genérica de um equipamento de Análise Térmica. ....	8
Figura 5 – Esquema ilustrativo típico de uma termobalança atual.....	12
Figura 6 – Equipamento utilizado para Análise Térmica: NETZSCH <i>Perseus</i> STA 449 F3 Jupiter acoplado a um Espectrômetro de Infravermelho (FTIR).....	22
Figura 7 – Curva Termogravimétrica (TG) e Curva DSC do composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, com razões de aquecimento de (a) 5 °C.min <sup>-1</sup> , (b) 10 °C.min <sup>-1</sup> e (c) 20 °C.min <sup>-1</sup> .....	24
Figura 8 – Análise de Friedman para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa, significantes do complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.....	27
Figura 9 – Gráfico de Energia de Ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) versus conversão (α) para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, na análise de Friedman. ....	29
Figura 10 – Análise de Ozawa-Flynn-Wall para a (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. ....	31
Figura 11 – Gráfico de Energia de Ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do pré-exponencial (A) versus conversão (α) para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.....	33
Figura 12 – Método ASTM E698 para determinar a energia de ativação para o composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado na 1ª etapa. ....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das principais técnicas de análises térmica em função do parâmetro medido. ....	9
Tabela 2 - Fatores que influenciam no desenvolvimento da reação térmica para evento por decomposição térmica. ....	11
Tabela 3 - Modelos cinéticos para decomposição térmica em sistemas heterogêneos sólidos.	18
Tabela 4 - Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 5 °C.min <sup>-1</sup> .....	25
Tabela 5 - Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	26
Tabela 6 - Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 20 °C.min <sup>-1</sup> . ...	26
Tabela 7 - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 1 <sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. ....	35
Tabela 8 - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 2 <sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. ....	35
Tabela 9 - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 3 <sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. ....	36
Tabela 10 - Energia de ativação (E <sub>a</sub> ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 4 <sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. ....	36
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 1 <sup>a</sup> etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto Fn.....	39
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 2 <sup>a</sup> etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto Fn.....	39
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 3 <sup>a</sup> etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto An. ....	39
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 4 <sup>a</sup> etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto An. ....	39

## SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	vii
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	SUMÁRIO.....	x
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>03</b>
2.1	Objetivo geral.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
3.1	Compostos de Coordenação.....	04
3.2	Análise Térmica.....	08
3.2.1	Eventos térmicos.....	10
3.3	Termogravimetria.....	11
3.3.1	Cinética de reação por técnicas de análise térmica.....	14
3.3.2	Tratamento matemático das equações cinéticas dinâmicas.....	16
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
4.1	Amostra de bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.....	22
4.2	Local de realização da pesquisa.....	22
4.3	Equipamentos e softwares utilizados.....	22
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
5.1	Análise Térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.....	24
5.2	Cinética de decomposição térmica.....	37
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Aminoácidos são ácidos orgânicos que possuem em suas moléculas um ou mais grupamentos amina, sendo estes componentes básicos constituintes das proteínas. Embora existam mais de trezentos aminoácidos diferentes catalogados (MELO, 2012; HAMES; HOOPER, 1997), as proteínas de todas as espécies são formadas pelo mesmo conjunto de vinte aminoácidos: valina, leucina, triptofano, prolina, isoleucina, metionina, fenilalanina, alanina, treonina, glicina, asparagina, glutamina, cisteína, serina, tirosina, arginina, histidina, lisina, ácido glutâmico e ácido aspártico (JÚNIOR, 2016; GUSMÃO, 2014; MAIA, 2014). Por sua vez, podem ser classificados em essenciais, isto é, que devem ser consumidos através dos alimentos, e os não-essenciais, que podem ser produzidos pelo corpo humano (SILVA, 2014; DATTA; GRANT, 2004).

Diversos estudos reportam pesquisas com esses materiais (PIŽL et al., 2017; SILVA et al., 2017; SUBHASHINI et al., 2017; CIRRI et al., 2015; VIJAYAN et al., 2006; DESCHAMPS et al., 2003). Por exemplo, alguns cristais de aminoácidos podem ser empregados em dispositivos ópticos não lineares, telecomunicação óptica e processamentos de imagem (SCHVEIGKARD et al., 2002; DACKO et al., 1996). Ademais, tais estruturas cristalinas apresentam também propriedades piezoelétricas (WANG et al., 2004; GIELZAK; WOJCIECHOWSKI, 1995), o que possibilita serem usadas em controladores de frequência em telefonia, comunicação de rádio, microfones, sonares e entre outras aplicações (ALEXANDAR et al., 2017; GUERIN et al., 2017; NURAEVA et al., 2017; GÖRBITZ, 2015; LEMANOV, POPOV, PANKOVA, 2003; LEMANOV, 2000).

Dentro das diversas classes de substâncias que envolvem as proteínas estão os chamados complexos organometálicos cujo, em sua maioria, são formados por íons metálicos coordenados ao átomo de nitrogênio da amina e ao oxigênio da carboxila de duas moléculas do ligante. Neste caso, a maneira que ocorre a ligação entre íons metálicos e as substâncias proteicas é de suma importância para a atividade catalítica, estabilidade da estrutura e regulação funcional da proteína (BOU-ABDALLAH et al., 2016).

As alterações decorrentes das mudanças conformacionais ocasionada pela interação da ligação entre um metal de transição e uma estrutura proteica levam a várias aplicações; assim, o conhecimento termodinâmico e cinético destas modificações é crucial para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Como exemplo, pode-se citar a elaboração de fármacos (DESCHAMPS et al., 2003), suplementação alimentar (BARAN, 2004) e a

compreensão das causas de doenças neurodegenerativas, por exemplo, a doença de Alzheimer e a doença de Parkinson (BOU-ABDALLAH et al. 2016; DAS et al., 2013).

Pesquisas científicas na área de novos materiais monocristalinos proteicos complexados com metais estão colaborando consideravelmente no desenvolvimento tecnológico pois, verificar a temperatura em que esses organometálicos são estáveis e o comportamento térmico do material, são suficientes para serem aplicados em diferentes áreas científicas, tecnológicas e de produção de bens de consumo. Nesse contexto, uma análise termogravimétrica é fundamental na definição das propriedades e posterior funcionalidade dos complexos (LUKYANOVA et al., 2018; ZIANNA et al., 2017; SUBHASHINI et al., 2016).

A L-Treonina ( $C_4H_9NO_3$ ) é um aminoácido classificado do tipo essencial, isto é, deve ser consumido pelo ser humano na alimentação e possui uma cadeia lateral polar não carregada (SUBHASHINI et al., 2017). Utilizando-se a substância como ligante bidentado e o íon metálico Ni(II), o complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado foi sintetizado em forma de monocristais e, pela primeira vez, sua estrutura foi determinada por métodos diretos por Melo (2015).

Estudos que compreendem o fenômeno da decomposição térmica têm sido elaborado através do método isotérmico e dinâmico, em cujas, a avaliação cinética é realizada por meio de vários modelos matemáticos capazes de prever o mecanismo de reação e os seus respectivos parâmetros.

Neste contexto, este trabalho visa monitorar o comportamento termodinâmico e cinético da decomposição térmica do complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, bem como, avaliar parâmetros termodinâmicos por meio simulações computacionais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como intuito determinar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da decomposição térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a estabilidade térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado;
- Determinar a Energia de Ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial ( $A$ ) e ordem de reação ( $n$ ) da decomposição do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado;
- Determinar o mecanismo de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Compostos de Coordenação

A química de coordenação ou química dos complexos é uma área da química inorgânica que estuda os compostos de coordenação, os quais são substâncias que apresentam um átomo ou íon central, normalmente um metal, cercado por agrupamentos de íons, moléculas ou radicais (ARAÚJO, 2016). A carga elétrica dos complexos varia de acordo com a carga do átomo central, além dos grupos de íons e moléculas vizinhos. Frequentemente, possuem em sua composição metais de transição pois estes exibem uma forte tendência a formar estruturas coordenadas; porém, outros metais podem formar tais compostos (MAIA, 2014).

Nos últimos anos tem aumentado o número de pesquisas referentes a síntese de compostos de coordenação. O grande interesse em produzir esses compostos está associado às suas aplicações, que envolvem a catálise, petroquímica, farmacêutica, química fina, cristais líquidos, supercondutores, óptica não-linear, produção de MOF (*Metal Organic frameworks*) (DANTAS et al., 2014; FARRUSSENG et al., 2009).

Além disso, esses materiais apresentam propriedades ópticas e eletrônicas ótimas devido a interação entre seus metais e ligante (XU et al., 2014). Esses compostos podem ser usados para a fabricação de uma ampla variedade de dispositivos, tais como: diodos emissores de luz, celas solares, fotodetectores, transistores de efeito de campo (MELO, 2015).

Baldez (2016) afirma que, de forma geral, os complexos são formados a partir de uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons (bases) e a espécie central é receptora (ácido). Assim sendo, a ligação entre um íon metálico e um ligante é um compartilhamento do par de elétrons isolado do ligante. Quando o complexo é formado, os ligantes realizam uma ligação coordenada pelo metal e o número de ligantes ou átomos doadores que se ligam ao metal corresponde ao número de coordenação do íon metálico do complexo (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 1999).

Segundo Araújo (2016), quando o composto de coordenação possui no mínimo um grupo orgânico ligado ao átomo central da estrutura, tal substância é definido como composto organometálico. A nomenclatura é especificada desta maneira pois muitos complexos existem algum tipo de ligação Metal-Carbono.

A maioria dos íons metálicos presentes nos organismos vivos relaciona-se com os aminoácidos e esse processo é essencial para a função catalítica de determinadas enzimas. Os complexos formados pelos íons metálicos e o ligante estão presentes em muitas estruturas

bioquímicas (hemoglobina, mitocôndrias, clorofila, vitaminas e etc) e em diversos processos biológicos. Sendo assim, o entendimento da função bioquímica e termodinâmica dos sítios de ligação dos compostos formados por metal-ligante (proteína) tem despertado cada vez mais o interesse de pesquisadores (SÁS, 2017; BALDEZ, 2016; MAIA, 2014; KHATIB et al., 2009). Os compostos coordenados por meio de uma ou mais ligações ao íon metálico são denominados de quelatos, e os ligantes conhecidos como agentes quelantes (KRAMER, 2017; BALDEZ, 2016).

Os metais que exibem uma relevante tendência para constituir compostos de coordenação com bases de Lewis são os elementos de transição, que são metais compostos por níveis eletrônicos preenchidos parcial ou totalmente no bloco *d* (LEE, 1999). Estes, por sua vez, estão presentes em uma grande variedade de processos biológicos, que envolvem aminoácidos, peptídeos e ácidos nucleicos, estes últimos sendo essenciais a vida humana (MATSUMOTO, 2013).

Assim, o complexo avaliado neste trabalho é baseado no elemento da primeira série de transição, o Níquel (II), devido a facilidade na complexação com aminoácidos e aplicações tecnológicas (KRAMER, 2017; BALDEZ, 2016; MELO, 2015).

Com configuração eletrônica  $[Ar] 3d^8 4s^2$  e pertencente ao Grupo 10, no 4º período da Tabela Periódica, o elemento químico Níquel é o vigésimo segundo elemento mais abundante na superfície terrestre em peso e que possui cinco estados de oxidação possíveis, de 0 a +4, com algumas exceções encontradas no estado -1. No entanto, o  $Ni^{+2}$  é o mais estável e encontrado com facilidade em complexos deste elemento (ARAÚJO, 2016).

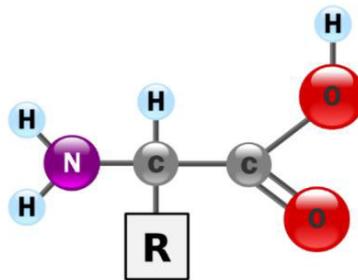
Este é usado na indústria moderna para a fabricação de ligas ferrosas e não-ferrosas melhorando a resistência mecânica e química do aço, além de ser encontrado em biomoléculas nos organismos vivos como metaloenzimas (urease – ajuda na hidrólise da uréia) (RAMOS, 2006).

Íons de  $Ni^{2+}$  formam diversos complexos de coordenação, sendo comumente encontrados com número de coordenação 4, com geometria tetraédrica ou quadrado planar, podendo ser ainda octaédricos, dependendo do arranjo eletrônico dos ligantes ao metal. Devido a sua vantagem de organizar-se em diferentes estruturas, o Níquel é capaz de estabelecer complexos com baixa toxicidade, alta especificidade e estabilidade (NAVARRO, 2015; MATSUMOTO, 2013).

Os aminoácidos são monômeros que formam as proteínas e enzimas e que apresentam, em sua estrutura molecular, um carbono central alfa ( $C_\alpha$ ) assimétrico ligado a, pelo menos, um grupo amina primária ( $-NH_2$ ) e uma função ácido carboxílico ( $-COOH$ ). O mesmo

carbono alfa realiza ligação a um hidrogênio (-H) e a um grupo radical R ou cadeia lateral que pode ser diversificada em carga, forma, tamanho, reatividade química e aptidão para formar ligações, gerando estruturas variadas destes compostos (Figura 1).

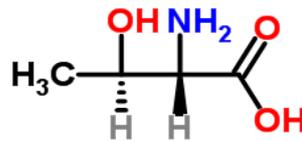
Figura 1 – Representação esquemática estrutural de um aminoácido



Fonte: Maia (2014, p. 1)

Devido ao centro da molécula ser quiral, grande parte dos cristais de aminoácidos exibem propriedades ópticas formando uma configuração de par enantioméricas dos tipos L e D; isto é, uma Dextrogiro e Levógiro, sendo que este último constituem as proteínas e predomina nos sistemas biológicos. As proteínas de origem natural somam um total de vinte tipos distintos de aminoácidos, em termos composicionais mais importantes para as moléculas com biofuncionalidades (BALDEZ, 2016; JÚNIOR, 2016; MAIA, 2014; MELO, 2012). Dentre elas, está a Treonina, indicada pela Figura 2.

Figura 2 – Molécula de L-Treonina



Fonte: Adaptado de Navarro (2015, p. 17).

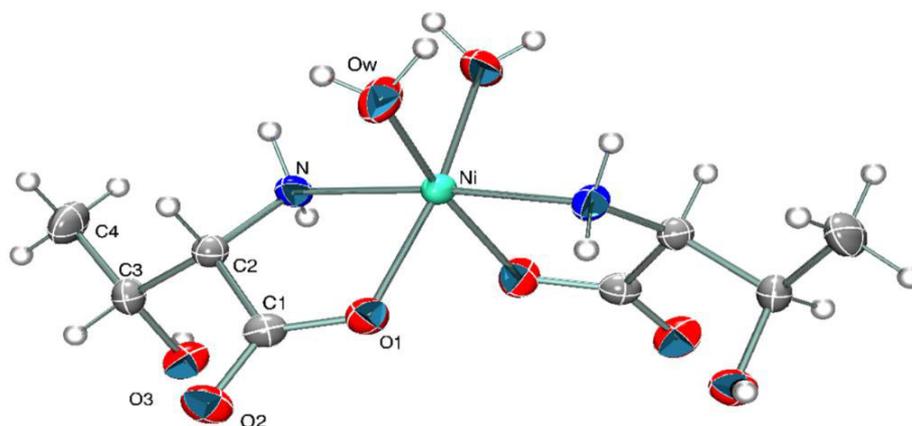
Nesse contexto, a treonina ou ácido 2-amino-3-hidroxibutanóico é denominado um aminoácido essencial para as espécies animais, isto é, não é produzido pelo organismo humano e deve ser ingerido por meio de alimentos de origem vegetal ou animal. Contém em sua estrutura um radical com função alcoólica, que é polar não-carregado, hidrofílico (solúvel em água) e de pH neutro. É representado pelo código de uma letra (T) ou de três letras (Thr) e sua

fórmula molecular é  $C_4H_9NO_3$ . Esse composto foi isolado por William C. Rose, em 1935, e pode ser encontrada em carnes, peixes, derivados de leite, trigo, feijão, sementes de gergelim e nozes. Nos organismos a L-treonina é obtida pela hidrólise de proteínas por enzimas localizadas nos pâncreas durante a digestão (NAVARRO, 2015; FITZSIMMONS, 2012).

