MODELAGEM MOLECULAR, MEDIDAS CONDUTIMÉTRICAS E ESPECTROS UV-VIS DO ÁCIDO ASCÓRBICO PARA FORMAÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS COMPLEXOS.

MOLECULAR MODELING, CONDUCTIVE MEASUREMENTS, AND UV-VIS SPECTERS OF ASCORBIC ACID FOR FORMATION OF COMPLEX CHEMICAL SYSTEMS.

LIMA, Sarah Giovanna Montenegro¹; CRUZ, Thiago Jackson Torres²; PEREIRA, Francisco Claudece²; SILVA, Ademir Oliveira da²; LIMA, Francisco José Santos^{2*}.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Faculdade de Farmácia

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química

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

Received 17 April 2020; received in revised form 22 May 2020; accepted 10 June 2020

RESUMO

O ácido ascórbico, geralmente conhecido como vitamina C, é um ácido fraco e antioxidante natural que exerce funções biológicas importantes na participação da formação do colágeno e na absorção de ferro pelo organismo. O objetivo desse trabalho foi verificar, através da modelagem molecular, cargas parciais e avaliação de parâmetros de reatividade PRM que o mesmo apresenta densidades eletrônicas favoráveis em posições estereoquimicamente localizadas para a formação de sais metálicos associados a pretensos sistemas complexos. Suas propriedades eletrolíticas mostraram um comportamento do tipo 1:1 em solução aquosa milimolar recém-preparada. Isto é concordante com os valores de pH, K_{a1} e K_{a2} respectivamente, avaliados para uma situação de equilíbrio através do programa RAÍZES 1.0, desenvolvido pelos autores. A decomposição térmica se inicia em torno de 180 - 190 °C, e segue até atingir a temperatura de 570,3 °C, na qual um pequeno percentual experimental de resíduo foi associado a presença de carbono reduzido. O espectro de absorção na região do infravermelho identificou as principais transições atribuídas a C=O, C-O, C=C, OH presentes em seus grupos funcionais. O espectro de absorção UV-Vis mostrou uma banda intensa que ocorre entre 207 – 312 nm, com pico de absorção máxima, $A_{\text{máx}} = 3,6123$ em 249 e 250 nm. Esta banda se apresenta na região onde ocorrem as transições $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ associada aos grupos cromóforos. A força do oscilador f é comparável aquelas apresentadas por grupos cromóforos que têm transições moleculares intensas, em que alguns tipos de moléculas são usadas como corantes e outras análogas utilizadas como sensibilizadoras em fotocélulas solares ou dispositivos emissores de radiação eletromagnética.

Palavras-chave: Ácido ascórbico, parâmetros de reatividade, força do oscilador, programa RAÍZES.

ABSTRACT

Ascorbic acid, commonly known as vitamin C, is a weak acid and natural antioxidant that plays essential biological roles in the participation of collagen formation and the absorption of iron by the body. The objective of this work was to verify, through molecular modeling, partial loads and evaluation of PRM reactivity parameters, that it presents favorable electronic densities in stereochemically located positions, for the formation of metallic salts, associated with supposed complex systems. Its electrolytic properties showed a type 1: 1 behavior in freshly prepared aqueous millimolar solution. This is in agreement with the values of pH, K_{a1} and K_{a2} respectively, evaluated for an equilibrium situation through the program RAÍZES 1.0, developed by the authors. Thermal decomposition starts around 180-190°C and continues until reaching a temperature of 570.3 °C, in which a small experimental percentage of waste has been associated with the presence of reduced carbon. The absorption spectrum in the infrared region identified the main transitions attributed to C = O, C = C, OH, present in their functional groups. The UV-Vis absorption spectrum showed an intense band that occurs between 207 - 312 nm, with maximum absorption peak, $A_{\text{max}} = 3,6123$ at 249, and 250 nm. This band presents itself in the region where the $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions occur associated with the chromophore groups. The strength of the oscillator is comparable to those presented by chromophore groups that have intense molecular transitions, in which some types of molecules are used as dyes and other analogs used as sensitizers in solar photocells or devices emitting electromagnetic radiation.

Keywords: Ascorbic acid, reactivity parameters, oscillator strength, RAÍZES program.

