

ELIAS YUKI IONASHIRO

**Síntese, Caracterização e Estudo
Termoanalítico dos 2-Metoxibenzalpiruvatos
de Lantanídeos (III), exceto Promécio, e de
Ítrio (III) do estado sólido.**

Tese apresentada para a obtenção ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, no Programa de Pós Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Ferttonani

Araraquara

2006

Curriculum Vitae

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Elias Yuki Ionashiro

Sexo: masculino

Filiação: Massao Ionashiro e Yasuko Ionashiro

Nascimento: 08/05/1979, Araraquara/SP - Brasil

Carteira de identidade: 289907081 / SSP / SP / 10/07/1992

CPF: 22259043836

Endereço profissional:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica.

Av. Francisco Degni s/n

Quitandinha

14800900 Araraquara, SP - Brasil

Telefone: (16) 2016739 Fax: 2227932

E-mail: ionashir@posgrad.iq.unesp.br

Endereço residencial:

Rua José Waldemar Barbieri, 57

Carmo

14800450

Araraquara, SP - Brasil

Telefone: (16) 33227924

Celular: (42) 88096537

E-mail: yukidamaru@hotmail.com

1. IDIOMAS

Compreende: Inglês (Bem), Japonês (Razoavelmente).

Fala: Inglês (Bem), Japonês (Razoavelmente).

Lê: Inglês (Bem), Japonês (Pouco).

Escreve: Inglês (Razoavelmente), Japonês (Pouco).

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

1997 - 2000 Graduação em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, IC-PIBIC 1999 - 2000

Brasil.

2001 - 2003 Mestrado em Química Araraquara.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: ESTUDO TERMOANALÍTICO DAS REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO NA INTERFASE METÁLICA DOS SISTEMAS Pt-Rh / Hg, EMPREGANDO A LIGA DE COMPOSIÇÃO Pt-Rh(30%).

Ano de obtenção: 2003.

Orientador: Fernando Luis Fertoni.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, 2001 - 2003

Brasil.

2003-2006 Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS 2-METOXIBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDIOS (III), EXCETO PROMÉCIO E DE ÍTRIO (III), NO ESTADO SÓLIDO.

Orientador: Fernando Luis Fertoni.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, 2003-2006

Brasil.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR**1997 - 1997 Extensão universitária em Iso 9000.(Carga horária 8h)**

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

1998 - 1998 Extensão universitária em O Papel do Químico nas Ciências Médicas. (Carga horária: 8h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

1999 - 1999 Vidros Fundamentos e Aplicações. (Carga horária: 8h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

2000 - 2000 Extensão universitária em Bioeletroquímica. (Carga horária: 16h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

2002 - 2002 Conceitos Fundamentais da Metrologia Em Química. (Carga horária: 3h)

Sindicato das Indústrias de Produtos Químicos Para Fins Industriais e da Pe, SINPROQUIM,
São Paulo, Brasil.

2003 - 2003 Introdução a Química Forense. (Carga horária: 6h)

Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Minas Gerais, Brasil.

2003 - 2003 O Cotidiano do Ensino Médio. (Carga horária: 4h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

6 PRÊMIOS E TÍTULOS

1. 1999 MENÇÃO HONROSA, CIC-UNESP.
2. 2000 SPECIAL AWARDS, ELECTROCHEMICAL SOCIETY.
3. 2002 PREMIO IVO GIOLLITO - 2º LUGAR, ABRATEC.

7.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA**7.1.1 Trabalhos publicados em anais de eventos**

1. IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; SOUZA, Gledison Rogério de; IONASHIRO, Massao; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo Eletroquímico das reações em estado sólido na interfase metálica da liga PtRh(30%) com Mercúrio eletrodepositado. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2000, São José do Rio Preto. XII - Congresso de Iniciação Científica – 1999 Ciências exatas - Resumos. 2000. v. XII, p. 98-98.
2. SOUZA, Gledison Rogério de; IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; FERTONANI, Fernando Luis. ESTUDO DAS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO DO SISTEMA Ir-Hg: UMA ABORDAGEM TERMOANALÍTICA E ELETROQUÍMICA. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2000, São José do Rio Preto. XII- Congresso de Iniciação Científica - 2000 - Ciências Exatas - Resumos. 2000. v. XII, p. 101-101.

3. SOUZA, Gledison Rogério de; IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; IONASHIRO, Massao; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo termoanalítico e Eletroquímico das reações do mercúrio com metais nobres, parte II: O sistema Ir-Hg. In: 1º -CONIC, 2001, São Paulo. Anais do CONIC SEMESP. 2001. v. 1, p. 214-214.
4. IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; MILARÉ, Edilson; BENEDETTI, Assis Vicente; IONASHIRO, Massao; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo Eletroquímico das reações em Estado Sólido na interface metálica PtRh(30%)/Hg. In: SIBEE, 2001, Gramado. 2001.
5. IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; SOUZA, Gledison Rogério de; IONASHIRO, Massao; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo das reações em estado sólido da interface metálica Pt-Rh(30%) com Mercúrio eletrodepositado. In: SBPC, 2001, Salvador. 2001.
6. SOUZA, Gledison Rogério de; IONASHIRO, Elias Yuki; FERTONANI, Fernando Luis. Termogravimetria Aplicada ao estudo da reação em estado sólido do Hg com a Platina. In: III-CBRATEC, 2002, Poços de Caldas. 2002. v. 3, p. 12-12.
7. MILARÉ, Edilson; IONASHIRO, Elias Yuki; FERTONANI, Fernando Luis. Influência da deposição de óxidos por voltametria cíclica repetitiva e potencial controlado na reatividade do Ir com Hg. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE ELECTROQUIMICA, 2002, Évora. 2002.
8. IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; MILARÉ, Edilson; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo Termogravimétrico da Influência do teor de Rh na Matriz de Platina, frente ao Hg eletrodepositado. In: III-CBRATEC, 2002, Poços de Caldas. 2002. v. 3, p. 9-9.

- 9.** IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; BENEDETTI, Assis Vicente; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo termoanalítico e Eletroquímico da Influência do teor de Ir na reatividade da Pt frente ao Hg eletrodepositado. Parte I: PtIr(30%)/Hg. In: III-CBRATEC, 2002, Poços de Caldas. 2002. v. 3, p. 14-14.
- 10.** MIGLIATO FILHO, José Roberto; IONASHIRO, Elias Yuki; PEZZA, Helena Redigolo; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo termoanalítico de dispersões sólidas contendo Hexametenotetramina. In: III-CBRATEC, 2002, Poços de Caldas. 2002. v. 3, p. 11-11.
- 11.** IONASHIRO, Elias Yuki; MILARÉ, Edilson; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo do comportamento eletroquímico e térmico na interfase PtRh30%-Hg. In: XV - CONGRESSO IBERIO-AMERICANO DE ELETROQUIMICA, 2002, Évora. 2002.
- 12.** IONASHIRO, Elias Yuki; TURQUETTI, José Ricardo; MILARÉ, Edilson; MARCOMINI, Marco Roberto; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh-15%-Hg. In: XIII-SIBEE, 2002, Araraquara. Anais do XIII - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. 2002. v. XIII, p. 235-237.
- 13.** MIGLIATO FILHO, José Roberto; IONASHIRO, Elias Yuki; PEZZA, Helena Redigolo; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo da interação princípio ativo-excipientes por efeito da temperatura em dispersões sólidas padrão contendo HMT. In: XLII- CONGRESSO BRASILEIRO DE QUIMICA, 2002, Rio de Janeiro. 2002.
- 14.** MOITINHO, Andrea Bulhões Silva; IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; FERTONANI, Fernando Luis. Decomposição térmica de Quelatos H₂[M(EDTA)]: M =Mg, Ca, Sr e Ba. In: III-CBRATEC, 2002, Poços de Caldas. 2002. v. 3, p. 10-10.

- 15.** MOITINHO, André Bulhões Silva; IONASHIRO, Elias Yuki; PASTRE, Ieda Aparecida; FERTONANI, Fernando Luis. Síntese do Estudo termoanalítico do Poli(Vinil Álcool-Co-Vinil Sulfato de Potássio) 55%-(PVA55) e compósitos MM-PVA-55 e MM-PVA. In: 26 RASBQ, 2003, Poços de Caldas. 2003.
- 16.** IONASHIRO, Elias Yuki; HEWER, Thiago Do Santos Reis; ALMEIDA, Eduardo Tono de; FERTONANI, Fernando Luis; IONASHIRO, Massao. Estudo termoanalítico (TG e DSC) do comportamento do tecido capilar humano no auxílio da ciência forense. In: 26ºRASBQ, 2003, Poços de Caldas. 2003.
- 17.** BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Elias Yuki; SCHNITZLER, Egon; SIQUEIRA, Adriano Buzutti de; IONASHIRO, Massao. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de Y(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III) no estado sólido. In: CBQ, 2004, Fortaleza. 2004.
- 18.** IONASHIRO, Elias Yuki; BANNACH, Gilbert; FERTONANI, Fernando Luis; IONASHIRO, Massao. Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxibenzalpiruvatos de Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) e Ho(III) no estado sólido. In: CBQ, 2004, Fortaleza. 2004.
- 19** IONASHIRO, Elias Yuki; HEWER, Thiago dos Santos Reis; TONON, Eduardo; FERTONANI, Fernando Luis. ESTUDO TERMOANALÍTICO (TG E DSC) DO COMPORTAMENTO DO TECIDO CAPILAR HUMANO NO AUXÍLIO DA CIÊNCIA FORENSE. In: 26 RASBQ, 2003, Poços de Caldas. 2003.

7.1.3 Artigos completos publicados em periódicos.

1. IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; MILARÉ, Edilson; IONASHIRO, Massao; FERTONANI, Fernando Luis. Estudo das reações em Estado sólido na Interfase Metálica da Liga Metálica da Liga da Pt-Rh30% com mercúrio Eletrodepositado. Revista de Iniciação Científica, São Paulo Brasil, v. 2, p. 365-375, 2000.
2. MOITINHO, Andréia Bulhões da Silva; IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; FERTONANI, Fernando Luis. Syntheses and thermal behaviour of solid-state chelates of ethylenediaminetetraacetate with alkali earth metals, except beryllium and radium. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Akademiai Kiado, Budapest, v. 75, p. 559-567, 2001.
3. IONASHIRO, Elias Yuki; FERTONANI, Fernando Luis. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. Thermochemica Acta, Amsterdam / Holanda, v. 383, p. 153-160, 2002.
4. PASTRE, Ieda Aparecida; OLIVEIRA, Irenildes Do Nascimento de; IONASHIRO, Elias Yuki; SOUZA, Gledison Rogério de; MOITINHO, Andréa Bulhões da Silva; FERTONANI, Fernando Luis. Thermal Behaviour of intercalated 8-hidroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. Journal and Thermal Analysis and calorimetry, 2002. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Húgria, v. 75, p. 661-669, 2002.
5. IONASHIRO, Elias Yuki; MILARE, Edilson; MANIETE, Ives; BENEDETTI, Assis Vicente; FERTONANI, Fernando Luis. The influence of metallic oxide formed by repetitive cyclic voltammetry or controlled potential electrolysis in the reactivity of Ir/Hg system. Portugaliae Electroquimica Acta, Portugal, v. 21, p. 69-78, 2003.

6. MILARE, Edilson; IONASHIRO, Elias Yuki; BENEDETTI, Assis Vicente; FERTONANI, Fernando Luis. Contribuição para o estudo dos eletrodos de Ir em meio de KNO₃ / HNO₃ e KNO₃ / HNO₃ / Hg(I). *Portugaliae Electrochimica Acta*, Portugal, v. 21, p. 155-169, 2003.
7. IONASHIRO, Elias Yuki; HEWER, Thiago dos Santos dos Reis; ALMEIDA, Eduardo Tonon de; FERTONANI, Fernando Luis; IONASHIRO, Massao. Application of differential scanning calorimetry in hair samples as a possible tool in Forensic Science. *Eclética Química*, v. 29, p. 53-56, 2004.
8. BANNACH, Gilbert; MENDES, Roni Antonio; IONASHIRO, Elias Yuki; MAURO, Antonio Eduardo; SCHNITZLER, Egon; IONASHIRO, Massao. Thermal studies on solid 2-chlorobenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *Akademiai Kiado*, Budapest, v. 79, p. 329-334, 2005.
9. IONASHIRO, Elias Yuki; FERTONANI, Fernando Luis; MELIOS, Cristo Bladimirus; IONASHIRO, Massao. Thermal studies of solid 2-Methoxybenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Hungary, v. 79, p. 299-303, 2005.
10. RODRIGUES, Emanuel Carlos; SIQUEIRA, Adriano Buzutti de; IONASHIRO, Elias Yuki; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *Akademiai Kiado*, Budapest, v. 79, p. 323-328, 2005.
11. RODRIGUES, Emanuel Carlos; VALLEJO, Adriana Cosu; IONASHIRO, Elias Yuki; BANNACH, Gilbert; IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and

thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, Nickel and Copper. *Eclética Química*, São Paulo, Brasil, v. 30, n. 1, p. 15-20, 2005.

12. MENDES, R. A.; BANNACH, G.; IONASHIRO, E. Y.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of solid state 4-methylbenzylidenepyruvate of some trivalent metal ions. **Eclética química**, Brasil, v. 30, n. 2, p. 25-30, 2005.

13. FONTANARI, G. G.; BATISTUTI, J. P.; BANNACH, G.; PASTRE, I. A.; IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L. Thermal study and physico-chemical characterization of some functional properties of guava seeds protein isolate (*psidium guajava*). **Journal of thermal analysis and calorimetry**, hungria, v.83, n.3, p.709-713, 2006.

8. DADOS COMPLEMENTARES

8.1 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Congresso de Iniciação Científica. 1999.

