**MODELAGEM MOLECULAR E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS, CONDUTIMÉTRICAS E ESPECTRAIS DO ÁCIDO
MALEICO PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS QUÍMICOS
PROMISSORES**

**MOLECULAR MODELING AND EVALUATION OF THERMAL, CONDUTIMETRIC
AND SPECTRUM PROPERTIES OF ACID MALEIC FOR APPLICATION IN PROMISSORY
CHEMICAL SYSTEMS**

LIMA, Francisco José Santos*; SILVA, Jean Lucas Carvalho da
e SILVA, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Instituto de Química
Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal – RN, Brasil

* Autor correspondente
e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 12 November 2018; received in revised form 30 November 2018; accepted 14 December 2018

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades químicas do ácido maleico $C_4H_4O_4$, através da modelagem e parâmetros de reatividade molecular, medidas de pH e estudo do equilíbrio ácido-base pelo uso do programa RAIZES 1.0, medidas de condutividade molar, análise térmica, espectros uv-visível e força do oscilador, para avaliar sua potencial viabilidade em formar sistemas químicos complexos promissores, capazes de transformar, via transferência intersistemas, radiações eletromagnéticas dispersas em sistemas emissores de luz seletiva ou conversores de radiação em eletricidade. Foi observado que o contra-câtion deste ácido possui parâmetros de reatividade moleculares compatíveis para formação de ligações químicas estáveis com espécies metálicas receptoras de elétrons. Seu comportamento eletrolítico 2:1 revela que pode funcionar como quelante versátil, mono- e/ou bidentado, como também mono- e/ou bivalente na formação de complexos. Sua estabilidade térmica se estende até 100 °C, donde se decompõe quase totalmente até 400 °C sob atmosfera de N_2 , finalizando com algum resíduo de carbono. Seus espectros mostram forte absorção na região do ultravioleta, com força do oscilador da ordem dos corantes orgânicos, propriedade que reflete uma investigação criteriosa na área da pesquisa e possível aplicação em sistemas químicos complexos promissores.

Palavras-chave: – ácido maleico, espectroquímica, força do oscilador.

ABSTRACT

In this work the chemical properties of the maleic acid $C_4H_4O_4$ were investigated, through the modeling and molecular reactivity parameters, pH measurements and acid-base equilibrium study using the RAZES 1.0 program, molar conductivity measurements, thermal analysis, uv-visible spectra and oscillator strength to evaluate their potential viability in forming promising complex chemical systems capable of transforming, via inter-system transfer, dispersed electromagnetic radiation into selective light emitting systems or converters of radiation into electricity. It has been observed that the counter-cation of this acid has compatible molecular reactivity parameters for the formation of stable chemical bonds with metal receptors of electrons. Its 2: 1 electrolytic behavior reveals that it can function as a versatile, mono- and / or bidentate chelator, as well as mono- and / or bivalent chelator in the formation of complex adducts. Its thermal stability extends to 100 °C, where it decomposes almost totally to 400 °C under atmosphere of N_2 , ending with some carbon residue. Their spectra show strong absorption in the ultraviolet region, with the oscillator strength of the order of organic dyes, a property that reflects a careful investigation in the area of research and possible application in promising complex chemical systems.

Keywords: maleic acid, spectrochemistry, oscillator strength.

INTRODUÇÃO

O ácido maleico é um sólido branco, de fórmula molecular $C_4H_4O_4$, comercializado na forma de pó, que recentemente tem sido usado na síntese de sistemas complexos, para a verificação das propriedades térmicas, condutimétricas e espectrais. Possui ponto de fusão entre 131-132 °C e ponto de ebulição 135 °C, donde se decompõe. Possui dois hidrogênios ionizáveis com $pK_{a1} = 1,92$, $pK_{a2} = 6,27$ e apresenta solubilidade em água de 78 g/100 mL a 25 °C. Tem sido largamente utilizado na produção de resinas sintéticas e eletrólitos para capacitores (GREENWOOD, *et al.*, 2006; MELO *et al.*, 2007a; MELO *et al.*, 2007b). A capacidade de seu contra-cátion em formar complexos, mono- e/ou bi-dentados, é um ponto forte para a formação de compostos e aumento de estabilidade de seus complexos em solução e no estado sólido. Suas propriedades físico-químicas apresentam a capacidade de influenciar favoravelmente as características a serem investigadas, e que apresenta interesse aplicativo em sistemas químicos termoestáveis e conversores de radiação.