1. INTRODUÇÃO:

O ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), denominado comumente de vitamina C, é um ácido fraco e antioxidante natural que exerce funções biológicas importantes na participação da formação do colágeno e na absorção de ferro pelo organismo (ARRIGONI and TULLIO, 2002; LYKKESFELDT and TVEDEN-NYBORG 2019). Além disso, sua ação antioxidante atribui capacidade de aumentar o tempo de conservação dos alimentos (BAUERNFEIND and PINKERT, 1970). Foi observado neste trabalho que o mesmo apresenta densidades eletrônicas favoráveis para a formação de sais metálicos, precursores de pretensos sistemas complexos, atribuindo a esta substância outras aplicações também relevantes na ciência. Em sua estrutura há 4 grupos $-OH$, um oxigênio ligado internamente a um grupo de cinco átomos de carbono, e outro oxigênio periférico mais externo com uma dupla ligação, apresentando assim boa solubilidade em água, devido à formação de ligações de H. Possui ponto de fusão em torno de 190-192 °C, donde a partir daí se decompõe por aquecimento. Na presença da luz, oxigênio, em solução aquosa e sensibilizadores, sofre oxidação aos ácidos desidroascórbico e dicetogulônico, onde este último não apresenta mais nenhuma atividade do composto (TAVARES *et al.*, 2003; ZENG, 2005). Possui dois hidrogênios ionizáveis com $pK_{a1} = 4,17$ e $pK_{a2} = 11,2$ (BOBBIO and BOBBIO, 1995), porém tem-se observado na literatura, compostos de ascorbato monovalentes de sódio, lítio, magnésio e cálcio (KOZIOL *et al.*, 1992).

O ácido ascórbico forma também complexos com íons metálicos do tipo MA e MHA (M = metal, A = ascorbato, HA ácido ascórbico), dependendo do pH do meio, mas esses complexos são relativamente instáveis (FORNARO and COICHEV, 1997). Dados da literatura têm sugerido que para complexos formados com uma variedade de cátions divalentes como Ca^{2+} , VO^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , o ácido ascórbico atua como ligante monodentado. Estudos de RMN de C^{13} levaram à conclusão de que para os íons metálicos Co^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} , em pH 8,5, os complexos ascorbato-íon metálico são formados por quelação através dos átomos O5 e O6 na modelagem molecular realizada para este trabalho mostrada na Figura 1A para o ácido ascórbico e pelos átomos O-2 e O-3 na perspectiva proposta por KOZIOL e colaboradores (KOZIOL *et al.*, 1992), para o ânion ascorbato mostrado na Figura 1B. Estudos similares com Ni^{2+} em presença de ácido

ascórbico mostraram que o ascorbato também está ligado ao íon metálico pelos oxigênios, e a exemplo destes tem-se o Ferro(III)-ácido ascórbico e o cis-1,2-diaminociclohexano-platina(II)/ácido ascórbico, sendo que para este último, a Pt se coordena pelo O2 e C5 na modelagem molecular (Figura 1A) e pelos átomos O-5 e pelo C-2 na estrutura do íon (Figura 1B), segundo a literatura (FORNARO and COICHEV, 1997). Outros complexos envolvendo a Pt também corroboram a complexação através da Pt-C e Pt-O (YUGE *et al.*, 2002). A Figura 02 A, mostra a modelagem molecular para o ácido ascórbico, nuvem de potencial coulômbico, distância de ligação, ângulos de ligação e cargas parciais e a Figura 02 B, ilustra a comparação de algumas propriedades da modelagem do ácido ascórbico e do íon ascorbato segundo o programa WebLab (WEBLAB, 1998).

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura sobre a determinação das estruturas de complexos estáveis em solução entre o ascorbato e íons metálicos. No entanto, muitos estudos comprovam a formação de complexos como espécies intermediárias durante as reações de oxidação do ácido ascórbico por íons metálicos (FORNARO and COICHEV, 1997).

O objetivo desse trabalho foi contribuir com informações adicionais desta espécie na formação de sistemas complexos, abordando propriedades estruturais, parâmetros de reatividade, estabilidade térmica, eletrônicas e espectrais do ácido ascórbico e o íon ascorbato livre e em solução.

2. DESENVOLVIMENTO:

A modelagem molecular foi realizada através do programa WebLab ViewerPro para os estudos preliminares de parâmetros de reatividade moleculares PRM's, seguindo metodologia proposta pela literatura (GEORGE, 1971; CHANDRA, 1981; WEBLAB, 1998; LIMA *et al.*, 2007, 2019; COSTA *et al.*, 2015). Os valores de cargas parciais foram obtidos através do programa WebLab-Viewer Pro© (WEBLAB, 1998) e os parâmetros de reatividade PRM calculados através da equação 01.

$$\Re = \frac{\int qid\tau}{\sum |\int qid\tau|} \quad (\text{Eq.01})$$

A Figura 2A e Tabela 1 mostram a modelagem, alguns parâmetros estruturais, ângulos e distâncias de ligação, cargas parciais e

os parâmetros de reatividades moleculares PRM's, calculados para o ácido ascórbico. A Figura 2B mostra a comparação de algumas propriedades da modelagem entre o ácido ascórbico e o íon ascorbato, pelo uso do programa WebLab (WEBLAB, 1998).

Nas práticas experimentais, foi utilizado o ácido ascórbico PA comercial de marca CRQ pureza 99,0 % para obter as medidas de pH e estudos do equilíbrio, medidas das condutividades molares, análise térmica, caracterização dos espectros infravermelhos e estudos dos espectros uv-vis do estado sólido e das soluções respectivamente.