Palavras-chave: Eletrochemistry; Cyclic Voltametry; Intermetallic; Pt-Rh Alloy; Hg.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica; Eletroanalítica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: CIC - Congresso de Iniciação Científica; Nome da instituição promotora:

UNESP; Local: Campus do IBILCE - UNESP; Cidade: São José do Rio Preto.

2. XXVII - Colóquio de Incentivo a Pesquisa. 2000.

Palavras-chave: Electrochemistry; Cyclic Voltametry; Pt-Rh Alloy; Intermetalico compounds; Hg.

Áreas do conhecimento: Eletroanalítica; Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: XXVII- Colóquio de Incentivo a Pesquisa; Nome da instituição promotora:

UNESP - Campus de São José do Rio Preto; Local: Campus do IBILCE; Cidade: São José do Rio Preto.

3. XII-SIBEE. 2000.

Palavras-chave: Cyclic Voltametry; Pt-Rh Alloy; Hg; Intermetallic Compounds.

Áreas do conhecimento: Eletroanalítica; Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica; Nome da instituição

promotora: SIBEE; Local: Centro de convenções do Hotel Serra Azul; Cidade: Gramado -RS.

4. 53ª Reunião Anual da SBPC. 2001.

Palavras-chave: Electrochemistry; Cyclic Voltametry; Pt-Rh Alloy; Intermetallic Compounds; Hg.

Áreas do conhecimento: Eletroanalítica; Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: 53ª reunião Anual da SBPC;

Nome da instituição promotora: SBPC; Local:

Campus da UFBA; Cidade: Salvador.

5. SIBAE. 2002.

Palavras-chave: Cyclic Voltametry; Intermetallic Compounds; Pt-Rh Alloy; Hg; Electrochemistry.

Áreas do conhecimento: Eletroanalítica; Análise Térmica.

Referências adicionais: Portugal; Nome do evento: Simpósio Ibero-Americano de Eletroquímica e Eletroanalítica; Nome da

instituição promotora: SIBAE; Local: Hotel...; Cidade: Évora.

6. III-CBRATEC. 2002.

Palavras-chave: Análise Térmica; Substrato Metálico; Intermetálicos; Hg; Pt-Rh.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica; Eletroanalítica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: Congresso brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria; Nome da instituição promotora: ABRATEC - Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria; Local: Palace Hotel; Cidade: Poços de Caldas- MG.

7. SBQ. 2003.

Palavras-chave: cabelos; Ciencia forense.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: 26^a RASBQ; Nome da instituição promotora: SBQ; Local: Palace Cassino; Cidade: Poços de Caldas - MG.

8. Encontro regional dos usuários de técnicas termoanalíticas. 2003.

Palavras-chave: Análise Térmica; cabelos; Ciencia forense.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: Encontro Regional dos usuários de técnicas termoanalíticas; Nome da instituição promotora: USP - São Carlos; Local: USP; Cidade: São Carlos.

9. IV CBRATEC. 2004.

Palavras-chave: Analise Térmica.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: IV congresso Brasileiro de Analise Termica e Calorimetria e II Congresso Pan-mericano de Analise Térmica e Calorimetria; Nome da instituição promotora: ABRATEC; Local: Hotel Palace Cassino; Cidade: Poços de Caldas -MG.

10. CBQ. 2004.

Palavras-chave: 2-metoxibenzalpiruvato; análise termica; lantanídeos.

Áreas do conhecimento: Análise Térmica.

Referências adicionais: Brasil; Nome do evento: CBQ - Congresso Brasileiro de Química; Nome da instituição promotora: ABQ; Local: Ponta Mar Hotel; Cidade: Fortaleza -Ce.

Dedicatória:

Dedico este Trabalho aos meus Pais, Massao Ionashiro e Yasuko Ionashiro que sempre foram de bom exemplo para mim, e sempre incentivaram a minha formação.

Às minhas irmãs Mari Ionashiro e Emi Ionashiro pelo carinho e compreensão

Agradecimentos

- Ao meu orientador Fernando Luis Ferttonani, pelo apoio.
- Aos meus amigos do grupo Latig: Adriano Buzutti de Siqueira, Cláudio Teodoro de Carvalho, Emanuel Carlos Rodrigues, Gilbert Bannach, José Roberto Locatelli, pelo apoio e amizade durante todo o tempo.
- Ao Professor Massao Ionashiro por toda a ajuda no trabalho realizado.
- Aos meus amigos André Francisco Garcia, Silvio Hisashi Ninomia, Natássia Caroline Resende Correia, Rita de Cássia da Silva, Priscila Junko Kinukawa, Lis Maria Galeano Rivas pela amizade e apoio.
- Aos meus amigos do IQ: Felipe Thomaz Aquino, Crisla Serra Souza, Mariane Nozomi Shinzato, Raquel Ré, Priscila Kayano, Simone Aramaki, Renata Solcia e Felipe Ibanhi, pela amizade.
- A Priscila da Rocha Celestino, pelo carinho e compreensão.
- Aos meus Amigos de Ponta Grossa Egon Schnitzler, Josélia Bannach, Lincon, Franklin, Lelo, Leonardo, Tatiana, por toda a ajuda.
- Aos funcionários da seção de Pós Graduação e da Biblioteca.

Epígrafe

“Na vida não vence o mais forte e nem o mais inteligente, vence aquele que nunca desiste”.

- autor desconhecido-

RESUMO:

Os 2-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos (III) (exceto promécio) e ítrio (III) foram preparados adicionando-se solução de 2-metoxibenzalpiruvato de sódio na solução aquosa dos seus respectivos cloretos metálicos, exceto o cério, que foi empregado na forma de nitrato.

A caracterização dos compostos sintetizados foi realizada utilizando: termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA.

Os resultados da complexometria com EDTA e das curvas TG, permitiram inferir sobre a estequiometria dos compostos obtidos. Resultados de TG-DTA e DSC também forneceram informações sobre desidratação, estabilidade e decomposição térmica dos mesmos.

Os espectros de absorção na região do infravermelho sugerem que a coordenação metal-ligante ocorre através do carboxilato e carbonila cetônica.

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó mostraram que os compostos formados não apresentaram reflexões, sugerindo uma estrutura não cristalina, ou microcristalina.

ABSTRACT

The 2-methoxybenzylidenepyruvate of lanthanides (III) (except promethium) and yttrium (III), were prepared by adding aqueous solution of sodium 2-methoxybenzylidenepyruvate to the solutions of the metal chlorides, except the cerium that was used as its nitrate.

The synthesized compounds were characterized using the simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction and EDTA complexometry.

The results from EDTA complexometry and from TG curves, permitted to establish the stoichiometry of these compounds. The TG-DTA results also permitted to obtain information's about the dehydration, thermal stability and thermal decomposition of these compounds.

The infrared spectra suggested that the metal-ligand coordination occurs through the carboxylate and ketonic carbonyl groups. The X-ray powder patterns showed that the obtained compounds do not present a crystalline structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ácido 4-dimetilaminobenzalpiruvico.....	8
Figura 2: Ácido 4-metoxibenzalpiruvico.....	9
Figura 3: Ácido 4-clorobenzalpiruvico.....	15
Figura 4: Ácido 4-metilbenzalpiruvico.....	20
Figura 5: Ácido 2-clorobenzalpiruvico.....	22
Figura 6: Ácido cinamalpiruvico.....	25
Figura 7: Ácido cinamalpiruvico.....	25
Figura 8: Ácido 2-metoxibenzalpiruvico.....	31
Figura 9: Fluxograma do H-2-MeO-BP.....	32
Figura 10: Mecanismo de formação do H-2-MeO-BP.....	33
Figura 11: Fluxograma dos cloretos de lantanídeos.....	35
Figura 12: FTIR do Na-2-MeO-BP.....	42
Figura 13: FTIR do 2-MeO-BP de La e Ce.....	43
Figura 14: FTIR do 2-MeO-BP de Pr e Nd.....	44
Figura 15: FTIR do 2-MeO-BP de Sm e Eu.....	45
Figura 16: FTIR do 2-MeO-BP de Gd e Tb.....	46
Figura 17: FTIR do 2-MeO-BP de Dy e Ho.....	47
Figura 18: FTIR do 2-MeO-BP de Er e Tm.....	48
Figura 19: FTIR do 2-MeO-BP de Yb e Lu.....	49
Figura 20: FTIR do 2-MeO-BP de Y.....	50
Figura 21: Deformação axial do dímero do 2-MeO-BP.....	51
Figura 22: Tipos de ligação Metal Ligante.....	53

Figura 23: Coordenação pelo carboxilato e carbonila.....	55
Figura 24: Curvas TG-DTA, TG/DTG do H-2-MeO-BP.....	57
Figura 25: Curvas DSC do H-2-MeO-BP.....	59
Figura 26: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Na-2-MeO-BP.....	62
Figura 27: Curvas TG-DTA, TG/DTG do La-2-MeO-BP.....	66
Figura 28: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Ga-2-MeO-BP.....	67
Figura 29: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Ho-2-MeO-BP.....	68
Figura 30: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Er-2-MeO-BP.....	69
Figura 31: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Y-2-MeO-BP.....	70
Figura 32: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Ce-2-MeO-BP.....	72
Figura 33: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Pr-2-MeO-BP.....	75
Figura 34: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Nd-2-MeO-BP.....	76
Figura 35: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Eu-2-MeO-BP.....	77
Figura 36: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Sm-2-MeO-BP.....	79
Figura 37: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Tb-2-MeO-BP.....	81
Figura 38: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Dy-2-MeO-BP.....	82
Figura 39: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Tm-2-MeO-BP.....	83
Figura 40: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Yb-2-MeO-BP.....	84
Figura 41: Curvas TG-DTA, TG/DTG do Lu-2-MeO-BP.....	85
Figura 42: Curvas DSC do 2-MeO-BP de La e Ce.....	90
Figura 43: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Pr e Nd.....	91
Figura 44: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Sm e Eu.....	92
Figura 45: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Gd e Tb.....	93
Figura 46: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Dy e Ho.....	94
Figura 47: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Er e Tm.....	95
Figura 48: Curvas DSC do 2-MeO-BP de Yb, Lu e Y.....	96

Figura 49: Difratoogramas de Raios X do H-2-MeO-BP e Na-2-MeO-BP.....	98
Figura 50: Difratoogramas de Raios X do 2-MeO-BP de La, Sm e Ga.....	99
Figura 51: Difratoogramas de Raios X do 2-MeO-BP de Ho e Lu.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela I	54
Tabela II	86
Tabela III	87

LISTA DE ABREVIACOES

2-Cl-DMBP – 2 cloro-dimetilaminobenzalpiruvato

2-MeO-BP – 2 – metoxibenzalpiruvatos

4-MeO-BP – 4 - metoxibenzalpiruvato

BP – Benzalpiruvato

Cl-Bp - Clorobenzalpiruvato

CP – Cinamalpiruvato

DMBP – Dimetilaminobenzalpiruvatos

DMCP - Dimetilaminocinamalpiruvatos

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Analise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

H-2-MeO-BP – cido 2-metoxibenzalpirúvico

Me-BP - Metilbelzalpiruvato

Na-2-MeO-BP – 2 – metoxibenzalpiruvato de sódio

TG – Termogravimetria

TG/DTG – Termogravimetria e Termogravimetria derivada

TG-DTA – Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO:	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:	3
3.1. - Acido Benzalpirúvico e seus derivados Fenil Substituídos:	8
3.1.1. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos exceto Promécio [16].....	8
3.1.2. - 4-Metoxibenzalpiruvatos de Ln (III) (exceto promécio) e de Ítrio (III) [17].....	9
3.1.3. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(II) e Th(IV).[18]	11
3.1.4. - 4-Metoxibenzalpiruvatos de alcalinos terrosos (Exceto berílio e Rádío) e alguns metais de transição (Mn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II)). [19, 20]	12
3.1.5. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos (Exceto Promécio) e de Ítrio em diferentes atmosferas. [21]	13
3.1.6. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de Fe(II), Fe(III), , Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) e Th(IV). [22]	14
3.1.7. - 4-Clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) e Pb(II). [23, 24]	15
3.1.8. - 4-Clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos (III) (Exceto Promécio) e de Ítrio (III). [25]	18
3.1.9. - 4-Metilbenzalpiruvatos de alguns Metais de Transição bivalentes [26].....	20
3.1.10 - 4-Metilbenzalpiruvatos de Lantanídeos e Ítrio [27, 28].....	21
3.1.11. - 2-Clorobenzalpiruvatos de Al, Ga, In e Sc [29, 30].....	22
3.1.13. - 4-Metilbenzalpiruvatos de Al (III), Ga(III), In(III) e Sc (II), no estado sólido. [31, 32]	23
3.2. - Cinamalpirúvico e seus derivados fenil substituídos:	25
3.2.1. - 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos de Lantanídeos(III) e de ítrio (III) [33].....	25
3.2.2. - Cinamalpiruvatos de Lantanídeos (Exceto Pm) e de Ítrio. [34].	27
3.2.3. - 4-Metoxibenzalpiruvato, 4-Dimetilaminobenzalpiruvato, Cinamalpiruvato e 4-Dimetilaminocinamalpiruvato com os metais Al, Ga, In e Sc. [35].....	28
3.2.4. - 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalino-terrosos; exceto rádío e berílio; e alguns metais de transição (SCHNITZLER) [36]	29
4. PARTE EXPERIMENTAL:	30
4.2. - REAGENTES	30
4.3. - SÍNTESE DO Na (2-MeO-BP) e H(2-MeO-BP) (Figura 8)	31

4.4. - PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CLORETOS DE LANTANÍDIOS:	33
4.5. - PREPARO DOS COMPLEXOS METÁLICOS DE 2-METOXIBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDIOS (III) E DE ÍTRIO (III)	34
4.6. - ANÁLISE TÉRMICA:	35
4.6. - ANÁLISE TÉRMICA:	36
4.6.1. - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.	36
4.6.2. - Calorimetria Exploratória Diferencial:	37
4.7. - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.	38
4.8. - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	39
4.9. - COMPLEXOMETRIA COM EDTA	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:	41
5.1. - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.	41
5.1.1. - 2-Metoxibenzalpiruvato de Sódio e 2-Metoxibenzalpirúvico. ...	41
5.2. - ANÁLISE TÉRMICA	56
5.2.1. - Curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC do ácido 2-Metóxi- benzalpirúvico.....	56
5.2.2. - Curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (Na-2-MeO-BP)	60
5.2.3. - Curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos sintetizados.	63
5.2.3.1. - Compostos de La, Gd, Ho, Er e Y.....	64
5.2.3.2. - Composto de Ce.	71
5.2.3.3. - Compostos de Pr, Nd e Eu.	73
5.2.3.5. - Compostos de Tb, Dy, Tm Yb e Lu.	80
5.2.4. - Curvas DSC dos 2-Metoxibenzalpiruvatos de Lantanídios (III) e Ítrio.	89
5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	97
6. CONCLUSÃO	101
7. REFERÊNCIAS	103

1. INTRODUÇÃO:

Estudos envolvendo o ácido pirúvico e seus derivados fenil substituídos vem sendo desenvolvidos no Instituto de Química UNESP – Campus de Araraquara, desde 1973, quando MELIOS e colaboradores [1-15], avaliaram a interação de diferentes íons metálicos M^{n+} com os derivados destes benzalpiruvatos visando, principalmente, a determinação da estabilidade termodinâmica (β_1), a seletividade da reação de complexação, os parâmetros espectroscópicos (λ_{max} , ϵ_{max}) de espécies 1:1; e a avaliação e suas potencialidades analíticas.

