

SÍNTESE DO LIGANTE 4-METÓXIBENZALPIRUVATO DE SÓDIO (Na-4-MeO-BP) E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPLEXOS DESTE LIGANTE COM MERCÚRIO (II) E BISMUTO (III), NO ESTADO SÓLIDO

A SYNTHESIS OF THE ALLOY SODIUM 4-METHOXIBENZALPYRUVATE (Na-4-MeO-BP) AND A STUDY OF THE THERMAL PERFORMANCE OF THE COMPLEXES OF THIS ALLOY WITH MERCURIUM (II) AND BISMUTH (III) IN THE SOLID STATE

EGON SCHNITZLER¹
WILSON COSTA¹
SALETE VALGAS²
MARCELA FONSECA SANTOS²

¹ Professor do Departamento de Química da UEPG

² Pós-graduanda do Mestrado Interinstitucional em Química UEPG/UFSC e Professora do Centro Federal de Educação Tecnológica – CEFET/Ponta Grossa

RESUMO

Os compostos no estado sólido $M(4\text{-MeO-BP})_x$ onde M representa Hg (II) ou Bi(III), e 4-MeO-BP⁻ representa o ânion 4-metóxibenzalpiruvato e “x” = n° de mols do ligante, foram preparados e estudados. Neste trabalho mostra-se um estudo

deste ligante com mercúrio (II) e bismuto (III) no estado sólido. As técnicas termoanalíticas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas, bem como difratometria de raios-X pelo método do pó e titulação complexométrica com EDTA.

Palavras-chave: Decomposição térmica, estabilidade, TG, DTG, DSC

1. Introdução

Há na literatura vários estudos concernentes à síntese e descrição de compostos obtidos por reações de condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos do benzaldeído. Nestes estudos, em solução aquosa ou no estado sólido, são considerados os procedimentos referentes à síntese propriamente dita (ERLENMEYER; CLAISEN), às propriedades dos compostos obtidos (CLAISEN; MELIOS) e à reatividade que estes apresentam.

Mélios e colaboradores, desde 1975, vêm se dedicando a estudos sistemáticos com compostos derivados do ácido benzalpirúvico, enfocando a interação do íon metálico M^{+n} com derivados destes benzalpiruvatos, visando estudos sobre a estabilidade termodinâmica (β_1), a seletividade das reações de complexação, bem como parâmetros espectroscópicos ($\epsilon_{1 \text{ máx.}}$, $\lambda_{1 \text{ máx.}}$) de espécies 1 : 1; os fatores que governam a solubilidade dos compostos nas reações de complexação e a avaliação das suas potencialidades analíticas.

Estes α -cetoácidos, e mais especificamente os correspondentes sais de sódio, quando na presença de diferentes cátions, reagem, formando complexos que, na sua maioria produzem produtos pouco solúveis em solução aquosa, nas condições em que $C_L / C_M > 10^{-4} \text{ mol / L}$.

Há estudos de compostos no estado sólido de vários cátions (metais alcalino-terrosos, exceto berílio e rádio; metais de transição; lantanídeos) com os ligantes: 4 metóxi-benzalpiruvato (4-MeO-BP⁻) (OLIVEIRA et al.), 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DMBP⁻) (MIYANO et al.; RASERA et al.), 4-dimetilaminocinamalpiruvato (4-DMCP⁻) (LELES et al.; SCHNITZLER et al.; MENDES et al.), 4-clorobenzalpiruvato (4-CI-BP⁻) (MENDES et al.). Este estudo foi realizado com o ligante 4-metóxi-benzalpiruvato (4-MeO-BP⁻) e os metais Hg (II) e Bi (III), ainda não