Medidas de pH foram realizadas em diferentes concentrações em um pHmetro TECNOPON mPA-210 de precisão $\pm 0,005$, em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. Também foi usado o programa RAÍZES 1.0 em linguagem QBASIC, elaborado com o propósito de avaliar o equilíbrio, e calcular as concentrações de H^+ e valores de pH, para verificar a concordância teórico-experimental dos resultados deste trabalho (LIMA *et al.*, 2017, 2019; PERRIN, 1974; PRICHARD, 2003; VALCÁRCEL, 2000; VOGEL'S 1996). A Tabela 02 mostram os cálculos para $[H^+]$ e pH teóricos em solução aquosa obtidos pelo programa RAÍZES 1.0 e as medidas de pH experimentais.

A condutividade foi medida através de um condutímetro MS-TECNPON mCa-150, com precisão $\pm 0,001 \mu S cm^{-1}$. O propósito de uso desta técnica é avaliar a condutância das amostras preparadas e observar o tipo de eletrólito da espécie molecular, com a expectativa de correlacionar com a condutividade repassada aos seus produtos derivados e a sua capacidade como íon livre coordenante (ANDJELKOVIÆ *et al.*, 2001; CHANDRAMOHAN and CHANDRALEKA, 2014; COSTA, *et al.*, 2013; GEARY, 1971; MELO *et al.*, 2009; SCHOLZ, 2010; SOUSA *et al.*, 2018; WANG, 2000). Os valores de condutividade molar foram calculados a partir da equação 02

$$\Lambda_M = (k_{sol} - k_{solv}) \cdot 10^3 / M \quad (Eq\ 02),$$

conforme suportado pela literatura pesquisada (COSTA, *et al.*, 2013; GEARY, 1971; GUTTMAN, 1976; LIMA, *et al.*, 2016).

A Tabela 3 mostra os dados e condições das soluções avaliadas, a condutividade k e a condutividade molar Λ_M .

A análise térmica foi realizada através de um equipamento TA Instruments, modelo SDTQ600. Os ensaios foram realizados em

cadinho de platina sob atmosfera de ar sintético com vazão do gás de purga 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min iniciando em temperatura ambiente de 24 °C até 900 °C, com massa de amostra de 10,3 mg. A Figura 3 ilustra as curvas TG e DTG do ácido ascórbico e a Tabela 4 ilustra uma proposta para a decomposição térmica (ANDJELKOVIÆ *et al.*, 2001; CHANDRAMOHAN and CHANDRALEKA, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2011; SEIF *et al.*, 2020).

O espectro de absorção na região do infravermelho foi registrado em um espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo IR Affinity-1 da Shimadzu, utilizando amostras sólidas em pastilhas de KBr e as transições foram atribuídas para os grupos funcionais mais importantes (BUENO, 1980; HUHEY, 1983; COTTON, F. A. and WILKINSON, 1988; NAKAMOTO, 1978; SILVEIRA, 2018; SÓCRATES, 1980; THOMPSON, 1979). A Figura 4 mostra o espectro obtido e a Tabela 5 contém as atribuições experimentais.

Espectros uv-vis foram registrados em solução aquosa pelo uso de um equipamento UV-VIS SHIMADZU 1650 PC no intervalo de 190 – 900 nm, com precisão de absorbância de $\pm 0,002$ e comprimento de onda $\pm 0,1$ nm. As medidas foram obtidas em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. A Figura 05 ilustra transições generalizadas entre estados eletrônicos moleculares, atribuições de transições, e o espectro uv-vis do HAsc $5,00 \times 10^{-4}$ mol/L em solução aquosa completo 190 – 1000 nm e da área de interesse 190 – 350 nm. Na Tabela 06 estão os parâmetros espectrais uv-vis para o espectro obtido do HAsc.

A Tabela 6 contém os cálculos obtidos a partir dos dados espectrais. Foram utilizados os métodos citados na literatura para o cálculo da área sob a curva do espectro de absorção e a força do oscilador f (DRAGO, 1965; FIGGIS, 1966; LIMA *et al.*, 2014, 2018),

$$\text{Drago: } f = 4,6 \times 10^{-9} \cdot \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma \quad (Eq.03)$$

$$\text{Figgs: } f = 4,32 \times 10^{-9} \cdot \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma \quad (Eq\ 04)$$