Este estudo objetiva solucionar situações teóricas e experimentais referentes à síntese de compostos metálicos e a aplicação de técnicas analíticas já consolidadas e inovadas a cada sistema particular. As atividades experimentais deste trabalho justificam seu objetivo que tem como propósito de determiná-las para correlacionar com outros sistemas químicos similares.

METODOLOGIA

Parâmetros de reatividade teóricos foram obtidos a partir do programa WebLab ViewerPro® e da metodologia referenciada (MELO, 2007; WEBLAB, 1998). Os resultados estão mostrados nas Figuras 01 e Tabelas 01 e 02. Nas práticas experimentais foi utilizado ácido maleico comercial da Cromoline QF de pureza 99 %. Medidas de pH foram realizados em diferentes concentrações em um pHmetro TECNOPON mPA-210 de precisão $\pm 0,005$ pH em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C e foi usado o programa RAÍZES 1.0 elaborado em linguagem QBASIC, para avaliar a concordância teórico-experimental dos resultados para este propósito (LIMA *et al.*, 2017). As condutividades foram obtidas em um Condutivímetro MS-TECNPON

mCa-150, precisão $\pm 0,001 \mu S \text{ cm}^{-1}$. A análise térmica foi realizada em um equipamento TA-Instruments DSC/SDT Q600, a 10 °C/min sob atmosfera de N_2 , da temperatura ambiente até 890 °C. Espectros uv-vis foram registrados em um equipamento UV-VIS SHIMADZU 1650 PC no intervalo de 190 – 900 nm, com absorbância $\pm 0,002$ e $\lambda \pm 0,1$ nm, de precisão, para uma solução aquosa $2,1 \times 10^{-4}$ mol/L. Os experimentos foram avaliados em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

RESULTADOS

Os dados obtidos através de programas de simulações, cálculos e pelos experimentos relatados estão descritos a seguir: A Figura 01 ilustra a modelagem molecular, parâmetros estruturais e eletrônicos do ácido maleico.

Figura 01 – Modelagem obtida para o ácido maleico através do programa WebLab ViewerPro®.

Na Tabela 01 estão descritos os valores de carga parcial para cada átomo na molécula neutra e no íon maleato (-1). É possível observar os elementos que apresentam densidades eletrônicas mais prováveis na molécula livre e no íon livre, capazes de promover uma ligação mais efetiva com espécies deficientes de elétrons, ácidos de Lewis, ou íons metálicos para a formação de sistemas químicos complexos promissores. Como esperado as maiores densidades eletrônicas estão mais distribuídas nos elementos mais eletronegativos das espécies.

Tabela 01 - Cargas parciais para o ácido maleico e o íon maleato (-1).

Carga Parcial		
	Ácido Maleico	Íon Maleato (-1)
H1	+0,2217	0
O1	-0,3283	-0,6347
C1	+0,2829	+0,2091
O2	-0,2616	-0,6347
C2	+0,0164	-0,0045
H2	+0,0689	+0,0669
C3	+0,0164	+0,0145
H3	+0,0689	+0,0688
C4	+0,2829	+0,2828
O3	-0,2616	-0,2616
O4	-0,3283	-0,3283
H4	+0,2217	+0,2217

Na Tabela 02 estão apresentados os cálculos referentes aos parâmetros de reatividade χ (LIMA *et al.*, 2007).

Tabela 02 – PRM para o ácido maleico e o íon maleato (-1).

Ácido Maleico		Íon Maleato (-1)	
	χ_e	χ_p	
H1	–	+0,1879	0
O1	-0,2783	–	-0,3405
C1	–	+0,2398	+0,2421
O2	-0,2217	–	-0,3405
C2	–	+0,2398	-0,0024
H2	–	+0,0584	+0,3195
C3	–	+0,0139	+0,3508
H3	–	+0,0584	+0,0796
C4	–	+0,2398	+0,3274
O3	-0,2217	–	-0,1404
O4	-0,2783	–	-0,1762
H4	–	+0,1879	+0,2567

Na Tabela 03 estão apresentados os valores de pH experimentais medidos em diferentes concentrações e comparados com valores calculados do equilíbrio ácido-base pelo programa RAIZES 1.0, donde foi utilizado os valores tabelados de pKa ou Ka, para estimar valores teóricos e avaliar a validade dos dados experimentais, conforme metodologia já testada em trabalho anterior (LIMA *et al.*, 2017).