A principal função da treonina é a desintoxicação do fígado e colaborar com a absorção de muitos nutrientes, além de facilitar a formação de elastina, colágeno e esmalte da arcada dentária, proteção contra infecções intestinais e contribuir para a digestão. Participa também de outras atribuições que relaciona a glicina, sendo significativo para o metabolismo do crescimento muscular da estrutura esquelética, enzimas digestivas, proteínas imunes (presentes em alta concentração) e fontes de energia, através do Ciclo de Krebs. Por outro lado, sua insuficiência provoca certas debilitações, tais como: mal absorção de nutrientes, tendência a infecções intestinais e fígado gorduroso (MELO, 2015; NAVARRO, 2015; PHYLLIS, 2010).

Melo (2015) obteve o complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado monocristalino via método de precipitação dos sais metálicos. Verificou-se que a molécula possui número de coordenação seis (octaédrica), quatro moléculas por célula unitária ( $Z = 4$ ), simetria ortorrômbica, além de fórmula química  $Ni(II)(L-Treonina)_2(H_2O)_2$ . Os parâmetros de rede são:  $a = 5,7645(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,1483(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,2144(5) \text{ \AA}$  e  $V = 1299,54(4) \text{ \AA}^3$ . A Figura 3 mostra o arranjo teórico proposto por Melo (2015), sendo que os átomos de oxigênio e de nitrogênio dos grupos carboxílico e amino de dois aminoácidos de treonina estão em conformação *cis* ligados ao íon de  $Ni^{2+}$ . Para completar o octaedro distorcido, duas moléculas de água coordenam-se ao  $Ni^{2+}$  ( $N = 6$ ).

Figura 3 – Conformação estrutural da molécula do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.



Fonte: Melo (2015, p. 55)

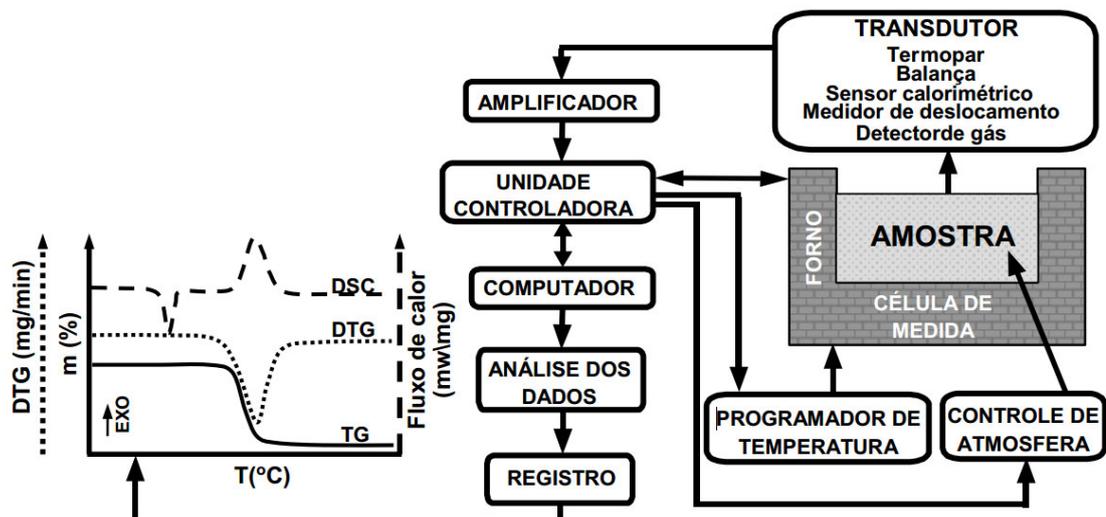
### 3.2 Análise Térmica

Segundo a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), Análise Térmica é conhecido como um conjunto de técnicas que associam as alterações das propriedades físicas e/ou químicas de um determinado composto, ou de seus produtos oriundos da reação de decomposição, quando submetido a um processo de aquecimento (DENARI; CAVALHEIRO, 2012); ou ainda, é o “estudo da relação que existe entre uma propriedade da amostra e de sua respectiva temperatura quando esta sofre aquecimento ou resfriamento, de maneira controlada” (PROVENSÍ, 2007; DANTAS, 2006).

Dentro do escopo da definição defendida pela ICTAC há de cumprir três parâmetros para que uma técnica se enquadre dentro do rol de análises termoanalíticas, sendo: (1) a obrigatoriedade da medição de uma propriedade física; (2) a resposta da medida deve ser em função da temperatura (T) e (3) a análise deve ser realizada aplicando um programa de temperatura controlado (NASCIMENTO, 2015; NUNES, 2013; ROCHA, 2012).

A Figura 4 mostra um esquema geral para funcionamento e aquisição de dados de um analisador térmico recente. O procedimento é regido por uma unidade controladora interfaceada num microcomputador onde as curvas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são construídas ao mesmo tempo em transdutores do tipo balança (mudança de massa amostral) e/a sensores calorimétricos (mudança no desprendimento de energia térmica da amostra e amostra de referência para determinar a entalpia).

Figura 4 – Representação esquemática genérica de um equipamento de Análise Térmica.



A técnica de análise térmica ou termoanalítica é classificada segundo a habilidade de acompanhar uma propriedade física específica que se almeja medir, sendo essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias. Desta forma, as principais técnicas utilizadas são: Análise termogravimétrica (TGA), Análise térmica diferencial (DTA), Termogravimetria derivada (DTG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Análise termomecânica (TMA), Análise dinâmico-mecânica ou dilatométrica (DMA), Análise de gás envolvido (EGA) e Termoptometria, de acordo com a Tabela 1 (COLMAN, 2016; BALDEZ, 2016)

Tabela 1: Classificação das principais técnicas de análises térmica em função do parâmetro medido.

<b>Parâmetro Medido</b>	<b>Definição da Técnica</b>	<b>Usos</b>
Massa	Termogravimetria (TGA)	Decomposição
Temperatura ( $T_0 - T_f$ )	Análise termo-diferencial (DTA)	Mudança de fase; Reações
Variação de massa (dm/dt)	Termogravimetria diferencial (DTG)	Desidratação; Oxidação
Entalpia (dH/dt)	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	Capacidade de calor; Mudança de fase; Reações e Calorimetria
Deformação (volume ou comprimento)	Análise termomecânica (TMA)	Mudanças mecânicas; Expansão
Propriedades Mecânicas	Análise Dinâmico- Mecânico (DMA)	Mudança de fase; Cura do polímero
Espectrometria ou Cromatografia	Análise de gases envolvidos (EGA)	Decomposição; Catálise e reação de superfície
Termoptometria	Ótica	Mudança de fase; Reações de superfície; Mudanças de coloração

Fonte: Adaptado de Pereira (2013).

Embora os resultados de uma das técnicas de análise térmica forneçam informações a respeito do comportamento de um sistema quanto ao aquecimento em um determinado espaço de tempo, vale ressaltar que tais informações necessitam ser complementadas por dados fornecidos por outra técnica térmica para entendimento claro do mecanismo de reação ocorrido pelo sistema (ARSHAD; MAAROUFI, 2017; BALDEZ, 2016).

Embora historicamente a análise térmica seja aplicada no estudo de propriedades de minerais, atualmente têm se utilizado nas diversas áreas, tais como: compostos inorgânicos, cerâmicos, metais, materiais eletrônicos, minerais, orgânicos, farmacêuticos, polímeros, alimentos e organismos biológicos. Deste modo, podem ser utilizadas no processo de controle

de qualidade tendo em vista que determinam características tangente ao estado fundamental da matéria (ESPINOSA et al., 2017; NASCIMENTO, 2015; LIMA, 2014; NETO, 2013).

Existe a possibilidade de aperfeiçoar as técnicas de caracterização dos materiais promovendo uma agregação com outras técnicas analíticas, sobretudo para amostras gasosas ou materiais que liberam produtos voláteis, sendo possível processar medidas em conjunto de várias propriedades (COLMAN, 2016; PEREIRA, 2013; GALVÃO, 2007; DANTAS, 2006).

As recentes pesquisas a respeito da análise térmica são altamente relevantes pois suas contribuições na evolução de processos de sintetização de novos materiais para bens de consumo com características aprimoradas são consideráveis, visto que o estudo das propriedades térmicas permite avaliar parâmetros importantes como estabilidade e decomposição, como afirma Rodrigues (2016).

Segundo Baldez (2016), existem certas vantagens da Análise Térmica frente a outros métodos analíticos tradicionais, tais como: o uso de um vasto intervalo de temperatura para estudo de uma amostra com programas de temperaturas distintos; a atmosfera nas regiões vizinhas da amostra pode ser padronizada; pode ser usado vários tipos de recipientes (alumina, platina, ouro, zircônio, etc.) para quase todas as formas físicas da amostra (sólido, líquido ou gel); o tempo de experimento pode ser em minutos ou horas; o sistema requer uma pequena quantidade de amostra (0,1 µg – 10 mg) e os equipamentos de análise térmica custam cifras razoáveis.

### 3.2.1 EVENTOS TÉRMICOS

Quando uma substância é submetida a um aquecimento sob atmosfera inerte, sofre transformações físicas e químicas devido a um aumento das colisões das moléculas originando alterações na estrutura cristalinas que podem ser decorrente da sinterização, fusão, sublimação ou recristalização espontânea do material. Todavia, se as forças intramoleculares tiverem intensidade inferior às forças intermoleculares, ocorre a decomposição da estrutura inicial e posterior formação de fragmentos (ILLYAS et al., 2017; XU; CHEN, 2017).

Assim, ao estudo do comportamento térmico, via evento por decomposição térmica aplicada em sólidos, pode ser compreendido a partir de três etapas fundamentais: (1) isolamento e identificação dos intermediários e produtos finais da reação; (2) determinação das constantes de velocidade e (3) determinação dos parâmetros cinéticos que caracterizam as reações de decomposição térmica (LIMA, 2014; NETO, 2013; PROCÓPIO, 2010).

Em termos de compostos sólidos, a evolução da reação térmica para tais compostos está vinculada diretamente a fatores internos e externos (Tabela 2).

De forma geral, o mecanismo de reação em estado sólido pode apresentar três etapas consecutivas: (1) nucleação, (2) crescimento nuclear e (3) etapa desaceleratória. O processo de nucleação oriunda das interfaces entre os reagentes e os produtos. Em contrapartida, o processo de crescimento nuclear é resultado das alterações provenientes da geometria durante a reação. Isto posto, a etapa de desaceleração caracteriza a formação de uma interface com reação contínua (MANOZZO, 2016; GALVÃO, 2007; DANTAS, 2006).

Tabela 2: Fatores que influenciam no desenvolvimento da reação térmica para evento por decomposição térmica.

<b>Fatores internos</b>	<b>Fatores externos</b>
Conteúdos energéticos dos reagentes e dos produtos da reação	Temperatura que determinam a mobilidade dos constituintes da rede
Energia de ativação do processo	Granulometria da amostra
Estado de dispersão dos reagentes	Razão de aquecimento
Defeitos na rede cristalina	Tipo de porta amostra utilizado na experiência
Semelhanças entre os reagentes e os produtos da reação	Compactação da amostra dentro do porta-amostra
	Presença de aditivos e de catalisadores

Fonte: Sinfrônio (2006).

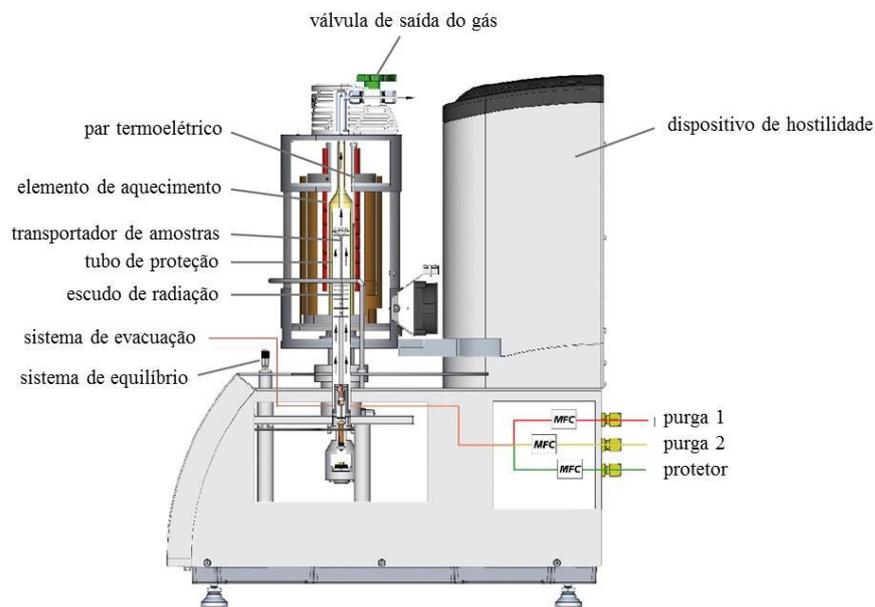
### 3.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetry Analysis* (TGA), é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra (perda ou ganho), ao ser aquecido ou resfriado, em função do tempo ou da programação da temperatura específica (RODRIGUES, 2016; DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Evaporação, decomposição, adsorção, dessorção, oxidação, redução e sublimação são os principais eventos avaliados através desse método.

Para que seja possível medir as variações de massa são utilizadas microbalanças eletrônicas combinadas em um forno e um ajustador linear de temperatura (Figura 5). As termobalanças são classificadas em três grupos: suspensa, balança de topo e horizontal. Cada uma é diferenciada quanto ao posicionamento da amostra no equipamento. As mais recentes são equipadas com peças fundamentais: balança registradora, suporte de amostra e sensor de

temperatura; forno e programador da temperatura do forno; sistema registrador e controle da atmosfera do forno (PEREIRA, 2016; SANTOS, 2010; AQUINO, 2010). Os fornos possuem estruturas para trabalhar a 1000 – 1200 °C ou até 1600 – 2400 °C, sendo que os seus porta-amostra e cadinhos (pequenas panelas) devem ser escolhidos de acordo com o tipo de amostra a ser analisada e com a temperatura máxima possível de aquecimento que o material pode ser submetido (SANTOS, 2010; DANTAS, 2006).

Figura 5 – Esquema ilustrativo típico de uma termobalança atual.



Fonte: NETZSCH (2016).

Existem duas formas de realizar uma medição por termogravimetria: (a) pela aferição da massa de amostra de acordo com a temperatura sob uma programação de intervalo de temperatura com o tempo, e (b) pela aferição da massa de amostra em função do tempo sob uma mesma temperatura, denominada de evento isotérmico (CARVALHO, 2017).

É preciso um número considerável de experimentos envolvendo extensos intervalos de temperatura para análises de temperatura constante o que torna os cálculos cinéticos extensos. Quando a temperatura é variável, a análise termogravimétrica alcança, com um único experimento, diversos valores e dados que auxiliam o estudo cinético, incluindo mudanças de decomposição (COLMAN, 2016; NETO, 2013; PEREIRA, 2013; GALVÃO, 2007; DANTAS, 2006).

Na termogravimetria, em uma atmosfera controlada, são registradas curvas de

massa da amostra (M) como função da temperatura (T) ou tempo (t), como pode ser observado na equação (1) (IONASHIRO, 2004).

$$M = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou curvas TGA. Nas curvas TGA, as variações de massa ocorridas na amostra são observadas no eixo das ordenadas, facilitando assim a obtenção de dados com finalidades quantitativas (IONASHIRO, 2004).

Segundo Pereira (2016), no que se diz respeito a sua aplicação, a termogravimetria pode ser vinculada aos estudos de diversas áreas, tais como: decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais, como por exemplo, minerais, minérios, madeira, alimentos, materiais explosivos, petróleo, polímeros etc.: corrosão de metais sob atmosfera controlada, em um amplo intervalo de temperatura, velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e sublimação de sólidos.

As curvas TGA podem ser alteradas devido a algumas características ou fatores relacionados a amostra. As razões instrumentais podem ser: taxa de aquecimento do forno, atmosfera inerte utilizada no forno para o experimento e a geometria do suporte de amostras e do forno (CARVALHO, 2017; PEREIRA, 2013).

Já os motivos a respeito das propriedades da amostra estão: tamanho de partículas, alíquota usada no experimento, solubilidade dos gases liberados, calor de reação, amostra compactada, procedência da amostra e condutividade térmica. Vale pontuar que, para que haja uma interpretação coerente com a curva gerada pela TGA, é importante o conhecimento prévio por parte daquele que opera o equipamento e os dados obtidos (ROCHA, 2012; SANTOS, 2010; GALVÃO, 2007; DANTAS, 2006).