Em continuidade a estes estudos, o Laboratório de Análise Térmica Ivo Giollito (LATIG) do Instituto de Química UNESP, Campus de Araraquara, passou a estudar estes ligantes com metais alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição, semimetais e lantanídeos no estado sólido [16-36]. Estes estudos foram realizados utilizando-se as técnicas termoanalíticas: termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) complexometria com EDTA, difratometria por raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

2. OBJETIVOS

Dando continuidade aos estudos de interação dos benzalpiruvatos e seus derivados fenil substituídos com vários íons metálicos, no estado sólido, os objetivos deste trabalho foram:

- Sintetizar o ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio e seus compostos de 2-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos (III), exceto promécio e de ítrio (III) no estado sólido.
- Investigar os compostos sintetizados utilizando-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a difratometria de raios X, pelo método do pó, complexometria com EDTA, análise elementar e técnicas termoanalíticas (TG-DTA), (DSC).
- Obter informações sobre a coordenação metal-ligante, cristalinidade, estequiometria, grau de hidratação, estabilidade e decomposição térmica destes compostos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

Em 1835, Berzelius sintetizou o primeiro α -cetoácido denominado ácido pirúvico. Estes ácidos possuem um importante papel como intermediários na síntese de fármacos, no desenvolvimento da síntese de inibidores, e ainda apresentam um papel importante no metabolismo de carboidratos e proteínas.

O ácido benzalpirúvico foi sintetizado pela primeira vez em 1881, por CLAISEN utilizando o HCl como catalisador, obtendo um produto oleoso. Substituindo o HCl, pelo NaOH, ERLÉNMEYER, obteve um sólido amarelo, com ponto de fusão em 57°C. Investigações posteriores indicaram que o produto sólido obtido por ERLÉNMEYER apresentava unicamente a configuração TRANS.

Em 1973, iniciou-se no Instituto de Química UNESP – Campus de Araraquara, o estudo dos compostos derivados do ácido benzalpirúvico, e seus derivados fenil-substituídos, com a finalidade de desenvolver uma metodologia para a determinação do ácido pirúvico em meio biológico. A partir disso, complexos sólidos de cátions Cu(II) e Pb (II), com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) e 2-Cl-dimetilaminobenzalpiruvato (2-Cl-DMBP) foram isolados [1]. Foram realizadas diversas investigações analíticas destes compostos e seus complexos metálicos em solução aquosa, principalmente com relação à estabilidade termodinâmica (β_1); parâmetros espectroscópicos ($\epsilon_{\max.}$, $\lambda_{\max.}$) associados a espécies 1:1; os fatores que governam a estabilidade; a seletividade das reações de complexação e a avaliação de suas potencialidades analíticas.

Nestes estudos, as condições experimentais, tais como força iônica, o pH do meio e a concentração dos reagentes foram variados

obedecendo-se à relação $C_L \gg C_M$, com $C_L = 10^{-5}$ a 10^{-4} mol L⁻¹, sendo C_L a concentração total de ligante e C_M a concentração total de íon metálico em solução **[2-15, 37-40]**. Esses α -cetoácidos, em presença de diversos cátions, produzem reações com formação de complexos coloridos que em sua maioria, constituem produtos pouco solúveis em água, sob condições em que $C_L/C_M > 1$ **[2, 5, 7, 9, 15, 39]**.

Outros estudos sobre o DMBP, o 2-Cl-DMBP, o 4-MeO-BP, o 4-Cl-BP e outros derivados fenil-substituídos interagindo com diversos íons metálicos, em meio aquoso, são citados na literatura **[7-14, 40]**. As investigações apresentam-se direcionadas para o estudo dos sistemas referentes aos três primeiros ligantes, acima, pelo fato dos mesmos, principalmente os dois primeiros, apresentarem-se como agentes cromógenicos **[2, 5, 7]** proporcionando portanto, aplicações analíticas.

O DMBP e 2-Cl-DMBP podem ser utilizados na determinação gravimétrica de Cu(II) **[5]**. Uma outra aplicação para o DMBP é encontrada na análise titulométrica, na qual o Th (IV) é titulado com solução de EDTA, empregando o DMBP como indicador metalocrômico. Os valores obtidos apresentaram boa exatidão e reprodutibilidade, sendo o DMBP uma boa alternativa para o indicador alaranjado de xilenol ou violeta de pirotecol que são normalmente utilizados para essas titulações **[5]**.

O DMBP, por outro lado, também pode ser utilizado como indicador na titulação por retorno do Al (III), sendo a detecção do ponto final mais nítido do que o observado pelo uso de alizarina S **[18]**. A determinação de fluoreto por microtitulação espectrofotométrica, utilizando DMBP ou 2-Cl-DMBP como

indicadores, também apresentaram bons resultados em relação à sensibilidade, exatidão e precisão. [4].

Para estes compostos também foram estudadas as relações $\log \beta_1$ (ML) x pKa, sendo M = Cu²⁺ (representativo dos cátions bivalentes), Sm³⁺ (representativo dos cátions trivalentes) e Th⁴⁺ e L = alquil-, aril-, hidroximonocarboxilatos, DMBP, 2-Cl-DMBP e 4-MeO-BP, constatando-se que a seqüência de estabilidade para os complexos dos cátions Cu²⁺ e Sm³⁺ é definida por α -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilatos, enquanto que a seqüência para os complexos de íons Th⁴⁺ é dada por benzalpiruvatos > α -hidroximonocarboxilatos > monocarboxilatos simples, sugerindo que, além da carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação dos cátions metálicos em solução [7]

Com relação aos fatores que governam a estabilidade termodinâmica e a seletividade da reação de complexação dos benzalpiruvatos com cátions metálicos, objetivando a obtenção de maiores informações sobre os sítios de coordenação dos benzalpiruvatos, foram realizados estudos, principalmente no que se refere à participação da carbonila cetônica na coordenação.

Investigou-se então o sistema binário ML, em solução aquosa, no qual M = Ni (II), Co (II), Zn (II), Pb (II) e Mn(II) e L – BP e CP (Cinamalpiruvato) e o sistema em que M=Cu (II), La (III), Pr (III), Sm (III), Lu (III), Sc (III) e Th(IV) e L = BP, 4-Cl-BP, 2-Cl-BP e CP [9].

Nesses estudos, consideraram-se o efeito retirador de densidade eletrônica e a influência que o aumento da conjugação exerce sobre a estabilidade dos sistemas, considerando-se que o cinamalpiruvato, como os demais benzalpiruvatos, apresentam um

sistema π que se estende desde o anel aromático até a carbonila cetônica, apresentando desse modo, grande capacidade de promover deslocalização de cargas intraligantes até o sítio de coordenação.

Verificou-se que o aumento da estabilidade via polarização de cargas intraligantes envolvendo o sistema π conjugado da forma α -ceto, especialmente para cátions de carga > 1 , é indicado para todos os sistemas envolvendo o cinamalpiruvato.

Nessa mesma linha de pesquisa foram estudados os sistemas binários em que $M = \text{Cu (II), La (III), Pr(III), Sm (III), Eu(III), Yb(III), Sc(III) e Th(IV)}$ e $L = 4\text{-Me-BP (metilbenzalpiruvato) e 4-IP-BP (isopropilbenzalpiruvato)}$ **[10]** e também o sistema $M = \text{Mn (II), Ni (II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), UO}_2\text{(II), Ln (III), Y(III), Sc(III) e Th(IV)}$ e $L = \text{DMCP (4-dimetilaminocinamalpiruvato)}$ **[11]**. Os autores verificaram que, para estes ligantes e os anteriormente citados, ocorre uma variação no caráter bidentado, obedecendo a ordem: $\text{DMCP} < \text{DMBP} < 2\text{-Cl-DMBP} < 4\text{-MeO-BP} < 4\text{-Cl-BP} \sim 2\text{-Cl-BP} \sim \text{BP} \sim \text{CP} \sim 4\text{-Me-BP} \sim 4\text{-IP-BP}$. Essa variação pode ser explicada em função dos efeitos indutivo e/ou de ressonância dos substituintes presentes nos ligantes. Tais substituintes elétron-doadores nos benzalpiruvatos (ex. DMBP) devem diminuir consideravelmente o caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carboxila terminal vizinha, favorecendo, dessa maneira, uma maior densidade de carga negativa sobre este último grupo, tornando-o um sítio de complexação predominante. Ao contrário, a presença de substituintes elétron-receptores nos benzalpiruvatos (ex. 2-Cl-BP) ou ausência de substituintes (Ex: BP) devem resultar em um aumento do caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carboxila vizinha, de forma a promover uma distribuição de cargas negativas mais

uniforme entre os dois grupos, o que acaba favorecendo a participação da carbonila cetônica na complexação e, conseqüentemente, conferindo um caráter receptor de elétrons da carbonila cetônica. Para o DMCP verificou-se que ocorre uma diminuição considerável do caráter bidentado em relação ao CP, de acordo com a correlação de Hancock ($\log \beta_1 \times \log K_{1(OH)}$) [41, 42], aplicada no estudo destes sistemas. Tal diminuição pode ser aplicada devido à presença simultânea de um grupo elétron doador (-N-metil) nesse ligante, relativamente ao aumento da conjugação da cadeia em relação aos benzalpiruvatos [7-11]

O DMCP possui um sistema π - conjugado mais extensivo e pode ser esperado ser um indicador mais efetivo, no mínimo pela melhoria do contraste da cor entre o ligante livre e complexado com o Th (IV) para a determinação do ponto final. O sal de sódio foi testado como um indicador metalocromico para uma titulação direta de Th (IV) com EDTA [14]. Embora uma mudança de cor muito forte tenha sido obtida (azul para amarelo), o ponto final foi observado prematuramente. A média de erro de titulação encontrado como um resultado de vários experimentos foi 1,6%. Contudo o DMCP é menos efetivo para esta proposta quando comparada ao DMBP, principalmente por duas razões: a estabilidade termodinâmica do complexo 1:1 com o Th (IV) é significativamente menor quando comparado ao DMBP e o valor da absortividade molar para o $\text{Th}(\text{DMCP})^{3+}$ com $\lambda = 620 \text{ nm}$; $\epsilon_{1\text{max}} = 6,18 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ é consideravelmente menor em comparação com o $\text{Th}(\text{DMBP})^{3+}$ com $\lambda = 540 \text{ nm}$; $\epsilon_{1\text{max}} = 10,78 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). As absortividades referem-se ao meio aquoso, $I = 0,500\text{M}$ (NaClO_4) e 25°C .

Em correlação com os estudos em solução, também vem sendo

realizado estudo em estado sólido, referente à estabilidade térmica empregando-se as técnicas termoanalíticas (TG, DTG, DTA e DSC) de compostos envolvendo os sais de sódio derivados do ácido benzalpirúvico, cinamalpirúvico, além de seus derivados fenil substituídos interagindo com diversos íons metálicos. Tais compostos vêm sendo largamente estudados no laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito, Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química UNESP, Campus de Araraquara – SP sob orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

Uma compilação dos trabalhos desenvolvidos neste laboratório está relacionada a seguir:

3.1. - Acido Benzalpirúvico e seus derivados Fenil Substituídos:

3.1.1. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos exceto Promécio (MIYANO) [16]

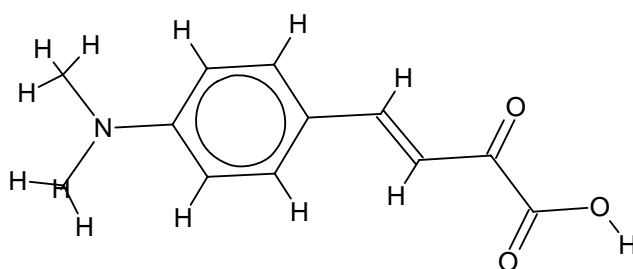


Figura 1: Ácido 4-Dimetilaminobenzalpiruvico.

MIYANO *et al.* [16], iniciaram os estudos sobre a estabilidade e decomposição térmica do ligante orgânico 4-DMBP (**Figura 1**) frente aos íons Ln(III) (exceto promécio) e de Ítrio (III) no estado sólido. Os compostos apresentaram estequiometria 1:3 (metal – ligante),

obedecendo à fórmula geral $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde: Ln = lantanídeos, L = DMBP, e n = 0,1; 2 e 4.

