

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Sergio Fernandes Claro

**Estudo de Complexos de Ni (II) com os
Ligantes Dodecanotiol e Ácido Hexanóico**

Dissertação de Mestrado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-graduação de Química da PUC-Rio como requisito
parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora : Prof^a. Dra. Judith Felcman

Rio de Janeiro
Janeiro de 2005



Sergio Fernandes Claro

**Estudo de Complexos de Ni (II) com os
Ligantes Dodecanotiol e Ácido Hexanóico**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Química da PUC – Rio. Aprova-
da pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Dra. Judith Felcman

Orientadora – PUC – Rio

Dra. Adriana Doyle Maia de Oliveira Monte

PUC – Rio

Prof^a. Dra. Andréa de Moraes Silva

CEFETEQ – Nilópolis

Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química – PUC – Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC – Rio

Rio de Janeiro, 26 de janeiro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e da orientadora.

Sergio Fernandes Claro

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 1983, Licenciatura e Bacharelado em Química na Faculdade Humanidades Pedro II em 1984. Fez Especialização em Administração Escolar na Universidade Cândido Mendes em 1997. É professor efetivo de química do Colégio Pedro II no Rio de Janeiro desde novembro de 1996 e professor efetivo de química do Estado do Rio de Janeiro, desde março de 1988.

Ficha Catalográfica

Claro, Sergio Fernandes

Estudo de complexos de Ni(II) com os ligantes dodecanotiol e ácido hexanóico / Sergio Fernandes Claro ; orientadora: Judith Felcman. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2005.

75 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Química inorgânica. 3. Metais pesados no petróleo. 4. Complexos de Ni(II) com dodecanotiol e ácido hexanóico. I. Felcman, Judith. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Ao meu Pai, Sr. Waldemiro
Pela vida
Pelo amor e
Pelo grande apoio
Para que eu me tornasse
Um Professor de Química, e pelo exemplo de
Pai presente, honrado, honesto e sempre dedicado.

Agradecimentos

- Agradeço a minha orientadora, Dra. Judith Felcman (PUC-Rio), pela orientação, pelo aprendizado, não só em relação a conhecimentos técnicos, mas também aprendizado de vida; pela força e compreensão nos momentos difíceis da Dissertação; o que tornou este trabalho muito mais agradável de ser realizado.
- À Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), pela oportunidade de fazer Mestrado nesta conceituada Universidade.
- Ao amigo Dr. Hugo Reis, colega do Colégio Pedro II, pela indicação e incentivo à realização do Mestrado na PUC- Rio.
- Ao Técnico Marcelo, pelos ensinamentos de Segurança de Laboratório, e pelo constante incentivo durante a realização do Mestrado.
- Aos amigos professores do Colégio Pedro II, Barbosa, Manuel, Victor Hugo, Luciene, Luís, Valéria, Alzira pelo incentivo e apoio.
- A Prof^a. Eliane Myra , Chefe do Departamento de Química do Colégio Pedro II e Presidente do CRQ- 3ª Região - RJ, pelo apoio, e ajuda quando faltei `as Reuniões no Departamento para dar continuidade à minha Dissertação.
- Aos amigos Doutorandos da PUC- Rio, Otávio, Grisset, Cristiane, Monica, José Artur e Bárbara, pela convivência, amizade, ajuda, apoio e incentivo.
- Às Doutoradas Andréa, Gláucia, Jacqueline pelo incentivo e conhecimentos repassados.
- Aos Mestrandos Luciana e Pedro, pela amizade e convivência no Laboratório.