Tabela 03 – Dados calculados pelo uso do programa RAIZES 1.0 e experimentais, para as soluções aquosas do ácido maleico em diferentes concentrações.

Mo mol/L	$[H^+]_{calc}$ mol/L	pH _{calc}	pH _{exp}	$ \Delta pH $ (cal-exp)
$1,00 \times 10^{-1}$	$2,92 \times 10^{-2}$	1,54	1,81	0,27
$1,00 \times 10^{-2}$	$6,49 \times 10^{-3}$	2,19	2,57	0,38
$2,10 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	2,74	3,02	0,28
$1,00 \times 10^{-3}$	$9,28 \times 10^{-4}$	3,03	3,25	0,22

(*) pH da H₂O = 6,8; valores experimentais médios medidos em triplicata.

A Tabela 04 apresenta valores de pH e condutividades medidos em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C, obtidos para a solução dos experimentos espectroquímicos. Os valores de condutância molar foram calculados à partir de $\Lambda_M = (k_{sol} - k_{solv}) \cdot 10^3 / M$, conforme suportado pela literatura pesquisada (GEARY, 1971; GUTTMAN, 1976; COSTA, *et al.*, 2013; LIMA, *et al.*, 2016).

Tabela 04 – Concentração, pH e condutividades do ácido maleico em solução aquosa.

	M mol L ⁻¹	pH	k S cm ⁻¹ x10 ⁻⁶	Λ_M S cm ² mol ⁻¹
H ₂ O	55,33	6,8	2,52	$4,55 \times 10^{-5}$
C ₄ H ₄ O ₄	$2,1 \times 10^{-3}$	3,02	622,7	295,3

A Figura 02 mostra a curva de termodecomposição do $C_4H_4O_4(s)$ em atmosfera de N_2 .

Figura 02 – Curva da termodecomposição do ácido maleico em atmosfera de N_2 .

Na Tabela 05 está apresentada uma proposta de atribuição de conversão de reagentes em produtos.

Tabela 05 – Proposta de atribuição para a termodecomposição do ácido maleico em atmosfera de N_2 (*).

	Amostra inicial	Produtos evolados	Resíduo
Massa	4,42960 mg	4,40055 mg	0,02905 mg
Exp	100,0 %	99,34 %	0,6558 %
Teór	100,0 %	99,40 %	0,6207%
Δ (T-E)	0,0 %	0,06 %	-0,0351 %

(*) Obs. Os percentuais teóricos estão associados a estequiometria proposta que foi atribuída a termodecomposição e os dados estequiométricos foram calculados para a decomposição de 1 mol de amostra.

A Figura 03 mostra o espectro uv-vis do ácido maleico em solução aquosa $2,1 \times 10^{-4}$ mol/L.

Figura 03 – Espectro uv-vis do ácido maleico

A Tabela 06 contém os dados espectrais obtidos. Utilizamos os métodos citados na literatura para o cálculo da área sob a curva do espectro de absorção e a força do oscilador (DRAGO, 1965; FIGGIS, 1966; LIMA *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2018)

$$\text{Drago: } f = 4,6 \times 10^{-9} \cdot \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$$

$$\text{Figgs: } f = 4,32 \times 10^{-9} \cdot \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$$

SIMP2FOS

$$f = 4,319 \times 10^{-9} \cdot [9\eta / (\eta^2 + 2)^2] \cdot \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$$

η = índice de refração = 1

Tabela 06 – Parâmetros espectrais do ácido maleico.

Método	Intervalo (nm)	Área (cm ⁻¹) X10 ⁴	Força do Oscilador
Gaussiana Drago	190-227	2,894	0,6339
Gaussiana Figgs	190-227	2,894	0,5953
SIMP2FOS	190-300	2,454	0,5049

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os parâmetros de reatividade para a molécula isolada, mostraram que, no ânion monovalente em relação ao ácido, há um aumento de 93 % em termos da carga parcial e 22 % no valor de Re sobre o O1 da hidroxila – OH, para o primeiro hidrogênio ionizável, o que mostra sua viabilidade como contra-cátion monovalente, na formação de sistemas complexos com espécies metálicas, ácidos de Lewis ou receptores de elétrons. Em relação ao O2 ligado na carbonila C=O, o aumento relativo é maior ainda, em torno de 142 % em termos de carga parcial e 54 % em termos de Re, o que faz do grupo [O=CR-O⁻] no íon molecular C₄H₃O₄⁻, uma espécie doadora de elétrons de grande relevância para esta aplicação, podendo formar espécies mono- e bidentadas, assim como mono- e bivalentes pela perda de mais um hidrogênio ionizável.