Para a realização destes estudos, utilizou-se o equipamento da Perkin Elmer TGS-2, em atmosfera de ar sintético (5 mL min^{-1}) cadinho de platina, razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e velocidade de registro de 5 mm min^{-1} . Todos os compostos apresentaram características de não cristalinidade.

As informações termoanalíticas obtidas possibilitaram agrupar alguns compostos que apresentaram processos semelhantes com relação à decomposição térmica. Constituiu-se um grupo, os compostos de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy – Lu e Y, que apresentaram como formação de intermediários seus respectivos dioxicarbonatos. Os compostos de Ce, Pr e de Tb consistiram outro grupo, que resultou na formação de seus respectivos óxidos sem a formação de intermediário estável [16]

3.1.2. - 4-Metoxibenzalpiruvatos de Ln (III) (exceto promécio) e de Ítrio (III) (OLIVEIRA) [17]

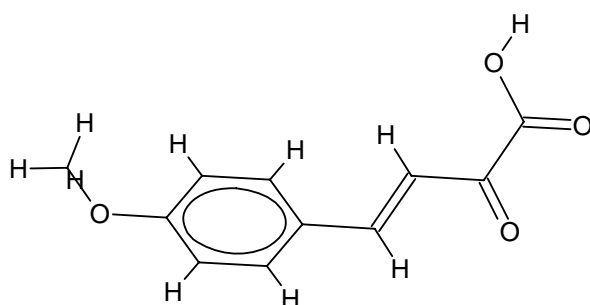


Figura 2: Ácido 4-metoxibenzalpiruvico.

OLIVEIRA *et al.* [17] em 1992 seguindo a mesma linha de pesquisa, utilizaram o ligante 4-MeO-BP (**Figura 2**) para a síntese de

compostos envolvendo os metais do grupo dos lantanídeos (exceto promécio) e do Ítrio(III). Os compostos apresentaram estequiometria 1:3 (metal – ligante), obedecendo a fórmula geral $LnL_3.nH_2O$, em que Ln = lantanídeos, L = 4-MeO-BP, e n = 0,1; 2 e 4.

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos estudados, foram obtidas em um equipamento Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25, empregando atmosfera de ar sintético (200 mL min^{-1}), cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} . A ocorrência de dois processos de desidratação distintos foram observados para os compostos das terras céricas (La a Sm), o início das curvas TG corresponde a um patamar, seguindo-se uma etapa de perda de massa de cinética rápida (desidratação), com formação de pico endotérmico bem definido nas curvas DSC.

Para os demais compostos, verificou-se, uma etapa de perda de massa lenta relativo à desidratação, no início das curvas TG, resultando em uma endoterma pouco pronunciada nas curvas DSC correspondentes. Na seqüência, as curvas DSC apresentaram picos exotérmicos referentes a decomposição térmica do composto anidro.

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó mostraram que apenas os compostos de La e Nd apresentam estrutura cristalina. Esse fato permitiu relacionar aspectos das curvas TG, DTG e DSC com cristalinidade dos compostos.

Os 4-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio apresentaram a formação dos respectivos óxidos, com formação de intermediários observada para todos os compostos, exceto para o de Ce. Os compostos de Nd e Eu formaram oxicarbonatos como intermediários. Por sua vez constituem um outro grupo os compostos de Sm, Gd, Tb,

Dy, Ho, Er e Tm que apresentaram os respectivos dioxicarbonatos como intermediários. O composto de La teve como seu intermediário a formação do carbonato [17].

3.1.3. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(II) e Th(IV). (RASERA) [18]

RASERA [18], preparou os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (**Figura 1**) de Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(II) e Th(IV).

As curvas TG e DTG foram obtidas, no equipamento Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25, sob atmosfera de ar sintético (200 mL min^{-1}), empregando-se cadinhos de Pt e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} . Os resultados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos de fórmula geral: $\text{M}^{+x} (\text{DMBP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual: M = íon metálico; x = 2; 3 ou 4 e n = 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ou 3,5.

Foi observado também que os compostos de Ca, Sr e de Ba (empregando os cadinhos de Pt e de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e o de Ni (cadinho de Pt) formaram carbonatos como intermediários estáveis no processo de decomposição térmica, na etapa que precede a formação dos respectivos óxidos, enquanto que para o composto de Th (cadinho de Pt) há evidência de formação de carbonato de tório porém instável.

Os compostos de Fe (Pt) e de La (Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), formam respectivamente $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e os compostos de Mg, Cu e de Zn (suportes de Pt e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), de Fe e de Ni ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) vão aos respectivos óxidos, sem a formação de intermediários [18].

Os difratogramas de raios X permitiram verificar que apenas os

compostos de Ba, Fe, La e Th não possuem cristalinidade.

3.1.4. - 4-Metoxibenzalpiruvatos de alcalinos terrosos (Exceto berílio e Rádío) e alguns metais de transição (Mn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II)). (OLIVEIRA) [19, 20]

Estudos posteriores envolvendo o ligante 4-MeO-BP (**Figura 2**), com íons alcalino terrosos (exceto Be e Ra) e alguns metais de transição (Mn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II)) foram realizados por OLIVEIRA *et al.* [19, 20] Para isso foi utilizado o equipamento Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25,, atmosferas de N₂, ar sintético (200 mL min⁻¹ e CO₂ (100 mL min⁻¹), cadinhos de Pt e de α -Al₂O₃ com tampa perfurada, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. A partir dos resultados obtidos das curvas TG e complexometria foi possível estabelecer a estequiometria desses compostos, para os quais foram propostas a fórmula geral: M(MeO-BP)₂.nH₂O, onde: M = íon metálico e n = 0, 1, 2 ou 4.

Todos os compostos estudados apresentaram estrutura cristalina. Os autores verificaram que sob atmosfera de N₂ a decomposição dos compostos não se completa até a temperatura de 900°C. Em atmosfera de ar sintético, a queima dos compostos de Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e de Pb resulta nos respectivos óxidos, sem a formação de intermediários estáveis, enquanto que para os compostos de Ca, Sr e Ba, a decomposição térmica resultou na formação dos correspondentes carbonatos. Em atmosferas de CO₂, a decomposição térmica dos compostos ocorreu a temperaturas superiores às observadas em ar sintético, não se completando até 900 °C nos compostos de Ca e de Ba (Pt e α -Al₂O₃) e de Mg, Cu, Zn e Pb (α -Al₂O₃).

3.1.5. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídios (Exceto Promécio) e de Ítrio em diferentes atmosferas. (MIYANO) [21]

MIYANO [21] realizou estudos com os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (**Figura 1**) de lantanídios (exceto promécio) e do ítrio, empregando diferentes tipos de atmosferas (CO_2 , N_2 e mistura gasosa de $\text{CO}_2 + \text{O}_2$), ampliando-se ainda mais os estudos com atmosfera de ar sintético.

Os intermediários formados durante o processo de decomposição térmica, nas diferentes atmosferas, foram isolados e caracterizados para viabilizar o estabelecimento dos mecanismos envolvidos nos processos térmicos. As curvas TG e DTG em atmosferas de CO_2 e N_2 obtidas para os compostos $\text{Ln}(\text{DMBP})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mostraram que estas atmosferas provocam um retardamento dos processos de decomposição térmica. Esses passam a ocorrer de forma mais lenta, pois a queima do DMBP resulta na formação de resíduos carbonizados, diferente, do observado em atmosfera de ar. Por outro lado, aquelas obtidas em atmosfera de uma mistura gasosa ($\text{CO}_2 + \text{O}_2$) apresentaram-se similares às obtidas em ar. Nessa atmosfera o oxigênio tem a função de favorecer a queima do carbono elementar formado durante a decomposição térmica, enquanto o CO_2 desloca os processos de formação de carbonatos para temperaturas mais elevadas. A utilização do CO_2 facilita o isolamento de intermediários formados como o dióxido de lantânio, uma vez que a estabilidade térmica aumenta quando comparado à atmosfera de ar sintético.

3.1.6. - 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de Fe(II), Fe(III), , Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I) e Th(IV). (RASERA). [22]

Os compostos sintetizados, neste trabalho, apresentaram colorações intensas sendo preto, azul, vermelho, roxo, vinho, marrom avermelhado, e marrom escuro, de acordo com a ordem dos metais citados acima.

As curvas TG, DTG e DSC, foram obtidas em um equipamento Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25, em atmosfera de ar sintético e CO₂ e cadinhos de Pt, α - Al₂O₃ e alumínio com tampa perfurada, respectivamente. Os compostos apresentaram fórmula geral: M^{x+} (DMBP)_x . nH₂O, com n variando de 0 à 2,5.

Com exceção do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de prata, que se mostrou anidro, os demais compostos apresentaram início de perda de massa já a 30°C, independente do suporte de amostra e atmosfera utilizada, indicando que essas águas apresentavam-se fracamente ligadas aos compostos. Os compostos de Co(II) e Zn(II) tiveram a etapa de desidratação iniciada em temperaturas superiores a 74°C, indicando que estas águas apresentavam-se mais fortemente ligadas em relação aos outros compostos estudados neste trabalho.

Em atmosfera de CO₂, de modo geral, as temperaturas iniciais de decomposição térmica dos compostos anidros foram superiores quando comparadas com ar sintético, uma vez que esta atmosfera não é oxidante. Processo semelhante ocorreu quando se utilizou suporte de α - Al₂O₃ devido à sua condutividade térmica ser menor em relação à Pt.

Para os compostos de Fe(III) em atmosfera de ar e suporte de α - Al₂O₃, e de Ni(II), em atmosfera de ar e suporte de Pt e α - Al₂O₃,

sugeriu-se a formação de $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e de NiCO_3 como intermediários estáveis, os quais foram identificados por teste qualitativo e por cálculos efetuados a partir das curvas TG, enquanto que os demais compostos não formaram intermediários estáveis.

Nas curvas TG dos compostos de Zn(II) e Ag(I) em atmosfera de CO_2 e cadinho de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ respectivamente, a decomposição térmica não se completou até a temperatura de 900°C .

As curvas DSC dos compostos, em ambas as atmosferas, apresentaram picos endotérmicos referentes à desidratação e decomposição térmica, e picos exotérmicos ou exotermas atribuídos à queima do ligante ou a processos de oxiredução.

Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os compostos apresentaram estrutura cristalina, sem formação de série isomórfica, exceção feita aos compostos de Th(IV), Fe(III) e Ag(I) que apresentaram-se não cristalinos.

Informações obtidas por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiram concluir que a coordenação do metal ao ligante ocorre pelo grupo carboxílico, não se podendo inferir, no entanto, sobre a participação da carbonila cetônica nesta coordenação.

3.1.7. - 4-Clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) e Pb(II). (MENDES) [23, 24]

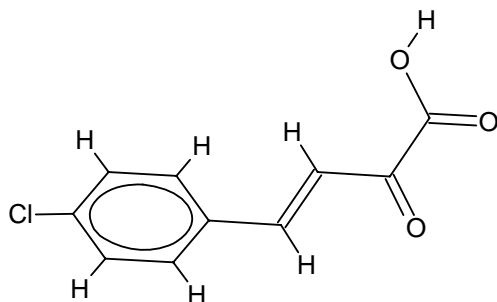


Figura 3: Ácido 4-clorobenzalpiruvico.

O comportamento térmico destes compostos foi estudado por MENDES [23, 24] e suas curvas TG, DTG e DSC foram obtidas nos equipamentos TGS-2, Perkin Elmer e o Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25, respectivamente.

Para a obtenção das curvas termogravimétricas, utilizou-se ar sintético (5 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra em torno de 7 mg.

As curvas DSC foram obtidas em condições semelhantes com modificação na vazão da atmosfera utilizada (150 mL min^{-1}). A fórmula geral para os compostos foi estabelecida como $\text{M}(4\text{-Cl-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com n variando de 1 a 2 moles de água.

Para os compostos de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II), o processo de desidratação ocorreu em apenas uma etapa com as faixas de temperatura variando em função dos diferentes íons metálicos. Estas curvas indicaram que a estabilidade térmica dos compostos anidros resultantes é maior com o aumento do número atômico dos metais. Os compostos apresentaram coloração: alaranjada, azul escura, avermelhada e verde claro seguindo a ordem descrita acima. Como resíduo final foram obtidos os respectivos óxidos (Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO e NiO).

Os cálculos realizados a partir das curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Cu(II), Zn(II) e Pb(II) indicaram perda dos íons metálicos durante a decomposição térmica próximo a temperatura de 800°C , devido a volatilização dos seus respectivos cloretos. Esse fato foi comprovado pelos resultados obtidos por

complexometria com EDTA com a realização da digestão desses compostos em luz ultravioleta utilizando-se uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3 v/v).

A volatilização parcial dos metais nos compostos de cobre e zinco ocorre provavelmente na forma de cloretos, sugerindo a reação do cloro presente na posição *p* (para) do anel benzóico do ligante com íons metálicos durante a decomposição térmica. Essa volatilização foi confirmada por testes qualitativos realizados nos gases liberados e coletados na saída da termobalança. Como resíduo foram recolhidos apenas o ZnO caracterizado por difratograma de raios X e provavelmente CuO, o qual não foi caracterizado devido a pequena quantidade formada.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de Pb na decomposição térmica verificou-se a formação de um intermediário estável em 630°C provavelmente uma mistura de Pb metálico e o PbO, os quais foram volatilizados até 780°C e confirmados através de teste qualitativo com tioacetamida como reagente de identificação.

As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos (desidratação) e exotérmicos (oxidação da matéria orgânica em etapas consecutivas) em concordância com as perdas de massa observadas na termogravimetria e termogravimetria derivada.