- Ao amigo Renato Moutinho, pelo apoio , amizade, e por deixar- me ensiná-lo a ser um bom professor de química do Ensino Médio.
- Aos colegas da turma de Mestrado, André, Juliana, Renato, Flávia, Marcos, Leonardo, Lúcia, Sônia..., pela amizade, apoio e incentivo nos momentos difíceis compartilhados.
- Aos professores da pós-graduação de química da PUC-Rio , Judith Felcman, Reinaldo Calixto, Ricardo Aucélio, Norbert Miekeley, Silvana Braum, Maria Isabel, Isabel Moreira, pelos ensinamentos e apoio durante as aulas.
- À minha esposa Luciana, pelo carinho, compreensão, incentivo e companheirismo.
- Aos meus filhos, Serginho, Vanessa e Victor Hugo, pelo carinho, amor e incentivo.
- Ao Técnico químico Rodrigo (PUC- Rio), pela ajuda técnica, na Absorção Atômica , e pela paciência nas análises.
- Ao meu filho Daniel Augusto (in memorian), pelo ensinamento de amor à vida e pelas saudades deixadas.
- Ao prof. Machado (in memorian) , da Escola Preparatória de Cadetes da Aeronáutica (EPCAR), por me despertar o interesse pela química.
- À minha mãe, Sr.^a Aurora (in memorian), pela vida, pelo amor e momentos maravilhosos que passamos juntos.
- Aos amigos Carlos , Fátima, Marlene e Lígia da Secretaria de pós-graduação, pela atenção e apoio durante o Mestrado.
- Ao Técnico José Jorge “Jorgão” (PUC-Rio) , pela ajuda técnica nas análises de CHNS-O, IR e TGA, pela amizade e animação sempre presentes.

- Ao Ascensorista Noberto pela grande amizade e animação sempre presente no elevador.
- A amiga Rosane Felcman que sempre esteve presente, dando apoio durante este trabalho.
- Ao Técnico Anselmo e a amiga Doutoranda Cristiane pela ajuda nas análises de UV-Visível e pela paciência e explicação durante as mesmas.
- Aos Técnicos Carlão e Charles pela amizade e apoio necessário durante o mestrado.
- À minha irmã Leila pela ajuda na colocação das figuras e tabelas deste trabalho.
- À minha sobrinha Ludmila pela digitação deste trabalho.
- A Dra. Alessandra Rangel Cassella, Química de Petróleo do CENPES, pela Análise de TGA realizada.
- À estagiária do Laboratório Inorgânico, Marta, pela ajuda na correção final desta Dissertação.

Resumo

Claro, Sergio Fernandes. **Estudo de Complexos de Ni (II) com os Ligantes Dodecanotiol e Ácido Hexanóico**. Rio de Janeiro, 2005. 075 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A presença de íons metálicos no petróleo pode afetar a qualidade dos produtos da destilação. Com a finalidade de avaliar alguns efeitos da presença de Ni (II) no petróleo, realizou-se um estudo de complexos deste íon com os ligantes modelo dodecanotiol (que representa o conjunto de Mercaptanas do petróleo) e o ácido hexanóico (que representa o conjunto de ácidos carboxílicos do petróleo). Esse estudo evidenciou que o Ni (II) pode estar complexado com outros ligantes do petróleo, além da porfirina. O complexo de Ni (II) com dodecanotiol formado no estado sólido, foi caracterizado pelas técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica (AA), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ultravioleta – Visível (UV) , Análise Elementar (CHNS-O), e Análise Termogravimétrica (TGA). Através da interpretação dos resultados das análises citadas, concluímos que o complexo sólido formado, de cor marrom avermelhada, apresenta fórmula $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, com hibridação dsp^2 e geometria planar quadrada . O complexo de Ni (II) com ácido hexanóico foi formado inicialmente em solução, com a coloração verde, e após 8 meses, houve a formação de cristais verdes. Este complexo, foi analisado pelas técnicas espectroscópicas de, Ultravioleta-Visível (UV), Infravermelho (IV), Absorção Atômica (AA), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Elementar (CHNS-O). Com a interpretação dos resultados das análises realizadas , propusemos para o complexo, a fórmula molecular $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$ com hibridação d^2sp^3 e geometria octaédrica.

Palavras Chave

Dodecanotiol, Ácido Hexanóico, Complexos de Níquel (II).

Abstract

Claro, Sergio Fernandes. **Study of the Ni (II) Complexes with the Ligands Dodecanethiol and Hexanoic Acid.** Rio de Janeiro, 2005. 075 p, MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The presence of metal ions in oil can affect the quality of the distillation products. With the purpose of evaluating some effects of the presence of Ni (II) in oil, a study of complexes of this ion with the model ligands dodecanethiol (which represents the mercaptans in oil) and hexanoic acid (which represents the carboxylic acids in oil) was performed. This study evidenced that Ni (II) can be complexed with other ligands present in oil besides the porphyrins. The complex of Ni (II) with dodecanethiol was formed in the solid state, characterized by Atomic Absorption Spectrometry (AA), Ultraviolet – Visible Spectroscopy (UV) and Infrared Spectroscopy (IV), Elemental Analysis (CHNS-O), and Termogravimetric Analysis (TGA). From the obtained results it was possible to conclude that the solid formed, with a reddish – brown color, has the formula $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, with dsp^2 hybridization and a square planar geometry. The complex of Ni (II) with hexanoic acid, was firstly formed in solution having a green color, and after 8 months green crystals were formed. This complex was analyzed by Atomic Absorption (AA), Ultraviolet – Visible (UV) and Infrared (IV) Spectroscopies, Termogravimetric Analysis(TGA) and Elemental Analyze (CHNS-O). It was possible to conclude that the complex has the formula $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$, with d^2sp^3 hybridization and an octahedral geometry .

