

SÍNTESE DOS CINAMALPIRUVATOS DE SÓDIO E CÁDMIO E CARACTERIZAÇÃO DESTES COMPOSTOS POR TG/DTG E IV

SYNTHESIS OF THE CINNAMYLIDENEPYRUVATES OF SODIUM AND CADMIUM AND CHARACTERIZATION OF THESE COMPOUNDS THROUGH TG,DTG AND IR

**Wilson Costa¹, Vagner Guedes², Gabriel Pinto de Souza³,
Marcela Fonseca Santos⁴**

¹ Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Campus em Uvaranas,
Depto. de Química, Ponta Grossa, PR, Brasil; e-mail: wcosta@uepg.br; (42) 220-3061

² Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Depto. de Química

³ Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Lactec (Centro Politécnico da UFPR)

⁴ Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná - CEFET - Ponta Grossa

Recebido para publicação em 12/02/2003

Aceito para publicação em 03/06/2003

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi de sintetizar o ligante cinamalpiruvato de sódio e o complexo deste ligante com cádmio e, posteriormente, caracterizar por termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Palavras chaves: cinamalpiruvato, comportamento térmico, cádmio.

ABSTRACT

The objective of this work was to synthesize the ligand cinnamylidenepyruvate of sodium and the complex of this ligand with cadmium and then to characterize then by means of thermogravimetry, derivative thermogravimetry (TG,DTG) and infra red spectroscopy (IR).

Keywords: cinnamylidenepyruvate, thermal behavior, cadmium.

1. Introdução

Há na literatura vários estudos acerca de compostos sintetizados através da condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil substituí-

dos do benzaldeído em meio aquoso [1, 2].

Um dos compostos obtidos através desta síntese é o ácido cinamalpirúvico, que foi preparado inicialmente por Lubrzynska e Smedley [3] e trabalhos como o de Oliveira [4] nos trazem uma descrição de-

talhada da síntese deste ácido e a sua transformação em sal de sódio.

Foram feitos estudos em solução aquosa dos cinamalpiruvatos de Ni(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), Mn(II) para investigar a participação da carbonila cetônica na coordenação dos metais [5] e de Cu(II), La(III), Pr(III), Sm(III), Lu(III), Sc(III), Th(IV) para investigar a influência que o aumento da conjugação exerce sobre a estabilidade dos complexos [6].

Além desses estudos, encontrou-se trabalhos com os cinamalpiruvatos de terras raras (III) (exceto Pm) [4] e de Al(III), Ga(III), In(III), Sc(III) [7] no estado sólido, através da termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), objetivando a determinação da estequiometria, estabilidade térmica e as possíveis etapas da decomposição térmica.

Neste trabalho, sintetizou-se o ligante cinamalpiruvato de sódio e o complexo deste ligante com cádmio que foram estudados através da mesma técnica termogravimétrica.

2. Material e Método

O ligante NaCP foi preparado segundo procedimento descrito por Lubrzynska e Smedley [3] e consiste de uma reação entre o cinamaldeído e uma solução aquosa de piruvato de sódio, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. A purificação foi feita com éter etílico VETEC P.A.

O cinamalpiruvato de cádmio foi obtido pela adição de solução aquosa do cinamalpiruvato de sódio, em excesso, sobre o nitrato de cádmio, rapidamente, com agitação, estando as soluções num pH próximo a 4,0.

Os precipitados foram filtrados em papel Whatman nº 41, lavados com água até ausência de nitrato, secos à temperatura ambiente e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

As curvas TG/DTG foram obtidas com o emprego de um termoanalisador TA 4000 system da Mettler, utilizando cadinho de platina, 6 a 8 mg dos compostos, com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 150 mL min^{-1} .

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego de um espectrofotômetro, modelo FTIR-8300 da Shimadzu, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, utilizando patilhas de brometo de potássio.

3. Resultados

Nas figuras 1 e 2 encontram-se as curvas TG/DTG dos cinamalpiruvatos de sódio e cádmio obtidas em equipamentos e condições já descritas anteriormente.

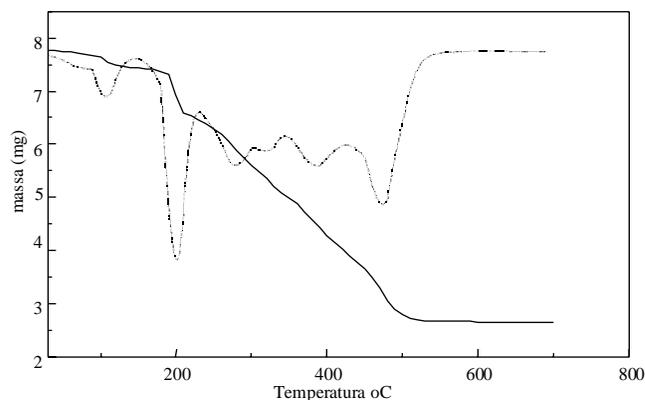


Figura 1 - Curvas TG/DTG do cinamalpiruvato de sódio.

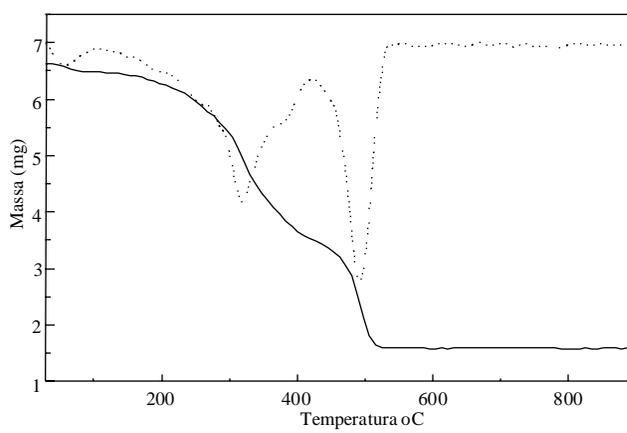


Figura 2 - Curva TG/DTG do cinamalpiruvato de cádmio

Nas figuras 3, 4, 5, encontram os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido cinamalpirúvico e dos cinamalpiruvatos de sódio e cádmio

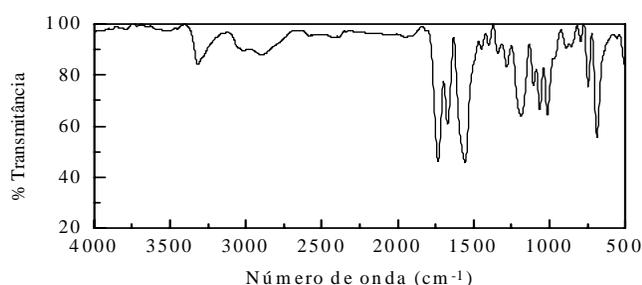


Figura 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido cinamalpirúvico.

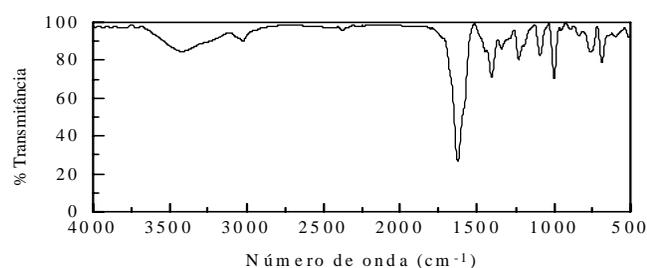


Figura 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do cinamalpiruvato de sódio.

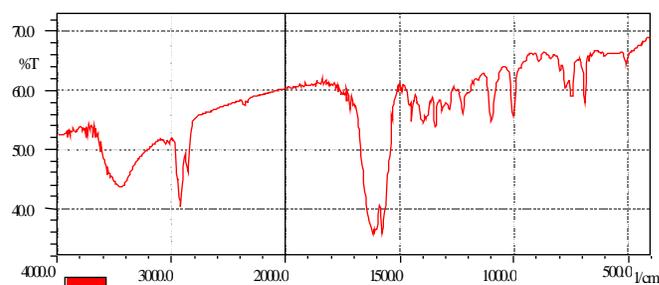


Figura 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho do cinamalpiruvato de cádmio.

4. Discussão

4.1. Curvas TG/DTG

Os compostos apresentam água de hidratação variando de 0,5 a 0,6 moléculas de água e as perdas desta água ocorreram até a temperatura de 118 °C. Na tabela 1 encontram-se as massas de cada composto utilizado na obtenção das curvas TG/DTG (m_1), as variações de massa de desidratação (Δm), as temperaturas em que se completaram as desidratações (T), as porcentagens de água de cada composto obtidas pelas curvas TG/DTG (%TG) e o número de moléculas de água (n).

Tabela 1 - Água de hidratação.

Compostos	m_1 (mg)	Δm (mg)	T(°C)	%TG	n
Na(CP).nH ₂ O	7,76	0,28	118	3,60	0,5
Cd(CP) ₂ .nH ₂ O	6,619	0,139	100	2,1	0,6

Na tabela 2 encontram-se as massas de cada composto utilizadas para a obtenção das curvas TG/DTG (m_1), as perdas de massa os ligantes (Δm),

os intervalos de temperatura em que ocorreram as de composições térmicas dos ligantes (ΔT), e as porcentagens de perda do ligante obtidas pelas curvas TG/DTG (%TG).

Tabela 2 - Teores totais do ligante.

Compostos	m_1 (mg)	Δm (mg)	ΔT (°C)	%TG
Na(CP).0,5H ₂ O	7,760		118-700	
Cd(CP) ₂ .0,6 H ₂ O	6,619	5,08	100-525	76,75

Na tabela 3 encontram-se as massas de cada composto utilizadas para a obtenção das curvas TG/DTG (m_1), as massas dos íons metálicos (m_2) e as

porcentagens de íons metálicos obtidas pelas curvas TG/DTG (%TG).

Tabela 3 - Teores de íons metálicos.

Compostos	m_1 (mg)	m_2 (mg)	% TG
Na(CP).0,5H ₂ O	7,760		
Cd(CP) ₂ .0,6H ₂ O	6,619	1,400	21,15

Com as porcentagens de metal, ligante e água, obteve-se a estequiometria do sal de cádmio, que apresenta a seguinte fórmula **Cd(CP)₂.0,6H₂O**. O resíduo do sal de sódio é Na₂CO₃ e material carbonizado, tornando-se impossível a determinação da porcentagens de ligante e metal por termogravimetria.

Observando-se as curvas TG/DTG dos cinamalpiruvatos de sódio e cádmio, nota-se que as curvas TG geralmente indicam perdas de massa em

apenas uma etapa, sem indicação de patamar e a DTG indica perdas de massa em processos consecutivos e ou simultâneos. Mesmo assim atribuiu-se os intervalos de temperatura das perdas parciais, baseando-se principalmente nas curvas DTG.

Na tabela 4 encontram-se as massas iniciais de cada composto (m_1), as perdas de massa (Δm), os intervalos de temperatura em que ocorreram as perdas de massa (ΔT), as propostas de perdas parciais (perdas) e as porcentagens de cada massa perdida pelas curvas TG/DTG (%TG).

Tabela 4 - Etapas da decomposição térmica.

Compostos	Δm (mg)	ΔT (°C)	perdas	% TG
Na(CP).0,5H ₂ O $m_1 = 7,760$ mg Figura 1	0,28	até 118	0,5 mols H ₂ O	3,60
		118-213	175-213 °C oxi. org.	
	4,79	213-516	-----	
		118-516	1 mol C ₆ H ₅ - , 2 mols - CH=CH-, 0,5 Mols - C=O-	64,03
		516-700	Resto do ligante formando Na ₂ CO ₃ e resíduo carbonizado	
Cd(CP) ₂ .0,6H ₂ O $m_1 = 6,619$ mg Figura 2	0,139	até 100	0,6 mols H ₂ O	2,10
	1,940	100-340	2 mols c ₆ H ₅ -	29,34
	1,000	340-420	2 mols -CH=CH- 1 mol -C=O	15,22
		420-525	Resto do ligante formando 1 mol de CdO	

4.2. Espectros de absorção na região do infravermelho

No ácido, observa-se uma banda em 1750 nm, banda essa que desaparece nos sais de sódio e cádmio, evidenciando a formação dos carboxilatos de sódio e cádmio.

A banda da carbonila do ácido em 1680 nm, ficou deslocada para regiões de menor energia para os sais de sódio e cádmio, o que indica a participação da carbonila na complexação dos metais. Este deslocamento é mais intenso no sal de cádmio, que no sal de sódio.

5. Conclusões

- Na síntese do ácido cinamalpirúvico, efetuou-se a mistura do cinamaldeído, piruvato de sódio e solução de hidróxido de sódio. Para eliminar o aldeído que não reagiu, faz-se extrações com éter (8 porções de 250 mL). A seguir, acidificou-se a mistura até pH 2 para que o ácido cinamalpirúvico precipite. Só se conseguiu um ácido não contaminado com aldeído, com estas 8 extrações com éter.

- A transformação do ácido cinamalpirúvico em cinamalpiruvato de sódio é feita através da reação do ácido cinamalpirúvico com carbonato ácido de sódio. Para se conseguir o cinamalpiruvato de cádmio, temos que manter o pH próximo a 4, pois assim eliminamos o carbonato, impedindo a formação de carbonato de cádmio como impureza e em pH ácido impedimos também a formação de hidróxido de cádmio.

- Através das curvas TG/DTG conseguiu-se determinar o grau de hidratação e a estabilidade térmica dos compostos.

- As curvas TG/DTG permitem determinar a estequiometria dos compostos quando ocorre a decomposição térmica total da parte orgânica do composto.

- Nas decomposições térmicas dos cinamalpiruvatos de sódio e cádmio, as curvas DTG foram fundamentais para se estabelecer as possíveis etapas das decomposições térmicas, já que as decomposições ocorrem de maneira consecutivas e ou simultâneas.

- Os espectros de absorção na região do infravermelho permitiram indicar a participação da carbonila cetônica na coordenação do metal.

REFERÊNCIAS

- 1 CLAISEN, L., *Ber.*, v.13, p.2742, 1881. apud *J. Am. Chem. Soc.*, v. 48, p. 2454, 1924.
- 2 KOLFFEL, J. C.; JUNG, L.; CORDIER, P. *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Ser C, p. 270, 1970.
- 3 LUBRZYNSKA, E. e SMEDLEY, I. *J. Biochem.* v.7, p. 375, 1913.
- 4 OLIVEIRA J.D.S de; LELES M. I.; D'ASSUMPCÃO L. M.; MELIOS C. B. e IONASHIRO M. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, p. 209-211, 1999.
- 5 MARQUES, R. N. **Interação dos íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa.** Monografia. IQAr.-UNESP, 1993.
- 6 SIQUEIRA O. S.; MELIOS C. B.; IONASHIRO M.; MORAES M. de; MOLINA M. *J. Alloys and Compounds.* p. 225-267, 1995.
- 7 COSTA W.; SCHNITZLER E.; MELIOS C. B. and IONASHIRO M. *Anais Assoc. Bras. Quím.*, v. 3, p.147-152, 2000.
- 8 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis.** New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 9 HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis – Principles, Applications and Problems.** London: Blackie Academic and Professional, 1975.
- 10 DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis.** Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1963.
- 11 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectro-fotométrica de Compostos Orgânicos,** Rio de Janeiro: Guanabara 2, 1979.