As curvas TGA podem ser derivadas resultando na chamada Termogravimetria Derivada (DTG). A DTA é a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT), conforme equação (2) (RODRIGUES, 2016; IONASHIRO, 2004; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \text{ ou } dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad (2)$$

Segundo Ionashiro (2004), a DTA é uma técnica que determina a medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, conforme vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. A temperatura é aferida por meio de termopares

interligados a apoios metálicos, onde são inseridos a amostra e a referência, contidos no mesmo forno simultaneamente. As alterações na temperatura do material da amostra são explicadas devido a mudanças entálpicas, reações endotérmicas e/ou exotérmicas.

As medições da DTA são diferenciais, visto na equação (3), pois registra a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$  e a temperatura da amostra  $T_a$  em função da temperatura ou do tempo, visto que o aquecimento ou resfriamento sempre é dado de maneira linear (BALDEZ, 2016).

$$T_r - T_a = \Delta T \quad (3)$$

A DSC monitora as variações de entalpia da amostra, em relação ao material de referência termicamente inerte, ao serem submetidas a uma programação controlada de temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Assim, enquanto a DTA é um método calorimétrico que registra diferença em temperatura, a DSC registra diferença de energia.

Há duas modalidades da DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial por Compensação de Potência e Calorimetria Exploratória Diferencial por Fluxo de Calor. Na primeira modalidade, a referência e a amostra mantêm-se na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais (COLMAN, 2016). A energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico é então associada a potência dissipada pelos aquecedores. Na segunda, a amostra e a referência, em seus respectivos suportes, são dispostas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra acontece preferivelmente pelo disco (ROCHA, 2012; DENARI; CAVALHEIRO, 2012; SANTOS, 2010; DANTAS, 2006). Denari e Cavalheiro (2012) ressaltam que apesar das duas modalidades fornecerem informações distintas pode-se obter o mesmo resultado, através das calibrações adequadas.

### 3.3.1 CINÉTICA DE REAÇÃO POR TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA

A cinética de reação é o estudo das velocidades e dos mecanismos de reação. A velocidade pode depender de variáveis como pressão, temperatura e presença de catalisadores e sua aplicação será considerada sobre dois aspectos: (a) do aspecto científico, uma experiência será feita para anotar as etapas singulares de todo o processo como um modelo, para interpretá-los em um sentido físico/químico, e (b) do aspecto técnico, a análise cinética será verificada como um instrumento para diminuição de dados. A informação é oriunda de uma série de

ajustes dos elementos com modelos distintos sob outro programa de temperatura do que usado para as experiências e melhoramento do processo (COLMAN, 2016).

Muitas vezes, o comportamento do material de teste é averiguado nas condições mais próximas possíveis daquelas para as quais as previsões devem ser feitas. Em contraste, os efeitos de condições específicas raramente são levados em consideração. O modelo mais simples para o projeto deve ser capaz de descrever as características essenciais dos dados no campo de reação, ao longo do tempo e temperatura das medições (LIMA, 2014; PEREIRA, 2013; SANTOS, 2010).

Uma declaração básica nas estatísticas diz que o nível de confiança das previsões, na faixa de análise, é especialmente alto e é diretamente proporcional à qualidade do ajuste. Para medições termoanalíticas, isso significa que a maior faixa possível do campo de tempo/temperatura acessível deve ser coberta com medidas isotérmicas em diferentes temperaturas ou com medidas dinâmicas a diferentes taxas de aquecimento (AQUINO, 2010).

A teoria das colisões de reação é um modelo amplamente aceito que explica os fatos observados empiricamente em relação à velocidade das reações químicas. Salim (2005) ressalta os principais postulados desse modelo:

- Uma reação só ocorre caso haja colisão entre as partículas reagentes na qual as ligações dos reagentes são desfeitas, ocorrendo um rearranjo dos átomos e originando os produtos;
- Nem todas as colisões resultam em reação. As que resultam são chamadas de colisões efetivas, envolvem certa quantidade de energia e ocorrem sob orientação apropriada;
- A velocidade de reação é dada proporcionalmente ao número de colisões efetivas por segundo entre as partículas reagentes.

A energia de ativação corresponde a mínima energia necessária para que ocorram colisões efetivas. Dessa forma, se a energia de ativação for grande a reação é lenta, pois apenas algumas partículas possuem energia suficiente para superar a energia de ativação. Caso contrário, a reação é rápida (ROCHA, 2012; SALIM, 2005).

Pode-se destacar os três métodos normalmente utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos (SANTOS, 2010; SALIM, 2005; SINFRÔNIO, 2006):

- Termogravimetria isoterma: a temperatura permanece constante durante todo o processo em que a perda de massa é continuamente registrada em função do tempo;

- Termogravimetria quase isoterma: a amostra é aquecida e assim que começa a perda de massa a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize mais uma vez;
- Termogravimetria dinâmica: a perda de amostra é continuamente registrada enquanto a temperatura aumenta.

### 3.3.2 TRATAMENTO MATEMÁTICO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS DINÂMICAS

A cinética de reação pode ser relacionada com o tempo e a temperatura através da equação (4) (CARVALHO, 2017; SINFRÔNIO, 2006), considerando a reação química  $A_{sólido} \rightarrow B_{sólido} + B'_{gasoso}$ .

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha)f(r,p) \quad (4)$$

em que;  $t$  é o tempo dado em segundos,  $k$  é a constante de velocidade específica na temperatura  $T$  em Kelvin,  $\alpha$  é a fração decomposta,  $f(\alpha)$  é o modelo cinético do processo e  $f(r,p)$  é o modelo da concentração de reagentes e produtos.

A função  $k(T)$  é baseada na equação (5) de Arrhenius,

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

em que,  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{s}^{-1}$ ) e  $R$  é a constante dos gases ideais ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Assim, a taxa de variação de  $\alpha$  em relação ao tempo pode ser descrita pela equação (6):

$$d\alpha/dt = A f(\alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

Para estudos sob condições dinâmicas, a taxa de variação da temperatura com o tempo  $dT/dt = \beta$  (razão de aquecimento linear), dessa forma tem-se que  $d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT$  resultando na equação (7) (AQUINO, 2010; SANTOS, 2010; DANTAS, 2006).

$$\beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = A f(\alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Para reações de único passo,  $f(\alpha)$  reduz à forma conhecida,  $f(\alpha)$ , onde  $r = 1 - \alpha$  e  $p = \alpha$  ( $\alpha =$  grau de conversão), sendo possível realizar a separação completa das variáveis da equação (4). Sendo assim, uma solução analítica da equação diferencial também pode ser resolvida somente para sistemas de um passo (LIMA, 2014).

Para processos complexos e de múltiplos passos, a equação diferencial torna-se um sistema de equações diferenciais, para o qual a separação de variáveis é muito trabalhosa. Portanto, também não há solução analítica (SANTOS, 2010).

Na verdade, as equações (8) e (9) são sugeridas a partir da teoria da colisão e da teoria do estágio transitório, respectivamente. Uma vez que o termo,  $T^m$  ( $m = 1/2$  ou  $m = 1$ ) torna-se visível em ambas as equações, mas apenas em baixas temperaturas,  $m = 0$  e a equação de Arrhenius (5) serão assumidas de acordo com o proposto por Dantas (2006).

$$k(T) = B. T^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

$$k(T) = C. T e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

Além disso, será assumido que todas as reações são irreversíveis. Conseqüentemente, na efetivação das medições, deve-se ver que esta condição é cumprida na medida do possível. Para reações de decomposição, por exemplo, as reações gasosas dos produtos devem ser removidas da câmara de reação com a aplicação de um vácuo ou purga com gás. Uma série de tipos de reações está listada na Tabela 3. Esta lista contém reações homogêneas clássicas e reações típicas de estado sólido (CARVALHO, 2017).

Com uma análise cinética multivariada, uma abordagem é realizada de maneira totalmente diferente: assume-se que os parâmetros do modelo são a princípio idênticos para todas as medições. Isso é restringido pela determinação dos parâmetros em uma análise simultânea de todas as medidas: se a qualidade do ajuste em dados experimentais for insuficiente com o modelo dado, o modelo deve ser melhorado através de processos de reação de extensão para vários passos com diferentes combinações (LIMA, 2014).

Os parâmetros cinéticos através dos quais o modelo é qualificado são divididos em dois grupos: um é válido para todas as medições e, portanto, é específico do modelo. O outro grupo é específico para uma varredura por vez (AQUINO, 2010).

Tabela 3: Modelos cinéticos para decomposição térmica em sistemas heterogêneos sólidos.

<b>Código</b>	<b>Forma diferencial <math>f(\alpha)</math></b>	<b>Tipo de reação</b>
<b>Modelos de Ordem de Reação</b>		
F1	$(1 - \alpha)$	Reação de primeira ordem
F2	$(1 - \alpha)^2$	Reação de segunda ordem
F <sub>n</sub>	$(1 - \alpha)^n$	Reação de ordem n
<b>Modelos de taxas sigmoidais/ desaceleratórias</b>		
R1	$\alpha(1 - \alpha)$	Modelo de Prout-Tompkins
R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	Bidimensional – contração de área
R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	Tridimensional – contração de volume
R4	$(1 - \alpha)^2$	Nucleação aleatória (1)
R5	$1/2 (1 - \alpha)^3$	Nucleação aleatória (2)
A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Nucleação bidimensional (Avarami-Erofeev)
A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	Nucleação tridimensional (Avarami-Erofeev)
A <sub>n</sub>	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{n-1/n}$	Nucleação n-dimensional (Avarami-Erofeev)
<b>Modelos de difusão</b>		
D1	$1/2\alpha$	Difusão unidimensional
D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	Difusão bidimensional
D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2 \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]}$	Difusão tridimensional (Modelo de Jander)
D4	$3/2 \left[ (1 - \alpha)^{1/3} - 1 \right]$	Difusão tridimensional (Modelo de Ginstling-Brounstein)

Fonte: Adaptado de Carvalho (2017, p. 56) e Sinfrônio (2006, p. 14)

Sinfrônio (2006) relata que, na análise térmica, o resultado parcial de uma reação é apresentado como o grau de conversão,  $\alpha$ . Este procedimento difere, na maioria das vezes, do significado químico do termo, grau de conversão. De acordo com o sentido químico, o grau de conversão consiste na concentração de todos os produtos finais após a conclusão total da reação. Com o propósito de esclarecimento, o programa de computador usado para os cálculos dos modelos cinéticos utiliza termos específicos: perda de massa parcial (para termogravimetria), área parcial (para DSC, DTA e espectrometria de massa) ou, frequentemente, evento parcial em substituição ao termo grau de conversão.

Segundo Aquino (2010), com métodos isoconversionais, assume-se que um grau de conversão  $\alpha$  pode ser claramente atribuído a cada ponto da curva de reação. No entanto, esta

condição só é cumprida para corridas de reação não derivadas e em corridas de reação que apresentam sinais somente em uma única direção.

A transformação da curva medida no grau de conversão/variável de conversão,  $x_j$ , no tempo,  $t_j$ , é calculada de acordo com a equação (10) para medições integrais, neste caso, a termogravimetria (LIMA, 2014).

$$x_j = \frac{m(t_s) - m(t_j)}{m(t_s) - m(t_f)} \quad (10)$$

onde:  $m(t_s)$  = sinal do tempo inicial,  $t_s$ ;  $m(t_j)$  = sinal no tempo qualquer,  $t_j$ , e;  $m(t_f)$  = sinal no tempo final,  $t_f$ .

Para medições diferenciais (DSC e DTA) o cálculo determinado na equação (11) é usado para o grau de conversão,  $x_j$ .

$$x_j = \frac{\int_{t_s}^{t_j} [S(t) - B(t)] dt}{\int_{t_s}^{t_f} [S(t) - B(t)] dt} \quad (11)$$

onde  $S(t)$  é o sinal no tempo  $t$ , e  $B(t)$  é a linha de base no tempo  $t$ .

Dentre os métodos mais utilizados para o cálculo de parâmetros cinéticos, na termogravimetria dinâmica, estão o de Friedman e o de Ozawa-Flynn-Wall (CARVALHO, 2017; AQUINO, 2010; DANTAS, 2006).

O método de Friedman, proposto em 1964, é um dos métodos derivativos mais usados, com um dos procedimentos mais simples para obter o valor da Energia de Ativação e faz uso dos valores das derivadas  $d\alpha/dT$  que são estimados a partir das curvas experimentais (CARVALHO, 2017; AQUINO, 2010). Baseado nas equações (4) e (5) de Arrhenius, o modelo propõe a aplicação do logaritmo da taxa de conversão ( $d\alpha/dt$ ), como uma função da temperatura recíproca, baseado na forma logarítmica da equação (12) para razões de aquecimento  $\beta_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , sendo  $m \geq 3$ . Dessa forma:

$$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (12)$$

para cada  $\alpha$ , a representação gráfica da equação (12) em função de  $1/RT_{\alpha,i}$  é uma reta, em que a Energia de ativação pode ser estimada através de sua inclinação E/R.

Modificando a equação (12) com um valor aproximado para o log A pode ser facilmente obtido numa reação de primeira ordem com  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ , como mostra a equação (13).

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} + \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} + \ln(1 - \alpha) = \ln A \quad (13)$$

Já o método *Osawa-Flynn-Wall* (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) é um modelo para determinar a Energia de Ativação que liga várias curvas, medidas em taxas de aquecimento diferentes, mas constantes, na análise (CARVALHO, 2017; AQUINO, 2010). A uma taxa de aquecimento constante,  $\beta$ , a integração leva da equação (4) para a (14), isto é

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{1}{f(w)} dw = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dt \quad (14)$$

em que:  $g(\alpha)$  é o modelo cinético integral. Supondo que o início da reação acontece em uma temperatura no qual a velocidade é extremamente baixa, o limite inferior da integral de temperatura pode ser definido como  $T_0 = 0$ . Assim, as equações (15), (16) e (17) mostram:

$$\ln G(\alpha) = \ln \left( \frac{A \cdot E_a}{R} \right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (15)$$

em que:

$$p(z) = \frac{e^{-z}}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{e^{-z}}{z} \quad (16)$$

e, conseqüentemente:

$$z = \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

Um terceiro método utilizado é a análise ASTM E698 que consiste em um procedimento no qual uma reação de primeira ordem resulta do deslocamento das temperaturas máximas das curvas DSC, DTA ou espectrômetro de massa ou dos máximos da primeira derivada das curvas TG. O gráfico da equação (18) produz uma linha reta com inclinação  $m = -E/R$ . Aqui,  $T_{j,m}$  é a temperatura máxima para a taxa de aquecimento,  $\beta_j$  (ROCHA, 2012).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{j,m}}\right) = -\frac{E}{RT_{j,m}} \quad (18)$$

Na análise de acordo com a norma ASTM E698, os logaritmos das taxas de aquecimento são plotados de forma semelhante às temperaturas recíprocas de máxima do DSC, DTA ou curvas do espectrômetro de massa ou os máximos da primeira derivada das curvas TG. A energia de ativação é obtida a partir da inclinação da linha reta resultante, como no método Ozawa-Flynn-Wall (OFW). O valor é corrigido exatamente como na análise OFW.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Amostra de bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado

Os monocristais de bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado foram cedidos pela Central Analítica de Materiais (CEMAT) da Universidade Federal do Maranhão em outubro de 2017, sob a coordenação do Prof. Dr. Alan Silva de Menezes. A amostra foi adquirida em forma de pó em um *ependorf*, com massa de cerca de  $\pm 1$  g, e sintetizadas na CEMAT em 2016.

### 4.2 Local de realização da pesquisa

O presente trabalho foi realizado na Central de Energia de Ambiente (CEA) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Campus do Bacanga, São Luís, Maranhão, Brasil.

### 4.3 Equipamentos e softwares utilizados

O estudo de decomposição térmica foi realizado em um analisador térmico simultâneo STA 449 F3 – Jupiter, marca Netzsch, mostrado na Figura 6, utilizando cadinho de alumina, ao se empregar as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C.min<sup>-1</sup> e Hélio como gás de purga (50 mL.min<sup>-1</sup>). As amostras foram submetidas a uma varredura na faixa de temperatura compreendida de 30 – 800 °C, simultaneamente em módulos TGA e DSC.

Figura 6 – Equipamento utilizado para Análise Térmica: NETZSCH *Perseus* STA 449 F3 Jupiter acoplado a um Espectrômetro de Infravermelho (FTIR).



Fonte: NETZSCH (2016).