Keywords

Dodecanethiol, Hexanoic Acid, Ni (II) complexes.

Sumário

1. Introdução	19
1.1. Petróleo	19
1.1.1. Histórico	19
1.1.2. Origem e Ocorrência	20
1.1.3. Definição do petróleo	21
1.1.4. Classificação do petróleo	21
1.1.5. Composição do petróleo	22
1.1.6. Impurezas do petróleo	23
1.1.6.1. Enxofre	23
1.1.6.2. Nitrogênio	25
1.1.6.3. Oxigênio	25
1.1.6.4. Metais Pesados	25
1.1.6.5. Produtos de refino do petróleo	26
1.2. Objetivos	29
1.3. Mercaptanas	30
1.3.1. 1-Dodecanotiol	30

1.4. Ácidos Carboxílicos	31
1.4.1. Ácido Hexanóico	32
1.5. A Química do Níquel	34
1.5.1. Histórico	35
1.5.2. Ocorrência	35
1.5.3. Propriedades do Níquel	36
1.5.4. Usos do Níquel	37
1.6. Compostos de Coordenação com Níquel	38
1.7. Complexos existentes com os ligantes dodecanotiol e ácido hexanóico	40
2. Experimental	41
2.1. Reagentes	41
2.1.1. Preparação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$	42
2.2. Síntese de Complexos no Estado Sólido	42
2.2.1. Síntese do complexo de Ni (II) com dodecanotiol	43
2.2.2. Síntese do complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	43
2.3. Técnicas Analíticas	44

2.3.1. Teste de confirmação de níquel nos complexos de Ni (II) com dodecanotiol com dimetilglioxima (DMG)	44
2.3.2. Teste para confirmação de insaturação (dupla ligação) com KMnO_4 em meio básico no complexo de Ni (II) com dodecanotiol	45
2.3.3. Espectrometria de Absorção Atômica (AA)	45
2.3.4. Análise Elementar (CHNS)	46
2.3.5. Espectroscopia de Absorção na região de Infravermelho (IV)	46
2.3.6. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta (UV)	47
2.3.7. Análise Termogravimétrica (TGA)	48
3. Resultados e Discussões	49
3.1. Complexos de Ni (II) com dodecanotiol	49
3.1.1. Teste para confirmação da presença de níquel com DMG	49
3.1.2. Teste para confirmação da presença de insaturação (dupla ligação) no complexo de Ni (II) com dodecanotiol	49
3.1.3. Análise Elementar (CHNS-O) e Absorção Atômica (AA)	50
3.1.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	50
3.1.5. Espectroscopia de Absorção na região do UV- Visível (UV)	53
3.1.6. Análise Termogravimétrica (TGA)	55

3.2. Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	58
3.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (AA) e Análise Elementar(CH)	58
3.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	59
3.2.3. Espectroscopia de Absorção na região do UV - Visível	61
3.2.4. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IV)	63
3.2.5. Estruturas propostas para os complexos de Ni (II) com ácido hexanóico	66
4. Conclusões	69
5. Referencias Bibliográficas	71