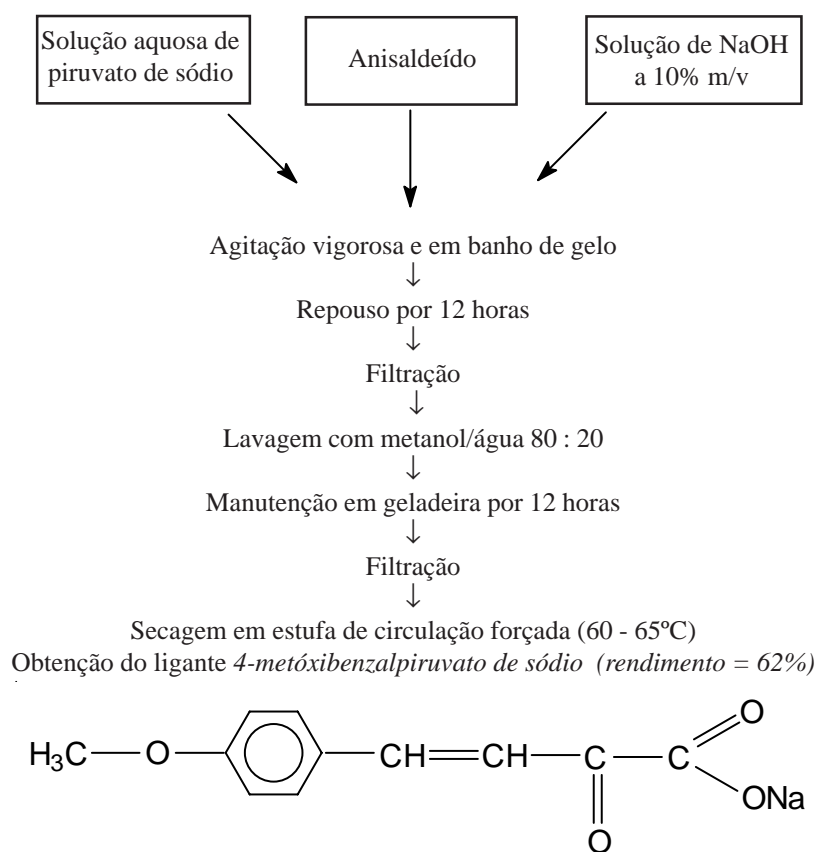
descritos na literatura.

2. Parte experimental

A síntese do ligante 4-metóxi-benzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP-Na) baseia-se na reação de condensação aldólica entre o 4-anisaldeído (= 4-metóxi-benzaldeído) e piruvato de sódio em meio alcalino, esquematizado conforme o fluxograma seguinte.

Fluxograma

Síntese do Ligante 4-MeO-BP-Na



Os compostos dos íons metálicos Hg^{2+} e Bi^{3+} com o ligante foram preparados a partir da adição dos respectivos nitratos sobre um excesso da solução do ligante. Após obtido o precipitado e decorrido o tempo de digestão, cada precipitado foi lavado até eliminação completa dos interferentes, filtrado, seco e mantido em dessecador até massa constante, para então ser submetido às técnicas termoanalíticas e complementares.

As curvas TG e DTG (WENDLANDT) foram obtidas no termoanalisador TA 4000 System (Mettler) – I. Q. UNESP, constituído por uma termobalança M-3 com capacidade máxima para 2000 mg e sensibilidade de 1 mg, forno TG 50, capaz de operar da temperatura ambiente até 900 °C, controlado por um processador TC-11 e conectado a uma impressora EPSON FX-800.

As curvas DSC (WENDLANDT) foram obtidas no equipamento DSC 25 (Mettler), capaz de operar da temperatura ambiente até 750 °C.

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram obtidos no difratômetro horizontal HGZ, dotado de um controlador proporcional e discriminador da altura de pulsos em montagem Bragg-Brentano. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 36 kV, 29 mA, filtro de níquel, fornecendo radiação Cu K α ; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com exposição de até 30 ° (2 θ).

Os íons dos metais estudados também foram determinados por titulação complexométrica com EDTA (FLASCHKA; KINNUNEN & WENNESTRAND), empregando-se métodos, tampões e indicadores metalocrômicos apropriados.

3. Resultados e discussão

Nas Figuras de 1 a 3, são apresentadas as curvas TG e DTG, espectro de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios-X pelo método do pó, usados na caracterização do ligante.

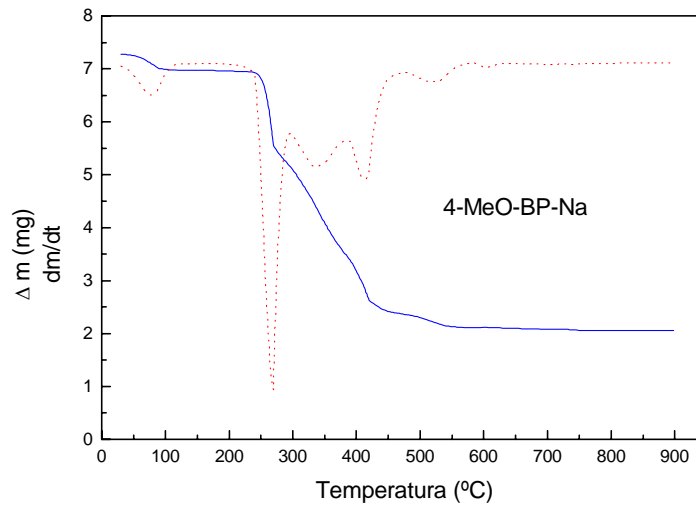


Figura 1 – Curvas TG e DTG do ligante 4-metóxi-benzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP-Na), obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético, com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina

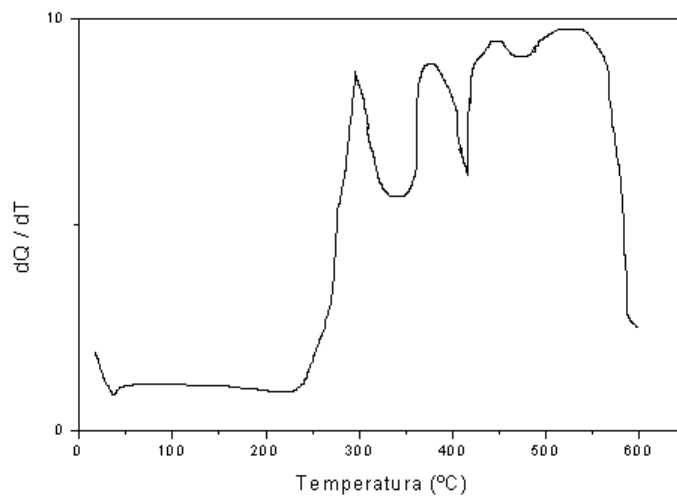


Figura 2 – Curva DSC do ligante 4-MeO-BP-Na, obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, cadinho de alumínio com tampa perfurada

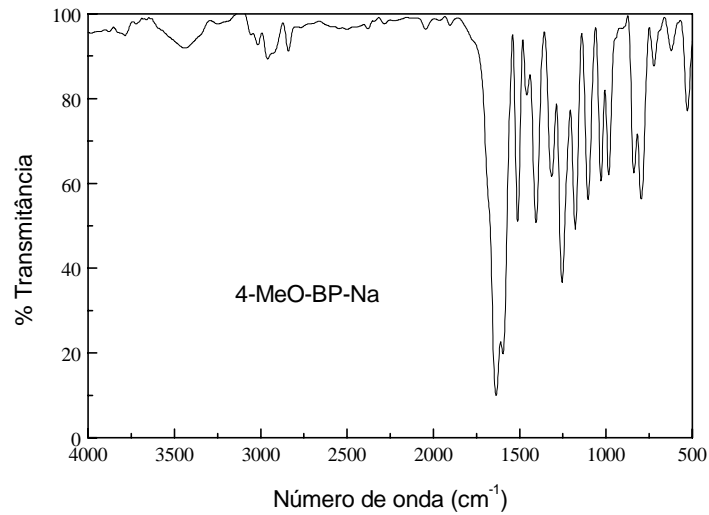


Figura 3 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 4-MeO-BP-Na

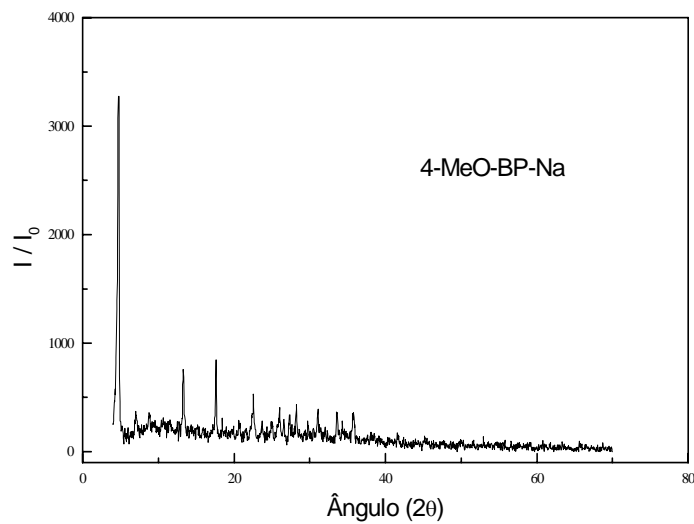


Figura 4 – Difratoograma de raios-X pelo método do pó do ligante 4-metóxi-benzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP-Na)