A avaliação cinética das medições térmicas foi obtida através do software NETZSCH Thermokinetics e Proteus. O acesso aos dados a partir de diferentes instrumentos é possível através do arquivo ASCII de interface geral.

Mediante a aquisição de dados pelo equipamento, as curvas termogravimétricas foram submetidas a vários tratamentos matemáticos, simultâneos para todas as razões de aquecimento utilizadas. Desta maneira, foram inseridos os pontos correspondentes para cada evento térmico no software NETZSCH Thermokinetics e, em seguida, aplicou-se múltiplas regressões lineares e não lineares para simular os diferentes modelos cinéticos e suas variações, indicadas pela Tabela 3, utilizando 50 ciclos para cada mecanismo proposto, observado pelos parâmetros iterativos (Energia de ativação, logaritmo do fator pré-exponencial, ordem de reação e perda de massa) e ajustado para cada método usado.

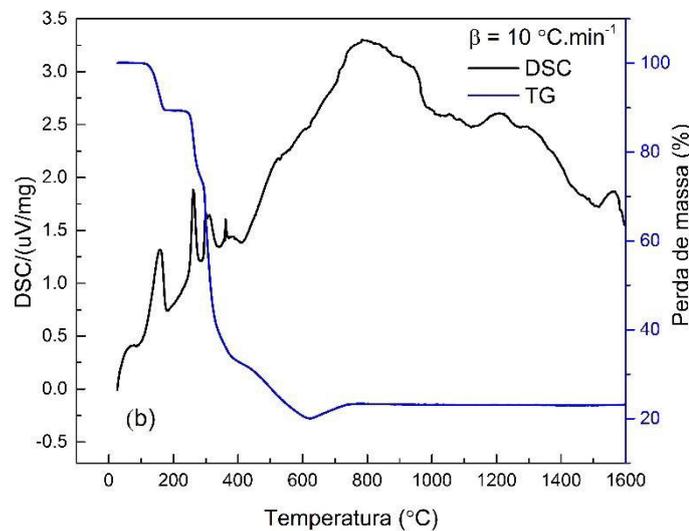
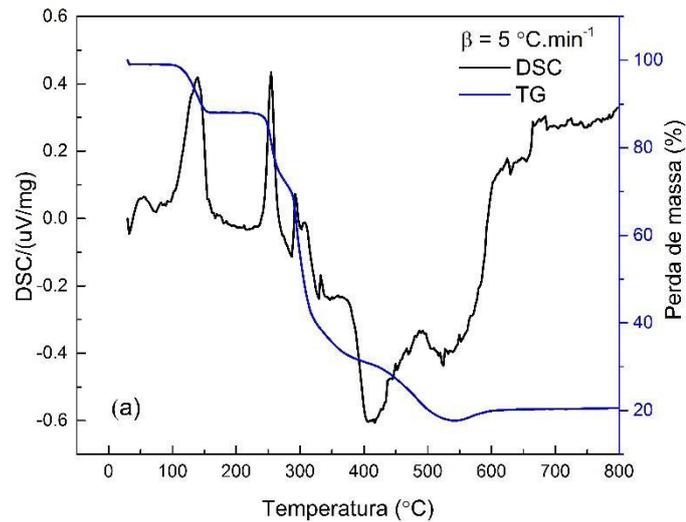
Assim, a cinética de reação foi indicado através dos melhores ajustes de refinamento do mecanismo que melhor corresponde com os pontos experimentais.

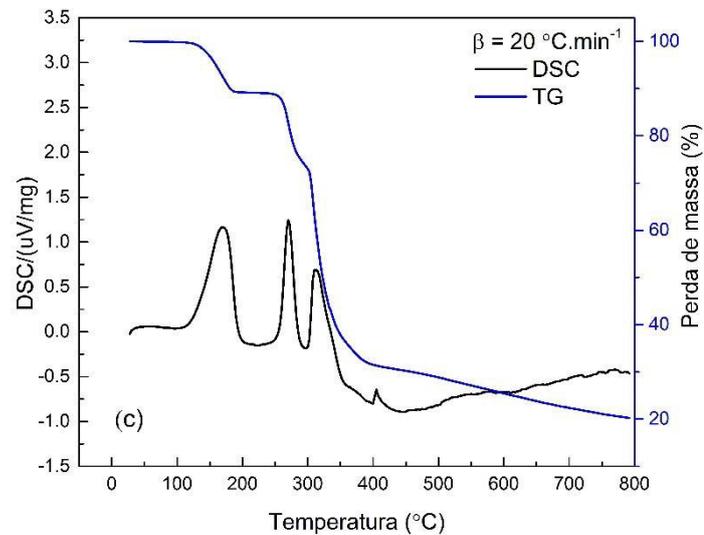
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado

As Figuras 7a, 7b e 7c apresentam as curvas TG e DSC do complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20,0 °C.min<sup>-1</sup>.

Figura 7 – Curva Termogravimétrica (TG) e Curva DSC do composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, com razões de aquecimento de (a) 5 °C.min<sup>-1</sup>, (b) 10 °C.min<sup>-1</sup> e (c) 20 °C.min<sup>-1</sup>.





Fonte: Próprio Autor (2017).

De acordo com as Figuras 7a, 7b e 7c observa-se que o composto bis(L-treoninato) de Níquel(II) dihidratado sofre decomposição em quatro etapas bem definidas, na faixa de 90 °C a aproximadamente 390 °C, de maneira que para as razões de aquecimento de 5 e 10 °C. min<sup>-1</sup>, nota-se a presença de outras duas etapas adicionais, no intervalo entre 400 °C e por volta de 800 °C. Em acréscimo, para esta última faixa de temperatura foi observado mais uma etapa para a amostra estudada a 20 °C.min<sup>-1</sup>.

As Tabelas 4, 5 e 6 mostram a temperatura inicial ( $T_i$ ), final ( $T_f$ ) e de onset ( $T_{onset}$ ), bem como a perda de massa percentual ( $\Delta w$ ) para cada etapa de decomposição do bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado em suas respectivas taxas de aquecimento.

Tabela 4: Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Parâmetro	$\beta$ (5 °C.min <sup>-1</sup> )					
	1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa	6º etapa
$T_i$ (°C)	90,1	224,0	287,5	321,3	370,3	541,1
$T_f$ (°C)	163,8	287,3	321,3	370,0	541,1	800,0
$T_{onset}$ (°C)	118,8	247,1	289,5	341,1	445,3	553,3
$\Delta w$ (%)	10,9	18,3	28,5	7,9	15,3	2,8
( $\mu$ Vs.mg <sup>-1</sup> )	147,3	92,0	41,5	12,4	- 225,6	507,1

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 5: Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Parâmetro	$\beta$ (10 °C.min <sup>-1</sup> )					
	1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa	6º etapa
T <sub>i</sub> (°C)	104,2	230,2	294,9	329,4	378,8	621,4
T <sub>f</sub> (°C)	181,4	294,9	329,4	378,8	621,4	800,0
T <sub>onset</sub> (°C)	133,7	253,9	295,6	343,1	455,2	631,5
$\Delta w$ (%)	10,6	17,5	29,7	8,0	14,0	3,2

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 6: Quantificação das perdas de massa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para todas as etapas consideradas, com razão de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Parâmetro	$\beta$ (20 °C.min <sup>-1</sup> )				
	1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa	5º etapa
T <sub>i</sub> (°C)	106,9	235,0	304,4	334,8	383,2
T <sub>f</sub> (°C)	192,1	304,4	334,8	383,2	800,0
T <sub>onset</sub> (°C)	140,3	237,8	304,6	334,9	458,3
$\Delta w$ (%)	10,5	17,4	28,5	10,4	12,4

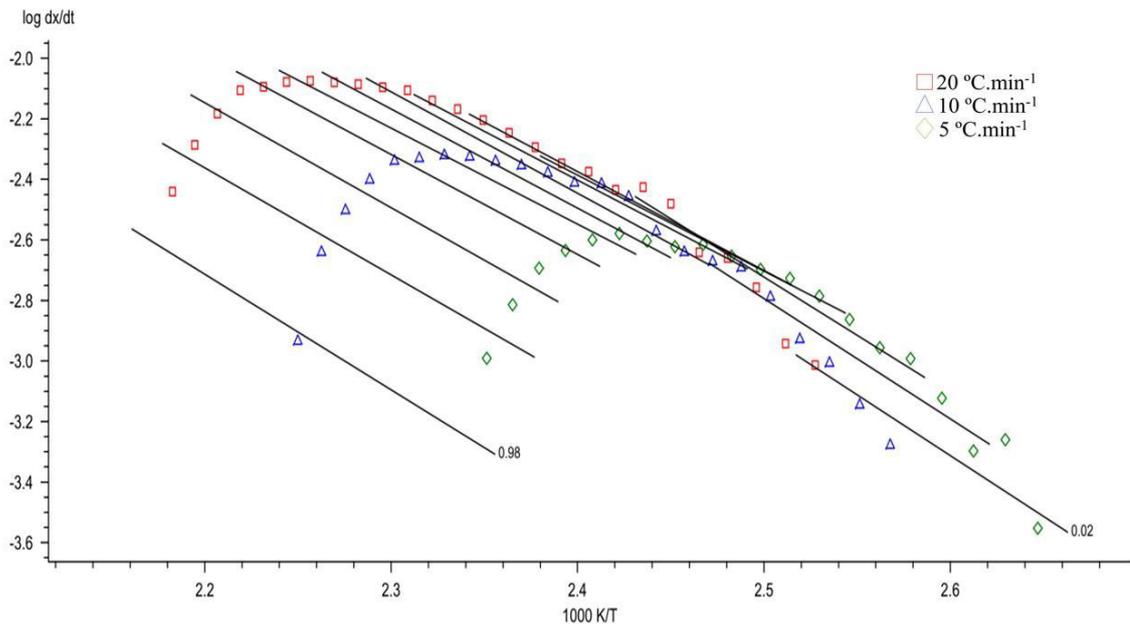
Fonte: Próprio Autor (2017).

As quatro etapas para perda de massa foram identificadas, indicando que o complexo organometálico possui estabilidade térmica até cerca de 90 °C (363 K). O primeiro evento térmico (90 – 107 °C) com perda de massa de cerca de 11,0 % está relacionado a desidratação das moléculas de água do composto, que fazem parte da estrutura do cristal, levando a uma desestabilização molecular e posterior reorganização cristalina. É importante o estudo do comportamento dinâmico sobre a primeira etapa pois condiciona o material em estudo a uma nova conformação estrutural, perdendo características originárias e levando a necessidade de novas análises sobre este novo complexo. Sendo assim, vale destacar a importância, para o engenheiro químico, em configurar a primeira etapa como crucial na produção e/ou aplicação industrial e tecnológica.

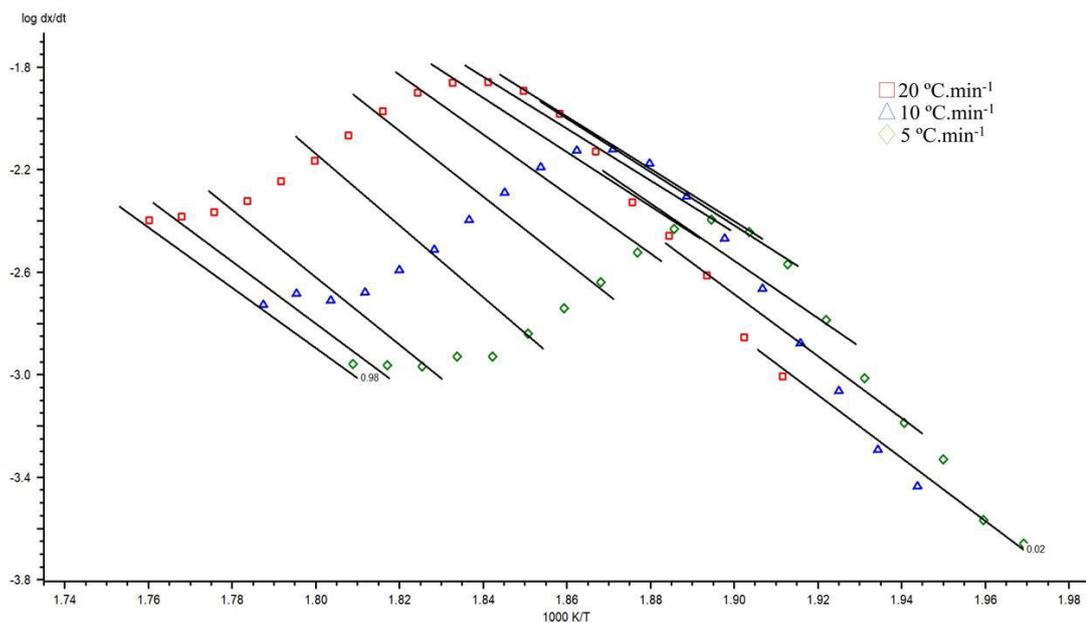
O segundo evento dinâmico térmico (224 – 235 °C), com perda de massa de aproximadamente 18,0 %, é atribuído a primeira clivagem (quebra) da cadeia lateral do ligante  $\alpha$  do grupo amina e a liberação do grupo carboxílico. Para o terceiro evento de decomposição (287 – 304 °C), ocorre a retirada do grupo amínico seguida de uma formação de um complexo quelato cíclico com estabilidade térmica. Por fim, o último evento térmico (335 – 379 °C) e os fenômenos observados em sequência indicam a decomposição de produtos anteriores, saída de fragmentos de amina, queima de produtos carbonáceos e formação de óxido de Níquel (NiO), com massa restante de 3 %.

As Figuras 8a, 8b, 8c e 8d mostram a análise de Friedman para as quatro primeiras etapas do composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. Pelo fato dos gráficos apresentarem para cada etapa uma curvatura expressiva, constatou-se que a degradação térmica do complexo ocorre essencialmente em quatro etapas, reforçando a ideia proposta pela análise das curvas TG/DSC.

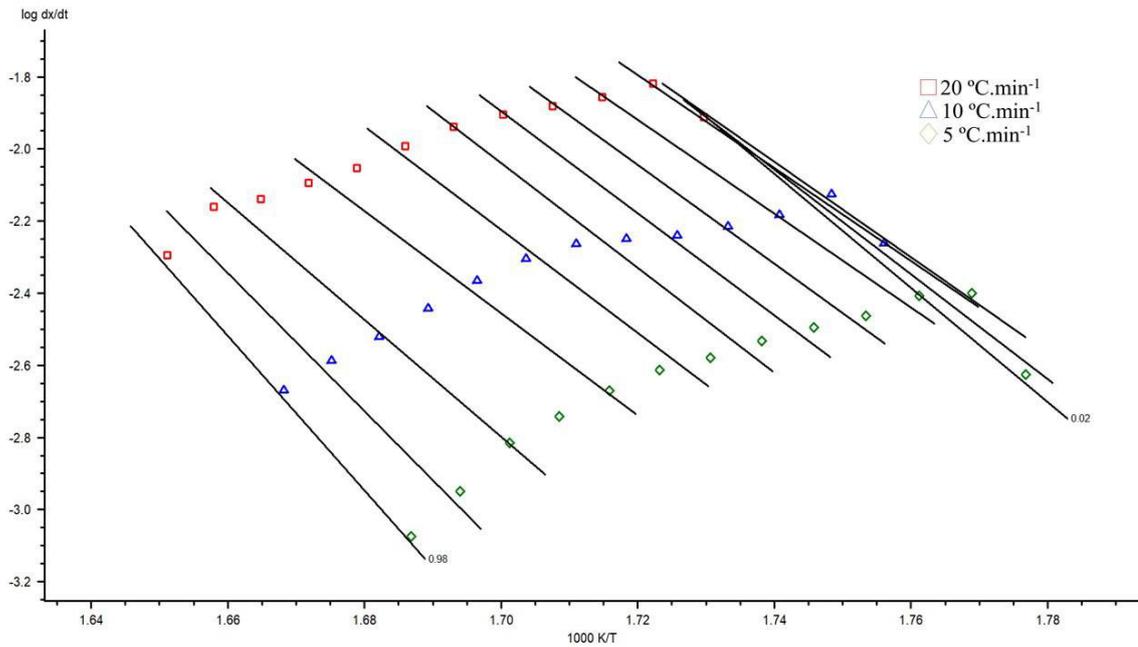
Figura 8 – Análise de Friedman para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa, significantes do complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.