Na qual a integral $\int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$ corresponde a área sob a curva de absorção, e neste trabalho foi obtida pela aproximação da gaussiana através da avaliação da meia-banda,

$$\epsilon_{\text{máx}} \cdot (1/\lambda_1 - 1/\lambda_2) \quad (Eq.05)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Através da modelagem molecular foi possível avaliar que o ascorbato possui

parâmetros de reatividade compatíveis e densidades eletrônicas favoráveis, localizadas em grupos de átomos doadores de elétrons, imprescindíveis para a formação de sistemas complexos, podendo se comportar como um versátil agente quelante na química de coordenação, como já observado em alguns compostos (KOZIOL, *et al.*, 1992; YUGE, *et al.*, 2002). As cargas parciais situadas nos átomos de maiores relevâncias se encontram no O1 (-0,3935), O2 (-0,3875) e O6 (-0,3597), (Figuras 1A, 2A, 2B e Tabela 01) podendo, inclusive ocorrer situações em que átomos de carbono formam ligações com algum centro metálico de natureza ácido mole, a exemplo da Pt no complexo cis-1,2-diaminociclohexano-platina(II)/ácido ascórbico, que se coordena pelo O(5) e pelo C(2) na estrutura do íon ascorbato da Figura 01 II e na modelagem molecular na Figura 01 I, pelo O2 (-0,3875) e C5 (+0,1738) segundo a literatura (FORNARO and COICHEV, 1997; YUGE, *et al.*, 2002). Acredita-se que a ligação entre O-Pt-C neste complexo, que ocorre através de densidades negativas e positivas, se dá por um mecanismo de transferência de elétrons (de densidade eletrônica), na qual a Pt recebe em alguma magnitude densidade eletrônica pelo átomo de oxigênio e doa, também parcialmente, densidade eletrônica para o átomo de carbono, em um tipo de retrodoação envolvendo orbitais σ e π .

As medidas de condutância realizadas indicam que o comportamento eletrolítico empírico da amostra é do tipo 1:1 em solução aquosa milimolar recém-preparada, o que é totalmente concordante com os valores de pH, K_{a1} e K_{a2} respectivamente, mesmo possuindo 4 grupos -OH e dois hidrogênios ionizáveis conforme mostrado na Figura 1 e Tabelas 2 e 3.

Observou-se que na análise térmica do ácido ascórbico, a decomposição se inicia em torno de 180 - 190 °C, sendo concordante com a literatura (REDA, 2011) e segue até atingir a temperatura de 570,3 °C, na qual o percentual experimental do resíduo, que foi associado a presença de carbono reduzido, atingiu 1,3615 % da amostra inicial. Em comparação com o calculado teoricamente de 1,364 %, verifica-se que está em boa concordância com o que foi proposto estequiometricamente para a decomposição completa da amostra, conforme a reação:

mostrado na Figura 3 e Tabela 4.

O espectro de absorção na região do infravermelho mostra as bandas principais proporcionadas pelos grupos funcionais da molécula, tais como: estiramentos C=O da lactona (1760 cm^{-1}), C-O (1109, 1110, 1134, 1195 cm^{-1}), C=C (1668 cm^{-1}), e bandas OH (3217, 3309, 3404, 3533 cm^{-1}) segundo a literatura (SILVEIRA, 2018; SOUZA *et al.*, 2015; UNARELOGLU, *et al.*, 2002). A Figura 04 e Tabela 5 mostram as atribuições especificadas. Estas transições serão de grande valia na constatação de evidências de formação de ligações químicas em sistemas complexos (BUENO, 1980; COTTON, F. A. and WILKINSON, 1988; HUHEY, 1983; NAKAMOTO, 1978; SILVEIRA, 2018; SÓCRATES, 1980; SOUZA *et al.*, 2015; THOMPSON, 1979; UNARELOGLU, *et al.*, 2002).

O espectro de absorção UV-Vis do HAsc em solução aquosa 5×10^{-4} mol/L recém-preparada, mostrou uma banda intensa que ocorre entre 207 - 312 nm, com pico de absorção máxima, $A_{\text{máx}} = 3,6123$, em 249 e 250 nm. Esta banda se apresenta na região onde ocorrem as transições $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ (ASSIS, 2013; ATKINS, 1991; PAVIA, 2010; SKOOG, 2002), associada aos cromóforos C=C-C=O (220-315 nm), C=O (150-250 nm) e C=C (200-700 nm), também presentes em moléculas similares. A Figura 05 ilustra o mecanismo de absorção de fótons, atribuições de transições e o espectro UV-Vis para a solução aquosa do ácido ascórbico. A Tabela 06 contém os parâmetros espectrais calculados, conforme a literatura (LIMA *et al.*, 2014).

4. CONCLUSÕES:

Através da modelagem molecular foi possível avaliar que o íon ascorbato possui parâmetros de reatividade compatíveis e densidades eletrônicas favoráveis, localizadas em grupos de átomos doadores de elétrons, para a formação de sistemas complexos, podendo se comportar como um versátil agente quelante na química de coordenação. As cargas parciais de densidade negativa de maiores relevâncias estão situadas nos átomos O1 (-0,3935), O2 (-0,3875) e O6 (-0,3597), (ver modelagem na Figura 1 I e Tabela 1). Ainda assim, a possibilidade de interações com moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, favorece a uma grande solubilidade em água e podem inviabilizar algumas dessas possibilidades de ligações com cátions metálicos, dependendo do meio

reacional, além de ser possível, dependendo da reatividade do cátion metálico, reações que formem outros derivados como subprodutos oriundos de sucessivas etapas de oxidação do ácido ascórbico e do ascorbato.