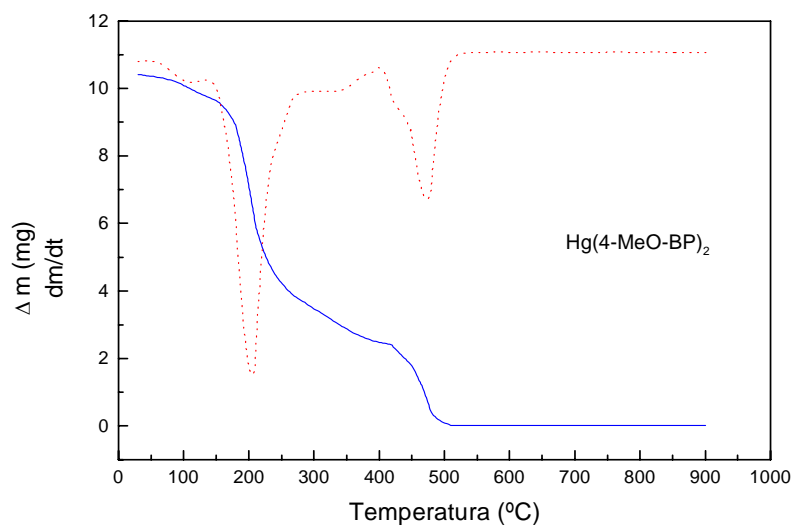


Figura 5: Curvas TG e DTG do composto $\text{Hg}(4\text{-MeO-BP})_2$, obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina

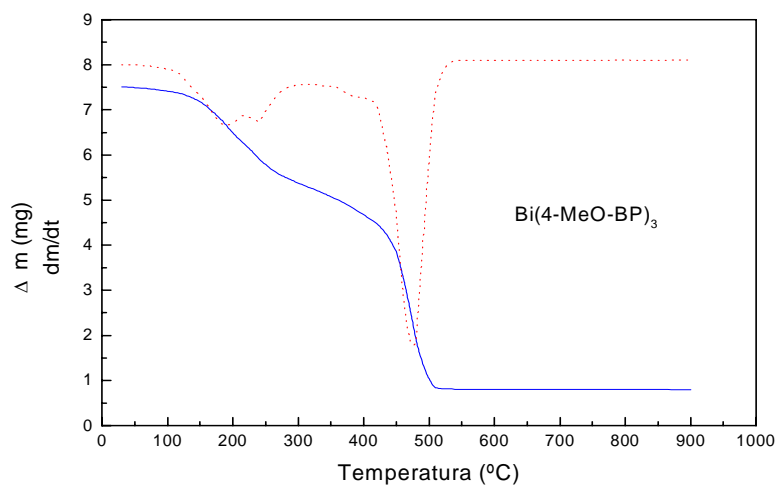


Figura 6: Curvas TG e DTG do composto $\text{Bi}(4\text{-MeO-BP})_3$, obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de platina

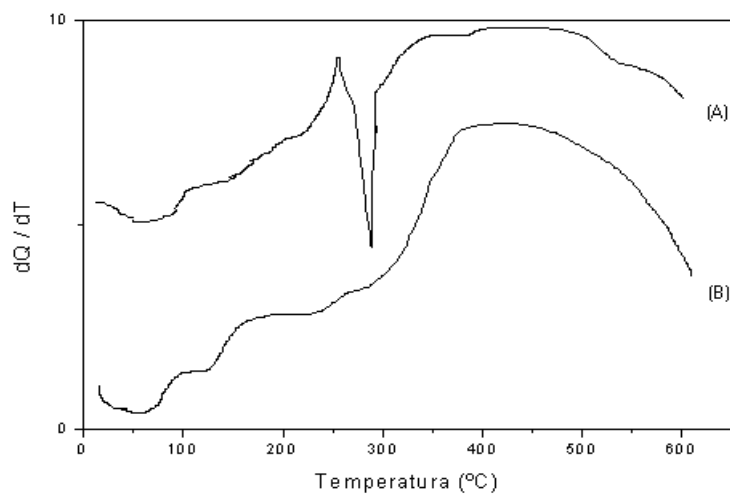


Figura 7: Curvas DSC dos compostos: (A) $\text{Hg}(4\text{-MeO-BP})_2$ e (B) $\text{Bi}(4\text{-MeO-BP})_3$, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL/min, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, cadinho de alumínio com tampa perfurada