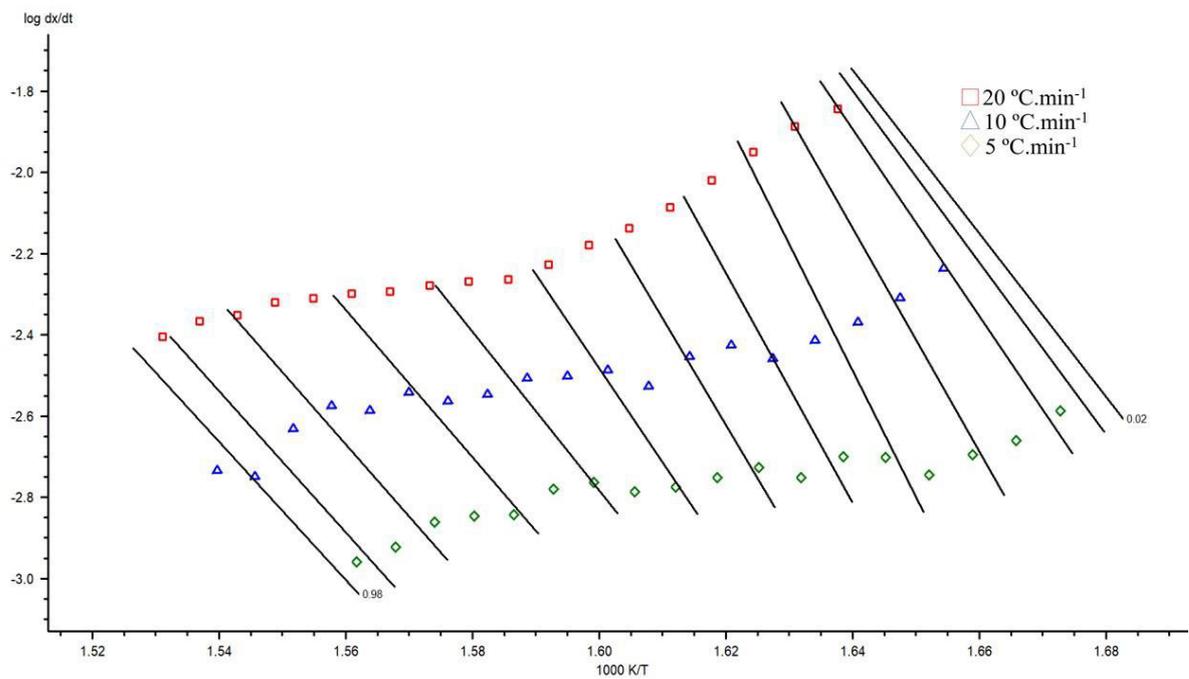
(a)



(b)



(c)



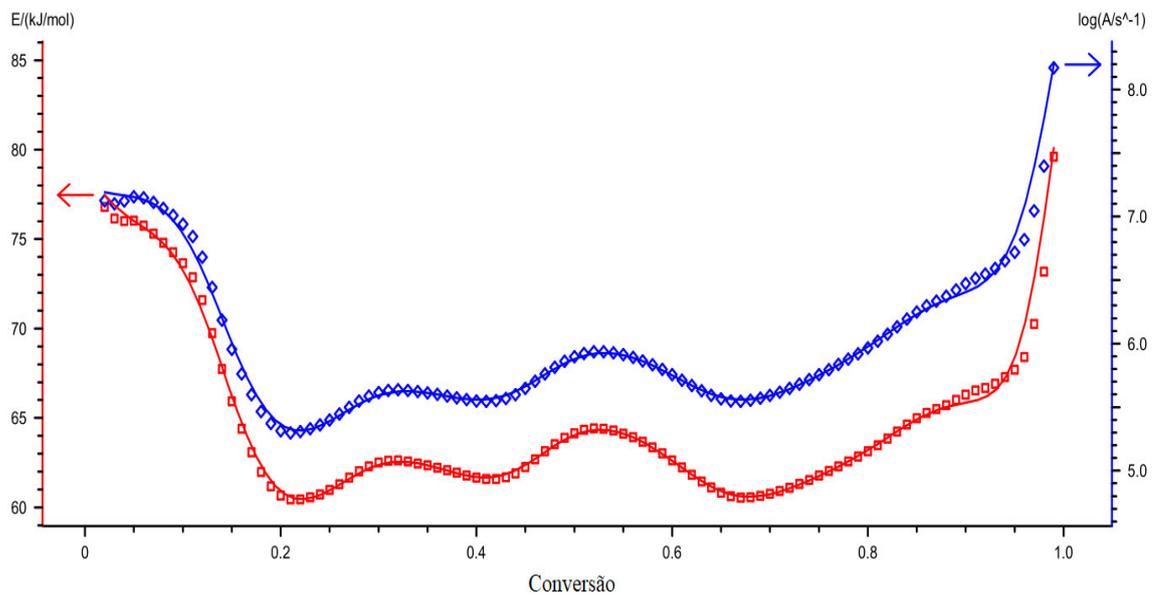
(d)

Fonte: Próprio Autor (2017).

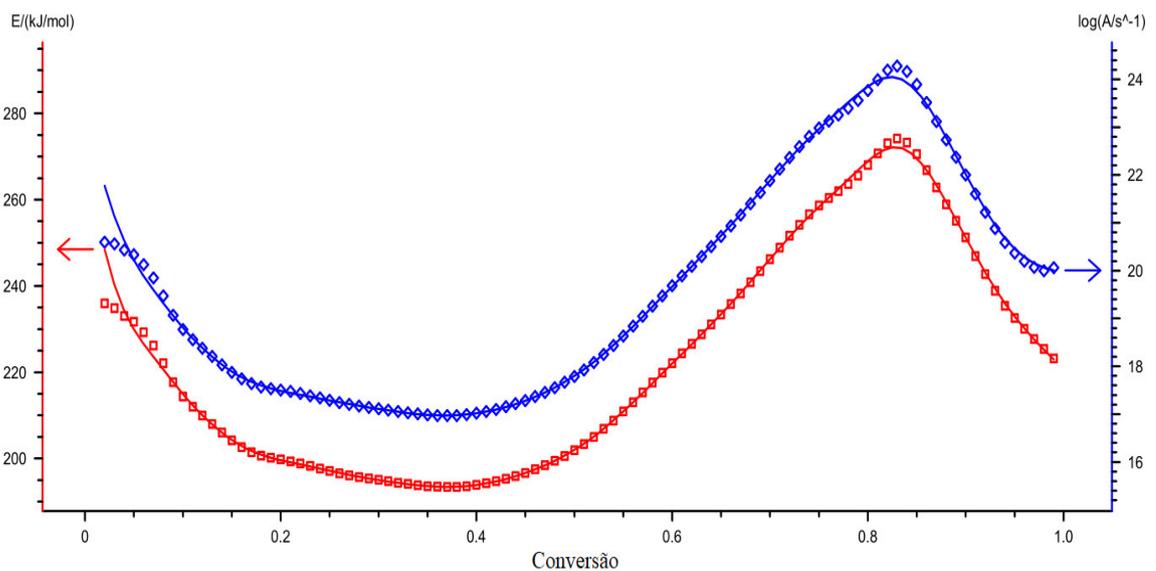
A correlação da energia de ativação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial ( $\log A$ ), em função do grau de conversão ( $\alpha$ ), para a análise de Friedman é apresentado nas Figuras 9a, 9b, 9c e 9d. O estudo foi baseado em cada uma das quatro etapas consideradas relevantes. Vale destacar que ocorre uma elevação da energia de ativação e do logaritmo do fator pré-exponencial nas regiões definidas entre  $0,70 < \alpha < 1,00$ , para a primeira etapa;  $0,40 < \alpha < 0,85$

na segunda etapa;  $0,80 < \alpha < 1,00$ , na terceira etapa e  $0,00 < \alpha < 0,35$ , na quarta etapa, mostrando que, nestas faixas, está ocorrendo uma elevação da cinética de reação e os resultados foram calculados bem próximos àqueles adquiridos experimentalmente. Neste contexto, o método aplicado teve um bom ajuste em consonância aos valores experimentais na avaliação dinâmica por etapa do material.

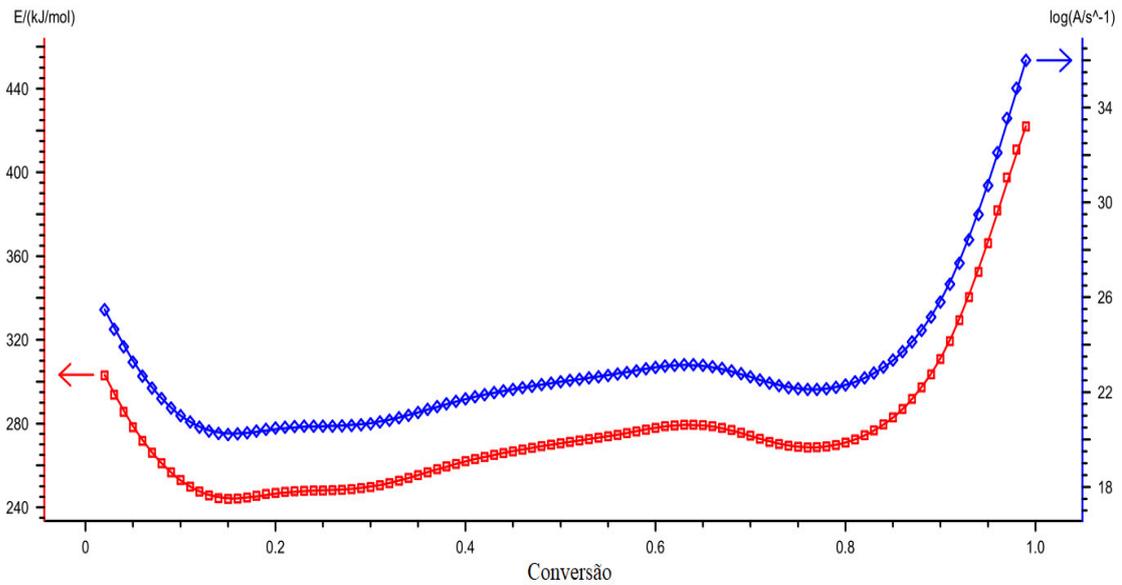
Figura 9 – Gráfico de Energia de Ativação ( $E_a$ ) e logaritmo do fator pré-exponencial ( $A$ ) versus conversão ( $\alpha$ ) para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, na análise de Friedman.



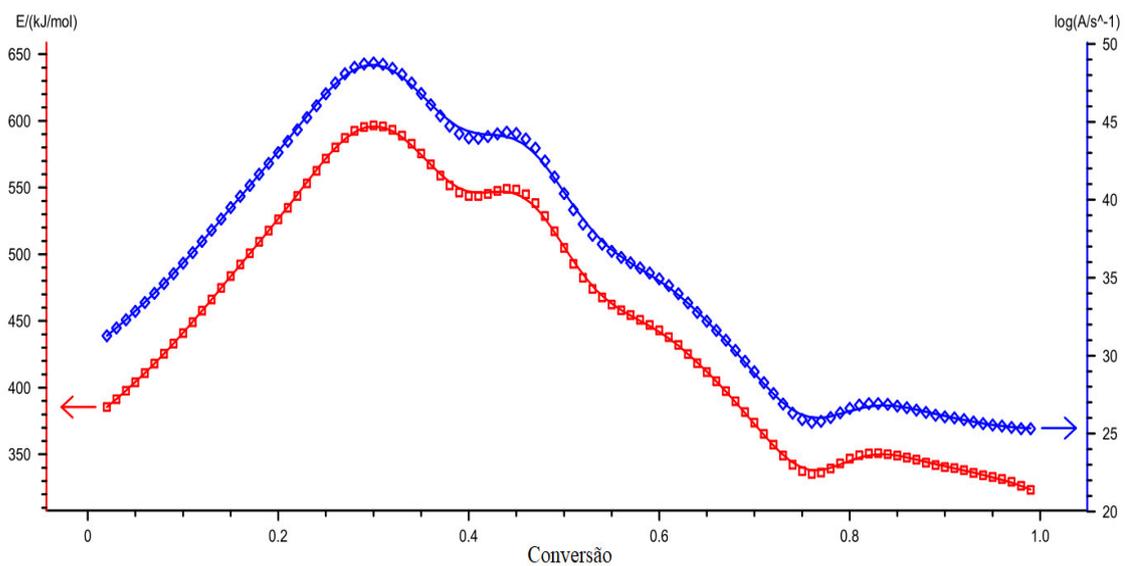
(a)



(b)



(c)



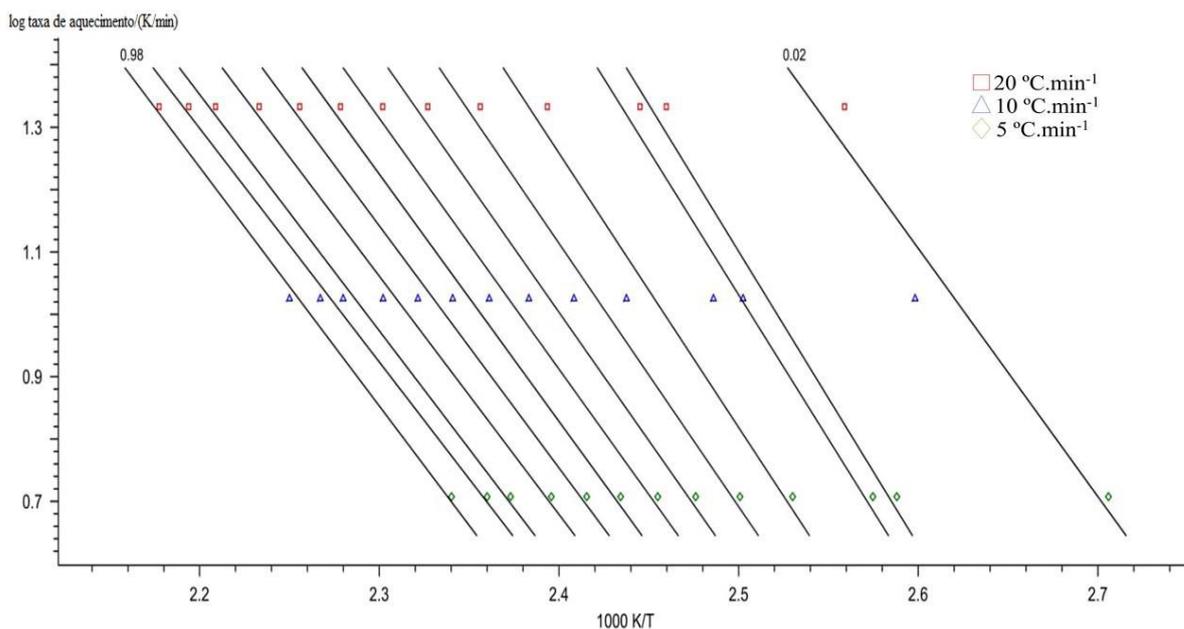
(d)

Fonte: Próprio Autor (2017).