O comportamento eletrolítico empírico do ácido ascórbico é do tipo 1:1 em solução aquosa milimolar (CHANDRAMOHAN and CHANDRALEKA, 2014; GEARY, 1971; GUTTMAN, 1976), o que é totalmente concordante com os valores de pH, K_{a1} e K_{a2} calculados e experimentalmente confirmados, mesmo possuindo 4 grupos -OH e dois hidrogênios ionizáveis.

Observou-se que na análise térmica do ácido ascórbico, ao atingir a temperatura de 570,3 °C o percentual de carbono residual experimental chegou a 1,3615 %, que em comparação ao teórico, está de acordo com o estabelecido estequiometricamente.

O espectro na região do IV do ácido ascórbico mostra as bandas principais proporcionadas pelos grupos funcionais da molécula, tais como os estiramentos C=O lactona (1760 cm^{-1}), C=C (1668 cm^{-1}), C-O (1109, 1110, 1134, 1195 cm^{-1}), O-H (3217, 3309, 3404, 3533 cm^{-1}), segundo a literatura (SILVEIRA, 2018; SOUZA *et al.*, 2015; UNARELOGLU, *et al.*, 2002), característicos para atribuições de formação de ligações envolvendo estes grupos em particular (BUENO, 1980; NAKAMOTO, 1978; SÓCRATES, 1980).

Os espectros UV-Vis revelaram uma banda de absorção entre 207-312 nm, com um pico em 249 nm de $\epsilon_{\text{máx}} = 7,225 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, atribuída às transições moleculares $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, referente a presença dos cromóforos C=O, C=C e O=C-C=C presentes na molécula. A força do oscilador f é comparável, aquelas apresentadas por grupos cromóforos em transições moleculares, em que alguns tipos de moléculas usadas como corantes e outras análogas usadas como sensibilizadoras de fotocélulas solares, apresentam valores da ordem de $10^{-1} - 1$, o que reforça a potencialidade de aplicação destes sistemas em dispositivos bombeadores de elétrons em sistemas químicos complexos (COTTON and WILKINSON, 1988; HUHEY, 1983; SHRIVER *et al.*, 1994; THOMPSON, 1979), e emissores de radiação e/ou de elétrons.

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao IQ da UFRN,

pelo registro das curvas de análise térmica TG e DTG, e pelos espectros na região do Infravermelho e Uv-Visível. Também agradecem ao aluno de IC do IQ-UFRN Lucas da Silva Araújo pelas contribuições pontuais neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS:

1. Andjelkoviæ, K., Sumar, M. and Ivanoviæ-Burmazoviæ. I., (2001) - Thermal Analysis In Structural Characterization Of Hydrazone Ligands And Their Complexes - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 66, 759-778.
2. Arrigoni, O. and Tullio, M. C., (2002) – Acid Ascorbic: Much More Than Just An Antioxidant – *Bochimica and Biophysica Acta*, 1569, 1-9.
3. Assis, O. B. G., (2013) - A Asa da Borboleta e a Nanotecnologia: Cor Estrutural - *Rev. Bras. Ensino Fís.*, 35(2), 2301(1)-2301(9), São Paulo, SP.
4. Atkins, P. W., (1991) – *Quanta* (2a ed.) Oxford University Press, New York
5. Bauernfeind. J. C. and Pinkert, D. M., (1970) - Food Processing With Added Ascorbic Acid. - *Adv Food Res.*, 18, 219 - 315.
6. Bobbio, F. O.; Bobbio, P. A., (1995) - *Introdução a Química de Alimentos*, (2.ed.) Ed., Varela, p223, São Paulo, SP.
7. Bueno, W. A., (1980) - *Manual de Espectroscopia Vibracional* – Mc Graw-Hill, São Paulo.
8. Chandra, A. K., (1981) – *Introductory Quantum Chemistry* (2ª ed.), TATA McGraw-Hill, Publ. Co. LTD., New Delhi
9. Chandraleka, S. and Chandramohan, G., (2014) - Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of the Copper(II) Complexes With 2,2'bipyrididyl and 1-10-Phenanthroline - *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. Vol. 8 (10), 162-175.
10. 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 Tchê Química*, 10(19), 38-45.