Todos os difratogramas dos compostos citados acima indicaram a formação da estrutura cristalina com alguma evidência de formação de uma série isomórfica para os 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II).

3.1.8. - 4-Clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos (III) (Exceto Promécio) e de Ítrio (III). (FERNANDES). [25]

Fernandes [25] utilizou para a caracterização destes compostos, técnicas de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA, juntamente com as técnicas termoanalíticas TG/DTG, TG-DTA e DSC.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se o sistema Mettler em atmosfera de ar sintético e CO₂ vazão de 150 e 90 mL min⁻¹ respectivamente. Para as curvas TG e DTG, utilizou-se razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de amostra da ordem de 7 mg, cadinho de α -Al₂O₃ e faixa de temperatura de 30 à 900°C; para as curvas DSC, cadinho de alumínio com tampa perfurada e faixa de temperatura de 30 à 600°C.

As curvas TG-DTA, foram obtidas utilizando-se o equipamento da TA instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, cadinho de α -Al₂O₃, para amostra e referência, e uma massa da ordem de 7 mg.

As entalpias de desidratação foram determinadas pelas curvas DSC dos compostos de La, Ce, Pr, Sm, Tm, Er, Yb, e Y como representativo da série dos lantanídeos (Ln). Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, massa de 5 mg, cadinho de alumínio com tampa perfurada, faixa de temperatura de 30 à 200°C e atmosfera de ar e CO₂. Os resultados de ΔH indicaram que a energia envolvida no processo de desidratação em atmosfera estática de CO₂, é superior à aquela observada em ar, provavelmente devido à menor condutividade térmica apresentada por este gás em

relação ao ar.

Através dos resultados da complexometria com EDTA e das curvas TG, DTG e DSC, foram obtidos o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, tendo a fórmula geral: $L_n(4\text{-Cl-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

As curvas TG/DTG possibilitaram determinar a estabilidade dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos compostos. Esta estabilidade diminui com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugere que a coordenação metal – ligante ocorre pelo grupo carboxilato com a participação da carbonila cetônica.

Os difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, permitiram verificar que os compostos sintetizados não possuem estrutura cristalina.

Os resíduos recolhidos após a termogravimetria em atmosfera dinâmica de ar sintético até 900°C indicaram a presença de íons cloreto que foram identificados através de teste qualitativo com solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹ acidificado com HNO₃, nos compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Os resíduos foram investigados por EDX (Espectroscopia de dispersão de raios X) e também mostraram a presença de cloro, exceto para os compostos de Ce, Yb, Lu e Y que não apresentaram picos indicativos da presença do cloro. Porém, a partir da obtenção do mapeamento de elementos, foi possível verificar ainda a presença desse elemento em todos os resíduos.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas termogravimétricas de Yb, Lu e Y, utilizando o método Flynn Wall,

permitiram verificar a aplicação do referido método no estudo da etapa de desidratação dos compostos uma vez que o gráfico do log da razão de aquecimento ($\text{Log } \beta$) versus a temperatura recíproca ($1/T$) apresentou-se linear, sugerindo uma cinética de primeira ordem. Considerando o percentual de 10% de conversão foi possível obter as energias de ativação correspondentes à etapa de desidratação para os referidos compostos ($E_a = 103,6; 96,6$ e $97,2 \text{ KJ mol}^{-1}$) respectivamente. A proximidade nos resultados sugere que a água está presente de forma similar nos compostos avaliados.

3.1.9. - 4-Metilbenzalpiruvatos de alguns Metais de Transição bivalentes (PETRONI) [26]

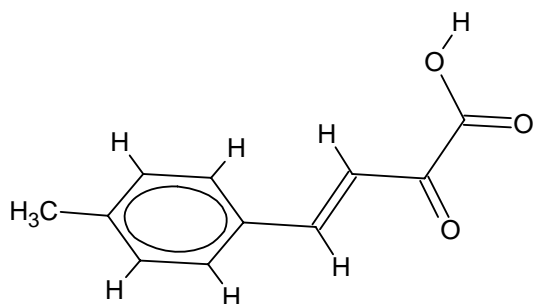


Figura 4: Ácido 4-metilbenzalpiruvico.

PETRONI [26], sintetizou os 4-metilbenzalpiruvatos de Mn(II) , Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) e Pb(II) .

A análise térmica dos compostos foi realizada em um equipamento SDT 2960, da TA Instruments, em suporte de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Amostra e referência), atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), no intervalo de temperaturas de $30 - 1200^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostras entre 7 e 8 mg.

A análise térmica revelou que todos os compostos preparados apresentaram a estequiometria 1:2, com a fórmula geral: M (4-Me-

$\text{BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$ e Pb(II) ; 4-Me-BP = 4-metilbenzalpiruvato e $n = 0$ à 3. Todos os compostos foram convertidos a seus respectivos óxidos, exceto o Pb, onde há a redução do Pb_2O_3 à Pb^0 , e sua consecutiva sublimação à temperaturas elevadas. O composto de cobalto apresentou-se na forma de Co_2O_3 , porém, na etapa observada à temperaturas mais elevadas, indica a redução deste óxido à CoO , o qual é oxidado novamente à Co_3O_4 , no resfriamento da amostra em atmosfera de ar. Foi observado ainda que a estabilidade térmica dos compostos de Mn, Fe e Co, aumenta conforme aumenta o número atômico, o que não foi observado para os compostos de Ni e Cu, que tiveram uma diminuição na sua estabilidade térmica, com o aumento do número atômico.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentaram estrutura cristalina, sem a formação de uma série isomórfica.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho indicou ainda que a coordenação dos compostos de Cu(II) e Pb(II) ocorre através do carboxilato com a participação da carbonila cetônica. Tal comportamento não foi observado para os outros compostos sintetizados, os quais apresentaram a coordenação apenas através do carboxilato.

3.1.10 - 4-Metilbenzalpiruvatos de Lantanídios e Ítrio (MARQUES) [27, 28]

MARQUES [27, 28] sintetizou para este trabalho, os 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídios, exceto Promécio, e de Ítrio.

A análise térmica dos compostos foi realizada em um

equipamento SDT 2960, da TA Instruments, em suporte de amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (amostra e referência), atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), no intervalo de temperaturas de $30 - 1200^\circ\text{C}$, com razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostras entre 7 e 8 mg.

A análise térmica revelou que os compostos estudados apresentaram estequiometria 1:3 com a fórmula mínima $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Ln} = \text{Lantanídios e Ítrio}$, $\text{L} = 4\text{-Metilbenzalpiruvato}$, $n = 1 \text{ e } 1,5$. Os compostos, exceto o Ce, apresentaram a formação do intermediário estável de dioxicarbonato de lantanídios, com um pequeno resíduo carbonáceo. Todos os compostos foram convertidos aos seus respectivos óxidos ao final da última etapa de decomposição térmica.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentaram estrutura cristalina, sem a formação de uma série isomórfica.

A técnica de espectroscopia na região do Infravermelho, indicou ainda que a coordenação dos compostos ocorre através do carboxilato com a participação da carbonila cetônica.

3.1.11. - 2-Clorobenzalpiruvatos de Al, Ga, In e Sc (BANNACH). [29, 30]

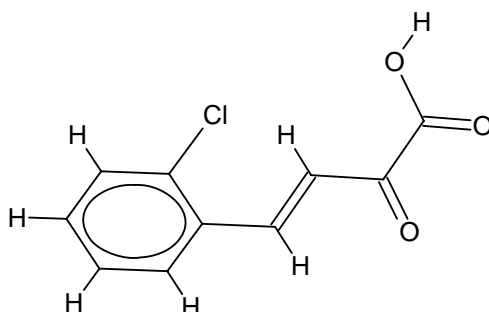


Figura 5: Ácido 2-clorobenzalpiruvico.

Os compostos sintetizados, neste trabalho, apresentaram uma coloração amarela claro, característica do ligante.

As curvas TG/DTG e TG-DTA, foram obtidas utilizando o equipamento SDT 2960 da TA instruments, no intervalo de temperatura de 30 à 1200 °C, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹); utilizando-se suporte de amostras de α -Al₂O₃, na amostra e referência.

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC 25 da Mettler, utilizando-se um intervalo de temperatura de 30 à 600°C, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹) e cadinho de alumínio.

Pela análise das curvas TG e DTG, verificou-se que todos os compostos preparados apresentaram-se no estado sólido com fórmula geral: M (2-Cl-BP)₃.nH₂O onde M = Al, Ga, In e Sc; n = 2; 2; 1,5 e 2,5 respectivamente. Todos os compostos foram convertidos aos seus respectivos óxidos ao final da última etapa de perda de massa das curvas termogravimétricas.

Os difratogramas de raios X dos compostos apresentaram estrutura não cristalina.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho indica que a coordenação do metal ocorre através do carboxilato, porém os dados não foram suficientes para afirmar que a carbonila cetônica participa da coordenação.

3.1.13. - 4-Metilbenzalpiruvatos de Al (III), Ga(III), In(III) e Sc (II), no estado sólido. (MENDES) [31, 32]

Os 4-metilbenzalpiruvatos de Al(III), Ga(III), In(II) e Sc(III), foram estudados a partir das técnicas termoanalíticas (TG-DTA, TG/DTG e

DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria por raios X, e análise elementar.

As curvas TG-DTA e TG/DTG foram obtidas utilizando-se cadinho de α -alumina, no intervalo de temperaturas de 30 à 1200°C, utilizando-se massa de amostra de aproximadamente 7 mg (para Ga e In) e 4 mg (para Al e Sc). Utilizou-se atmosfera de ar, com vazão de 100 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. As curvas DSC foram obtidas utilizando-se um cadinho de alumínio lacrado, com tampa perfurada, no intervalo de temperatura de 30 à 600°C, com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar (100 mL min⁻¹).

A partir dos resultados obtidos das curvas TG, e da análise elementar, foi possível determinar a estequiometria dos compostos estudados, como sendo 1:3, com a fórmula $ML_3.nH_2O$, onde M=Al(III), Ga(III), In(III) e Sc(III); L = 4 Me-BP; e n = 2 e 3. Os processos de decomposição térmica apresentaram-se característicos para cada composto. Ao final das etapas de decomposição térmica, foi observada a formação dos respectivos óxidos metálicos para cada composto.

Com exceção do sal de sódio e do ácido 2-metilbenzalpirúvico, os difratogramas de raios X não apresentaram picos de difração indicando estruturas não cristalina.

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, foi possível sugerir que a coordenação dos compostos de Al(III), Ga(III), e In(III) ocorre principalmente através do íon carboxilato, em virtude do deslocamento de frequência, quando se compara os espectros destes compostos com os espectros do sal de sódio. Para o composto de Sc, (III), fazendo-se a mesma comparação, além dos

deslocamentos observados para o carboxilato, existe também o deslocamento da frequência da carbonila cetônica, sugerindo que esta participa da coordenação deste íon metálico.

3.2. - Cinamalpiruvico e seus derivados fenil substituídos:

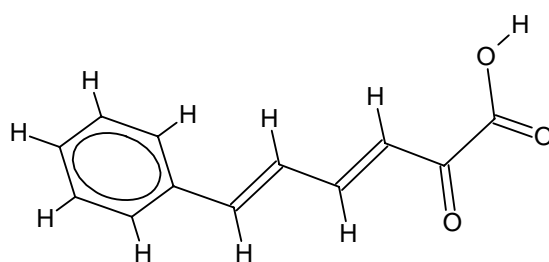


Figura 6: Ácido cinamalpirúvico.

Em 1995, iniciou-se paralelamente ao estudo dos compostos do ácido benzalpirúvico, o estudo dos compostos do ácido cinamalpirúvico e seus derivados fenil substituídos.

3.2.1. - 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos de Lantanídios(III) e de ítrio (III).(LELES) [33]

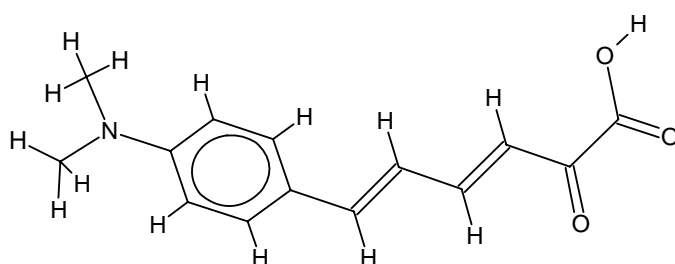


Figura 7: Ácido 2-metilaminocinamalpirúvico.

A análise térmica dos compostos preparados, foi realizada em um equipamento da Mettler TA 4000 System, atmosfera de ar sintético (125 mL min⁻¹), CO₂ e N₂ (90 mL min⁻¹), razão de

aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massas de ordem de 7 mg.

Pela análise das curvas TG e DTG, verificou-se que todos os compostos preparados no estado sólido apresentaram estequiometria Ln : DMCP na proporção 1:3 e contaminação com carbonato básico LnOHCO_3 na proporção 1:1. A análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio e a complexometria com EDTA mostraram resultados concordantes com esta proporção. Os compostos apresentaram a seguinte composição: $\text{Ln}(\text{DMCP})_3 \cdot \text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde: $3 \leq n \leq 5$.

As curvas realizadas em atmosfera de ar sintético evidencia-se a formação quantitativa de dioxicarbonato nos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de La, Nd, Sm, Eu e Gd. Os demais decompõem-se nos respectivos óxidos, sem a formação desse composto intermediário.

Em atmosfera de CO_2 a presença de dioxicarbonato é observada nos compostos de La, Nd, Sm e Eu. Com exceção do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de lantânio, os demais compostos citados são convertidos a óxidos.

Em atmosfera de nitrogênio, as reações de decomposição térmica dos compostos não se completaram até a temperatura de 900°C .

As curvas DSC foram obtidas em condições similares às da TG, utilizando-se, porém, massas da ordem de 5 mg e cadinho de alumínio com tampa perfurada.