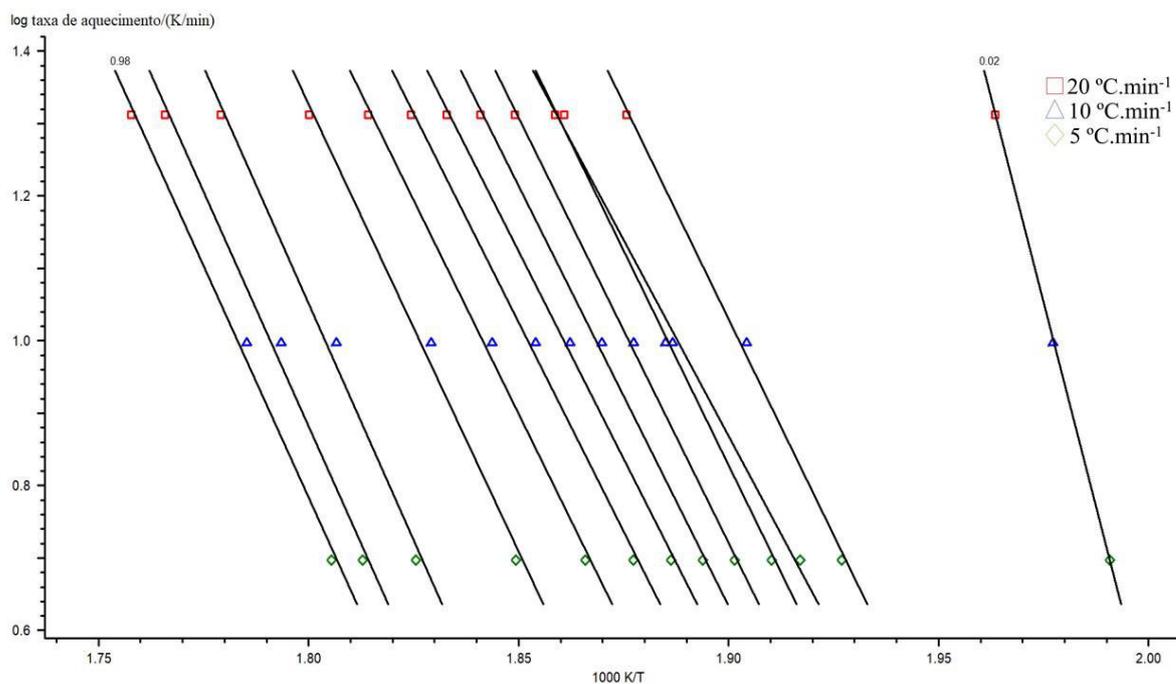
Em contrapartida, as Figuras 10a, 10b, 10c e 10d mostram a análise pelo método de Ozawa-Flynn-Wall para o composto metaloproteico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado em relação as quatro etapas estudadas. Constatou-se que os valores para cada razão de aquecimento se encontraram em conformidade com as faixas de isoconversões, de modo que para a primeira etapa de degradação não há variações significativas de acordo com o modelo proposto, certificando que o mesmo se adequa bem ao experimento, corroborando deste modo a eficiência da aplicação da análise de Friedman. A partir da segunda etapa, as faixas de isoconversões apresentam um certo afastamento em relação as taxas de aquecimento avaliadas,

indicando uma tendência de maior dificuldade de traçar o comportamento deste evento dinâmico pelos modelos propostos, sugerindo o fato do complexo apresentar quatro etapas distintas que podem ser estudadas e, em seguida, predizer qual é o mecanismo de reação correspondente a cada evento térmico.

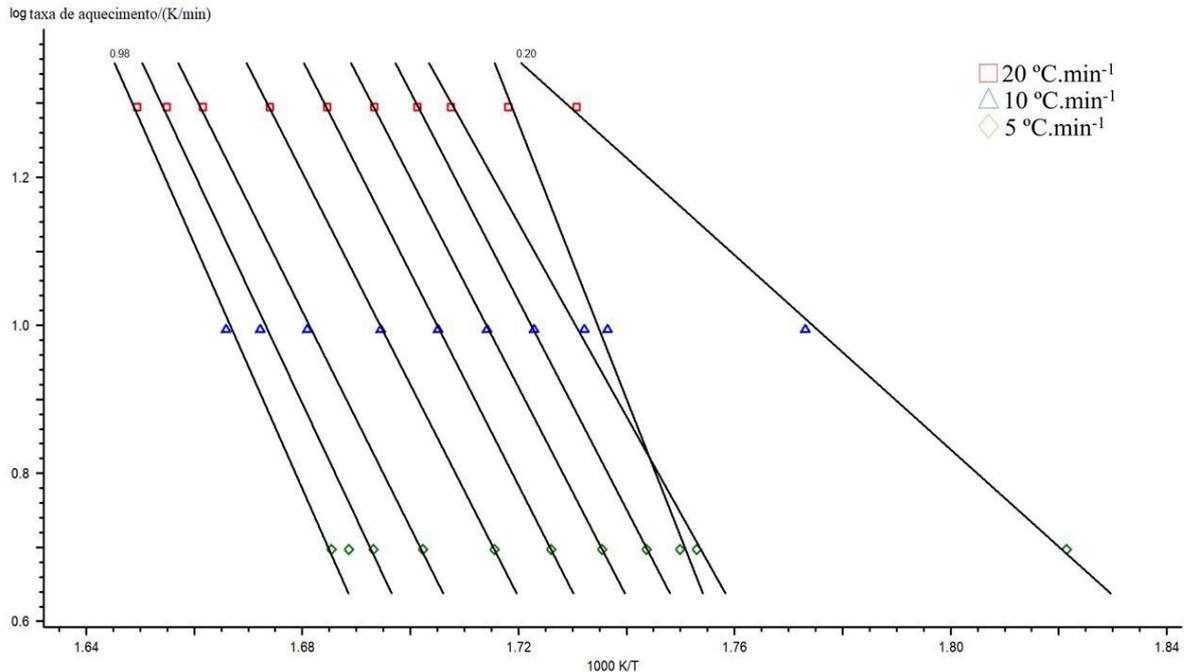
Figura 10 – Análise de Ozawa-Flynn-Wall para a (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.



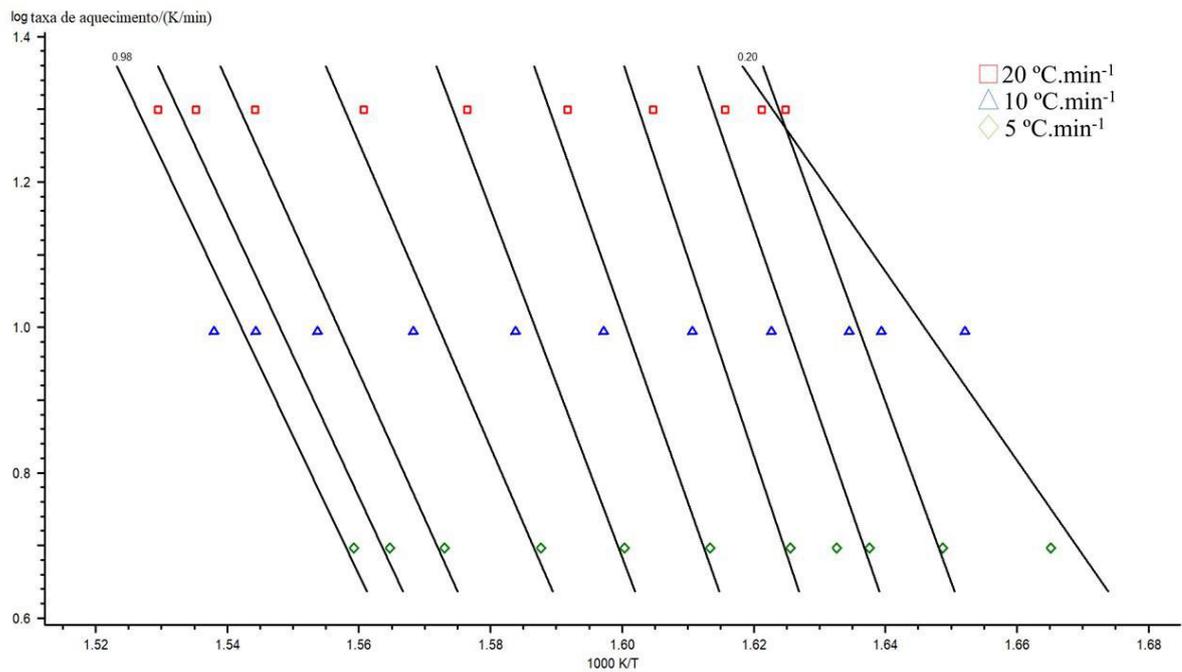
(a)



(b)



(c)



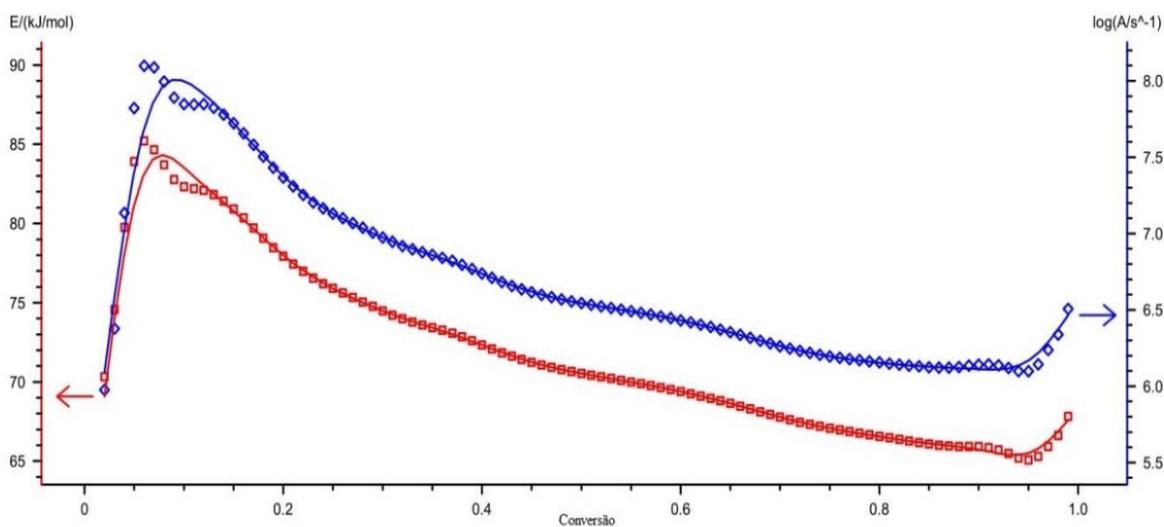
(d)

Fonte: Próprio Autor (2017).

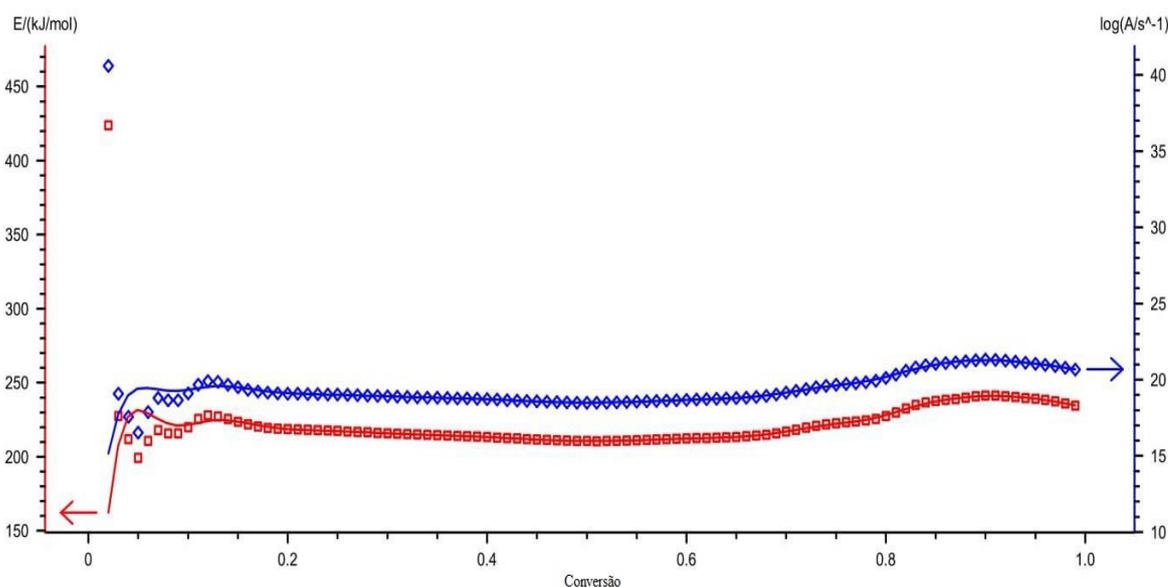
A dependência que existe entre a energia de ativação e o logaritmo do fator pré-exponencial em função do grau de conversão ( $\alpha$ ) foi apresentado conforme as Figuras 11a, 11b, 11c e 11d. O método de Ozawa-Flynn-Wall apresentou uma boa reprodutibilidade para os dados adquiridos para a primeira etapa. No entanto, o ajuste computacional apresentou divergências significativas para as 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> etapas, na faixa de conversão de 0 – 20%. A dispersão dos dados

experimentais em relação aos valores teóricos pode ser atribuído pelo evento térmico para cada etapa apresentar um comportamento proveniente do estágio anterior (fase de transição) e pela dificuldade de identificar a temperatura real onde está ocorrendo a mudança da etapa, com seu respectivo mecanismo. Dessa maneira, é viável reduzir os pontos experimentais das curvas TG de cada passo para que os modelos aplicados consigam fornecer informações mais precisas a respeito de cada região de estudo.

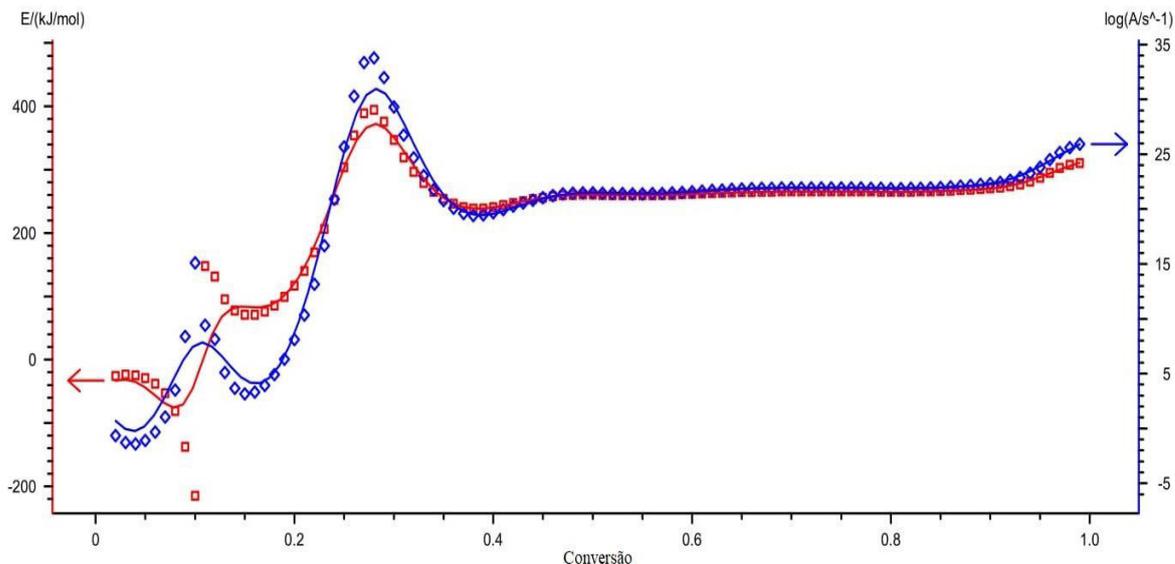
Figura 11 – Gráfico de Energia de Ativação ( $E_a$ ) e logaritmo do pré-exponencial ( $A$ ) versus conversão ( $\alpha$ ) para (a) 1ª etapa, (b) 2ª etapa, (c) 3ª etapa e (d) 4ª etapa do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, na análise de Ozawa-Flynn-Wall.



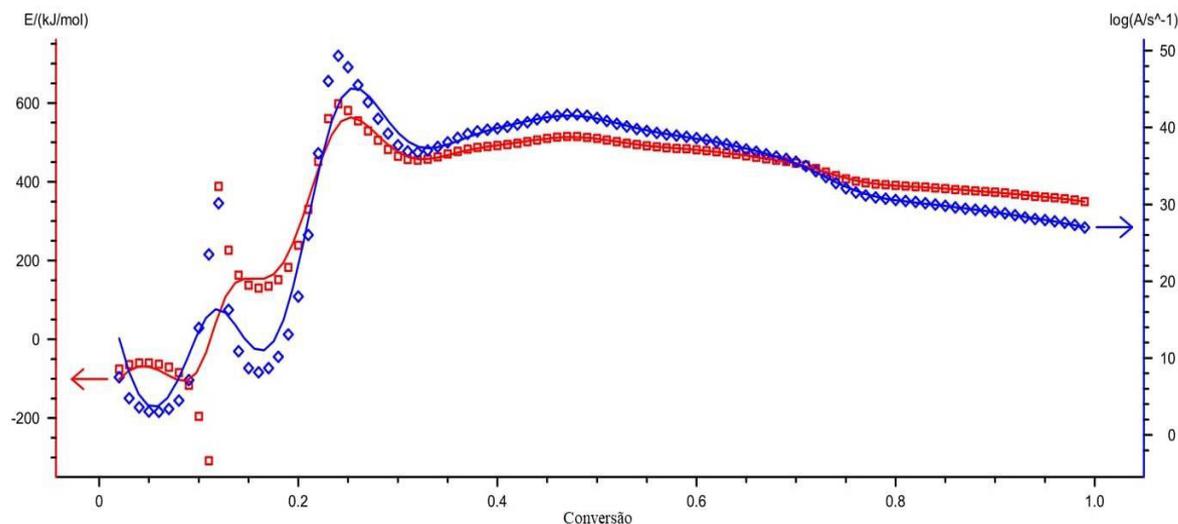
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio Autor (2017).

Assim, a energia de ativação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial ( $A$ ) para cada grau de conversão foram determinados pelos métodos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall, para o complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para cada etapa, conforme mostrado nas Tabelas 7, 8, 9 e 10. É possível comparar os modelos cinéticos utilizados pois apresentam boa reprodução de dados, sendo possível explicar o fenômeno de degradação térmica do composto em questão e as faixas de conversões onde houve maior cinética de reação.

Os valores fornecidos para a energia de ativação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial ( $A$ ), na primeira etapa de degradação, foram entre 60,6 e 76,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e de 5,3 a

7,4 s<sup>-1</sup>, respectivamente, pelo método de Friedman e, de 65 – 83,9 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,9 – 7,8 s<sup>-1</sup>, de acordo com o método de Ozawa-Flynn-Wall, mostrando que os modelos propostos foram congruentes para interpretar o comportamento térmico do composto original até sua desestabilização, de suma importância para aplicação e/ou produção industrial e tecnológica. Para as etapas seguintes, observam-se desvios dos parâmetros cinéticos para graus de conversões em até 0,20. No entanto, é possível prever o comportamento cinético do material para as 4 etapas avaliadas.

Tabela 7: Energia de ativação (E<sub>a</sub>) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 1<sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

Conversão (α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )
0,02	76,8 ± 14,0	7,1	70,3 ± 18,1	5,9
0,05	76,0 ± 10,3	7,1	83,9 ± 15,2	7,8
0,10	73,6 ± 10,1	6,9	82,3 ± 16,7	7,8
0,20	60,6 ± 5,9	5,3	77,9 ± 15,1	7,3
0,30	62,5 ± 2,0	5,6	74,4 ± 11,2	6,9
0,40	61,6 ± 6,3	5,5	72,3 ± 9,5	6,7
0,50	64,1 ± 5,7	5,9	70,5 ± 8,4	6,5
0,60	62,6 ± 4,6	5,7	69,4 ± 7,2	6,4
0,70	60,7 ± 4,8	5,5	67,7 ± 6,1	6,2
0,80	63,1 ± 2,9	5,9	66,5 ± 5,1	6,1
0,90	66,3 ± 5,9	6,4	65,9 ± 4,4	6,1
0,95	67,7 ± 6,6	6,7	65,0 ± 3,8	6,1
0,98	73,1 ± 10,8	7,4	66,6 ± 3,5	6,3

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 8: Energia de ativação (E<sub>a</sub>) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 2<sup>a</sup> etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

Conversão (α)	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )
0,02	235,9 ± 8,4	20,6	423,8 ± 3,3	40,6
0,05	231,6 ± 14,1	20,3	199,2 ± 18,7	16,5
0,10	214,3 ± 20,4	18,7	220,0 ± 12,3	19,1
0,20	199,7 ± 6,8	17,5	218,6 ± 7,6	19,1
0,30	195,0 ± 2,0	11,8	215,8 ± 7,0	18,9
0,40	193,8 ± 15,6	17,0	213,3 ± 8,7	18,7
0,50	201,9 ± 19,7	17,7	210,5 ± 9,5	18,5
0,60	222,1 ± 26,0	19,6	212,3 ± 12,5	18,7
0,70	246,1 ± 30,7	21,8	217,0 ± 15,2	19,1
0,80	268,0 ± 33,9	23,7	227,5 ± 20,6	20,1
0,90	251,2 ± 10,9	22,0	241,3 ± 22,9	21,3
0,95	232,5 ± 9,5	20,3	239,1 ± 20,8	21,0
0,98	225,4 ± 2,2	20,0	236,1 ± 17,9	20,7

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 9: Energia de ativação ( $E_a$ ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 3ª etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

Conversão ( $\alpha$ )	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )
0,02	302,9 ± 25,0	25,4	-25,9 ± 3,2	-0,6
0,05	278,2 ± 18,5	23,2	-29,0 ± 1,0	-1,1
0,10	253,0 ± 13,3	21,0	-215,2 ± 216,5	15,1
0,20	246,9 ± 8,4	20,5	117,0 ± 4,7	8,1
0,30	249,7 ± 8,0	20,6	346,8 ± 30,8	29,3
0,40	261,9 ± 12,6	21,7	240,9 ± 11,8	19,6
0,50	270,6 ± 16,4	22,4	260,4 ± 2,7	21,4
0,60	277,9 ± 6,4	23,0	261,6 ± 1,6	21,6
0,70	274,1 ± 2,3	22,6	265,5 ± 2,2	21,9
0,80	270,9 ± 3,7	22,3	265,1 ± 2,4	21,8
0,90	310,7 ± 35,3	25,8	270,6 ± 8,1	22,3
0,95	366,1 ± 37,1	30,7	287,4 ± 17,0	23,8
0,98	410,9 ± 17,9	34,8	307,6 ± 16,3	25,6

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 10: Energia de ativação ( $E_a$ ) e logaritmo do fator pré-exponencial (A) para cada grau de conversão na 4ª etapa de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado.

Conversão ( $\alpha$ )	Friedman		Ozawa-Flynn-Wall	
	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	log (A.s <sup>-1</sup> )
0,02	385,4 ± 10,9	31,2	-75,8 ± 4,0	7,5
0,05	404,1 ± 14,8	32,8	-59,7 ± 4,5	3,0
0,10	441,0 ± 22,8	35,9	-195,2 ± 79,8	13,9
0,20	526,2 ± 51,7	43,0	238,9 ± 54,7	18,0
0,30	596,6 ± 116,6	48,7	464,9 ± 54,1	37,7
0,40	543,6 ± 169,4	43,9	491,9 ± 105,8	39,9
0,50	504,6 ± 177,1	40,4	509,7 ± 128,5	41,2
0,60	442,9 ± 122,1	34,9	481,5 ± 140,5	38,6
0,70	373,6 ± 96,0	28,9	447,3 ± 104,2	35,5
0,80	346,8 ± 83,9	26,6	390,4 ± 100,8	30,5
0,90	340,5 ± 77,7	26,0	373,7 ± 76,7	29,0
0,95	333,0 ± 119,3	25,5	361,4 ± 82,7	27,9
0,98	326,5 ± 125,3	25,3	353,6 ± 89,5	27,3

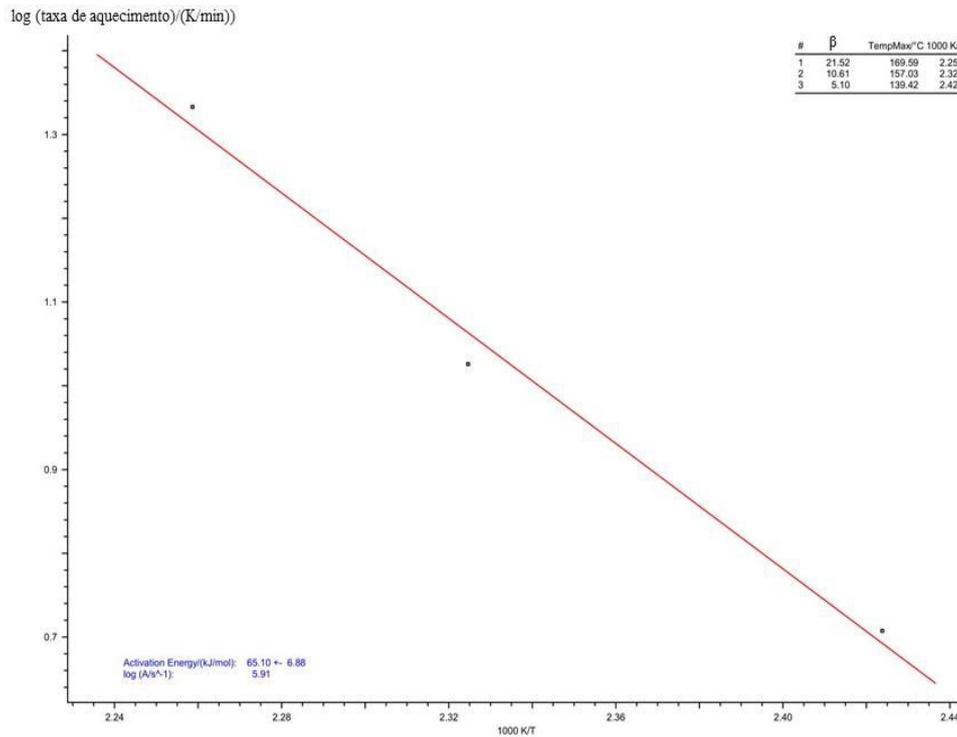
Fonte: Próprio Autor (2017).

O método ASTM E698 é um método também capaz de fornecer os valores para energia de ativação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial (A) de acordo com as taxas de aquecimento, por meio da inclinação da reta fornecida pelos dados obtidos, como mostra a Figura 12 para a 1ª etapa.

Os valores determinados pelo método para energia de ativação ( $E_a$ ) e o logaritmo do fator pré-exponencial (A), respectivamente, foram de  $65,1 \pm 6,8$  kJ.mol<sup>-1</sup> e  $5,9$  s<sup>-1</sup> para a primeira etapa de decomposição térmica, o que corrobora com os dados fornecidos pelos métodos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall, sendo assim um modelo eficiente para explicar o

comportamento térmico do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado e a energia necessária para que ocorra uma nova conformação estrutural.

Figura 12 – Método ASTM E698 para determinar a energia de ativação para o composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado na 1ª etapa.



Fonte: Próprio Autor (2017).

## 5.2 Cinética de decomposição térmica

Através dos perfis das curvas de termogravimetria (TG) do complexo organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, mostradas nas Figuras 7a, 7b e 7c constatou-se que todas mantiveram-se praticamente semelhantes, para todas as razões de aquecimento utilizadas. No entanto, pode-se observar que não há uniformidade para as últimas etapas de degradação térmica, principalmente na faixa de temperatura entre aproximadamente 490 a 800 °C, com deslocamento no início da perda de massa.

Segundo Bright e Freeda (2013) e Chaudhary, Juneja e Gharpure (2013), para uma velocidade de aquecimento cada vez mais elevada, a alteração de massa só será percebida quando o termopar da amostra estiver relatando uma temperatura superior em relação àquela onde a transição de fato ocorreu, gerando um deslocamento das perdas de massa para temperaturas maiores.

A avaliação da cinética é regida fundamentalmente no tratamento matemático coerente de cada curva cinética, onde são determinados os valores de regressão linear de todas as equações testadas para cada modelo proposto. O critério de seleção do melhor modelo cinético é proveniente da análise do desvio padrão entre os valores empíricos e calculados.

Foram realizados testes do tipo F para o composto bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para cada uma das 4 etapas previamente sugeridas individualmente. No entanto, a simulação matemática para todas as 4 primeiras etapas simultâneas ou mesmo para analisar as etapas 1-2 e 3-4 ocorre de maneira não-linear conduzindo, assim, a cálculos complexos. Nesse contexto, a abordagem realizada neste trabalho tratou de estudar o comportamento dinâmico por etapa, separadamente.

Para as duas primeiras etapas do composto organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, o modelo de Ordem n (Fn) foi o mais adequado para os eventos térmicos, que é dado pela equação (19) a seguir.

$$(1 - \alpha)^n \quad (19)$$

Já para a 3ª e 4ª etapa de decomposição térmica do complexo, o modelo de nucleação n-dimensional (An) foi o mais apropriado para detalhar as curvas experimentais, expresso pela equação (20).

$$n(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{n-1/n} \quad (20)$$

Baseado nos modelos cinéticos anteriormente propostos para cada etapa, foram realizados cálculos matemáticos para determinar os valores de energia de ativação e o logaritmo do fator pré-exponencial para o complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, como mostram as Tabelas 11, 12, 13 e 14, para a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª etapa, respectivamente.

No que compreende a primeira etapa de decomposição do material em estudo, verifica-se uma boa simulação do modelo empregado para o mecanismo de reação proposto e seus respectivos valores dos parâmetros cinéticos (energia de ativação e logaritmo do fator pré-exponencial) em conformação com os calculados pelos métodos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall, corroborando a competência da simulação computacional do software usado (NETZSCH Thermokinetics) no estudo termoanalítico de complexos organometálicos.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 1ª etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto Fn.

Parâmetros	Valor Otimizado	Desvio Padrão
$\log (A.s^{-1})$	6,558	0,226
$E1 (kJ.mol^{-1})$	71,157	2,069
React. Ord. 1	0,456	
Perda de massa 1 (%)	10,590	constante
Perda de massa 2 (%)	10,500	constante
Perda de massa 3 (%)	11,078	constante

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 12: Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 2ª etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto Fn.

Parâmetros	Valor Otimizado	Desvio Padrão
$\log (A.s^{-1})$	21,975	1,943
$E1 (kJ.mol^{-1})$	246,060	17,034
React. Ord. 1	1,345	
Perda de massa 1 (%)	17,500	constante
Perda de massa 2 (%)	17,900	constante
Perda de massa 3 (%)	19,200	constante

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 13: Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 3ª etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto An.

Parâmetros	Valor Otimizado	Desvio Padrão
$\log (A.s^{-1})$	21,794	2,620
$E1 (kJ.mol^{-1})$	262,730	6,127
Dimensão 1	0,861	
Perda de massa 1 (%)	39,795	constante
Perda de massa 2 (%)	40,471	constante
Perda de massa 3 (%)	40,386	constante

Fonte: Próprio Autor (2017).

Tabela 14: Parâmetros cinéticos e desvio padrão para a 4ª etapa de degradação térmica do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado, pelo método proposto An.

Parâmetros	Valor Otimizado	Desvio Padrão
$\log (A.s^{-1})$	33,577	3,962
$E1 (kJ.mol^{-1})$	422,060	10,937
Dimensão 1	0,444	
Perda de massa 1 (%)	23,904	constante
Perda de massa 2 (%)	18,654	constante
Perda de massa 3 (%)	18,488	constante

Fonte: Próprio Autor (2017).

## 6 CONCLUSÃO

Os parâmetros cinéticos avaliados permitiram compreender o mecanismo de degradação do composto organometálico bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado através de predições e modelos matemáticos. As curvas TG apontaram quatro etapas de decomposição bem definidas para o complexo, sendo que de acordo com a razão de aquecimento de 5 e 10 °C.min<sup>-1</sup> foram detectadas outras duas etapas adicionais ao processo e a de 20 °C.min<sup>-1</sup> foi observada uma etapa a mais daquelas estudadas.

Os valores para a energia de ativação e do logaritmo do fator exponencial foram avaliados para cada modelo cinético com o propósito de obter o mecanismo de reação proposto para a decomposição térmica do bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado. A primeira etapa (90 – 107 °C) corresponde a desidratatação das moléculas de água da estrutura cristalina. A segunda etapa (224 – 235 °C) ocorre devido a uma clivagem do ligante do grupo  $\alpha$ -aminoácido em uma das laterais da estrutura. No terceiro evento térmico (287 – 304 °C) sugere a formação de um complexo quelato termicamente estável pela saída do grupo amina e os últimos eventos térmicos (335 – 379 °C) corresponde aos fragmentos de amina e formação de óxido de Níquel.

Foram utilizados os modelos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall para determinar os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e do logaritmo do fator pré-exponencial (A). Ambos foram eficazes para explicar o processo de degradação do complexo bis(L-treoninato) de níquel(II) dihidratado para cada uma das 4 etapas delimitadas para estudo, apresentando valores significativamente próximos na primeira etapa (60,6 e 76,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e de 5,3 a 7,4 s<sup>-1</sup>, respectivamente, pelo método de Friedman e, de 65 – 83,9 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,9 – 7,8 s<sup>-1</sup>, pelo método de Ozawa-Flynn-Wall) e com variações significativas para conversões de até 20 % para os parâmetros termoanalíticos citados, nas 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> etapas. Corroborando a análise, foi utilizado o método ASTM E698 para obter os mesmos dados e que também apresentou semelhanças com os principais modelos,  $65,1 \pm 6,8$  kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,9 s<sup>-1</sup> para a primeira etapa. Tais características foram fundamentais para a construção da cinética de reação do complexo.