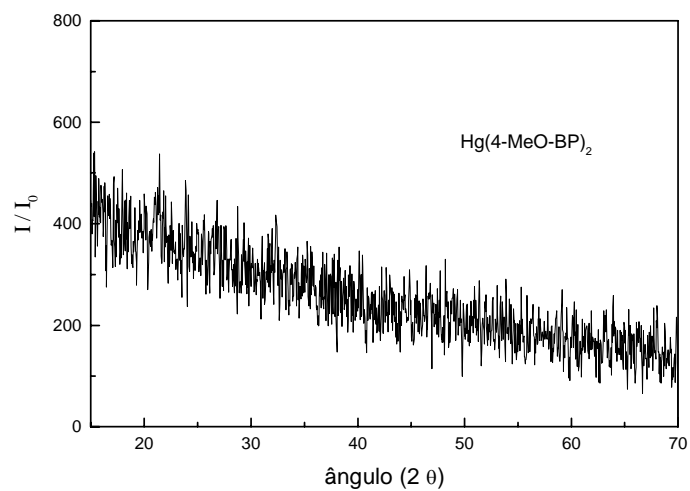


Figura 8: Difratoograma de raios-X do composto $\text{Hg}(4\text{-MeO-BP})_2$

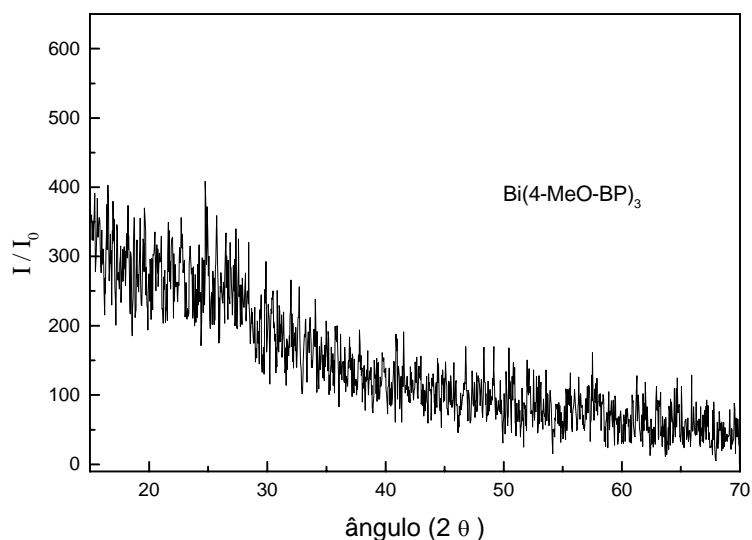


Figura 9: Difratoograma de raios-X do composto $\text{Bi}(4\text{-MeO-BP})_3$

As Figuras 1 – 4 caracterizam o ligante. Nas curvas TG e DTG, verifica-se que as perdas de massa ocorrem em quatro etapas principais. A primeira perda observada da temperatura ambiente até 92°C é atribuída à eliminação de 0,5 mols de água, a mesma verificada na curva DSC. A segunda perda de massa entre 200 e 276°C atribuiu-se à oxidação da matéria orgânica, e comparada com a exoterma da curva DSC a 292°C . A terceira e quarta perdas correspondem à pirólise do ligante com formação de Na_2CO_3 e resíduo carbonizado.

No espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 4-MeO-BP-Na, são observadas as principais bandas (cm^{-1}), conforme a Figura 3: a 3440 cm^{-1} , deformação axial da ligação O – H, evidenciando que o composto é hidratado (já confirmado pelas curvas TG e DTG); a 1637 cm^{-1} , deformação axial da ligação C = O da carbonila cetônica; a 1597 e 1511 cm^{-1} , deformações axiais assimétrica e simétrica respectivamente do grupamento carboxilato.

O difratograma de raios-X do 4-MeO-BP-Na, Figura 4, mostra picos característicos de difração, o que evidencia que este composto tem estrutura cristalina.

A Figura 5 mostra através das curvas TG e DTG do $\text{Hg}(4\text{-MeO-}$

BP)₂, que este composto apresenta perdas de massa em três etapas, sendo a primeira, da temperatura ambiente até 130°C, atribuída à desidratação, com perda de 2 mols de água. A segunda etapa, de 130 a 300°C, corresponde à pirólise do ligante com formação do óxido HgO, o qual se decompõe em Hg e ½ O₂. Logo acima desta temperatura o mercúrio atinge o seu ponto de ebulição e vaporiza-se, evidenciando a terceira perda de massa e obtendo-se massa nula a partir de 496°C. Estas etapas também são verificadas na curva DSC deste composto (Figura 7-A).