O programa RAIZES 1.0, elaborado em linguagem QBASIC, com o propósito de ser empregado como metodologia para averiguar a validade das medidas experimentais de pH obtidas em laboratório para diferentes sistemas, como também avaliar a consistência do equilíbrio ácido-base das soluções aquosas do ácido maleico, que revelou boa concordância entre os dados calculados e experimentais, como descrito na Tabela 03 (LIMA *et al.*, 2017).

A condutância molar revelou que o ácido maleico é um eletrólito de comportamento 2:1 em solução aquosa, com condutância molar $\Lambda_M = 295,3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, segundo o estudo comparativo suportado por ampla literatura (GEARY, 1971; GUTTMAN, 1976; THOMPSON, 1979; HART, 1987; MELO, *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2013).

O comportamento térmico sob atmosfera de N₂, apresentou termoestabilidade até 100 °C, donde se inicia as primeiras perdas de massa, com uma decomposição térmica completa idealizada como;

pela ausência de oxigênio suficiente no composto, para a total oxidação da substância.

Na prática foi observado que a decomposição ocorreu em três etapas visíveis, sendo atribuída neste trabalho e compatíveis teoricamente com o processo global,

ou,

ou,

mostrado na Tabela 05, finalizando com um resíduo carbonífero, obtido a uma temperatura final de 436,1 °C, que pode ser associado ao negro de fumo, um subproduto amorfo obtido da queima incompleta de compostos orgânicos, provavelmente não estequiométrico, polimérico, como também, possuir frações cristalinas de fulerenos, conhecidos como estruturas buckminster (LEE., 2000).

O espectro eletrônico (Figura 03) indica altas intensidades para as transições moleculares registradas, com valor de absorbância máxima de $A_{\text{max}} = 3,3737$ e absorvidade molar $\epsilon_{\text{max}} = 16065 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que ocorrem apenas na região do uv com forte absorção, sendo a transição principal, atribuída a um mecanismo permitido por dipolo elétrico do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (DRAGO, 1965; SILVERSTEIN, *et al.*, 1994; LIMA, *et al.*, 1996; PAVIA, *et al.*, 2010), revelando valores elevados para a força do oscilador, da ordem dos corantes orgânicos de aproximadamente 1 (KAUZMANN, 1957; PITZER, 1965; ADAMSON, 1986; LIMA, *et al.*, 1996), mostrados na Tabela 06. Analisando os valores obtidos para a força do oscilados pelos métodos descritos para pré-avaliação e comparação, observa-se que são próximos, sendo o mais preciso o método elaborado pela “Regra de Simpson” que avalia mais criteriosamente a área sob curvas irregulares, e que foi realizado através do programa SIMP2FOS (LIMA, *et al.*, 1996).

Apesar de o ácido maleico possuir espécies incolores em solução aquosa, estas absorvem fortemente na região do ultravioleta, o

que pode ser potencialmente aplicado em conversão radiativa por emissão de luz, através da transferência de energia inter-sistemas com outras espécies receptoras intramoleculares, usados na aplicação tecnológica em dispositivos eletro-eletrônicos.

AGRADECIMENTOS

A UFRN/PROPESQ/CNPq, pelo incentivo à pesquisa fundamental e ao IQ pelas análises térmicas e espectros uv-vis.