11. Costa, L. H., Lima, F. J. S., Silva, A. O., (2015) - Estudo Térmico e Estereoquímico do Acetato de Uranilo Dihidratado, *Periódico Tchêquímica*, 12(23), 66-73.
12. Cotton, F. A. and Wilkinson, F. R. S., (1988) - *Advanced Inorganic chemistry. A comprehensive text.*, (5a ed.), Wiley-Interscience Publication, New York, NY.
13. Denari, G. B.; Cavaleiro, E. T. G., (2012) - *Princípios e Aplicações de Análises Térmicas*. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.
14. Drago, R. S., (1965) - *Physical Methods in Inorganic Chemistry* - Van Nostrand Reinhold Company, printed Holland.
15. Figgis, B. N., (1966) - *Introduction to Ligands Fields* - Interscience Publishers, New York, NY.
16. Fornaro, A. and Coichev, N., (1998) - Ácido L-ascórbico: Reações de Complexação e de Óxido-Redução com alguns Íons Metálicos de Transição, *Química Nova*, 21(5), 642-650.
17. Geary, W. J., (1971) - The Use Of Conductivity Measurements In Organic Solvents For The Characterization Of Coordination Compounds - *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81-122.
18. George, D. V., (1972) - *Principles Quantum Chemistry*, Pergamon Press Inc., Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, NY.
19. Guttman, V., (1976) - Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents - *Eletrochim. Acta.*, 21, 661-70.
20. Huhey, J. E., (1983) - *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity* (3a ed.), Ch.16, 795-820, Harper International SI Ed., New York, NY.
21. Koziol, A. E.; Stepniak, K. And Lisz, T., (1992) - The Crystal Structure of Lithium L-Ascorbate Dihydrate - *Carbohydrate Research*, 226, 43-48.
22. 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.
23. Lima, F. J. S. Costa, L. H. M E Silva, A. O., (2014) - Estudos Espectroquímicos do Íon UO_2^{2+} Coordenado no Acetato de Uranila - *Periódico Tchêquímica*, 11(22), 33-46.
24. 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.
25. 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.
26. 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.
27. Lima, F. J. S.; Silva, J. L. C. Da, E Silva, A. O. Da, (2019) - Modelagem Molecular e Avaliação das Propriedades Térmicas, Condutimétricas e Espectrais do Ácido Maleico para Aplicação em Sistemas Químicos Promissores - *Periódico Tchê Química*, 16(31), 937-943.
28. Lykkesfeldt, J. and Tveden-Nyborg, P., (2019) - The Pharmacokinetics of Vitamin C - *Nutrients*, 11, 2412 (1-20).
29. Melo, R. M.; Lima, F. J. S.; Silva, A. O., E Braga, C. C. M., (2009) - Síntese e Caracterização dos Maleatos Hidratados de Lantânio, Neodímio e Érbio - *Periódico Tchê Química*, 6(11), 31-42.
30. Nakamoto, K. (1978) - *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (3rd ed.), Copyright John Wiley & Sons, Ltd. All rights reserved, John Wiley, New York, NY.
31. Oliveira, M. A., Yoshida, M. I., e Gomes, E. C. L., (2011) - Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Formulações Farmacêuticas na Indústria Farmacêutica - *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1224-1230.

32. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. G.; Vyvyan, J. R., (2010) – *Introdução a Espectroscopia*, CENGAGE Learning, São Paulo, SP.
33. Perrin, D. D., (1974) - *In Buffers for pH and Metal Ion Control*, Chapman and Hall, New York.
34. Prichard, E. R. S. C., (2003) - *Measurement of pH* - Editora, Cambridge, USA.
35. Reda S. Y., (2011) - Evaluation of Antioxidants Stability by Thermal Analysis and its Protective Effect in Heated Edible Vegetable Oil - *Cienc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 31(2): 475-480, abr.-jun.
36. Scholz, F., (2010) - *Eletroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications* - Springer, Germany.
37. Seif, H., Tahereh, G., Seif, S., Ghoreishia, S. M., Salavati-Niasarib, M., (2020) - A Review on Current Trends in Thermal Analysis and Hyphenated Techniques in the Investigation of Physical, Mechanical and Chemical Properties of Nanomaterials – Journal Pre-proof To appear in: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, © 2020 Published by Elsevier., 1-68.
38. Silveira, T. R., (2018) - Observação Via Espectroscopia Infravermelho do Efeito Oxirredutor do Ácido Ascórbico Nas Espécies Reativas da Prolina Induzidas por Prótons (H⁺) e Elétrons - *Tese de Doutorado*, apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia
39. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., (2007) - *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. (7 ed.), LTC Rio de Janeiro, RJ.
40. Shriver, D. F. Atkins, P. W., Langford, C. H. (1994) – *Inorganic Chemistry* (2nd ed.), Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo.
41. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., (2002) - *Princípios de Análise Instrumental* - Bookman, Porto Alegre, RS.
42. Sócrates, G., (1980) - *Infrared Characteristic Group Frequencies* – John Wiley & Sons, printed in Great Britain.
43. Sousa, A. G., Chagas, F. W. M., Gois, L. C., Silva, J. G., (2018) - Determinação Condutométrica e Potenciométrica de Ácido Acetilsalicílico em Aspirina: Uma Sugestão de Prática para a Análise Instrumental - *Revista Virtual de Química*, Rvq Vol. 10 N° 3, 502-517.
44. Souza, C. A. G. De; Siqueira, S. M. C.; Amorim, A. F. V. De; Morais, S. M. De, Gomes, T. G. R. N.; Cunha, A. P., E Ricardo, N. M. P. S., (2015) - Encapsulação do Ácido L-ascórbico no Biopolímero Natural Galactomanana por Spray drying: Preparação, Caracterização e Atividade Antioxidante - *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 7, 877-883.
45. Tavares, J. T. q, Santos, C. M. G., Teixeira, L. J., Santana, R. S., e Portugal, A. M., (2003) - Estabilidade do Ácido Ascórbico em Polpa de Acerola Submetida a Diferentes Tratamentos Magistra, v. 15, n. 2, jul./dez. Cruz das Almas – BA.
46. Thompson, L. C., (1979) - *Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, V.3, Ch. 25, 209-97.
47. Unareloglu, C., Zumreloglu-Karan, B., Mert, Y., (2002) – Zinc Ascorbate: A Combined Experimental and Computational Study for Structure Elucidation – *Journal Of Molecular Structure* 605, 227 – 233.
48. Valcárcel, M., (2000) - *Principles of Analytical Chemistry*, Springer, Germany.
49. Vogel's., (1996) - *Qualitative Inorganic Analysis* (7^a ed.), Pearson Education Limited, Singapore.
50. Yuge, H And Miyamoto, T. K., (2002) - Steric Influence on Platinum(II) Ascorbate Complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 329, 66–70.
51. Wang, J., (2000) - *Analytical Electrochemistry*, (2^a ed.), John Wiley, USA.
52. Weblab ViewerPro, (1998) - *Copyright ©, Molecular Simulations, Inc., Web Lab and ViewerPro are trademarks of Molecular Simulation Inc.*
53. Zeng, W., Martinuzzi, F. and MacGregor, A., (2005) - Development and application of a novel UV method for the analysis of ascorbic acid - *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 36, 1107–1111.

Figura 1. (A) Modelagem molecular do ácido ascórbico deste trabalho e (B) perspectiva do ânion ascorbato segundo a literatura (KOZIOL et al., 1992).

Figura 2. (A) Modelagem molecular para o ácido ascórbico, nuvem de potencial coulômbico, distância de ligação, ângulos de ligação e cargas parciais.

Figura 2. (B) Comparação de algumas propriedades da modelagem do ácido ascórbico e do íon ascorbato.

Figura 3. Curvas TG e DTG do ácido ascórbico.

Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho para o ácido ascórbico sólido em KBr.

Figura 5. (A) Transição entre estados eletrônicos em moléculas, (B) atribuições de transições em compostos moleculares, (C) espectro uv-vis do HAsc $5,00 \times 10^{-4}$ mol/L em solução aquosa completo 190 – 1000 nm e (D) da área de interesse 190 – 350 nm.

Tabela 1. Cargas parciais e PRM para o ácido ascórbico

Cargas Parciais				PRM			
	Ácido Ascórbico ¹	Ânion Ascorbato ²	Δ^*		Ácido Ascórbico ¹	Ânion Ascorbato ²	Δ^*
Átomos	δ^-	δ^+	$\delta_2 - \delta_1$	Átomos	$\Re$	$\Re$	$\Re_2 - \Re_1$
O1	-0,3935	-0,3935	0	O1	-0,1920	-0,2126	-0,0206
H1	0,2101	0,2102	0,0001	H1	0,1025	0,1135	0,0110
C1	0,0721	0,0722	0,0001	C1	0,0352	0,0390	0,0038
H2	0,0592	0,0592	0	H2	0,0289	0,0320	0,0031
H3	0,0592	0,0592	0	H3	0,0289	0,0320	0,0031
C2	0,1101	0,1114	0,0013	C2	0,0537	0,0602	0,0065
H4	0,0657	0,0658	0,0001	H4	0,0321	0,0356	0,0035
O2	-0,3875	-0,3875	0	O2	-0,1890	-0,2094	-0,0204
H5	0,2107	0,2107	0	H5	0,1028	0,1139	0,0111
C3	0,1444	0,1595	0,0151	C3	0,0704	0,0862	0,0158
H6	0,0713	0,0727	0,0014	H6	0,0348	0,0393	0,0045
C4	0,1174	0,2220	0,1046	C4	0,0573	0,1200	0,0627
O6	-0,3597	-0,2886	0,0711	O6	-0,1755	-0,1560	0,0195
H7	0,2180	0	-0,2180	H7	0,1064	0	-0,1064
C5	0,1738	0,1734	-0,0004	C5	0,0848	0,0937	0,0089
O5	-0,3537	-0,3538	-0,0001	O5	-0,1726	-0,1912	-0,0186
H8	0,2185	0,2186	0,0001	H8	0,1066	0,1181	0,0115
C6	0,3191	0,2158	-0,1033	C6	0,1557	0,1166	-0,0391
O4	-0,2581	-0,1185	0,1396	O4	-0,1259	-0,0640	0,0619
O3	-0,2972	-0,3087	-0,0115	O3	-0,1441	-0,1668	-0,0227