Os difratogramas de raios X dos compostos apresentaram estrutura não cristalina.

3.2.2. - Cinamalpiruvatos de Lantanídios (Exceto Pm) e de Ítrio. (OLIVEIRA) [34]

Os compostos acima foram sintetizados, e a decomposição térmica destes compostos foi avaliada através de um termoanalisador Mettler TA 4000 System, com os módulos TG-50 e DSC-25, nos intervalos de temperatura de 30 a 900°C.

As curvas TG foram obtidas utilizando-se cadinhos de α - alumina e platina, atmosfera dinâmica de ar sintético, CO₂ e N₂ (para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu representativos da série). Utilizou-se razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e massa de amostra entre 7 e 8,5 mg. As curvas DSC foram obtidas em condições similares, utilizando-se, entretanto, cadinho de alumínio com tampa perfurada.

Os resultados obtidos por termogravimetria possibilitaram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos. Estes apresentaram a composição Ln(CP)₃.nH₂O, no qual $1,5 \leq n \leq 2,4$. Para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu, nos quais as curvas TG foram obtidas em atmosfera dinâmica de N₂, verificou-se no entanto, um grau de hidratação com a seguinte variação $1,5 \leq n \leq 1,9$.

No processo de aquecimento desses compostos, observou-se inicialmente, uma etapa de desidratação, seguido de decomposição térmica do composto anidro em etapas consecutivas. Em atmosfera de ar, constatou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos para os compostos de Nd(III), Sm(III), Eu(III) e Gd(III), em suporte de platina e de α - Al₂O₃, Ho (III) em cadinho de α - Al₂O₃ e a espécie oxicarbonato para o composto de La (III), em suporte de α - Al₂O₃ e

Pt, que posteriormente foram convertidos aos seus respectivos óxidos. Para os demais compostos, não se observou a formação de intermediários, e a sua decomposição térmica resultou em seus respectivos óxidos.

Em atmosfera de CO₂ também observou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos e oxicarbonatos, sendo que a presença ou não desses intermediários dependem do cadinho utilizado.

A decomposição térmica de alguns compostos, tomados como representativos e obtidos em atmosfera de nitrogênio, não se completou até a temperatura de 900°C e nenhum dos compostos formou intermediários termicamente estáveis.

3.2.3. – 4-Metoxibenzalpiruvato, 4-Dimetilaminobenzalpiruvato, Cinamalpiruvato e 4-Dimetilaminocinamalpiruvato com os metais Al, Ga, In e Sc. (COSTA) [35]

Através dos resultados obtidos pela complexometria por EDTA e curvas TG e DTG até 900°C, foi possível estabelecer a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos, que apresentaram a fórmula geral: $M(L)_3 \cdot nH_2O$, onde M= Al, Ga, In e Sc; L = 4-MeO-BP, 4-DMBP, CP, 4DMCP; $0 < n < 2,5$.

Os compostos apresentaram colorações diversas. Os $M(CP)_3 \cdot nH_2O$ e $M(4-DMBP)_3$ mostraram coloração marrom e preta, respectivamente. Os compostos sólidos de 4-MeO-BP, obtidos apresentaram cor laranja, exceto para o composto de gálio que mostrou cor amarela. No caso do 4-DMBP, os sólidos eram pretos, com exceção do índio que era marrom.

As curvas TG/DTG dos compostos envolvendo os quatro ligantes, apresentaram perdas de massa variando de 2 a 4 etapas com formação de óxidos Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 e Sc_2O_3 , como resíduo final. De um modo geral as curvas apresentaram perdas parciais relacionadas à decomposição térmica do ligante sem a formação de intermediários.

Os difratogramas de raios X obtidos mostraram que todos os compostos não possuem estrutura cristalina.

3.2.4. - 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalino-terrosos; exceto rádio e berílio; e alguns metais de transição (SCHNITZLER) [36]

A decomposição térmica dos compostos sintetizados neste trabalho foi avaliada através de um termoanalisador TA 4000 System, Mettler, com intervalos de temperatura de 30 a 1200°C.

As curvas TG foram obtidas utilizando-se cadinhos de platina, atmosfera dinâmica de ar sintético. Utilizou-se razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa de amostra entre 7 e 8,5 mg. As curvas DSC foram obtidas em condições similares, utilizando-se, porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada até a temperatura final de 600°C.

Os resultados obtidos por termogravimetria possibilitaram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos. Estes apresentaram a composição $\text{M}(4\text{-DMCP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M =Mg, Sr, Ba, Co, Cu, Zn, Mn, Ni, Ca e Th; x = 4 para o caso do Thório e 2 para os demais compostos e n variando de 1 a 3 .

Todos os compostos estudados neste trabalho foram convertidos em seus respectivos óxidos metálicos, com exceção do Pb, que se reduz a Pb metálico e sofre o processo de volatilização da

amostra à temperaturas elevadas.

Os compostos de Ba, Sr e Ca, apresentaram a formação de carbonato como intermediário na etapa final de decomposição térmica, o que não foi observado para os outros metais estudados neste trabalho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram que a coordenação do metal ao ligante ocorre através do carboxilato; porém, não foi possível determinar se há a participação da carbonila cetônica.

Os difratogramas de raios X mostram que com exceção dos compostos de Mg, Ca e Sr, todos os outros apresentaram no estado não cristalino.

4. PARTE EXPERIMENTAL:

4.2. - REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Piruvato de sódio (SIGMA CHEMICAL CO)
- 4-Metoxibenzaldeído (J.T.Baker)
- Óxido de lantanídeos (Aldrich)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
- HCl (Merck)
- NaOH (Merck)
- AgNO_3 (Merck)
- Alaranjado de Xilenol (Merck)
- EDTA, Sal de sódio (Merck)
- Tampão de NH_4Ac 0,1M

4.3. - SÍNTESE DO Na (2-MeO-BP) e H(2-MeO-BP) (Figura 8)

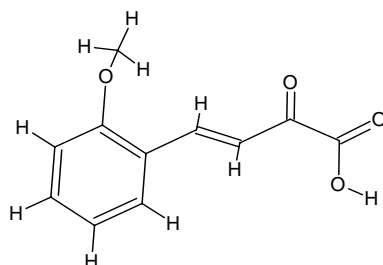


Figura 8: Ácido 2-metoxilbenzalpirúvico.

O Na(2-MeO-BP), foi preparado segundo o procedimento descrito por REIMER [43]. Uma massa de 76 g de ácido pirúvico foi adicionada à 16 mL de solução 10% (m/v) de NaOH. A solução preparada foi mantida sob um sistema de banho de gelo, durante todo o experimento. Foram adicionados 27,2 g de 2-metoxibenzaldeído e o sistema foi deixado sob agitação vigorosa durante 1 hora, quando a emulsão inicialmente formada, deu lugar a uma solução límpida de coloração marrom. Aliquotas de HCl concentrado, resfriado à 0°C, foram adicionadas a solução, até a formação de um precipitado de coloração amarelo claro. O sistema foi deixado sob agitação por mais 15 minutos e o precipitado obtido foi filtrado em um funil de Buchner sob pressão reduzida e lavado com H₂O destilada a 0°C. O rendimento obtido foi de aproximadamente 80%, em concordância com a literatura [2].

O ácido H(2-MeO-BP) foi preparado adicionando-se HCl concentrado à uma solução saturada de Na(2-MeO-BP), até a precipitação quantitativa do mesmo. O ácido H-2-MeO-BP, apresenta-se como cristais de coloração alaranjada, na forma de

agulhas. O composto funde à temperatura de $\pm 132^{\circ}\text{C}$. O Procedimento esta descrito no fluxograma da **figura 9**

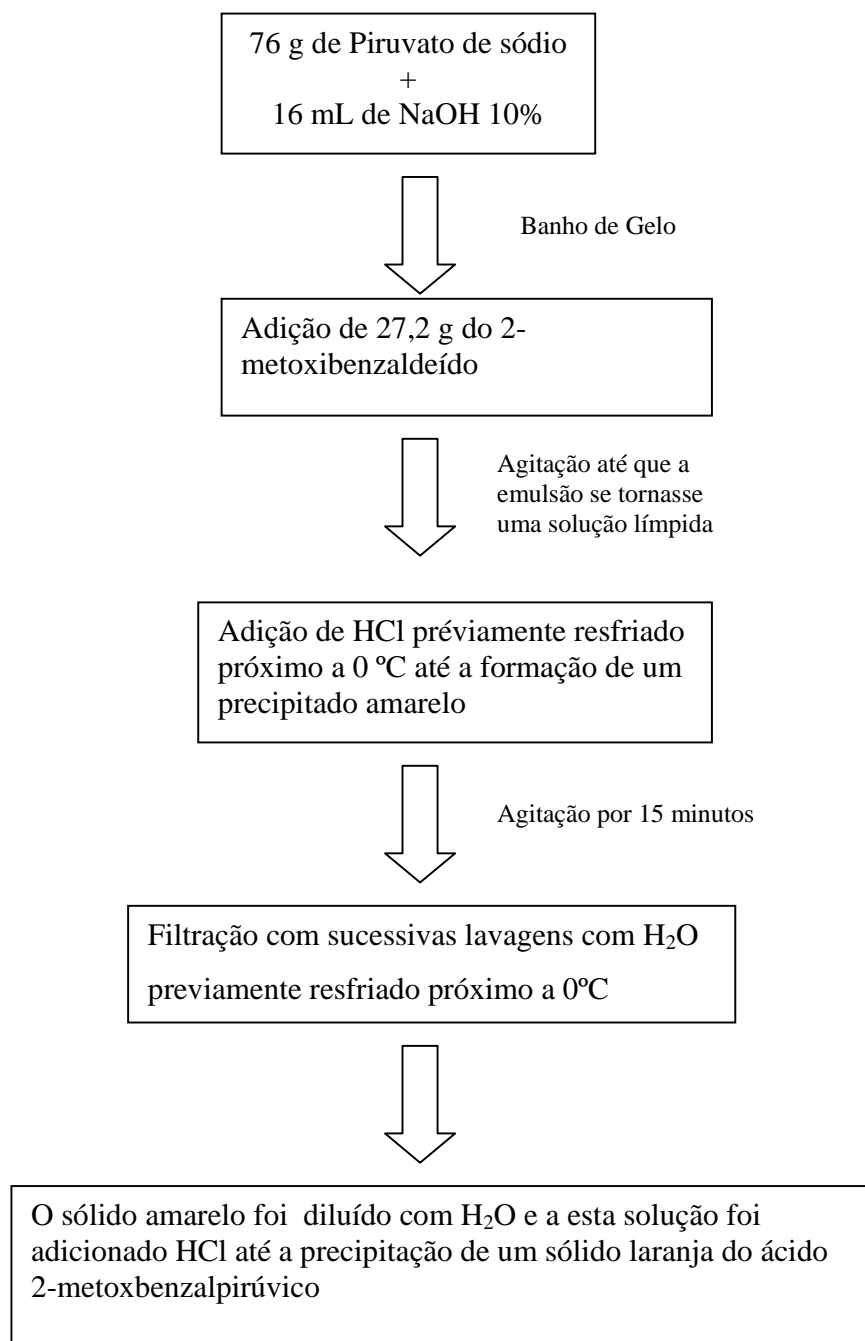


Figura 9: Fluxograma ilustrativo da síntese do ácido 2-metoxibenzalpirúvico.

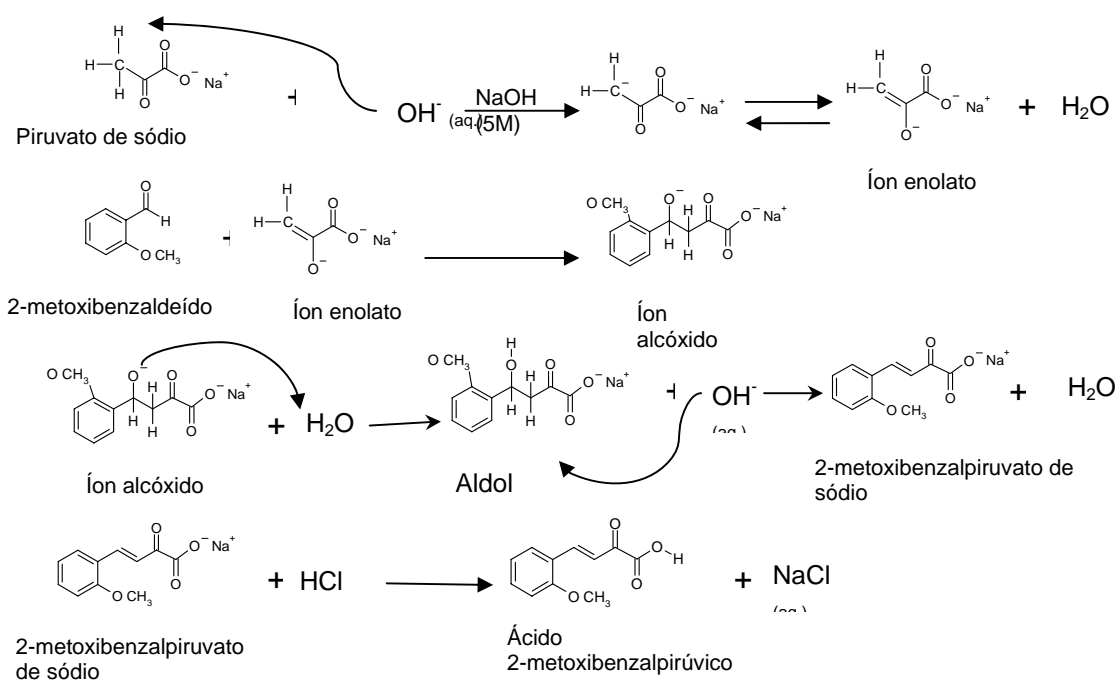


Figura 10: Mecanismo de reação da síntese do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio e seu respectivo ácido.