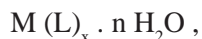
A Figura 6, do composto Bi(4-MeO-BP)₃, mostra que da temperatura ambiente até 94°C este perdeu 1 mol de água de hidratação. De 94 a 516°C houve perdas de massa consecutivamente, atribuídas à pirólise do ligante, com formação do produto final Bi₂O₃. Estas curvas TG e DTG estão em correspondência com as curvas DSC (Figura 7-B).

Observa-se pelos difratogramas de raios-X pelo método do pó de ambos os compostos (Figuras 8 e 9), que estes não apresentaram picos de difração.

4. Conclusões

Os compostos de mercúrio (II) e bismuto (III) com o ligante 4-MeO-BP, foram obtidos, procedendo-se sempre com a adição do nitrato metálico sobre um excesso do ligante e, no caso do bismuto, com controle do pH (entre 3,2 – 4,0), para evitar a formação de hidrox-complexo.

As curvas TG e DTG permitiram determinar o grau de hidratação de cada composto, sendo n = 0,5 para o ligante, n = 2 para o composto de mercúrio e n = 1 para o composto de bismuto; as etapas de decomposição térmica e a estequiometria de cada composto, permitindo estabelecer a fórmula geral:



sendo: M = Hg ou Bi, L = ligante 4-MeO-BP, n = n° de mols de água.

As curvas DSC mostraram eventos endotermicos e exotermicos, cujos valores puderam ser comparados com aqueles das curvas TG e DTG.

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó permitem concluir que o ligante tem estrutura cristalina e, os compostos de mercúrio (II) e bismuto (III) têm estrutura não cristalina, fato este relacionado com a sua baixa solubilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, especialmente ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pela permissão do uso dos equipamentos necessários para a consecução deste trabalho.

Recebido para publicação em 6/2000

Aceito para publicação em 2/2001

ABSTRACT

Solid $M(4\text{-MeO-BP})_x$ compounds, where M represents Hg (II) or Bi (III), 4-MeO-BP⁻ is 4-methoxybenzylidenepyruvate and “x”= number of mols of alloy, were prepared and studied. This work shows a study of this alloy with mercurium (II) and bismuth (III) in solid state. Thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG), differential scanning calorimetry (DSC) were used, as well as X-ray diffraction powder patterns and complexometric titration with EDTA.

Key words: thermal decomposition, stability, TG, DTG, DSC

Endereço para contato: egons@uepg.br

tel. do Dep. de Química: (42) 220-3060/220-3062

REFERÊNCIAS

CLAISEN, L. **Ber.** 13, (1881), 2742.

ERLENMEYER, J. **Ber.** 36, (1903), 2527.

FLASCHKA, H. **EDTA Titrations**. Pergamon Press, New York, 1964.

KINNUNEN, J. and WENNESTRAND, B. **Chemist Analyst.** 4, (46), (1957), 92.

KORBL, J. PRIBL, H. **Chemist Analyst.** 4, (45), (1956), 102.

LELES, M. I. G.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 48, (1), (1999), 37.

MASSEY, A. G. **Main Group Chemistry**. Ellis Horwood, New York, 1990.

MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido benzalpirúvico em meios biológicos através da interação aldeídos aromáticos-piruvatos**. Tese de Doutorado. F. F. C. L. Araraquara, 1973.

MELIOS, C. B.; TORRES, V. R.; MOTA, H.; TOGNOLLI, J. and MOLINA, M. **Analyst**. 109, (1984), 385.

MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IOSHINARO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 47, (4), (1998), 329.

MIYANO, M. H.; MELIOS, C. B.; RIBEIRO, C. A., REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M. **Therm. Acta**. 221, (1993), 53.

OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; D'Assunção, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **J. Braz. Chem. Soc.** 10, (3), (1999), 209.

OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C.; IONASHIRO, M. **Therm Acta**. 219, (1993), 215.

RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **Therm. Acta**. 250, (1995), 151.

SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. **An. Assoc. Bras. Quím.** 47, (4), (1998), 326.

SCHWARZENBACH, G. and FLASCHKA, H. **Complexometric titrations**. Methuen & Co. Ltd., London, 1969.

WENDLANDT, W. **Thermal Analysis**. John Wiley & Sons, New York, 1986.