(*) Valores de Δ interpretados para cada átomo como:

$\delta_2 - \delta_1$; $\Delta < 0$ aumento relativo de densidade de carga negativa e $\Delta > 0$ aumento relativo de densidade de carga positiva.

$\Re_2 - \Re_1$; $\Delta < 0$ aumento relativo de parâmetro de carga negativa e $\Delta > 0$ aumento relativo de parâmetro de carga positiva.

Obs. Os valores de Δ não devem ser interpretados como valores absolutos, mas como valores relativos para comparação superficial de resultados.

Tabela 2. Cálculos para $[H^+]$ e pH em solução aquosa ($pH_{\text{água}} = 6,80$), usando o programa “RAIZES”, para o ácido ascórbico de $Ka_1 = 6,76 \times 10^{-5}$ em temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

	M_o (Mol L ⁻¹)	$[H^+]_{\text{teor}}$ (Mol L ⁻¹)	pH _{teor}	pH _{exp} / (Δ)
H ₂ O	55,5	$1,00 \times 10^{-7}$	7,00	6,80 / (0,20)
HAsc	0,1	$2,57 \times 10^{-3}$	2,59	2,53 / (0,06)
	0,01	$7,89 \times 10^{-4}$	3,10	3,05 / (0,05)
	0,001	$2,28 \times 10^{-4}$	3,64	3,51 / (0,13)

Tabela 3. Valores de concentração, condutividades e condutância molar para as soluções de ácido ascórbico.

Composto	Temperatura (°C)	Concentração M (Mol L ⁻¹)	Condutividade $k \times 10^{-6}$ S cm ⁻¹	Condutividade Molar Λ_M S cm ² mol ⁻¹
H ₂ O	25,1	55,5	2,21	$3,98 \times 10^{-5}$
HAsc	25,0	$1,00 \times 10^{-3}$	119,1	116,89
HAsc	25,0	$1,00 \times 10^{-2}$	562,0	55,98
HAsc	25,3	$1,00 \times 10^{-1}$	1582	15,80

Tabela 4. Proposta de decomposição térmica do ácido ascórbico, a qual foi verificada uma pequena quantidade de carbono residual.

Ácido ascórbico (g/mol)		Oxigênio (g/mol)		Carbono residual (g/mol)		Gás carbônico (g/mol)		Água (g/mol)
C ₆ H ₈ O _{6(s)} 176,1	+	48/10 O _{2(g)} 153,6	→	2/10 C _(s) 2,402	+	58/10 CO _{2(g)} 255,3	+	4 H ₂ O _(v) 72,08
Carbono residual teórico (%)				1,364				
Carbono residual experimental (%)				1,3615				
Temperatura final da TG (°C)				570,3				
Massa do reagente (g/mol)				Massa do produto (g/mol)				
329,7				329,7				

Tabela 5. Atribuição de transições para os grupos funcionais presentes no espectro infravermelho do ácido ascórbico.

	Região de absorção (SIVERSTEIN, 2007)	Região de absorção (SOUZA <i>et al.</i> , 2015)	Região de absorção Atribuições deste trabalho	Modos
O-H	2700 – 3800	3533, 3404, 3309, 3217	3524, 3404, 3311 3213	ν O-H
C=O ác carbox	1600 – 1850 1680 - 1690	1760 -	1751 1670 ombro	ν C=O
C=C	1500 - 1900	1668	1651	ν C=C
C-O ác carbox	1250-1300 800 – 1300	- 1024	1315 1109, 1110, 1134, 1195 1022, 1024	ν C-O

Tabela 6. Parâmetros espectrais uv-vis para a solução aquosa 5×10^{-4} M do HAsc

Transição nm mecanismo	$\epsilon_{\text{máx}}$ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $\times 10^3$	$\int A_{(\sigma)} d\sigma$ σ cm^{-1}	$\int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ $\times 10^7$	$f = 4,6 \times 10^{-9} \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$ f_{Drago}	$f = 4,32 \times 10^{-9} \int \epsilon_{(\sigma)} d\sigma$ f_{Figgs}
207 – 312 $n \rightarrow \sigma^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	7,225	26116	5,223	0,2403	0,2256