4.4. - PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CLORETOS DE LANTANÍDIOS:

Uma massa de aproximadamente 0,3 g dos respectivos óxidos de lantanídeos (exceto cério que se apresentou na forma de nitrato) e ítrio foram pesados e transferidos a um béquer de forma alta, onde foram dissolvidos com uma quantidade pequena de HCl concentrado.

Posteriormente, evaporou-se a solução até quase a secura, e eliminou-se o excesso de HCl através de repetidas adições de pequenos volumes de água destilada com consecutivas evaporações até quase a secura. Este procedimento foi repetido até a eliminação

quase total do HCl da solução. Foi adicionado então, uma alíquota de aproximadamente 30 mL de H₂O destilada, e o pH da solução foi ajustado com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até aproximadamente 5,0. O Procedimento anterior está ilustrado no fluxograma da **figura 11**

4.5. - PREPARO DOS COMPLEXOS METÁLICOS DE 2-METOXIBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDIOS (III) E DE ÍTRIO (III)

Os complexos de terras raras, foram preparados a partir da adição da solução saturada de Na(2-MeO-BP), à solução dos respectivos cloreto de lantanídeos e ítrio previamente preparados. O pH da solução foi monitorado com o auxílio de um pHmetro, de tal forma que a solução tivesse um pH em torno de 6, sendo controlado com a adição de NaOH ou HCl caso o pH da solução variasse. A adição foi realizada sob agitação constante até a precipitação quantitativa dos complexos metálicos, adicionando ainda um pequeno excesso de ligante. O composto obtido apresentou coloração amarelo claro. O pH da solução durante a reação foi rigorosamente controlado à pH 6, a fim de evitar a formação de hidróxidos complexos (acima de pH 7,0) e a precipitação do ácido H(2-MeO-BP) (abaixo de pH 4,0).

Os compostos obtidos foram filtrados em papel Whatman 40, e lavados com água destilada até que a concentração de Cl⁻, não seja detectável em teste pra íon Cloreto com solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹ acidificado com ácido nítrico. Os compostos foram secos ao ar livre e após sua secagem, foram armazenados em dessecador,

contendo CaCl_2 anidro, até massa constante. O Procedimento esta descrito no fluxograma da **figura 11**

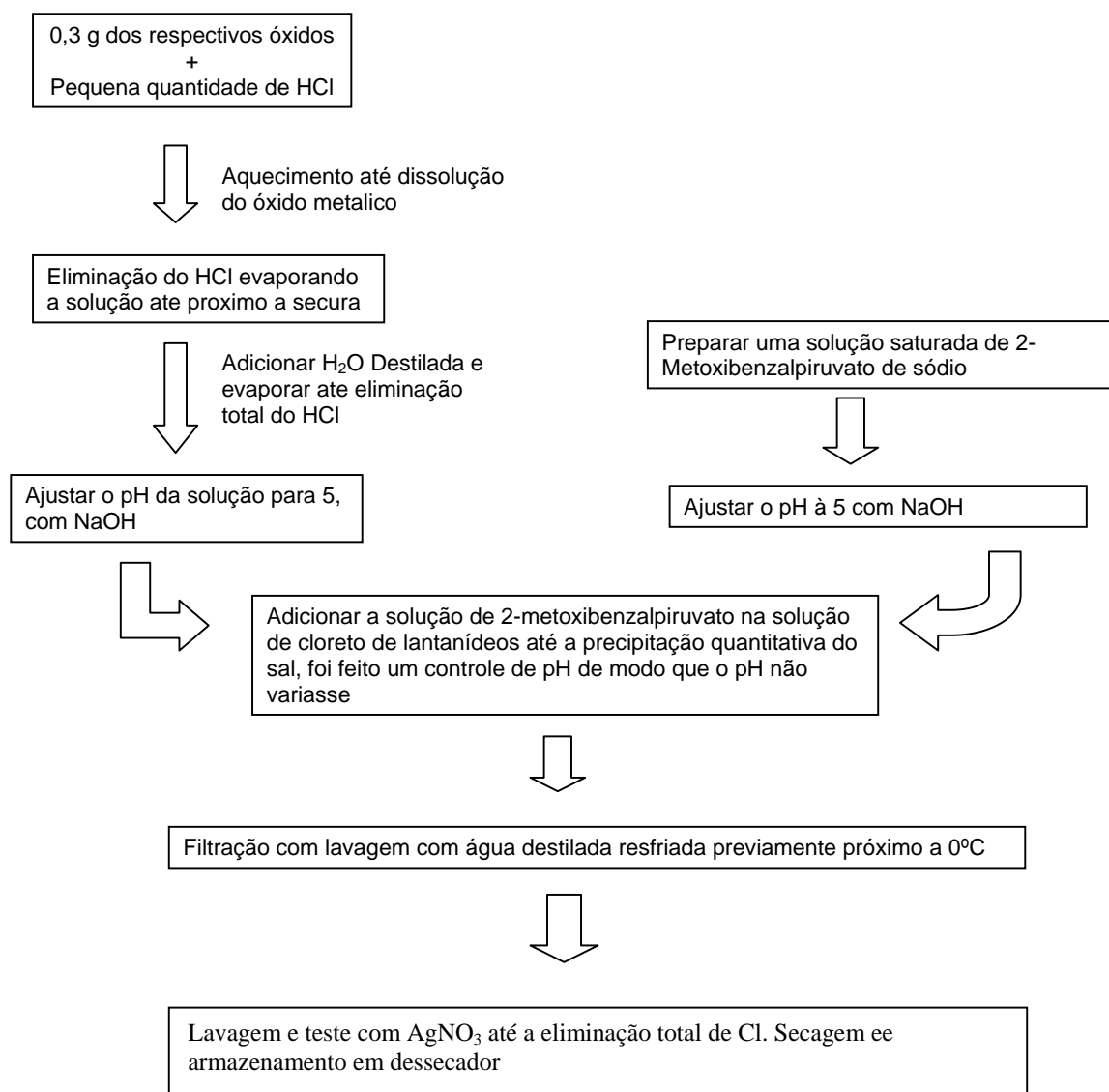


Figura 11: Fluxograma ilustrativo da síntese dos cloretos de lantanídeos e dos compostos de 2-metoxibenalpiruvato de lantanídeos.

4.6. - ANÁLISE TÉRMICA:

A análise térmica é caracterizada como o conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [44]. As técnicas termoanalíticas utilizadas neste trabalho estão descritas abaixo:

4.6.1. - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, 'a medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica de uma amostra, sobre a composição e estabilidade dos resíduos [44].

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Essas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a amostra T_a , ou seja $(T_r - T_a) = DT$, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento, obedecem um programa controlado de temperatura [44].

As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas no analisador térmico SDT 2960, fabricado pela TA instruments. Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de

2000 mg e sensibilidade de 1 μ g, forno capaz operar no intervalo de temperatura de 25 °C à 1500 °C e um sistema de termopares monitorados por um software Thermal Solutions da TA Instruments. As calibrações recomendadas pela empresa TA Instruments, foram realizadas, e uma curva de oxalato de cálcio foi obtida a fim de se verificar a calibração.

As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, em razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético à 100 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 7 mg em cadinho de Platina.

4.6.2. - Calorimetria Exploratória Diferencial:

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e o material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [44].

As curvas DSC foram obtidas no analisador Mettler DSC-25, acoplado ao módulo controlador TC-15. Este sistema opera desde a temperatura ambiente até a temperatura de 725°C. O sistema é controlado pelo Software StarE da Mettler Toledo. A calibração do sistema foi realizada utilizando-se um padrão de Índio 99%, conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante.

O suporte de amostras utilizado foi um cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho similar, vazio. Ambos cadinhos foram colocados sobre um sensor térmico metálico, responsável pela medida de fluxo de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra.

Em virtude do cadinho (Al) empregado para análise dos compostos, as curvas DSC foram obtidas até a temperatura de 600°C, procurando-se reproduzir o mais fielmente possível as condições de análise em todos os experimentos.

As curvas DSC foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, com massa de amostra em torno de 7 mg, vazão de ar sintético de 100 mL min⁻¹.

4.7. - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de 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) [45]

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na verificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho e comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no complexo [45]

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características do ligante e dos ânions que geralmente ocorrem na região média de frequência (4000 – 600 cm⁻¹) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa

freqüência (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 freqüência, 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 amostras estão no estado sólido.

[46]

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram registrados em um espectrofotômetro NICOLET, modelo 730 FT, com resolução de 4 cm^{-1} na região compreendida de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio, que foram preparadas misturando a amostra em KBr previamente seco, e comprimidas em um sistema de alta pressão.

4.8. - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

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

Os difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos utilizando-se um difratômetro Siemens D5000, utilizando fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ submetido à 20 kV corrente de 20 mA de $\lambda = 1,78897 \times 10^{-1}\text{ nm}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro,

próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

4.9. - COMPLEXOMETRIA COM EDTA

Os teores dos íons metálicos foram determinados pela complexometria utilizando-se solução $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador, conforme a técnica escrita por LYLE e RAHMAN [47], com modificações propostas por IONASHIRO e colaboradores [48].

As soluções dos íons metálicos foram preparadas, a partir da calcinação dos compostos sintetizados, utilizando-se uma massa de 0,1000 g, em uma mufla EDGECOM 3000, que foi da temperatura ambiente até 1000°C . Atingida essa temperatura, a amostra foi deixada nesta temperatura ainda por um intervalo de 30 minutos, para a conversão em seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram dissolvidos em HCl concentrado segundo o procedimento descrito no item 4.4.

Após a dissolução dos óxidos, transferiu-se quantitativamente as soluções dos respectivos cloretos de lantanídios e de ítrio para balões volumétricos de 50,00 mL e completou-se o volume à marca do menisco com água destilada. 10,00 mL desta solução foram transferidos para um béquer de 50 mL; foram adicionados cerca de 30 mL de água destilada e o pH da solução foi ajustado à aproximadamente 6,0, com tampão acetato de amônio.

As titulações foram realizadas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1. - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

5.1.1. - 2-Metoxibenzalpiruvato de Sódio e 2-Metoxibenzalpirúvico.

Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzalpirúvico, do seu sal de sódio e dos compostos sintetizados, encontram-se nas **Figuras 12 a 20**. Nela se pode observar várias bandas relativas ao ligante, 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (**Figura 12b**) e ácido 4-metoxibenzalpirúvico (**Figura 12a**). Todas as considerações elaboradas a seguir, referentes à atribuição de frequências associadas a grupos orgânicos, estão baseadas em informações contidas nas ref. [49, 50] bem como na comparação dos espectros dos compostos em apreço como os de outros α -cetoácidos e seus correspondentes sais.

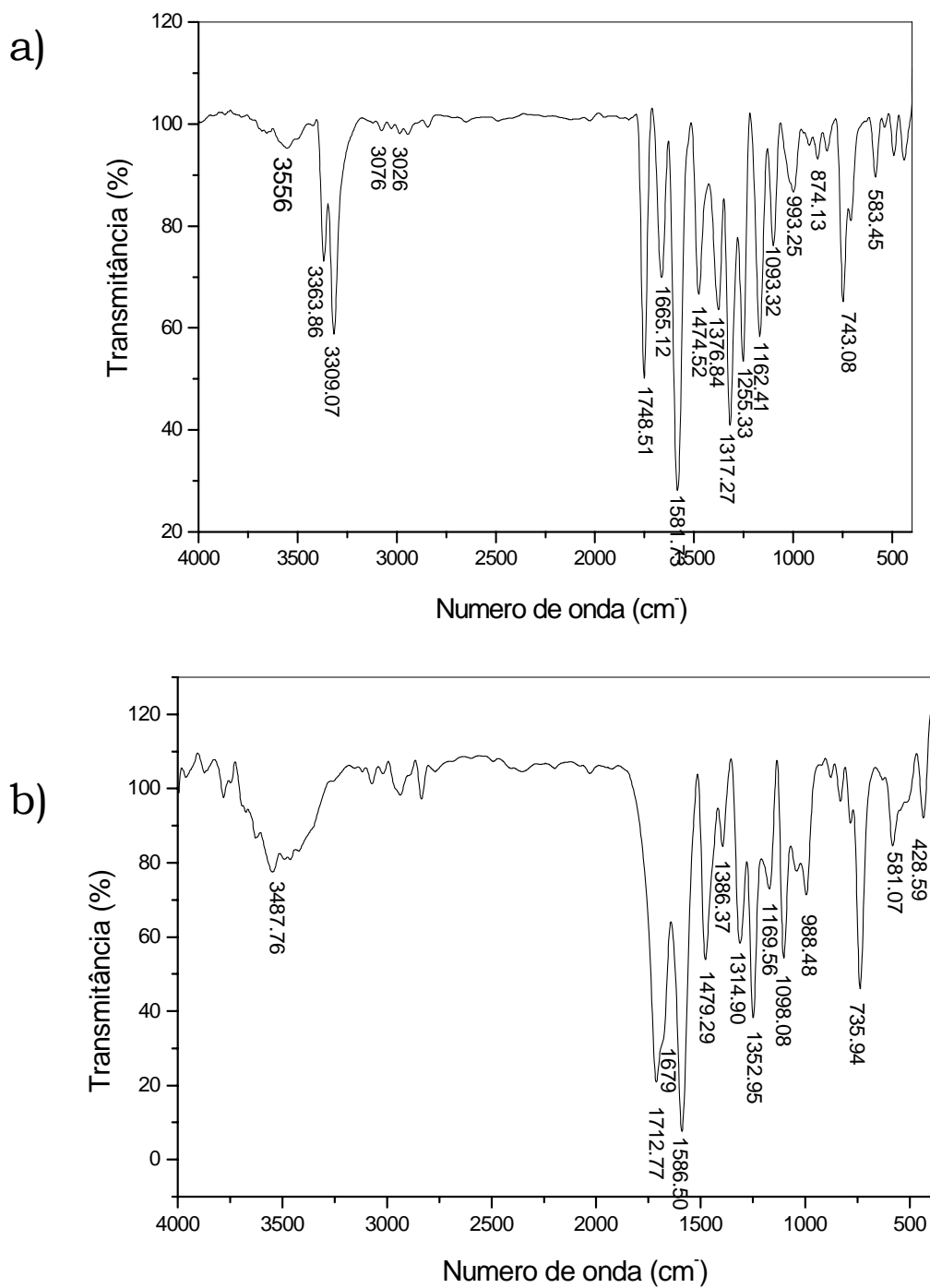


Figura 12: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos: a) ácido 4-metoxibenzalpirúvico; b) 4-metoxibenzalpiruvato de sódio.