Este trabalho foi desenvolvido com o apoio do Projeto de Pesquisa PVB 11090-2014 - Síntese, Caracterização e Estudos Espectroquímicos de Maleatos de Lantanídeos com Aminóxidos Aromáticos, cadastrado na Pró-Reitoria de Pesquisa da UFRN.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W. 1986 – Physical Chemistry, Academic Press, Inc., Florida.
- COSTA, L. H. M., LIMA, F. J. S. e SILVA, A. O., 2013 - Síntese, Complexometria, Análise Térmica e Condutância Molar dos Cloretos de Lantânio, Neodímio e Érbio Hidratados - Periódico TchêQuímica, 10(19), 38-45.
- DRAGO, R. S., 1965 - Physical Methods in Inorganic Chemistry -, Vau Nostrand Reinhold Company, printed Holland.
- FIGGIS, B. N., Introduction To Ligands Fields, 1966 – Interscience Publishers,
- GEARY, W. J., 1971 - The Use Of Conductivity Measurements In Organic Solvents For The Characterization Of Coordination Compounds – Coord. Chem. Rev., 81-122.
- GREENWOOD N, EARNSHAW A, 2006 - Chemistry of the Elements 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- GUTTMAN, V., 1976 - Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents - Eletrochim. Acta. 21, 661-70.
- HART, F. A., 1987 - Scandium, Yttrium and The Lanthanides - Comprehensive Coordination Chemistry - Ed. Sir Geoffrey Wilkinson, F. R. S. - 1a Ed., Vol. 3 - Main Group Early Transition Elements, Ch. 39, 1059-1127, Pergamon Press, 1a Ed., Oxford, England.
- KAUZMANN, W. 1957 - Quantum Chemistry - Academic Press, Inc., New York.
- LEE, J. D., 2000 - Química Inorgânica Não Tao Concisa. Ed. Edgard Blucher LTDA, SP
- LIMA, F. J. S., BRITO, H. F., SILVA, A. G., SILVA, A. O., BRAGA, C. C. M., LIMA, A. J. P., CARDOSO, M. C. C., 1996 - O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais - Anais da Associação Brasileira de Química, 45 (1), 31-35.
- LIMA, F. J. S.; MELO, R. M.; SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2007 - Parâmetros de Reatividade Molecular – Periódico TchêQuímica, 4(7), 7-15.
- LIMA, F. J. S. COSTA, L. H. M e SILVA, A. O., 2014 - Estudos Espectroquímicos do Íon UO_2^{2+} Coordenado no Acetato de Urânio - Periódico TchêQuímica, 11(22), 33-46.
- LIMA, F. J. S, COSTA, L. H. M., AZEVEDO, D. M., SILVA, A. O., e CLAUDECE, F. P., 2016 - Parâmetros de Reatividade Molecular e a Correlação Com a Condutividade Molar da Quinolina-N-Óxido, Nicotinamida-N-Óxido e a 2,2-Dithiobispiridina-N-Óxido , Periódico TchêQuímica, 13(26), 88-96.
- LIMA, S. G. M., LIMA, F. J. S., PEREIRA, F. C. e CRUZ, T. J. T., 2017 - Modelagem Molecular, Medidas Condutimétricas e Espectros Uv-Vis do Ácido Ascórbico Para Formação de Sistemas Químicos Complexos - Trabalho apresentado na CIENTEC – XXIII SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E CULTURA, de 25 a 27 de outubro em Natal- RN.
- LIMA, F. J. S., COSTA, L. H. M. da, SILVA, A. O. da, PEREIRA, F. C., 2018 - Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Uv-Vis Para os Ligantes Quinolina-N-Óxido, Nicotinamida-N-Óxido e 2,2-Dithiobispiridina-N-Óxido - Periódico TchêQuímica, 15(29), 164-170.
- MELO, R. G. P.; MARTINS, C. Q. S.; MELO, R. M.; SILVA, A. L. C.; LIMA, F. J. S. e BRAGA, C. C. M., 2007a - Avaliação de Parâmetros de Reatividade Molecular Para os Isômeros Ácido Maleico e Fumárico, XLVII Congresso Brasileiro de Química - ABQ/RN, 17 a 21 de setembro.
- MELO, R. M., LIMA, F. J. S., e SILVA, A. O.,

2007b - Estudo Térmico e Modelagem Molecular dos Maleatos de Lantanídeos Hidratados, XVIII Congresso de Iniciação Científica da UFRN – CIC, 02 a 05 de outubro.

19. MELO, R. M., LIMA, F. J. S., SILVA, A. O. e BRAGA, C. C. M., 2009 – Síntese e Caracterização dos Maleatos de Lantânio, Neodímio e Erbó. - *Periodico Tchê-Química*, 06, 11, 31-42.
20. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. e VYVYAN, J. R.; 2010 - *Introdução à Espectroscopia*; São Paulo: 4. Ed. Norteamericana.
21. PITZER, K. S., 1965 - *Quantum Chemistry* - Prentice-Hall, Inc. 7a Ed.
22. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. and MORRILL, T. C. 1994, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, – 5a. Ed. Guanabara Koogan S.A
23. THOMPSON, L. C. 1979 - *Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, V.3, Ch. 25, 209-97.
24. WEBLAB VIEWERPRO, Copyright © 1998, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc