



Universidade estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"



ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido.

**Araraquara-SP
2015**



Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”



ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos nicotinos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos básicos para conclusão da Pós-graduação em Química e obtenção do título de mestrado.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro.

1. DADOS PESSOAIS:

Nome: André Luiz Carneiro Soares do Nascimento

Data de Nascimento: 11/12/1990

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

2. DADOS ACADÊMICOS:

Graduação: *Bacharelado em Química Tecnológica*

Instituição: *Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS.*

Período: *Março de 2008 a Dezembro de 2012.*

Bolsista: *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).*

Projetos de pesquisa:

1“*Avaliação da contaminação por HPA e BTEX das águas subterrâneas em postos de combustíveis empregando MEFS-CG-EM*”.

2“*Avaliação de proteínas totais, proteínas ligadas a metais e/ou metaloproteínas, de membranas de látex de seringueira (Hevea Brasilienses) modificados geneticamente.*”

3“*Avaliação comparativa da decomposição térmica do biodiesel de óleo de soja preparado em laboratório, em escala industrial e misturas B5 a B25*”.

Graduação: *Licenciatura plena em Química*

Instituição: *Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS.*

Período: *Março de 2008 a Dezembro de 2012.*

Bolsista: *Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul- DIAA/PREAE*

Projeto de Pesquisa: *“Interação professor-aluno em ambiente não-formal de ensino de ciências através da obra Frankenstein”.*

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

Solos Laboratório- Análise Consultoria Informática Ltda.

Endereço: R. Sete de Setembro, 1035 - Centro, Campo Grande – MS. **Contato:** (67) 3321-3554 **Cargo:** Laboratorista **Função:** análise de cálcio, magnésio, hidrogênio e alumínio em amostras de Solo. **Período:** 10-2008 / 12-2009.

Instituto Paulo Freire - Curso Técnico em Química.

Endereço: R. Jeriba, 653 - JD. Chácara Cachoeira, Campo Grande – MS. **Contato:** (67) 3345-5151 **Cargo:** Professor (contratado) **Função:** Aulas de Química e Microbiologia Alimentar **Período:** 2012.

Escola Estadual Joaquim Murtinho- EEJM.

Endereço: Av. Afonso Pena, 2445 – Centro, Campo Grande – MS. **Contato:** (67) 3384-6124 **Cargo:** Professor (substituto) **Função:** Aulas de Química para 1º, 2º e 3º anos matutino e vespertino. **Período:** 2011-2012.

4. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

- S.S. Gebara, N. Ré-Poppi, A.L.C.S. do Nascimento. Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo em Campo Grande, MS, Brasil. *Quim. Nova*, 36 (2013) 1030-1037.
- A.L.C.S. do Nascimento, F.J. Caires, D.J.C. Gomes, A.C. Gigante, M. Ionashiro. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalente transition metal ions. *Thermochim. Acta*. 575 (2014) 212-218.
- A.L.C.S. do Nascimento, F.J. Caires, T.A.D. Colman, D.J.C. Gomes, G. Bannach, M. Ionashiro. Thermal study and characterization of nicotinates of some alkaline earth metals using TG–DSC–FTIR and DSC-system photovisual. *Thermochim. Acta*. 604 (2015) 7-15.

5. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

Nascimento. A, Caires. F, Gomes. D, Gigante. A, Ionashiro. M, Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **VI Encontro dos Usuários das Técnicas Analíticas**. 2013, São Carlos.

Nascimento. A, Misutsu. M, Viana. L, Oliveira. L, Avaliação comparativa da decomposição térmica do biodiesel de óleo de soja preparado em laboratório, em escala industrial e misturas B5 a B25. **VI Encontro dos Usuários das Técnicas Analíticas**. 2013, São Carlos.

Caires. L, Nascimento. A, Gomes. D, Gigante. A, Lima. L, Silva. R, Ionashiro M, Synthesis, Characterization and thermal behaviour study of α -hydroxyisobutyrate of light trivalent lanthanides. . **VI Encontro dos Usuários das Técnicas Analíticas**. 2013, São Carlos.

Gomes. D, Caires. L, Nascimento. A, Gigante. A, Lima. L, Silva. R, Ionashiro M. Síntese e estudo do comportamento térmico dos α -hidroxi-isobutiratos de Lantânio, Cério e Samário em atmosfera de gás carbônico. **VI Encontro dos Usuários das Técnicas Analíticas**. 2013, São Carlos.

Silva. R, Nascimento. A, Gomes. D, Gigante. A, Caires. L, Ionashiro, M. Thermal behaviour and spectroscopic studies of resveratrol. **VI Encontro dos Usuários das Técnicas Analíticas**. 2013, São Carlos.

Silva. R, Gomes. D, Gigante. A, Caires. L, Nascimento. A, Ionashiro, M. Lima. L, Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos mandelatos de metais alcalinos no estado sólido. **53º Congresso Brasileiro de Química**. 2013, Rio de Janeiro.

Gomes. D, Gigante. A, Caires. L, Nascimento. A, Lima. L, Silva. R, Ionashiro M, Síntese, Caracterização e estudo do comportamento térmico dos glicolatos de La(III), Ce(III) e Pr(III) no estado sólido. **53º Congresso Brasileiro de Química**. 2013, Rio de Janeiro.

Caires. F, Gomes. D, Nascimento. A, Gigante. A, Lima. L, Silva. R, Ionashiro. M, Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos oxamatos de Tb (III), Dy(III), Ho(III) e Er(III). **53º Congresso Brasileiro de Química**. 2013, Rio de Janeiro.

Nascimento. A, Posso. A. Interação professo-aluno em ambiente não-formal de ensino de ciências através da obra Frankenstein. **III Congresso Paranaense de Educação Química.** 2013, Ponta Grossa.

Nascimento. A, Caires. F, Colman. T, Gomes. D, Campos. F, Silva. R, Ionashiro, M, Síntese, caracterização e comportamento térmico do ciprofloxacinato de lantânio no estado sólido. **6º Encontro Nacional sobre Terras Raras.** 2014, Recife.

6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- XXII Semana de Química – DQI-UFMS, Campo Grande, dia 18 à 22 de outubro de 2010.
- XXIII Semana de Química – *Ano internacional da Química*, DQI-UFMS, Campo Grande, dia 18 à 22 de outubro de 2010.
- II Encontro de Pesquisadores de Ciência e Engenharia de Materiais – UNESP – Ilha Solteira, dia 29 de julho à 01 de agosto de 2012.
- VI Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas – IQ-USP/São Carlos, dia 28 à 30 de junho de 2013.
- III Congresso Paranaense de Educação Química – UEPG/ Ponta Grossa- PR, dia 07 à 10 de agosto de 2013.
- 53º Congresso brasileiro de Química. (ABQ- Associação Brasileira de Química) Rio de Janeiro- RJ, dia 14 à 18 de novembro de 2013.
- 6º Encontro Nacional Sobre Terras Raras – UFPE/ Recife – PE, dia 01 à 04 de setembro de 2014.

4. MINICURSOS/OFICINAS MINISTRADOS.

- XXIII Semana de Química – *Ano internacional da Química*, Minicurso: “Novas abordagens Pedagógicas para exeperimentos conhecidos”. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas (CCET)-UFMS/ Campo Grande – MS, dia 24 à 28 de outubro de 2011.
- 29º OfiCiência. Oficina: “A metrologia e a Química”, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul– UFMS/ Campo Grande – MS, dia 02 de fevereiro de 2013.

DEDICATÓRIA

A minha mãe Beatriz Rosa Carneiro, pela perseverança, apoio, dedicação e incentivo em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A minha família, mãe, irmãs e cunhado pelo apoio e conforto nos momentos difíceis.

Ao meu pai Daniel Soares do Nascimento, pela educação e formação básica.

Ao meu orientador Massao Ionashiro, pelos puxões de orelha, paciência, conversas, ensinamentos e todos momentos de descontração que fizeram parte do meu crescimento acadêmico e pessoal.

Ao amigo e companheiro de grupo Flávio Junior Caires, por toda ajuda, discussão e ensinamentos.

Aos membros do grupo LATIG, Danilo Gomes, Andréa Gigante, Liliane Spazzapam, Tiago Colman, Francisco Campos, Rita Silva pelas discussões, pelo trabalho em grupo, e pelas atividades realizadas fora do horário de trabalho.

Ao professor Gilbert da UNESP Bauru pela ajuda, atenção, pelas discussões, e pelo equipamento cedido para as algumas análises e pelos momentos de descontração

Ao professor Lincoln Oliveira por me ensinar os conceitos básicos da análise térmica, pela orientação na graduação, e pela indicação para trabalhar no grupo LATIG.

Ao meu tio Alexandre, pela ajuda financeira e por todo apoio, incentivo e palavra de conforto, que me fizeram manter firme o sonho da pós-graduação.

A minha namorada Letícia Maria, pelo amor, apoio, paciência e por sempre me incentivar.

Ao seu Jozé Vitorino e dona Oranilce Morato, Anne Louise e Augusto Piske, pelo apoio e por tudo que fizeram durante a minha caminhada até aqui.

Ao Enéas Oliveira e a Neiva Lara pelas conversas, carinho e incentivo sempre que foi preciso.

Aos meus tios Luzia Kaoro e Beline Carneiro e primos Letícia Ayumi, Lucas Riyodi e Diego Hideki pelo apoio, carinho e momentos de descontração.

Aos amigos e parentes de Iguape por todo incentivo.

Aos membros e agregados da República OmegaPiKappa, Victor Azevedo, José Ryuichi, Pedro Baglini, Pedro Sodré, Arthur Quintanilha, Júlio Rodero, Guilherme Pires, Alene Queiroz, Fabiana Murata, Christiane Tiemy e Gabriela Ramos pelos momentos de descontra o, pela convivência diária e apoio.

Aos técnicos do Instituto de Química, principalmente o Ricardo, pelas análises de DRX, e a Maria, a Poli e a Mariana, ajuda e aten o no laboratório.

A todos os funcionários da biblioteca, da pós-gradua o pela ajuda e paciência.

Ao instituto de Química UNESP-Araraquara de maneira geral.

Aos financiadores da pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

“Quantas chances desperdicei, quando o que eu mais queria era provar para todo mundo que eu não precisava provar nada a ninguém”. **Renato Russo**

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é "muito" para ser insignificante.” **Charlie Chaplin**

RESUMO

O presente projeto de pesquisa visou à síntese, caracterização e o estudo termoanalítico dos nicotinos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido. Esses compostos foram estudados utilizando-se os métodos de complexometria com EDTA, Difractometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia na região do infravermelho por reflectância total atenuada (ATR), termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR). O comportamento térmico do ácido nicotínico e de seu sal de sódio também foram investigados. Para compostos de metal de transição hidratados e para os compostos anidros, a desidratação e a decomposição térmica, respectivamente, ocorrem em uma única etapa. O resíduo final do nicotinato de sódio até 765 °C é carbonato de sódio e para os nicotinos de metais de transição, os resíduos finais são Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO and ZnO. Os resultados obtidos permitiram estabelecer a estequiometria, verificar a estabilidade e o comportamento térmico desses compostos.

Palavras-chave: metais de transição bivalentes, nicotinato, comportamento térmico.

ABSTRACT

Solid-state $M(L)_2 \cdot nH_2O$ compounds, where M stands for bivalent transition metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn), L is nicotinate and $n = 0-4.5$, have been synthesized. Characterization and thermal behaviour of these compounds were investigated employing elemental analysis based on the mass losses observed in the TG-DTA curves, complexometry, X-ray diffractometry, infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) and TG-DSC coupled to FTIR. The thermal behaviour of nicotinic acid and its sodium salt was also investigated. For the hydrated transition metal compounds, the dehydration and thermal decomposition of the anhydrous compounds occur in a single step. For the sodium nicotinate, the final residue up to 765 °C is sodium carbonate and for the transition metal nicotinate, the final residues are Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO and ZnO. The results also provided information concerning the thermal stability, thermal decomposition and identification of the gaseous products evolved during the thermal decomposition of the compounds.

Key-works: bivalent transition metals, nicotinate, thermal behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido nicotínico, sendo os átomos representados pelas cores: preta (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio) e cinza (hidrogênio).	16
Figura 2 - Estrutura proposta para os tipos de ligação metal-ligante: (I) complexos unidentados, (II) complexos quelantes-bidentados e (III) complexos em ponte.....	20
Figura 3 - Difrátogramas de raios X dos compostos: (a) MnL_2 , (b) FeL_2 , (c) CoL_2 , (d) NiL_2 , (e) CuL_2	26
Figura 4 - (a) Curvas TG-DTA simultâneas do ácido nicotínico ($m = 7,070$ mg), (b) Curva DSC do ácido nicotínico ($m = 5.155$ mg) e (c) Curva DSC em ciclo do ácido nicotínico (4.817 mg).	28
Figura 5 - Espectro infravermelho dos gases liberados durante a decomposição térmica do ácido nicotínico.....	29
Figura 6 - Curvas TG-DTA simultâneas do nicotinato de sódio ($m = 6,7284$ mg).....	30
Figura 7 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,045$ mg), e DSC ($m = 3,098$ mg) do nicotinato de manganês.....	32
Figura 8 - Difração de raio-X pelo método do pó dos nicotinatos de manganês e cobalto, como representativos dos compostos que tem transição de fase. (a) Mn aquecido até 225 °C, (b) Mn aquecido até 275 °C, (c) Co aquecido até 225 °C, (d) Co aquecido até 300 °C.	33
Figura 9 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,080$ mg), e DSC ($m = 3,010$ mg) do nicotinato de ferro.	33
Figura 10 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7.052$ mg), e DSC ($m = 3.065$ mg) do nicotinato de cobalto.....	34
Figura 11 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,081$ mg), e DSC ($m = 3,018$ mg) do nicotinato de Níquel.....	35
Figura 12 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,006$ mg), e DSC ($m = 3,010$ mg) do nicotinato de Cobre.	36
Figura 13 - Figura 12. Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,038$ mg), e DSC ($m = 3,089$ mg) do nicotinato Zinco.	36
Figura 14 - Os espectros de infravermelho dos produtos gasosos liberados durante a decomposição dos compostos: $Cu(L) 2. 0,25 H_2O$	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos nicotinos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e na titulação complexométrica. 23

Tabela 2 - Dados espectroscópicos dos nicotinos de alguns íons metálicos bivalentes. [L = nicotinato; weak (w) = fraco; strong (s) = forte; medium (m) = médio; $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrica da carboxila; $\nu_s(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico da carboxila; $\Delta\nu$ = diferença entre as frequências $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$; $\nu(\text{C}=\text{C})_{ar}$ = estiramento do anel.]..... 27

Tabela 3 - Dados analíticos e termoanalíticas (TG) para os compostos $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 38

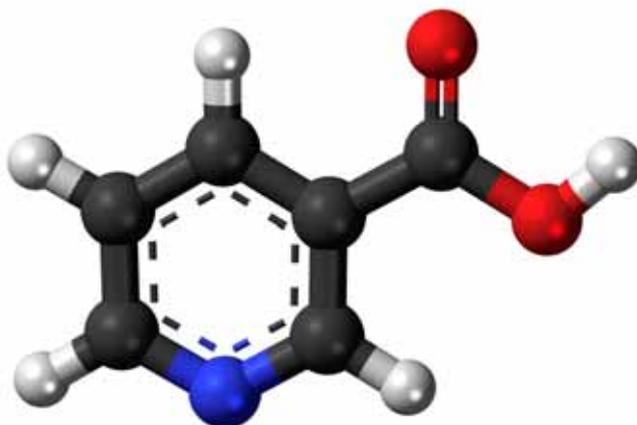
SUMÁRIO

1. Introdução	16
1.1 Análise Térmica	18
1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	19
2. Objetivos.....	22
3. Parte experimental.....	22
3.1 Reagentes.....	22
3.2 Síntese dos compostos	23
3.3 Análise dos Compostos Preparados	24
3.3.1 Complexometria	24
3.3.2 Análise elementar.....	24
3.3.3 Difractometria de raios X.....	24
3.3.4 Análise térmica	25
3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25
3.3.6. Análise dos gases liberados	25
4. Resultados e discussão	25
4.1 Difractogramas de raios X.....	25
4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	27
4.3 Análise térmica do ácido nicotínico	28
4.4 Análise térmica do nicotinato de sódio anidro	29
4.5 Cálculo de formula geral e de perda de massa teórica.....	30
4.6 Cálculo de porcentagem de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio.....	31
4.7 Análise térmica dos compostos.....	31
4.7.1. Nicotinato de manganês(II)	32
4.7.2. Nicotinato de Ferro(II).....	33
4.7.3. Nicotinato de cobalto(II)	34
4.7.4 Nicotinato de níquel(II)	34
4.7.5 Nicotinato de cobre(II)	35
4.7.6. Nicotinato de zinco(II).....	36
4.8 Resultados Analíticos e Termoanalíticos.....	37
4.9 Análise dos produtos gasosos	39
5. Conclusão	40
Referências	41

1. Introdução

O Ácido piridina-3-carboxílico ($C_6H_5NO_2$), também chamado de niacina e ácido nicotínico (Fig. 1) é um ácido orgânico pertencente ao grupo B de vitaminas, cujo ponto de fusão é de 236,6 °C. Como vitamina, é usualmente conhecida como B3 e desempenha um importante papel em vários processos bioquímicos essenciais tanto para organismo humano quanto para o organismo de outros seres vivos [1].

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido nicotínico, sendo os átomos representados pelas cores: preta (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio) e cinza (hidrogênio).



O ácido nicotínico possui dois sítios doadores em potencial: o nitrogênio do anel piridina e o grupo carboxilato. Na construção de estruturas tridimensionais, ligantes multi-dentados são geralmente utilizados como ponte entre os centros metálicos e os ligantes, para formar estruturas poliméricas [2].

Ele é o precursor biológico de co-enzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP). Tais coenzimas funcionam como transportadoras de hidrogênio, sendo elementos fundamentais no processo de oxigenação celular. As coenzimas sintetizadas a partir do ácido nicotínico exercem papel fundamental no metabolismo dos carboidratos, aminoácidos e lipídeos, além de atuarem no processo de síntese dos hormônios adrenocorticais a partir da acetilcoenzima-A, na dehidrogenação do álcool etílico e na conversão do ácido láctico em ácido pirúvico. Participam também no ciclo do ácido cítrico, processo este responsável pelo fornecimento de energia à célula [3].

A deficiência de ácido nicotínico no organismo pode causar uma doença chamada pelagra. A falta de triptofano (aminoácido essencial que pode ser transformado em niacina pelos tecidos), assim como o excesso de leucina, poderiam inibir a síntese de niacina e causar quadro da doença [3].

A pelagra foi descrita pela primeira vez, por Gaspar Casal, médico do rei da Espanha, Felipe V, em 1762. Apesar de ter sido relatada em 1735. Conhecida também na época por “Mal de la Rosa e Casal” e por “Lepra das Astúrias”, descreveu-se um quadro de demência associado a lesões semelhantes a queimaduras ao redor do pescoço, descrita como “Colar de Casal” [3].

A causa da doença foi descoberta apenas em 1914, estudos epidemiológicos realizados em doentes mentais levaram a conclusão que a pelagra decorria da deficiência de um fator nutricional, denominado de fator P-P (fator de prevenção da pelagra) [3-4]. E somente em 1937, foi descoberto que o consumo de ácido nicotínico fazia regredir por completo a pelagra [3-5].

Hoje em dia, sabe-se que no indivíduo normal, a necessidade diária de ácido nicotínico varia de 15mg a 20 mg. A atividade física, aumento da massa corporal e maior consumo de calorias causam sua maior demanda, que se reduz pelo aumento da ingestão de triptofano.

Visto a grande importância do ácido nicotínico para os processos bioquímicos, esta pesquisa propôs a síntese de novos compostos utilizando este ácido orgânico como ligante. Uma vez caracterizados e estudados, os compostos servirão de apoio para futuras pesquisas que tenham como objetivo as áreas de aplicação.

Uma pesquisa detalhada na literatura mostrou trabalhos envolvendo complexos de metais de transição bivalentes e ácido nicotínico, contudo, diversos parâmetros de síntese bem como de estrutura dos compostos não são relatados como neste trabalho. A indicação das etapas de decomposição do ácido nicotínico de forma explícita e, a síntese do composto de ferro (II) foram relatadas pela primeira vez nesta pesquisa.

Dentre os trabalhos revisados podemos citar os estudos espectroscópicos, termogravimétricos e magnéticos em alguns complexos metálicos com ácido carboxílico piridina [6], o comportamento termoquímico de complexos nicotínicos metálicos hidrazida sólidos em correlação com a sua estequiometria [7], decomposição térmica do nicotinato e isonicotinato cobre (II) [8], a estrutura polimérica de aqua cádmio bis nicotinato [9], uma nova 2-d quiral coordenação polimérica de $[Zn(nicotinato)_2]_n$ [10], síntese e caracterização do nicotinato cobre (II) em diferentes coordenações [11], análise térmica do complexo de

nicotinato de cobalto (II) [12], síntese hidrotérmica, determinação de estruturas cristalinas de dois polímeros de coordenação da rede de níquel nicotinato 3-D [13], síntese hidrotérmica, propriedades, determinação estrutural de polímeros de coordenação baseados em 2-D-cobalto e níquel incorporando ligantes pendant-arm-3- piridinocarboxilato [14], um estudo pioneiro sobre a atividade anti-nuclear do complexo nicotinato de cobre $[\text{CuCl}(\text{NHA})_2]$ [15] e crescimento e caracterização de um novo polímero de monocristal de nicotinato de manganês(II) [16].

1.1 Análise Térmica

Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada [17].

A análise Térmica é constituída por várias técnicas (por exemplo, TG, DTA, DSC, DMA, EGD, etc) e foi introduzida no Brasil pelo Prof. Ernesto Giesbrecht, no início da década de 60, em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt, que publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras.

Para que uma técnica seja considerada termoanalítica, ela deve satisfazer três critérios:

1. Uma propriedade física deve ser medida;
2. A medida deve ser (diretamente ou indiretamente) em função da temperatura;
3. A medida deve ser realizada sob um programa controlado da temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. As técnicas mais difundidas são:

- **Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA):** Técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.
- **Termogravimetria derivada (DTG):** É um tratamento matemático que é obtido a partir das curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e cujo degraus obtidos nas curvas TG são convertidos em picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

- **Análise térmica diferencial (DTA):** Técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.
- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** Técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material referência termicamente inerte é medida em função da temperatura. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT . Através das técnicas DTA e DSC pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação, redução e outras. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.[livro do massao]

1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das microondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 – 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700 – 200 cm^{-1}) [18].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no composto [18].

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da ligação metal-ligantes que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido [19].

A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações em frequência e intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas [20].

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante discutir aspectos sobre o comportamento do grupo carboxilato quando este interage com a radiação na região do infravermelho. Esta técnica ajuda na elucidação da maneira pela qual o ligante se coordena aos íons metálicos.

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O-H e C=O. As vibrações de estiramento O-H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} (dímero). Devido à formação de ligação forte de hidrogênio, os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado sólido e líquido; isto faz com que a ligação C=O enfraqueça, provocando absorção em frequências mais baixas do que as observadas em monômeros.

Quando os ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem e são substituídas por duas bandas referentes ao grupo carboxilato. O íon carboxilato (COO^-) dá origem a duas bandas, sendo uma intensa, proveniente

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons provocando transições eletrônicas. Em vez disso, um grupo de átomos vibra com maior velocidade.

1.3 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X é outra técnica espectroscópica que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Por difratometria de raios X de múltiplos cristais pode-se analisar a estrutura de monocristais, heteroestruturas epitaxiais e filmes finos quanto à perfeição, uniformidade e propriedades de interfaces, mapeamento do espaço recíproco, etc [24,25].

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de ondas dos raios X vai de cerca de 10^{-5} Å até 100 Å; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1 Å até 25 Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

2. Objetivos

Os objetivos desse trabalho foi sintetizar os nicotinos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) no estado sólido e investigá-los utilizando difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtidos por reflectância total atenuada (ATR), termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC) e TG-DSC acoplado ao FTIR para análise dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica.

3. Parte experimental

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos nicotínatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e na titulação complexométrica.

Reagentes	Procedência
Ácido Nicotínico (SigmaUltra, $\geq 99,5\%$)	SIGMA-ALDRICH
MnCl ₂	MERCK
FeSO ₄ ·7H ₂ O	MERCK
CoCl ₂ ·6H ₂ O	MALLINCKRODT
NiCl ₂ ·6H ₂ O	MERCK
CuSO ₄ ·5H ₂ O	MERCK
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	MERCK
HCl	J. T. BAKER
NaOH	MERCK
NaHCO ₃	SIGMA-ALDRICH
Acetato de amônio	MERCK
EDTA	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

3.2 Síntese dos compostos

O ácido nicotínico C₆H₅NO₂, com 99% de pureza foi adquirido da Sigma e foi utilizado como recebido. Uma solução aquosa de nicotinato de sódio 0,1 mol L⁻¹ foi preparada a partir da neutralização de uma solução aquosa de ácido nicotínico com solução de hidróxido de sódio. As soluções aquosas de íons metálicos bivalentes 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas dissolvendo-se os cloretos correspondentes [Mn(II), Co(II), Ni(II) ou sulfatos (Fe(II), Cu(II), Zn(II)].

Os compostos no estado sólido foram obtidos pela adição de 100,0 mL de solução de nicotinato de sódio 0,1 mol L⁻¹ a 50,00 mL das respectivas soluções dos íons metálicos 0,1 mol L⁻¹, ambas as soluções aquecidas próximo à ebulição. Para evitar a oxidação do Mn(II) e Fe(II), todas as soluções utilizadas e a água de lavagem do precipitado foram purgadas com N₂ e todo o experimento foi realizado sob atmosfera de N₂. As soluções resultantes foram mantidas aquecidas até próximo à ebulição com agitação contínua em torno de 1 h e os precipitados foram separados por filtração, lavados com água destilada até a eliminação dos íons cloreto ou sulfato (teste qualitativo com solução de AgNO₃/HNO₃ para cloreto ou com solução de BaCl₂ para sulfato). Os compostos assim obtidos foram secos a temperatura ambiente e mantidos em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

3.3 Análise dos Compostos Preparados

3.3.1 Complexometria

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica [21, 22]. Este fato está relacionado com as elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, pois o EDTA atua como ligante hexadentado, formando um quelato que forma complexos octaédricos com vários íons.

Os teores totais dos íons metálicos nos compostos sólidos foram determinados por complexometria com solução padrão de EDTA na concentração de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme descrito por Oliveira e colaboradores [22] e por Flaschka [21].

Para o preparo das soluções contendo íons a serem determinados, pesou-se amostras de cada um dos compostos utilizando-se balança analítica, com massas em torno de 0,050 g e com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas durante 30 minutos em cadinho de porcelana a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, em forno EDGCON 3P programado para o aquecimento a uma razão de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos nos respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béquer de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. As soluções resultantes foram devidamente preparadas conforme as referências citadas. Por fim, as titulações foram realizadas, em triplicata, com bureta de pistão com precisão de 0,0025 mL e com alíquotas de 10,00 mL das soluções dos cloretos metálicos.

3.3.2 Determinação dos teores de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

As porcentagens de carbono e hidrogênio nos compostos foram obtidas a partir da perda de massa da curva termogravimétrica, com base no fato que na decomposição térmica ocorre com a formação de resíduo de estequiometria conhecida.

3.3.3 Difratomia de raios X

A cristalinidade dos compostos foi verificada utilizando o difratômetro Siemens D 5000 com tubo de cobre, submetidos a 20 kV, corrente de 20 mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro e exposta à radiação da cmada K do cobre ($5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$).

3.3.4 Análise térmica

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC foram obtidas em dois sistemas de análise térmica, modelo SDT 2960 e DSC Q10, ambos da TA Instruments. O gás de purga utilizado foi fluxo de ar com vazão de 100 mL min^{-1} (TG-DTA) e 50 mL min^{-1} para experimentos no DSC. A razão de aquecimento adotada foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com amostras pesando cerca de 7 mg para TG-DTA e 3 mg para DSC. Suporte de amostra de alumina e de alumínio, este último com tampa perfurada, foram usados para obtenção das curvas TG-DTA e DSC, respectivamente.

3.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR, na resolução de 4 cm^{-1} e na região compreendida entre $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

3.3.6. Análise dos gases liberados

Os experimentos de TG-FTIR foram realizados utilizando-se um analisador termogravimétrico Mettler TG-DSC, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de $225 \text{ }^\circ\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N_2 . Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram monitorados e identificados principalmente com base nos espectros de referência de FTIR disponível na biblioteca NICOLET.

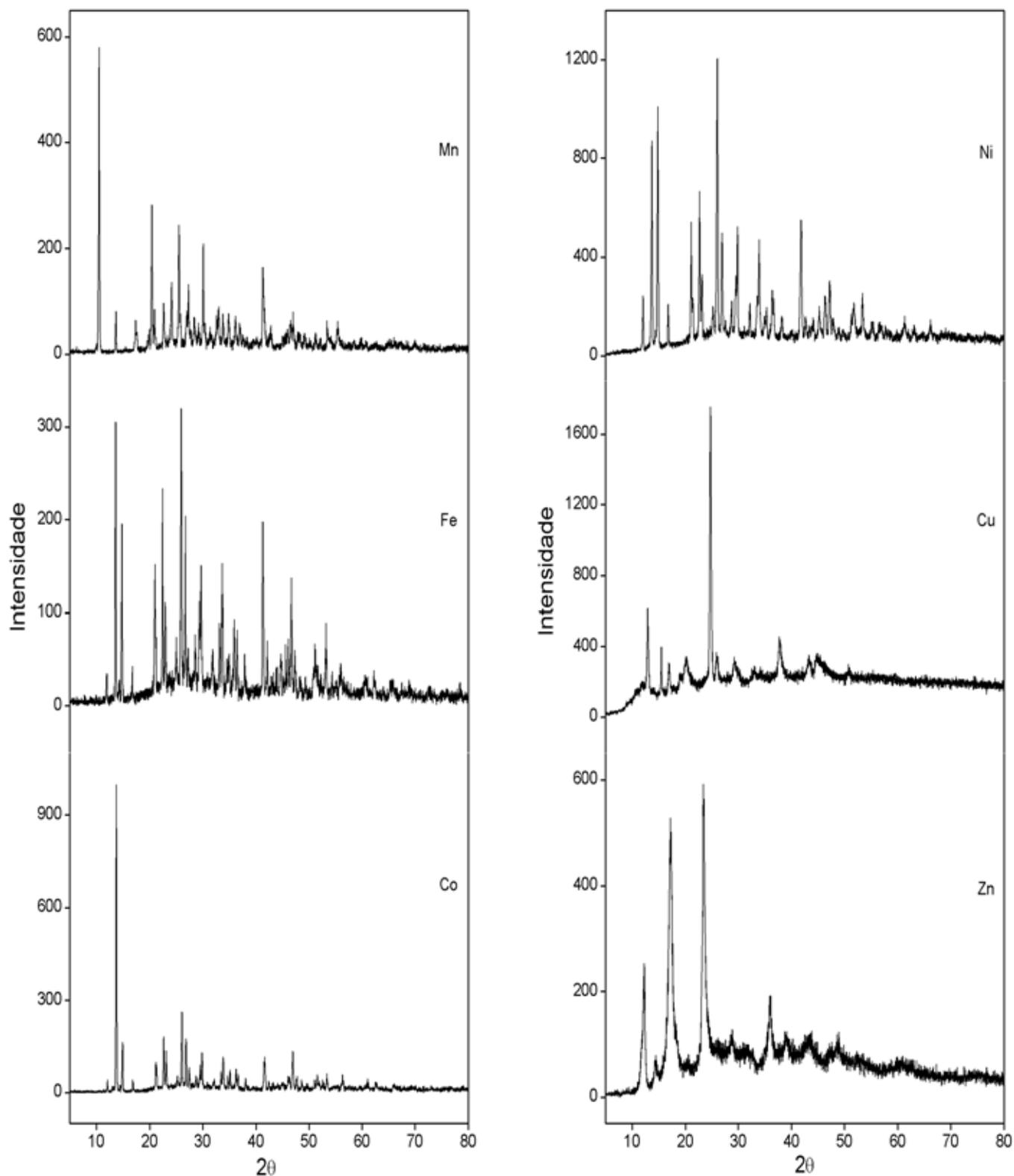
4. Resultados e discussão

4.1 Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios-X pelo método do pó (Figura 3) mostram que todos os compostos têm estrutura cristalina, e somente ferro e níquel apresentam evidência de isomorfismo. A cristalinidade destes compostos segue a ordem: $\text{Co} > \text{Mn} = \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn}$. As diferenças na cristalinidade desses compostos esta relacionada à velocidade de precipitação,

uma vez que os compostos sólidos foram obtidos aquecendo a solução até o início da ebulição e o aquecimento, assim como o tempo de ebulição, não foi controlado.

Figura 3 - Difratoformas de raios X dos compostos: (a) MnL_2 , (b) FeL_2 , (c) CoL_2 , (d) NiL_2 , (e) CuL_2



4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os dados espectroscópicos de reflectância total atenuada do nicotinato de sódio e seus compostos com os íons metálicos considerados neste trabalho são mostrados na Tabela 2. A investigação foi focada principalmente no intervalo de 1700 e 1300 cm^{-1} por ser mais informativo ao tentar atribuir sítios de coordenação. No nicotinato de sódio, a banda de média intensidade em 1566 cm^{-1} e banda forte localizada em 1402 cm^{-1} são atribuídas às frequências assimétricas e simétricas do grupo carboxilato, respectivamente, de acordo com Ref. [26].

Tabela 2 - Dados espectroscópicos dos nicotinatos de alguns íons metálicos bivalentes. [L = nicotinato; weak (w) = fraco; strong (s) = forte; medium (m) = médio; $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrica da carboxila; $\nu_s(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico da carboxila; $\Delta\nu$ = diferença entre as frequências $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$; $\nu(\text{C=C})_{ar}$ = estiramento do anel.]

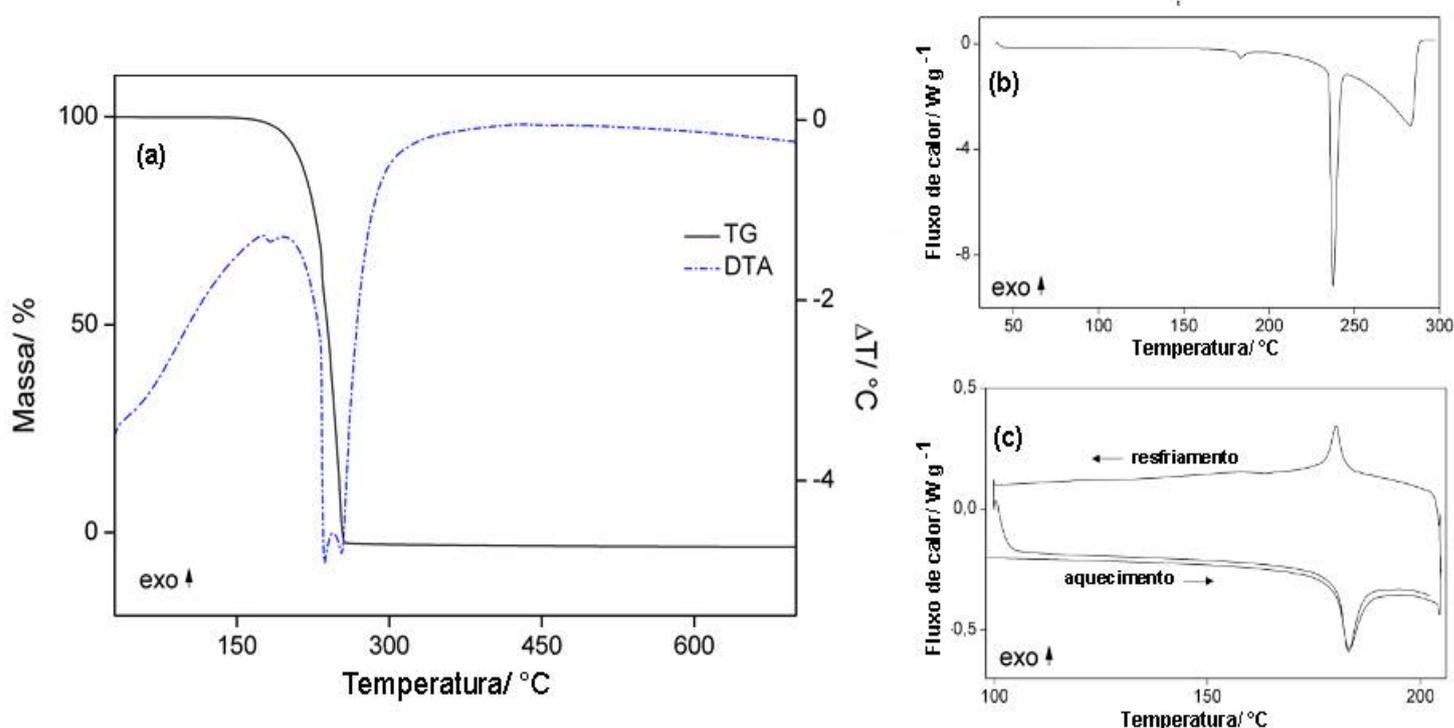
Compostos	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\nu_s(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu(\text{C=C})_{ar}$ cm^{-1}
NaL	1566 m	1402 s	164	1613 s, 1603 s, 1591 m
Mn(L) ₂ ·2H ₂ O	1563 m	1391 s	172	1603 m, 1592m
Fe(L) ₂ ·3,5H ₂ O	1566 m	1388 s	178	1609 m, 1588 m
Co(L) ₂ ·4,5H ₂ O	1568 m	1387 s	181	1610 m, 1588 m
Ni(L) ₂ ·4,5H ₂ O	1570 m	1390 s	180	1612 m, 1589 m
Cu(L) ₂ ·0,25H ₂ O	1595 m	1383 s	212	1652 w, 1628 s
Zn(L) ₂	1564 m	1398 s	166	1618 s, 1599 m

Para os compostos sintetizados, as frequências de estiramento assimétricas e simétricas estão localizados entre 1595-1563 e 1398-1383 cm^{-1} , respectivamente. A análise das frequências das bandas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$ indicam que complexação foi efetuada através do grupo carboxilato [19] e os dados dos espectros de infravermelho sugerem que a ligação do grupo carboxilato de metal é unidentada ou pseudo-ponte [20,29].

4.3 Análise térmica do ácido nicotínico

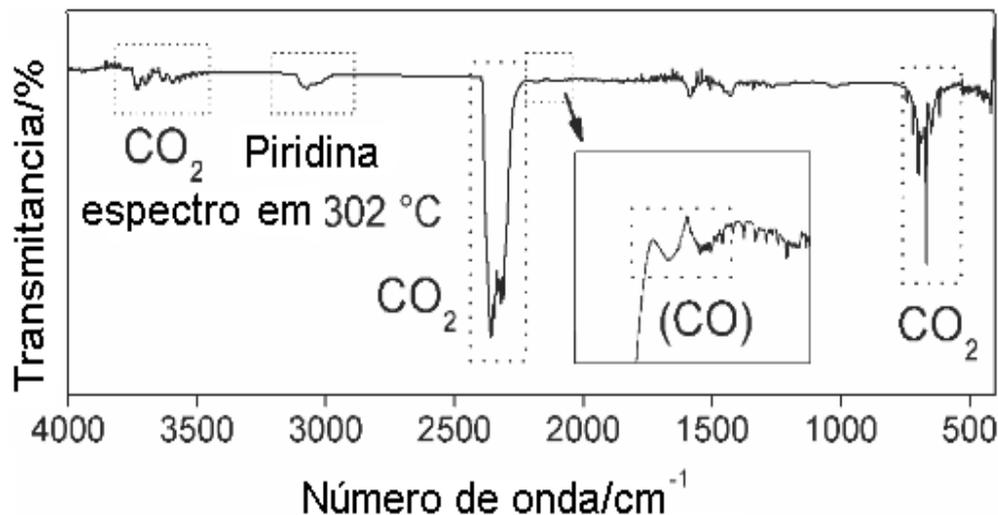
As curvas TG-DTA e DSC do ácido nicotínico são apresentadas na Figura 4a e 4b. Essas curvas mostram a perda de massa total em uma única etapa, entre 181 e 260 °C (TG) e picos endotérmicos em 183, 235, 254 °C (DTA) ou 183, 237 e 283 °C (DSC). O início da perda de massa entre 181 e 185 °C sugere que o pico endotérmico observado em 183 °C seja devido a esta perda. Contudo, a curva DSC do ácido nicotínico aquecido até 205 °C e resfriado até 100 °C mostrou que esse evento térmico é devido a uma transição de fase reversível, Fig. 4c, e quando a amostra foi aquecida em tubo de vidro até 190 °C durante 15 minutos, a sublimação do composto foi observada. O espectro infravermelho do produto da sublimação foi igual ao espectro da amostra original. O segundo e terceiro pico endotérmico são atribuídos à fusão e evaporação da amostra, respectivamente. Em outro experimento realizado em tubo de ensaio até 260 °C, como indicado nas curvas TG-DTA, também foi observada a fusão seguida por evaporação do composto e o espectro de infravermelho do condensado produzido pela evaporação também foi igual ao espectro da amostra original, de acordo com a referência [27] e desacordo com a referência [28].

Figura 4 - (a) Curvas TG-DTA simultâneas do ácido nicotínico ($m = 7,070$ mg), (b) Curva DSC do ácido nicotínico ($m = 5.155$ mg) e (c) Curva DSC em ciclo do ácido nicotínico (4.817 mg).



Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram monitorados e identificados principalmente na base de sua referência FTIR disponível em bibliotecas NICOLET, como piridina e CO_2 , como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Espectro infravermelho dos gases liberados durante a decomposição térmica do ácido nicotínico.

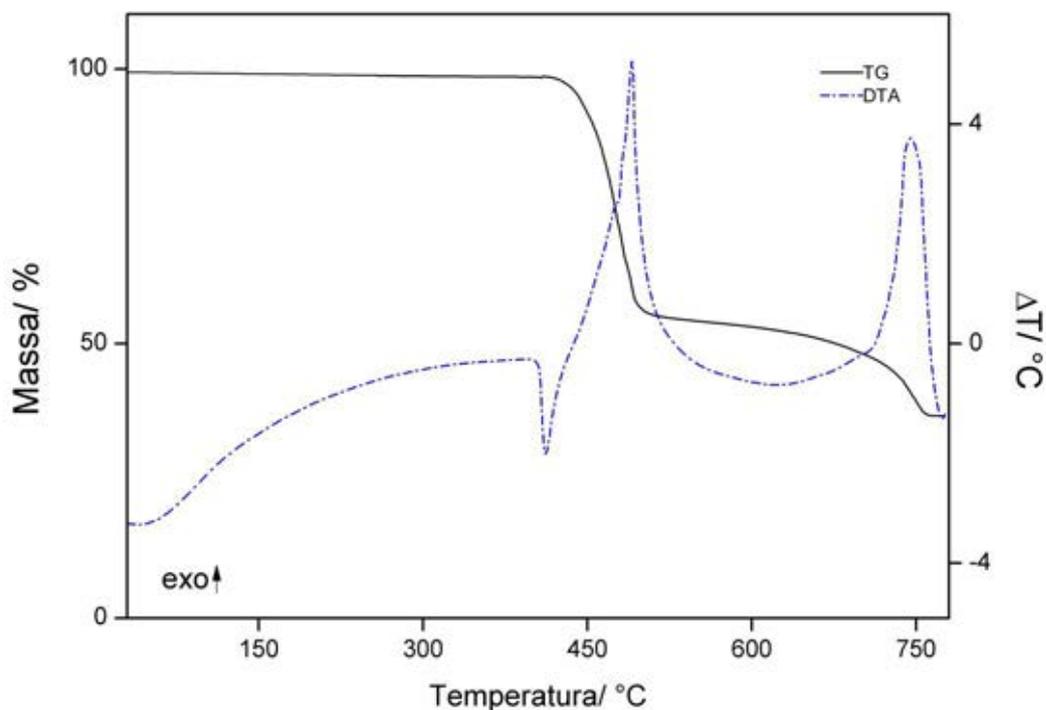


4.4 Análise térmica do nicotinato de sódio anidro

Para o nicotinato de sódio anidro as curvas TG-DTA, Fig. 6, mostram a perda de massa ocorrendo em duas etapas e os eventos térmicos correspondentes a essas perdas, ou devido a fenômeno físico. O pico endotérmico em 410 °C sem perda de massa no correspondente na curva TG é devido a fusão do composto. A primeira perda de massa entre 420-505 °C, com perda de 45,32% que corresponde ao pico exotérmico em 490 °C, atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com a formação de carbonato de sódio e resíduo de carbono.

A última perda de massa entre 505 e 765 °C, com perda de 17,99%, que corresponde ao pico exotérmico em 740 °C, atribuído à oxidação dos resíduos carbonáceos. Cálculo com base na perda de massa total até 765 °C está de acordo com a formação de carbonato de sódio como resíduo final (Cal. = 63,48%; TG = 63,31%), que foi confirmado realizando teste com de solução de ácido clorídrico no resíduo final da curva TG-DTA.

Figura 6 - Curvas TG-DTA simultâneas do nicotinato de sódio ($m = 6,7284 \text{ mg}$)



4.5 Cálculo de fórmula geral e de perda de massa teórica.

Os dados das curvas TG-DTA possibilitam uma grande variedade de informações a respeito da amostra, uma vez que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida. Para facilitar o entendimento das relações entre os compostos sintetizados e os valores teóricos referentes a eles, utilizou-se o nicotinato de cobalto (sessão 3.6.3) como representativo dos cálculos realizados para determinação da fórmula molecular dos compostos, bem como o cálculo de variação de massa teórica.

$$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02\text{g}$$

$$\text{MM}_{\text{cobalto}} = 58,933\text{g}$$

$$\text{MM}_{\text{nicotinato (C}_5\text{H}_4\text{NCOO}^-)} = 122,10\text{g}$$

$$\Delta m_1 = 1,4767\text{mg} = 20,94\%$$

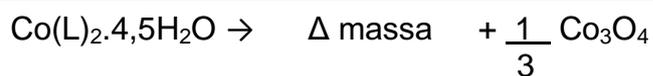
$$\Delta m_2 = 4,1057\text{mg} = 58,22\%$$

$$\text{Resíduo} = 1,4696\text{mg} = 20,84\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{20,94\text{g}}{18,02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{1,1620}{0,2596} = 4,299 \approx 4,5 \text{ mol}$$

$$\Delta(\text{L}) \rightarrow \frac{58,22\text{g}}{122,10\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{0,4768}{0,2596} = 1,836 \approx 2 \text{ mol}$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \frac{20,84\text{g}}{80,266\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \frac{0,2596}{0,2596} = 1 \text{ mol}$$



$$384,223\text{g} \text{ ----- } 80,266\text{g}$$

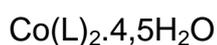
$$100\% \text{ ----- } X$$

$$X = 20,89\%$$

Valor teórico para perda de massa.

Valor Obtido na curva TG = 20,77%

Erro de 0,12%



4.6 Cálculo de porcentagem de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

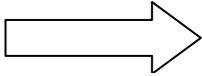
Aproveitando a discussão e o exemplo citado no item 4.5, podemos também calcular os teores (%) de carbono, nitrogênio e hidrogênio. De acordo com a curva TG, a perda de massa total do nicotinato de cobalto, acima de 440 °C é concordante com a formação de Co_3O_4 como resíduo final (Calc = 79,11%; TG = 79,16%).

$$\text{MM } \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NOO})_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} = 384,24\text{g}$$

$$12 \text{ C} \times 12,01\text{g} = 144,12\text{g}$$

$$2 \text{ N} \times 14,01\text{g} = 28,02\text{g}$$

$$17 \text{ H} \times 1,01\text{g} = 17,17\text{g}$$


 Divide pela MM do composto
 e multiplica por 100.

$$\text{C} = 37,51\%$$

$$\text{N} = 7,29\%$$

$$\text{H} = 4,47\%$$

Valor
teórico

79,11% de perda de massa (valor teórico) ----- 79,16% de perda de massa (TG)

$$\text{C} = 37,51\% \text{ ----- } \text{C} = 37,53\%$$

$$\text{N} = 7,29\% \text{ ----- } \text{N} = 7,30\%$$

$$\text{H} = 4,47\% \text{ ----- } \text{H} = 4,47\%$$

Valor
experimental
(TG)

4.7 Análise térmica dos compostos

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC dos compostos são mostradas nas Figuras 7 e 9-13. Estas curvas mostram perdas de massa em uma, duas ou três etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas ou devido a um fenômeno físico.

As curvas também mostram que a estabilidade térmica dos compostos hidratados (I), dos anidros (II), bem como a temperatura final de decomposição térmica (III) mostrada pelas curvas TG-DSC dependem da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

(I) $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cu}$

(II) $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe}$

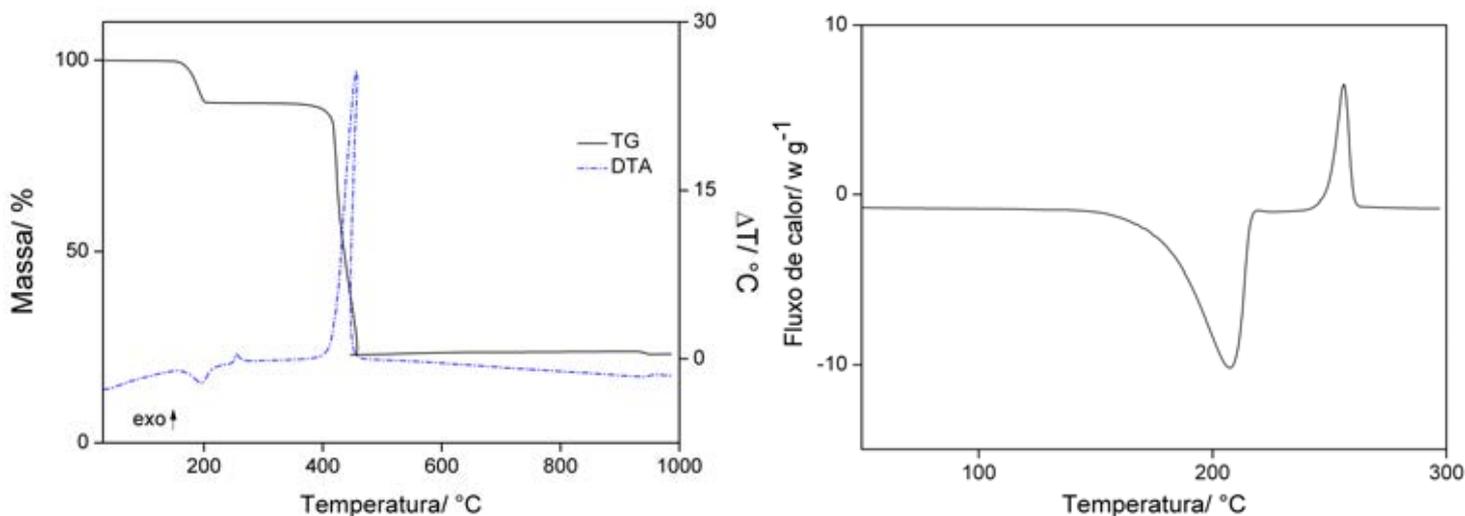
(III) $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe}$

O comportamento térmico dos compostos também dependente da natureza do íon metálico e assim as características de cada um destes compostos são discutidas individualmente.

4.7.1. Nicotinato de manganês(II)

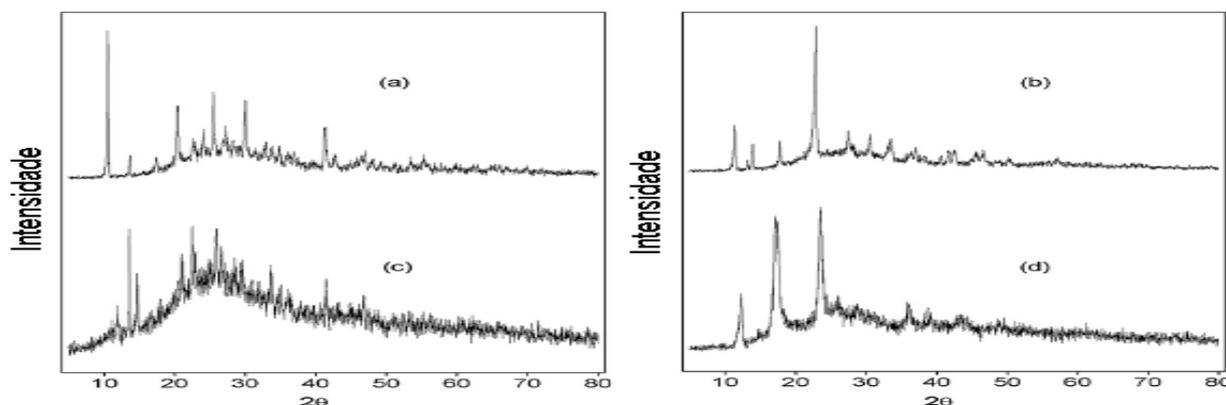
As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 7. A primeira perda de massa entre 155 e 210 °C, corresponde ao pico endotérmico em 195 °C (DTA) e 208 °C (DSC) é devido à desidratação, com perda de 2H₂O (calc = 10,75%; TG = 11,11%). O composto anidro é estável até 380 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 380 e 460 °C com perda de 65,85%, corresponde a um pico exotérmico a 460 °C (DTA) atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica.

Figura 7 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,045$ mg), e DSC ($m = 3,098$ mg) do nicotinato de manganês.



A perda de massa total até 460 °C está de acordo com a formação de Mn₃O₄ como resíduo final (Calc = 77,25%, TG = 76,96%). Os perfis das curvas TG-DTA nesta etapa mostram que a decomposição térmica ocorre com a combustão. O pequeno ganho de massa (0,82%), que ocorre lentamente entre 460 e 925 °C é atribuída à reação de oxidação do Mn₃O₄ para Mn₂O₃ e a perda de massa observada entre 925 e 950 °C, correspondente ao pico endotérmico em 940 °C, é atribuída a reação de redução de Mn₂O₃ para Mn₃O₄ (calc = 0,80%, TG = 0,67%). O pico endotérmico em 254 °C (DTA), e 256 °C (DSC), sem perda de massa na curva TG é atribuído a transição de fase irreversível como pode ser visto na fig. 8 (a e b).

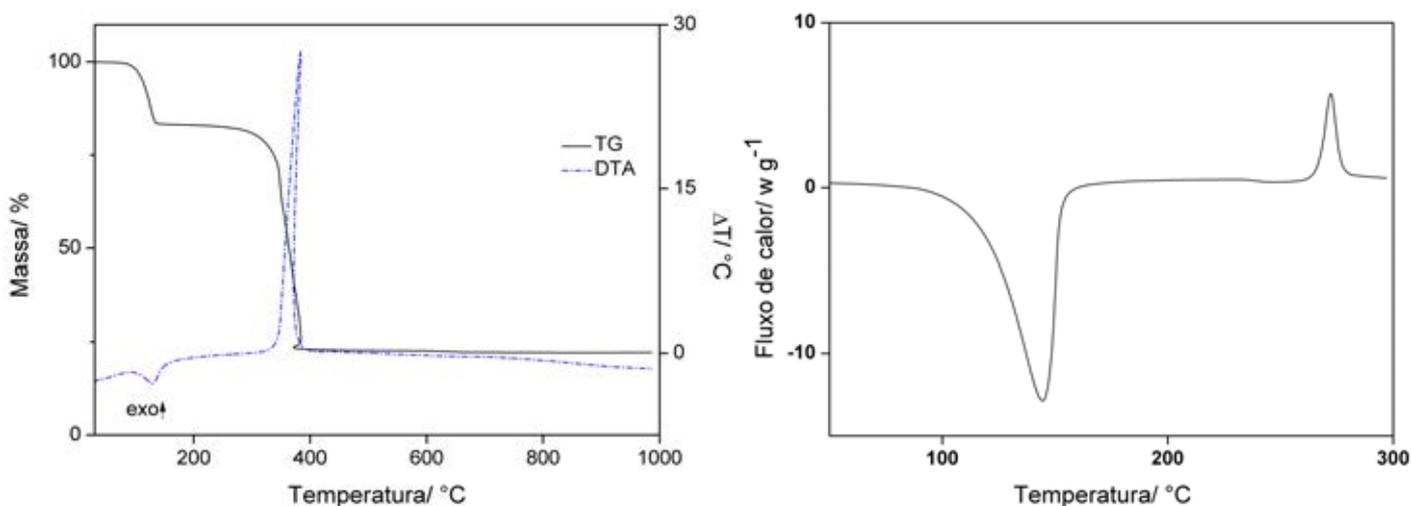
Figura 8 - Difração de raio-X pelo método do pó dos nicotínatos de manganês e cobalto, como representativos dos compostos que tem transição de fase. (a) Mn aquecido até 225 °C, (b) Mn aquecido até 275 °C, (c) Co aquecido até 225 °C, (d) Co aquecido até 300 °C.



4.7.2. Nicotinato de Ferro(II)

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 9. Estas curvas mostram a perdas de massa em duas etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, ou devido a fenômeno físico (DSC). A primeira perda de massa entre 75 e 145 °C, correspondente a um pico endotérmico em 130 °C (DTA) e 144 °C (DSC) é atribuído à desidratação com perda de $3,5\text{H}_2\text{O}$ (Calc = 17,37%, TG = 17,29%). O composto anidro é estável até 260 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 260 e 400 °C, com perda de 60,72%, o que corresponde a um pico exotérmico em 382 °C (DTA) atribuída a oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica, e a oxidação do Fe (II) a Fe (III). A perda de massa total até 400 °C está de acordo com a formação de Fe_2O_3 como resíduo final (Calc = 22,22%, TG = 21,99%). O pico endotérmico em 272 °C (DSC) é atribuído a transição de fase irreversível.

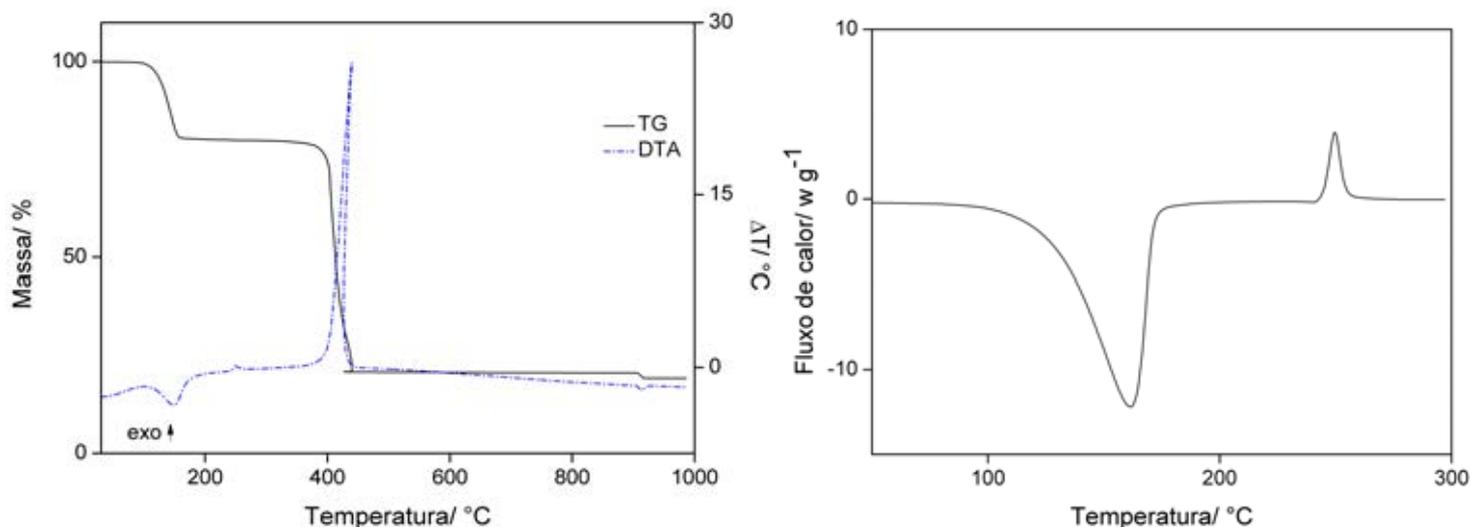
Figura 9 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,080 \text{ mg}$), e DSC ($m = 3,010 \text{ mg}$) do nicotinato de ferro.



4.7.3. Nicotinato de cobalto(II)

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 10. Estas curvas mostram perdas de massa em três etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas ou devido a fenômeno físico. A primeira perda de massa entre 90 e 165 °C, correspondente a um pico endotérmico a 150 °C (DTA) e 162 °C (DSC) é atribuído à desidratação que ocorre em uma única etapa com perda de 4,5H₂O (Calc = 21,10% , TG = 20,94%). O composto anidro é estável até 365 °C, e acima dessa temperatura a decomposição térmica também ocorre em uma única etapa, entre 365 e 440 °C, com perda de 58,22%, que corresponde a um pico exotérmico em 440 °C atribuído à oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica. Os perfis das curvas TG-DTA correspondentes a esta etapa também mostram que a decomposição térmica ocorre com combustão. A perda de massa total até 440 °C está de acordo com a formação de Co₃O₄, como resíduo final (Calc = 79,11%; TG = 79,16%). A última perda de massa (1,59%) entre 905 e 925 °C, correspondente a um pico endotérmico a 910 °C, deve-se à redução de Co₃O₄ para CoO (Calc = 80,50%, TG = 80,76%) e de acordo com a literatura [29].

Figura 10 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7.052\text{mg}$), e DSC ($m = 3.065\text{ mg}$) do nicotinato de cobalto.

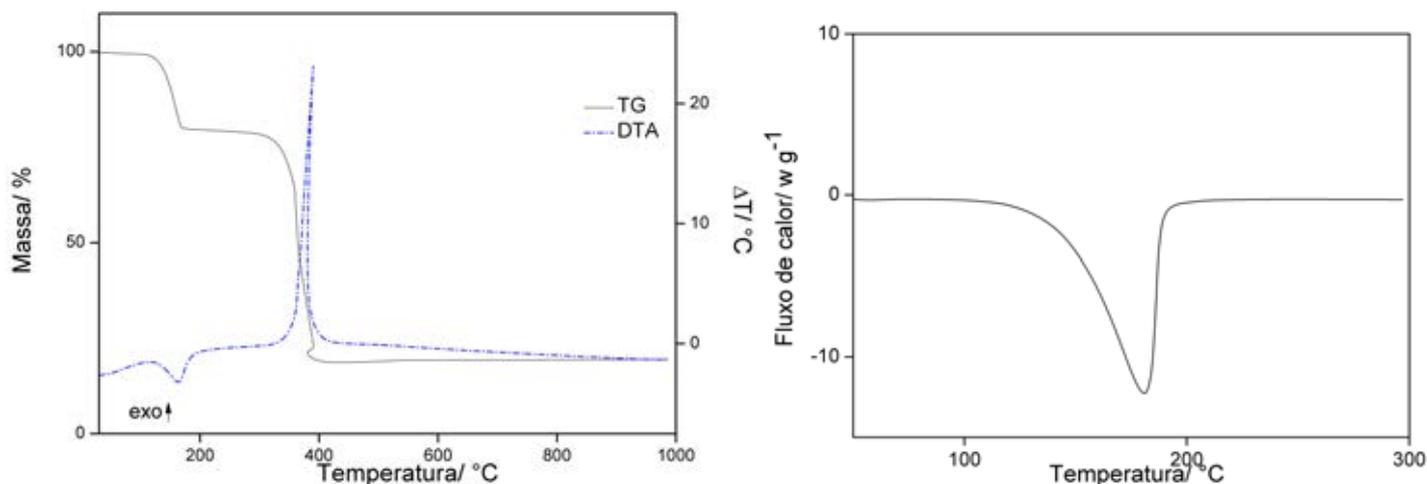


4.7.4 Nicotinato de níquel(II)

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 11. A primeira perda de massa entre 110 e 190 °C corresponde a um pico endotérmico a 165 °C (DTA) e 181 °C (DSC) é devido à desidratação, com perda de 4,5H₂O (Calc = 21,12%, TG = 21,16%). O composto anidro é estável até 295 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma única etapa, entre 295 e 410 °C, com perda de 59,25%, que corresponde a um pico exotérmico em

390 °C atribuído à oxidação de a matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica, com a formação de uma mistura de Ni e NiO. O ganho de massa (0,28%), que ocorre lentamente entre 500 e 980 °C, com indício de um evento exotérmico atribuído à oxidação de uma mistura de Ni e NiO à NiO. A perda de massa total de até 980 °C está de acordo com a formação de NiO, como resíduo final (Calc. = 80,54%, TG = 80,49%).

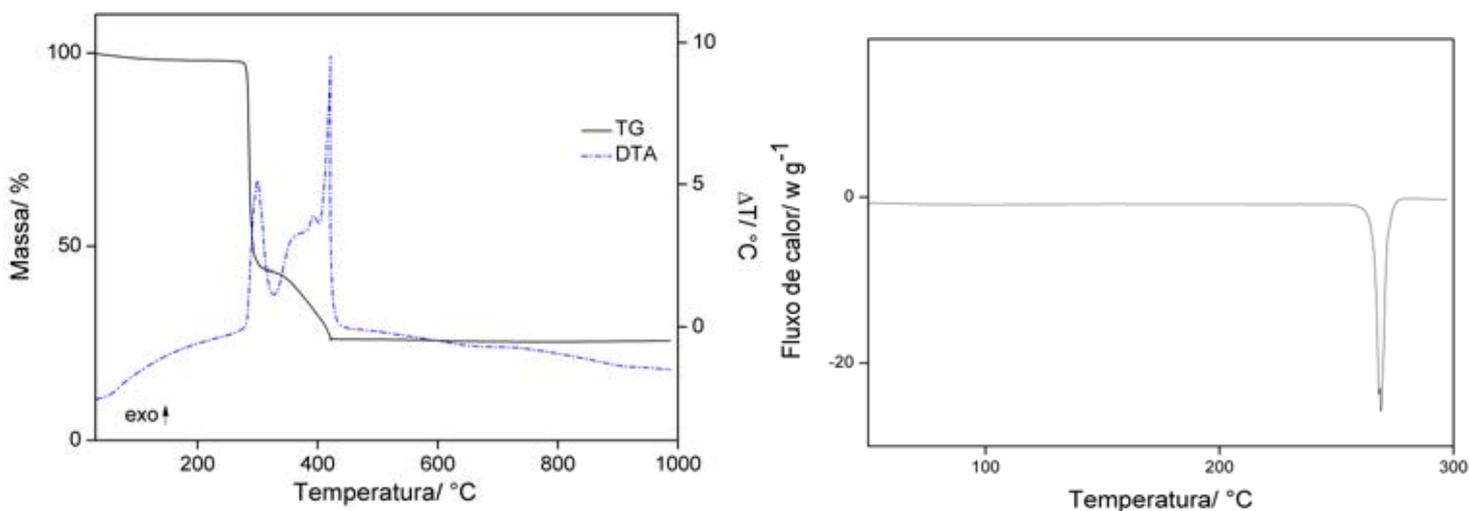
Figura 11 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,081$ mg), e DSC ($m = 3,018$ mg) do nicotinato de Níquel.



4.7.5 Nicotinato de cobre(II)

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 12. A pequena perda de massa observada entre 40 e 100 °C com indício de um evento endotérmico é atribuída a perda $0,25\text{H}_2\text{O}$ (Calc. = 1,44%, TG = 1,40%). O composto anidro é estável até 270 °C e acima desta temperatura, a decomposição térmica ocorre em duas etapas consecutivas, entre 270-310 °C e 310-425 °C, com perdas de 54,13 e 18,87%, respectivamente, correspondente aos picos exotérmicos em 300, 395 e 420 °C, atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica. A perda de massa total até 425 °C está de acordo com a formação de CuO, como resíduo final (Calc. = 74,51%, TG = 74,40%). A decomposição térmica do nicotinato de cobre anidro está em desacordo com Ref. [8], provavelmente porque as condições experimentais não eram as mesmas.

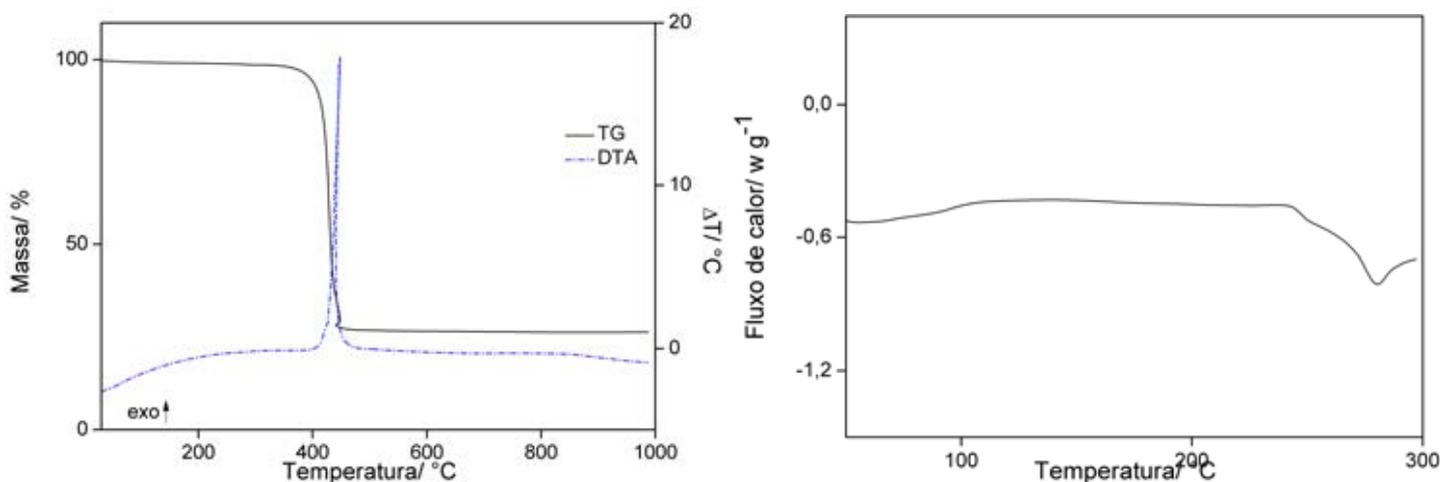
Figura 12 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,006$ mg), e DSC ($m = 3,010$ mg) do nicotinato de Cobre.



4.7.6. Nicotinato de zinco(II)

As curvas TG-DTA simultâneas e DSC são mostradas na Figura 13. Estas curvas mostram que o composto foi obtido no estado anidro e é estável até 325 °C. A decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 325 e 475 °C, correspondente a um pico exotérmico a 445 °C, atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica. Os perfis das curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica também ocorre com combustão. A perda de massa total de até 475 °C está de acordo com a formação de ZnO, como resíduo final (Calc. = 73,72%, TG = 73,55%).

Figura 13 - Curvas TG-DTA simultâneas ($m = 7,038$ mg), e DSC ($m = 3,089$ mg) do nicotinato Zinco.



Para os compostos de manganês, ferro, cobalto e níquel, a diferença observada na temperatura do pico de desidratação nas curvas DTA e DSC é, sem dúvida, devido às condições experimentais, que não eram as mesmas. A desidratação e a entalpia de transição de fase cristalina encontrados para os compostos foram, respectivamente: 148,5 e 33,1 (Mn), 223,6 e 25,6 (Fe), 260,8 e 19,6 (Co) and 256,9 (Ni) kJ mol^{-1} .

4.8 Resultados Analíticos e Termoanalíticos

Na tabela 3 encontram-se os resultados obtidos a partir de cálculos teóricos, termogravimétricos e complexometria com EDTA. Observa-se que não há nenhuma discrepância relevante quanto aos resultados obtidos. Onde L(%) representa a perda de massa em porcentagem da parte orgânica do complexo. De acordo com os respectivos óxidos como resíduo final foi calculada a perda de massa do ligante. Sendo assim, estes resultados permitiram estabelecer a estequiometria destes compostos, a qual está de acordo com a fórmula geral: $\text{ML}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M representa Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), n representa o número de águas no composto e “L” nicotinato ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NCOO}^-$).

Nos compostos no estado sólido os conteúdos dos íons metálicos e nicotinos foram determinados a partir das curvas TG e os teores de carbono e de hidrogênio foram determinados por cálculos baseados nas perdas de massa das curvas TG, uma vez que a perda do ligante ocorreu com a formação de resíduo de estequiometria conhecida.

Tabela 3 - Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $M(C_6H_4NO_2)_2 \cdot nH_2O$.

Composto	Óxido do metal/ %		L (perda)/ %		Água/ %		C/ %		N/ %		H/ %		Resíduo Final	
	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.		TG
Mn(L)₂·2H₂O	22.75	22.62	22.90	66.85	65.85	10.75	11.11	43.03	43.19	8.36	8.39	4.22	4.24	Mn ₃ O ₄
Fe(L)₂·3.5H₂O	22.22	21.99	21.97	60.41	60.72	17.37	17.29	39.69	39.81	7.72	7.74	4.73	4.74	Fe ₂ O ₃
Co(L)₂·4.5H₂O	20.89	20.84	20.77	58.01	58.22	21.10	20.94	37.51	37.53	7.29	7.30	4.47	4.47	Co ₃ O ₄
Ni(L)₂·4.5H₂O	19.46	19.51	19.46	59.23	59.23	21.12	21.12	37.53	37.51	7.30	7.29	5.00	5.00	NiO
Cu(L)₂·0.25H₂O	25.49	25.60	25.83	73.07	73.00	1.44	1.40	46.17	46.10	8.98	8.95	3.40	3.39	CuO
Zn(L)₂	26.28	26.45	26.16	73.72	73.55	---	---	46.55	46.44	9.05	9.03	3.26	3.25	ZnO

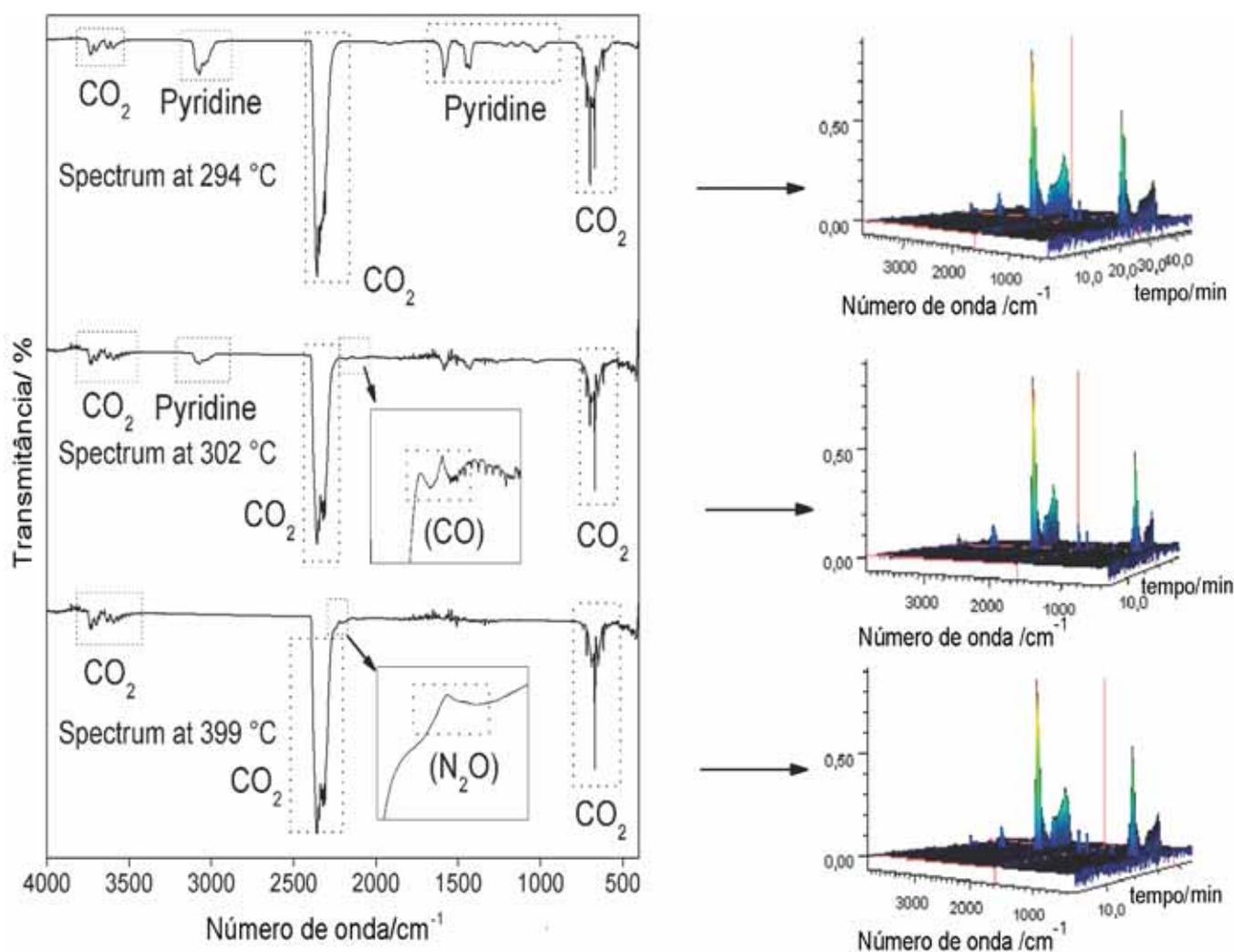
L=nicotinato

4.9 Análise dos produtos gasosos

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do nicotinato de sódio e íons de metais de transição bivalente estudados no presente trabalho foram monitorados por FTIR e foram detectados compostos de monóxido de carbono, dióxido de carbono, piridina e indício de óxido nítrico.

Os espectros de infravermelho dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do composto de cobre, como representante de todos os compostos, estudados neste trabalho são mostrados na figura 14.

Figura 14 - Os espectros de infravermelho dos produtos gasosos libertados durante a decomposição dos compostos: $\text{Cu (L) 2. 0,25 H}_2\text{O}$.



5. Conclusão

Pelas curvas TG-DTA e DSC e espectro FTIR, foi possível verificar que a perda de massa e os eventos térmicos observados para o ácido nicotínico são devido a transição de fase reversível, sublimação, fusão e evaporação .

A decomposição térmica do nicotinato de sódio até 765 °C ocorre com a formação de carbonato de sódio, como resíduo final nesta temperatura. Os resultados da TG, da complexometria e da análise elementar, permitiram estabelecer uma fórmula geral para os compostos sintetizados.

O raios-X mostraram que todos os compostos têm estrutura cristalina, e apenas os compostos de ferro e de níquel, com evidência para a formação de isomorfos. Os dados espectroscópicos de infravermelho sugerem que o nicotinato como um ligante "pseudo-bridging" unidentado para os íons metálicos considerados neste trabalho. As curvas simultâneas TG-DTA e DSC forneceram informações previamente não declarada sobre a estabilidade e decomposição térmica desses compostos em atmosfera de ar dinâmico. O estudo térmico do composto de ferro foi relatado pela primeira vez. Embora, o comportamento térmico dos compostos depende da natureza dos íons do metálicos, os produtos gasosos libertados durante a decomposição térmica dos compostos anidros foram os mesmos.

Referências

- 1 JINGYAN, S.; JIE, L.; YUN, D.; LING, H.; XI, Y.; ZHIYOUNG, W.; YUWEN, L.; CUNXIN, W. Investigation of thermal behavior of nicotinic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 93, n. 2, p. 403-409, 2008.
- 2 YANG, G.; ZHU, H.-G.; LIANG, B.-H.; CHEN, X.-M. Syntheses and crystal structures of four metal-organic co-ordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds. **J. Chem. Soc.**, n. 5, p. 580-585, 2001.
- 3 OLIVEIRA JÚNIOR, J. V. de; ZACCARIOTTO, L. M.; MACIEAL J. N.; SITTART, J. A. Pelagra. **Rev. Soc. Bra. Clin. Med.**, v. 6, p.139-141, 2008.
- 4 KREHL, W. A. Discovery of the effect of tryptofan on niacin deficiency. **Fed. Proc.**, v. 40, p. 1527-1530, 1981.
- 5 HENDRYX, W. M. Pellagra and pellagra like dermatoses. Etiology, differential diagnosis, dermatopathology and treatment. **Semin. Kermatol.**, v. 10 p. 282-292, 1991.
- 6 KLEINSTEIN, A.; WEBB, G. A. Spectroscopic, thermogravimetric and magnetic studies on some metal complexes with pyridine carboxylic acids. **J. Inorg. Nucl.Chem.**, v. 33, p. 405-412, 1971.
- 7 SEKINA, M. M. A.; EL-AZM, M. G. A. Thermochemical behaviour of solid nicotinic hydrazide metal complexes in correlation with their stoichiometry. **Thermochim. Acta**, v. 77, p. 211-218, 1984.
- 8 SILEO, E. E.; MORANDO, P. J.; VEDOVA, C. O. D.; BLESA, M. A. The thermal decomposition of copper(II) nicotinate and isonicotinate. **Thermochim. Acta**, v. 138, p. 233-239, 1989.
- 9 CLEGG, W.; GRESSEY, J. T.; McCAMLEY, A.; STRAUGHAN, B. P. The polymeric structure of aqua cadmium bisnicotinate. **Acta Cryst., Sect. C**, v. 51C, n. 2, p. 234-235, 1995.
- 10 LU, J. Y.; KOHLER, E. E. A new 2-D chiral coordination polymer of [Zn(nicotinate)₂]_n. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 5, p. 600-601, 2002.
- 11 NIE, F.; DENG, Y.; LI, Y.; ZHAO, Y. Synthesis and characterization of copper(II) complexes with nicotinate in different coordination style. **J. Inorg. Biochem.**, v. 96, n. 1, p. 201, 2003.
- 12 LIU, Y.; YU, J.; ZHAO, J.; ZHAUG, H.; DENG, Y.; WANG, Z. Simultaneous thermal analysis of a cobalt(II) complex with nicotinate. **Thermochim. Acta**, v. 419, p. 115-117, 2004.
- 13 WASSON, A. E.; LA DUCA, R. L. Hydrothermal synthesis crystal structures of two 3-D network nickel nicotinate coordination polymers. **Polyhedron**, v. 26, p. 1001-1011, 2007.
- 14 MARTIN, D. P.; SPRINGSTEEN, C. H.; LA DUCA, R. L. Hydrothermal synthesis, structural determination and thermal properties of 2-D-cobalt-based coordination polymers incorporating pendant-arm 3-pyridine carboxylate ligands. **Inorg. Chim. Acta**, v. 360, p. 599-606, 2007.

- 15 TOURKLEY, M. J. F. A.; ABDUL-AZIZ, K. K. A pioneer study on the anti-ulcer activities of copper nicotinate complex $[\text{CuCl}(\text{HNA})_2]$ in experimental gastric ulcer induced by aspirin-pylorus ligation model (Shay model). **Biomed. Pharmacother.**, v. 63, p. 194-201, 2009.
- 16 PRASANNA, S.; BIJINI, B. R.; RAJEUDRA BABU, K.; EAPEN, S.M.; DEEPA, M.; NAIR, C. M. K. Growth and characterisation of a novel polymer of manganese(II) nicotinate single crystal. **J. Cryst. Growth.**, v. 333, p. 36-39, 2011.
- 17 ROUQUEROL, J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis & calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5. p. 21-62.
- 18 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Espectrometria no infravermelho. In: _____. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. p. 67-135.
- 19 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: Wiley, 1997. Part B.
- 20 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 21 FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**: an introduction to theory and practice. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144, p.
- 22 OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Complexometric titration of zinc, copper, and cobalt. **Ecl. Quim.**, v. 10, p. 7-10, 1985.
- 23 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. **J. Chem. Soc.**, v. 17, p. 634, 1964. Special publication.
- 24 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1974. 966 p.
- 25 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Plenum Press, 1998.
- 26 ZELENÁR, V.; VARGOZÁ, Z.; GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc (II) carboxylates with their structures. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 66, p. 262-272, 2007.
- 27 JIUGYAN, S.; LIE, L.; YUN, D.; LING, H.; XI, Y.; ZHIYOUNG, W.; YUWEN, L.; CUNXIN, W. Investigation of thermal behaviour of nicotinic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 93, p. 403-409, 2008.
- 28 WANG, S. X.; TAN, Z. C.; DI, Y. Y.; XU, F.; WANG, M. H.; SUU, L. X.; ZHANG, T. Calorimetric study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 76, p. 335-342, 2004.

29 CAIRES, F. J.; LIMA, L. S.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compound with some transition metal ions. **Thermochim. Acta**, v. 500, p. 6-12, 2010.