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema simplificado de destilação em 2 estágios para obtenção de combustíveis (Monte, 2001 apud Duarte, 1998)	28
Figura 2 - Estrutura do Dodecanotiol	31
Figura 3 - Estrutura do Ácido Hexanóico	32
Figura 4 - Modelo de Complexação Metal-Carboxilato, Monodentado (I), Ponte(II) e Quelato (III)	33
Figura 5 - Divisão dos orbitais d em diferentes campos de simetria, e resultado das configurações eletrônicas d^8 do íon Ni (II)	39
Figura 6 - Estruturas propostas de Cu (II) com dodecanotiol e com ácido hexanóico (confirmada por DRX)	40
Figura 7 - Espectro de absorção de infravermelho na região de (4000 – 370) cm^{-1} ; A – ligante dodecanotiol e B – complexo de Ni (II) com dodecanotiol	52
Figura 8 - Espectro de absorção de infravermelho na região (710 – 30) cm^{-1} ; A – ligante dodecanotiol e B – complexo de Ni (II) com dodecanotiol	52
Figura 9 - Espectro de UV – Visível do complexo de Ni (II) : dodecanotiol	53
Figura 10 - Espectro de UV na região de (300 – 400) nm para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol	54
Figura 11 - Espectro de UV na região do Visível (400 – 800) nm, para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol	54
Figura 12 - Curva de perda de massa versus temperatura para o complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$.	55

Figura 13 - Proposta da seqüência de decomposição do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$	56
Figura 14 - Estrutura proposta para o complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$	57
Figura 15 - Foto do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$	57
Figura 16 - Análise Termogravimétrica (TGA) do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$	59
Figura 17 - Proposta de seqüência de decomposição do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$	60
Figura 18 - Espectro de UV-Visível do Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	61
Figura 19 - Espectro de UV na região de (190 – 400) nm para o complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	62
Figura 20 - Espectro de UV na região do Visível (400 – 800) nm, para o complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	63
Figura 21 - Espectro de Infravermelho na região de $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$; A – ligante ácido hexanóico e B – Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	65
Figura 22 - Espectro de Infravermelho na região de $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$; A – ligante ácido hexanóico e B – Complexo de Ni (II) com ácido hexanóico	66
Figura 23 - Estrutura proposta para os complexos $\text{NiC}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_8$ e $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$	67
Figura 24 - Foto do complexo Ni (II) : ácido hexanóico A- Em solução e B- Sólido cristalino verde	67
Figura 25 - Foto dos Cristais do Complexo Sólido Ni (II) : ácido hexanóico com aumento de 100 a 200 vezes em Microscópio Óptico	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Análise elementar do petróleo cru	22
Tabela 2 - Tipos de hidrocarbonetos no óleo cru	23
Tabela 3 - Compostos de enxofre em produtos leves do petróleo	24
Tabela 4 - Faixas de destilação do petróleo	27
Tabela 5 - Propriedades físicas do dodecanotiol	31
Tabela 6 - Propriedades físicas do ácido hexanóico	32
Tabela 7 - Propriedades gerais do níquel	36
Tabela 8 - Composição centesimal teórica e experimental para o complexo de Ni (II) com dodecanotiol	50
Tabela 9 - Principais frequências de vibração (cm^{-1}) dos grupos do dodecanotiol e do complexo de Ni (II) com dodecanotiol	51
Tabela 10 - Resultados dos cálculos de perda de massa do complexo $\text{NiC}_{48}\text{H}_{102}\text{S}_4$, obtido da síntese de Ni (II) com dodecanotiol	55
Tabela 11 - Composição centesimal teórica e experimental para o complexo Sólido de Ni (II) com ácido hexanóico	58
Tabela 12 - Resultados dos cálculos de perda de massa do complexo $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$, obtido da síntese de Ni (II) com ácido hexanóico	60
Tabela 13 - Principais frequências de vibração (cm^{-1}) dos grupos do ligante ácido hexanóico e do complexo sólido $\text{NiC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_8$	64

Lista de Abreviações ou Siglas

ASTM = Sociedade Americana para Teste de Materiais

RSH = Mercaptanas

RSSR = Dissulfeto

RSR= Sulfeto

λ = Comprimento de onda

ν = Frequência de vibração

UV = Espectroscopia Ultravioleta – Visível

IV = Espectroscopia Infravermelho

TGA = Análise Termogravimétrica

AA = Espectrometria de Absorção Atômica

CHNS-O = Análise Elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio , enxofre e/ou oxigênio

PM = Peso Molecular

PF= Ponto de Fusão

Peb= ponto de Ebulição

GLP = Gás Liquefeito do Petróleo

DMG = Dimetil – glioxima

Atm = Atmosfera

$\nu\text{COO}^-_{\text{as}}$ = Frequência de vibração assimétrica de ânion carboxilato

$\nu\text{COO}^-_{\text{s}}$ = Frequência de vibração simétrica de ânion carboxilato

NC = Número de Coordenação