As 4 etapas delimitadas foram analisadas individualmente para observar que evento cinético estava ocorrendo. Assim, foram constatados dois modelos cinéticos predominantes para a degradação térmica do complexo: Fn e An, sendo que para as duas primeiras etapas o mais adequado foi o modelo Fn e para os eventos restantes, o mais recomendado foi o An, com desvios entre 2,0 – 17,0 kJ.mol<sup>-1</sup> para  $E_a$  e 0,2 – 3,9 s<sup>-1</sup> para o logaritmo do fator pré-exponencial.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDAR, A.; LAKSHMANAN, A.; PRIYA, S. S.; SURENDRAN, P.; RAMESHKUMAR, P. Growth, structural, optical, piezoelectric and etching analysis of L-lysine p-nitrophenolate monohydrate single crystals. **Int. J. Mod. Phys. B**, 31, 23, 2017.

AQUINO, F. M. **Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos  $\text{PrMO}_3$  (M = Ni ou Co)**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

ARAÚJO, A. M. U. **Síntese e caracterização de complexos de Co(II) e Ni(II) com l-dopa, carbidopa e benzimidazol**. 2016. 80 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ARSHAD, M. A.; MAAROUFI, A. K. Recent progress in kinetics of thermal degradation mechanisms in polymer composites. **MOJ Polymer Science**. p. 1-6, 2017.

BALDEZ, T. S. **Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de bis(l-alaninato) de níquel (II) di-hidratado**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.

BARAN, E. J. Trace Elements Supplementation: Recent Advances and Perspectives. 1–9, 2004.

BOU-ABDALLAH, B.; GIFFUNE, T. R. The thermodynamics of protein interactions with essential first row transition metals. **Biochimica et Biophysica Acta**, 1860, p. 879-891, 2016.

BRIGHT, K. C.; FREEDA, T. H. Influence of  $\text{Zn}^{2+}$  ion on the organometallic l-alanine cadmium chloride single crystals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 112, 3, p. 1185-1190, 2013.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química ciência central**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

CARVALHO, V. S. **Estudo da cinética da pirólise de cana energia da espécie *Saccharum robustum* Linnaeus mediante análise termogravimétrica**. 2017. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, 18, 5, p. 305-308, 1995.

CHAUDHARY, R. G.; JUNEJA, H. D.; GHARPURE, M. P. Thermal degradation behaviour of some metal chelate polymer compounds with bis(bidentate) ligand by TG/DTG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 112, 2, p. 637-647, 2013.

CIRRI, M.; MAESTRELLI, F.; MENNINI, N.; MURA, P. Combined use of bile acids and aminoacids to improve permeation properties of acyclovir. **International Journal of Pharmaceutics**, 490, 1-2, p. 351-359, 2015.

COLMAN, T. A. D. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotínatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), no estado sólido**. 2016. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

DACKO, S.; CZAPLA, Z.; BARAN, J.; DROZD, M. Ferroelectricity in Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> crystal. **Phys. Lett. A**, 223, 217–220, 1996.

DANTAS, C. C. O.; ZANINE, A. M.; SOUZA, A. L.; CABRAL, L. S.; NEGRÃO, F. M.; SANTOS, E. M.; FERREIRA, D. J. Losses through gases and effluent and nutritional value of *Brachiaria decumbens* with addition of soybean hulls. **Revista Brasileira de Zootecnia**. 43, p. 225-231, 2014.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico do biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DAS, A.; CHAKRABARTI, J.; GHOSH, M. Conformational thermodynamics of metal-ion binding to a protein. **Chemical Physics Letters**, 581, p. 91-95, 2013.

DATTA, S.; GRANT, D. J. W. **Nature Reviews Drug Discovery**. 3, v. 3, p. 42, 2004.

DENARI, G. B. **Princípios e aplicações de análise térmica** /org. por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes Cavalheiro. São Carlos: IQSC, 2012.

DESCHAMPS, P.; ZERROUK, N.; NICOLIS, I.; MARTENS, T.; CURIS, E.; CHARLOT, M. F.; GIRERD, J. J.; PRANGÉ, T.; BÉNAZETH, S.; CHAUMEIL, J. C.; TOMAS, A. Copper(II)-

L-glutamine complexation study in solid state and in aqueous solution. **Inorganica Chim. Acta**, 353, 22–34, 2003.

ESPINOSA, G.; RODRÍGUEZ, R.; GIL, J. M.; SUZUKI-VIDAL, F.; LEBEDEV, S. V.; CIARDI, S.; RUBIANO, J. G.; MARTEL, P. Influence of atomic kinetics in the simulation of plasma microscopic properties and thermal instabilities for radiative bow shock experiments. **Physical Review E**, 95, p. 1-18, 2017.

FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. Metal–organic frameworks: opportunities for catalysis. **Angew. Chem. Int.** 48, p. 7502–7513, 2009.

FITZSIMMONS, V. **Discover the Fountain of Youth**. Bloomington: Xlibris Corporation, 2012.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**. 70A, 6, p. 487-523, 1966.

FUZARI JUNIOR, G. D. C. **Propriedades Piezo, Piroelétrica e Dielétrica de Compósitos Cerâmica Ferroelétrica/Polímero Dopados com Polianilina**. 2011. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista - Campus de Ilha Solteira. Ilha Solteira. 2011.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. 2007. 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GIBNEY, B. R. Equilibrium Studies of Designed Metalloproteins. **Methods Enzymol.**, 580, p. 417-438, 2016.

GIELZAK, K.; WOJCIECHOWSKI, C. Magnetic Properties of Chromium(III) Complexes with Some Amino Acids. **Chem. Pap.**, 49, 2, 54–58, 1995.

GÖRBITZ, C. H. Crystal structures of amino acids: from bond lengths in glycine to metal complexes and high-pressure polymorphs. **Crystallography Reviews**, 21, p. 160-212, 2015.

GUERIN, S.; STAPLETON, A.; CHOVAN, D.; MOURAS, R.; GLEESON, M.; MCKEOWN, C.; NOOR, M. R.; SILIEN, C.; RHEN, F. M. F.; KHOLKIN, A. L.; LIU N.; SOULIMANE,

T.; TOFAIL, S. A. M.; THOMPSON, D. Control of piezoelectricity in amino acids by supramolecular packing. **Nature Materials**. 2017.

GUSMÃO, G. O. M. **Estudo das propriedades espectroscópicas do aminoácido DL-mationina por espectroscopia Raman**. 2014. 87 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

HAMES, B. D.; HOOPER, N. M. **Instant Notes Biochemistry**. Second. Oxford, 1997

ILLYAS, S. U.; PENDYALA, R.; NARAHARI, M. Stability and thermal analysis of MWCNT-thermal oil-based nanofluids. **Colloids and Surfaces A**, 527, p. 11-12, 2017.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

JÚNIOR, R. S. F. **Estudo da transformação de fase do cristal de L-isoleucina.HCl.H<sub>2</sub>O**. 2016. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.

KHATIB, H.; HUANG, W.; MIKHEIL, D.; SCHUTZKUS, V.; MONSON, R. L. Effects of signal transducer and activator of transcription (STAT) genes STAT1 and STAT3 genotypic combinations on fertilization and embryonic survival rates in Holstein cattle. **Journal of Dairy Science**. 92, p. 6186-6191, 2009.

KRAMER, C. A. C. **Oxidação da parede celular da microalga *Chlamydomonas sp.* para extração de lipídios e avaliação da sua qualidade para síntese de biodiesel**. 2017. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 544 p., 1999.

LEMANOV, V. V.; POPOV, S. N.; PANKOVA, G. A. Protein Amino Acid Crystals: Structure, Symmetry, Physical Properties. **Ferroelectrics**, 285, p. 207-216, 2003.

LEMANOV, V. V. Piezoelectric and pyroelectric properties of protein amino acids as basic materials of Soft State Physics. **Ferroelectrics**, 238, p. 211-218, 2000.

LIMA, N. G. P. B. **Trissoralen um medicamento de baixa dosage: estudos termoanalíticos da compatibilidade do fármaco-excipientes e determinação de parâmetros de qualidade para cápsulas magistrais**. 2014. 273 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos) – Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

LUKYANOVA, V. A.; DRUZHININA, A. I.; PIMENOVA, S. M.; IOUTSI, V. A.; BUYANOVSKAYA, A. G.; TAKAZOVA, R. U.; SAGADEEV, E. V.; GIMADEEV, A. A. Thermodynamic properties of L-threonine. **J. Chem. Thermodynamics**, 116, p. 248-252, 2018.

MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman**. 2014, 106 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MANOZZO, V. **Estudo cinético da pirólise das macrófitas: *Pistia stratiotes* e *Eichhornia crassipes***. 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.

MATSUMOTO, M. Y. **Síntese, caracterização, atividade antineoplásica e catalítica de complexos de Níquel (II) derivados de Bases de Schiff**. 2013, 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2013.

MELO, E. B. **Síntese e determinação da estrutura do complexo Ni(II)(L-Treonina)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> por difração de raios-x em monocristais**. 2015, 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.

MELO, G. S. **Difração de policristais e difração múltipla de raios x para o estudo da influência dos íons Mn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup> nas estruturas cristalinas da L Asparagina monohidratada e do sulfato de níquel hexahidratado**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

NASCIMENTO, A. L. C. S. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotínatos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido**. 2015. 44 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2015.

NAVARRO, Y. J. B. **Complejos ternarios de Níquel (II) con Ácido Picolínico y aminoácidos SER, THR, MET, PHE**. 2015. 83 f. Trabalho de conclusão de curso

(Licenciatura em Química) – Decanato de Estudos Profissionais, Universidade Simón Bolívar, Sartanejas, 2015.

NETO, M. A. H. **Aplicação da Terogravimetria e Análise térmica diferencial de uma droga vegetal**. 2013. 27 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Farmácia Generalista) – Centro de Ciências Biológicas e da Saúde. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2013.

NETZSCH. **Simultaneous Thermal Analyzer – STA 449 F3 Júpiter**. Alemanha, 2016. 20 p.

NUNES, L. M. **Cinética de degradação do sistema resina epóxi/fibra de carbono**. 2013. 62 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

NURAEVA, A. S.; ZELENOVSKIY, P. S.; SLASHCHEV, A.; GRUZDEV, D. A.; SLEPUKHIN, P. A.; OLSHEVSKAYA, V. A.; KRASNOV, V. P.; SHUR, V. Y. Morphology and piezoelectric characterization of thin films and microcrystals of ortho-carboranyl derivatives of (S)-glutamine and (S)-asparagine. **Ferroelectrics**, 509, p. 113-123, 2017.

OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect. **Thermochimica Acta**, 355, p. 35-42, 2000.

OZAWA T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 38(11), p. 1881-1886, 1965.

PEREIRA, A. B. **Caracterização estrutural e térmica de cristais de L-Arginina  $HCl_xBr_{1-x}$** . 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.

PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PHYLLIS, A.; BALCH, C. **Prescription for Nutritional Healing**. Londres: Avery, 2010.

PIŽL, M.; JANKOVSKÝ, O.; ULBRICH, P.; SZABÓ, N.; HOSKOVCOVÁ, I.; SEDMIDUBSKÝ, D.; BARTUŇEK, V.; Facile preparation of nanosized yttrium oxide by the thermal decomposition of amorphous Schiff base yttrium complex precursor. **Journal of Organometallic Chemistry**. 830, p. 146-149, 2017.

PRIYA, S. S.; ALEXANDAR, A.; SURENDRAN, P.; LAKSHMANAN, A.; RAMESHKUMAR, P.; SAGAYARAJ, P. Investigations on nucleation, HRXRD, optical, piezoelectric, polarizability and Z-scan analysis of L-arginine maleate dihydrate single crystals. **Optical Materials**, 66, p. 434-441, 2017.

PROCÓPIO, J. V. V. **Estudos de parâmetros térmicos e de dissolução da sinvastatina na caracterização tecnológica de excipientes**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Centro de Ciências da Saúde. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

PROVENSI, G. **Investigação da atividade ansiolítica de *Passiflora alata* Curtis (PASSIFLORACEAE)**. 2007. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RAMOS, J. M. T. **A Estudo espectroscópico vibracional de complexos de Ni(II) com os aminoácidos serina, glicina e ácido guanidoacético**. 2006. 167 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

ROCHA, T. C. **Estudo termoanalítico de furanocumarinas de *Brosimim gaudichaudii* Trécul**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

RODRIGUES, R. V. **Síntese, caracterização termoanalítica e estudo da fotoluminescência dos oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras obtidos a partir de sulfatos e sulfonatos**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

RODRIGUES, T.A.D. **Síntese e caracterização de complexos de L-Glut-Cu(II) e LAsp-Cu(II) para controle de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)**. 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2013.

SALIM, V. A. Sobre análise térmica. In: \_\_\_\_\_. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação de retenção de CO<sub>2</sub> em substrato sólido**. Dissertação Parcial à obtenção de Mestrado - Universidade Federal Fluminense, 2005. Cap. 3.2, p. 26-36.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 183 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SÁS, J. F. C. **Síntese e aplicação de complexos de cobalto(II) coordenados a ligantes tetraimínicos na polimerização radicalar de acetato de vinila mediada por**

**organometálicos**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2017.

SCHVEIGKARDT, J. M.; RIZZI, A. C.; PIRO, O. E.; CASTELLANO, E. E.; DE SANTANA, R. C.; CALVO, R.; BRONDINO, C. D. Structural and Single Crystal EPR Studies of the Complex Copper L-Glutamine: A Weakly Exchange-Coupled System with syn-anti Carboxylate Bridges. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2002, 11, p. 2913–2919, 2002.

SILVA, C. M. **Síntese e caracterização de complexos metálicos baseados em cobre-aminoácidos para avaliação da atividade larvívica em *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.

SILVA, E. S.; VALLEJO, V. G.; LLOP, J.; GALLEGÓ, F. L. Structural, kinetic and operational characterization of an immobilized l-aminoacid dehydrogenase. **Process Biochemistry**. 57, p. 80-86, 2017.

SINFRÔNIO, F. S. M. **Avaliação termoanalítica da reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato usando Materiais Nanoestruturados**. 2006. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SUBHASHINI, R.; SATHYA, D.; SIVASHANKAR, V.; MAGESHWARI, P. S. L.; ARJUNAN, S. Design of an efficient solution grown semiorganic NLO crystal for short wavelength generation: Bis(L-Threonine) magnesium (II) monohydrate. **Materials Letters**. 200, p. 109-112, 2017.

SUBHASHINI, R.; MAGESHWARI, P. S. L.; SIVASHANKAR, V.; ARJUNAN, S. Growth and characterization of Bis(l-threonine) copper (II) monohydrate single crystals: A semiorganic second order nonlinear optical material. **Optical Materials**, 62, p. 357-365, 2016.

VIJAYAN, N.; RAJASEKARAN, S.; BHAGAVANNARAYANA, G.; RAMESH BABU, R.; GOPALAKRISHNAN, R.; PALANICHAMY, M.; RAMASAMY, P. Growth and Characterization of Nonlinear Optical Amino Acid Single Crystal: L-Alanine. **Cryst. Growth Des.**, 6, 11, p. 2441–2445, 2006.

WANG, L.; CAI, J.; MAO, Z.; FENG, X.; HUANG, J. Dinickel complexes bridged by unusual (N, O, O')-coordinated  $\alpha$ -amino acids: synthesis, structural characterization and magnetic properties. **Transition Metal Chemistry**, 29, 4, p. 411–418, 2004.

WEIL, J. H. **Bioquímica Geral**. Lisboa: Fundação Calouste, Gulbenkian, 2000.

WOJCIECHOWSKA, A.; KOCHER, A.; DUCZMAL, M. Supramolecular assemblies in [Cu(L-Arg)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O complex - Structural, spectroscopic, magnetic and thermal behavior. **Materials Chemistry and Physics**, 182, p. 472–480, 2016.

XU, H.; CHEN, R.; SUN, Q.; LAI, W.; SU, Q.; HUANG, W.; LIU, X. Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications. **Chemical Society Reviews**, 43, p. 3259-3302, 2014.

XU, Q.; CHEN, S. **Fast thermal analysis for fixed-outline 3D floorplanning**. Intergration the VLSI Journal, 59, p. 157-167, 2017.

ZIANNA, A.; PSOMAS, G.; HATZIDIMITRIOU, A.; LALIA-KANTOURI, M. Synthesis, structural, thermal characterization and interaction with calf-thymus DNA and albumins of cationic Ni(II) complexes with 2,2'-dipyridylamine and salicylaldehydes. **Polyhedron**, 124, p. 104-116, 2017.