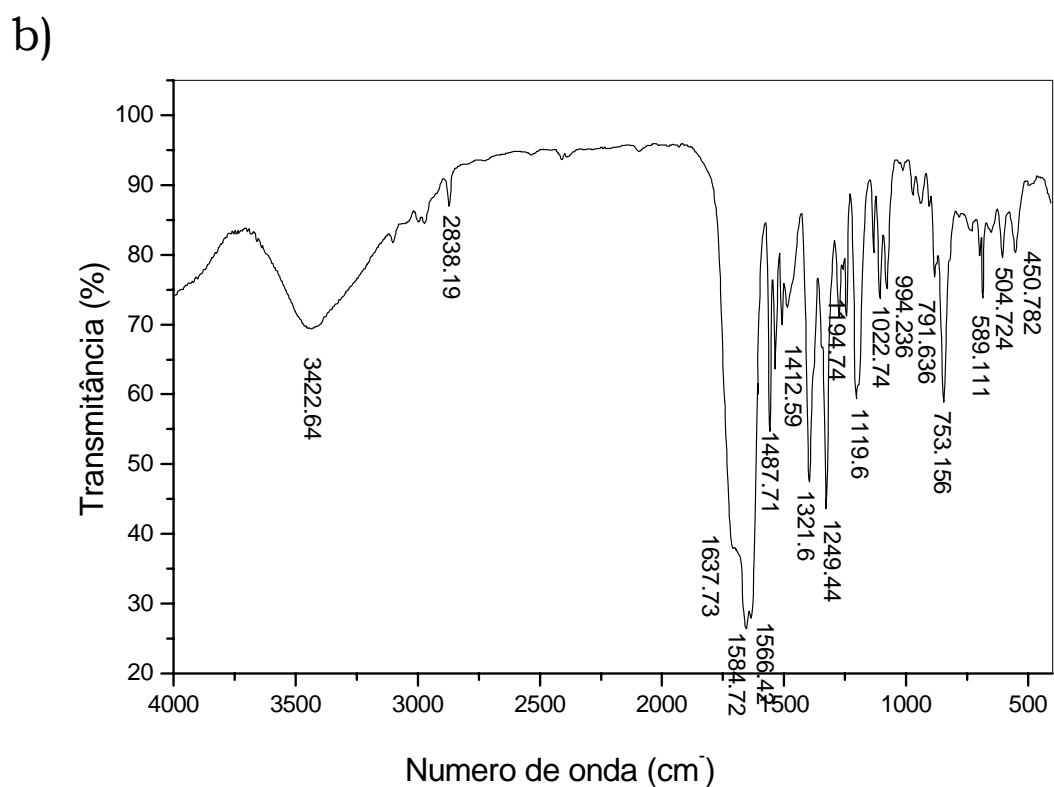
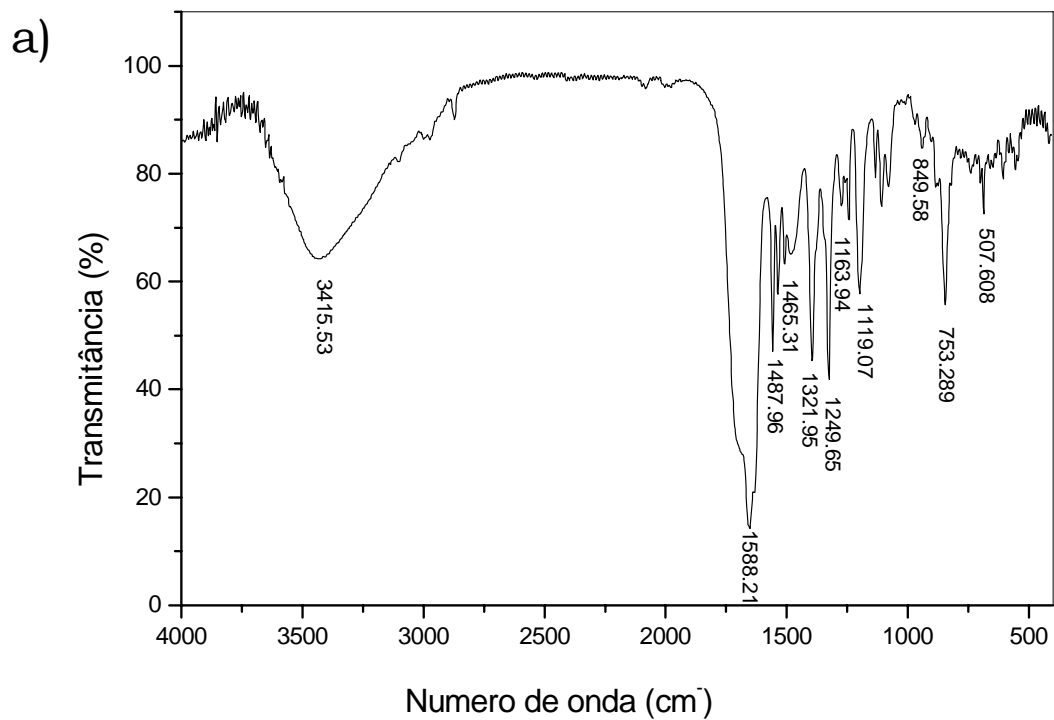


Figura 13: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de: a) Lantânio; b) Cério.

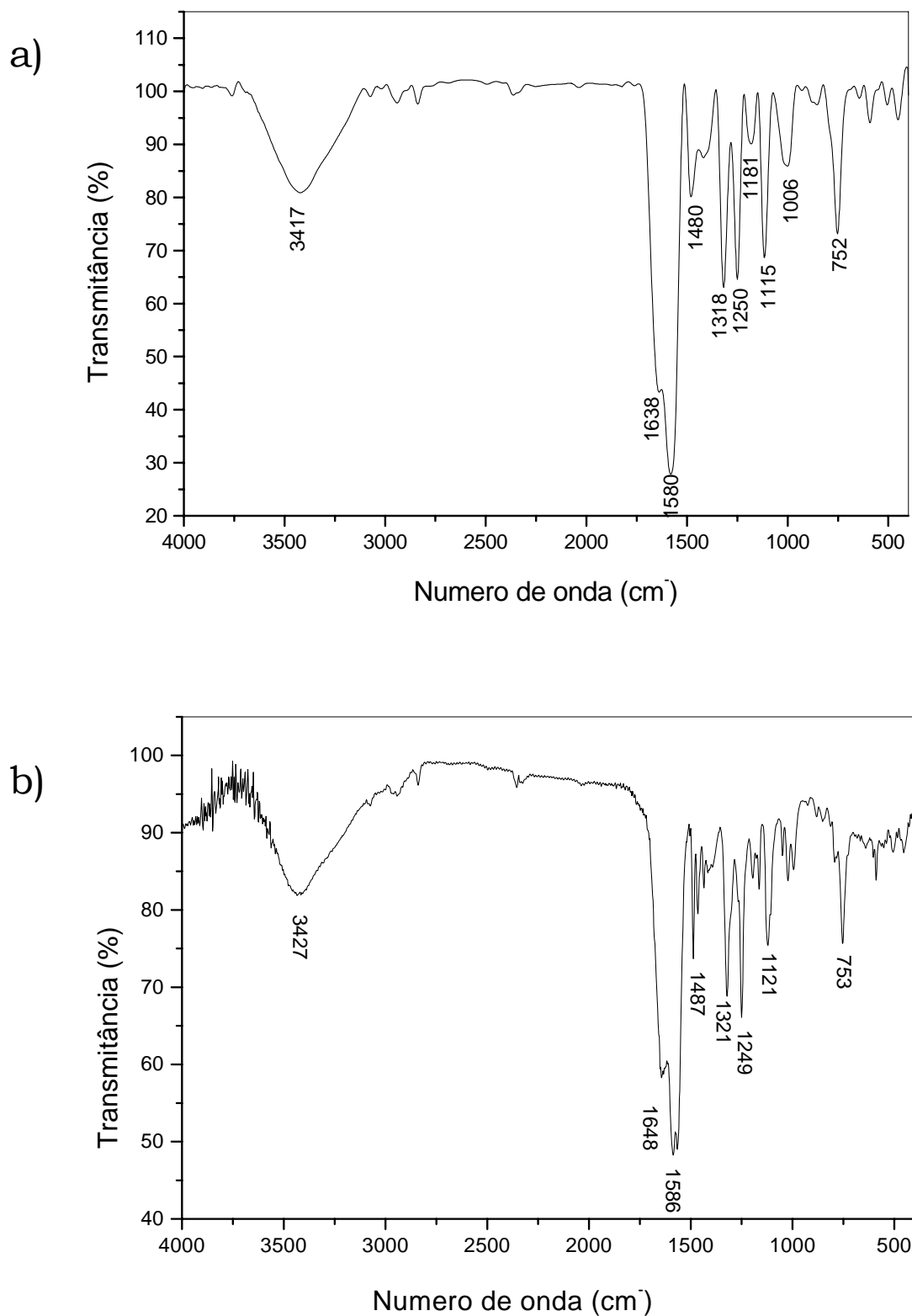


Figura 14: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de: a) Praseodímio; b) Neodímio.

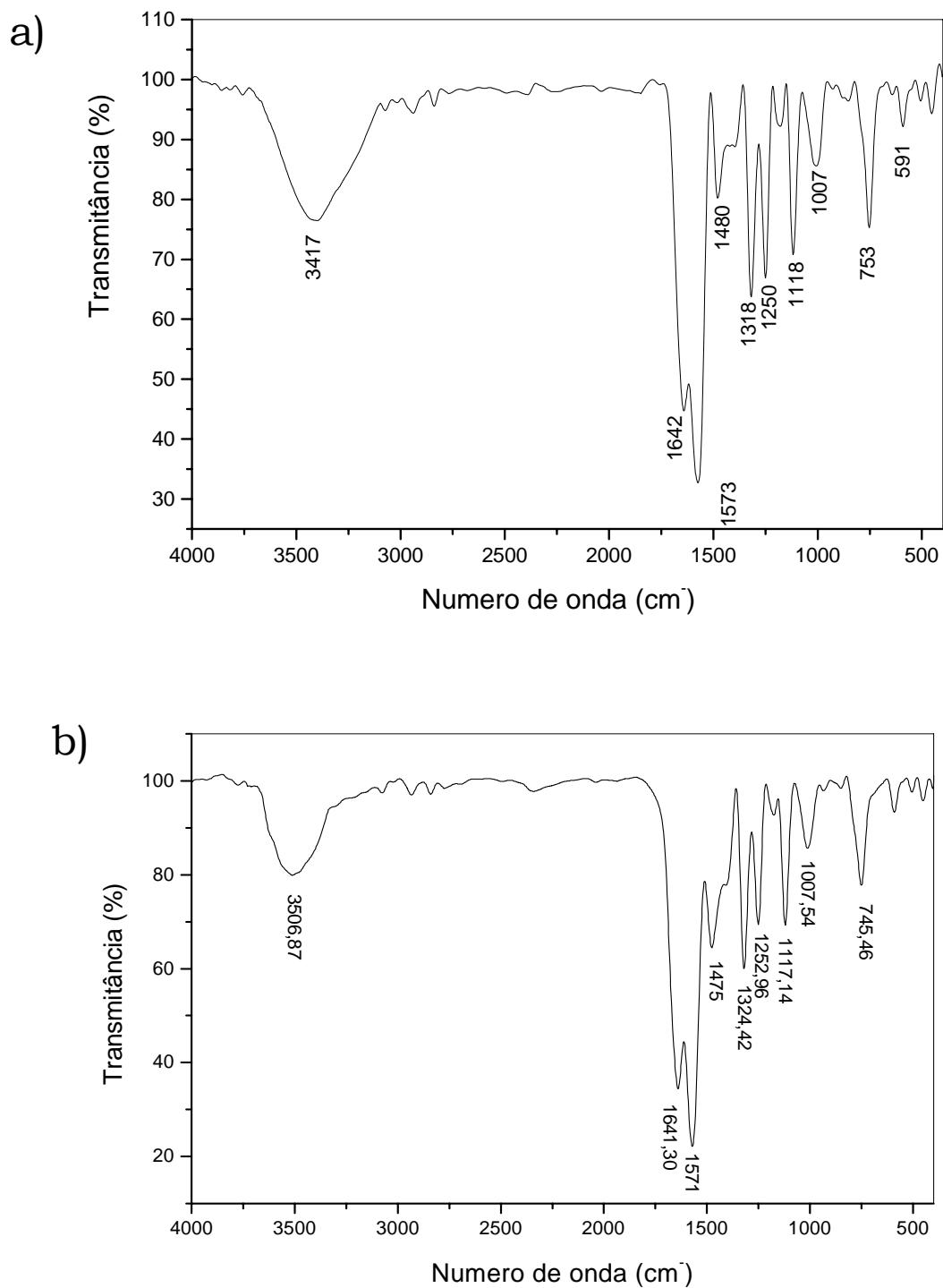


Figura 15: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de (a) Samário, b) Európio.

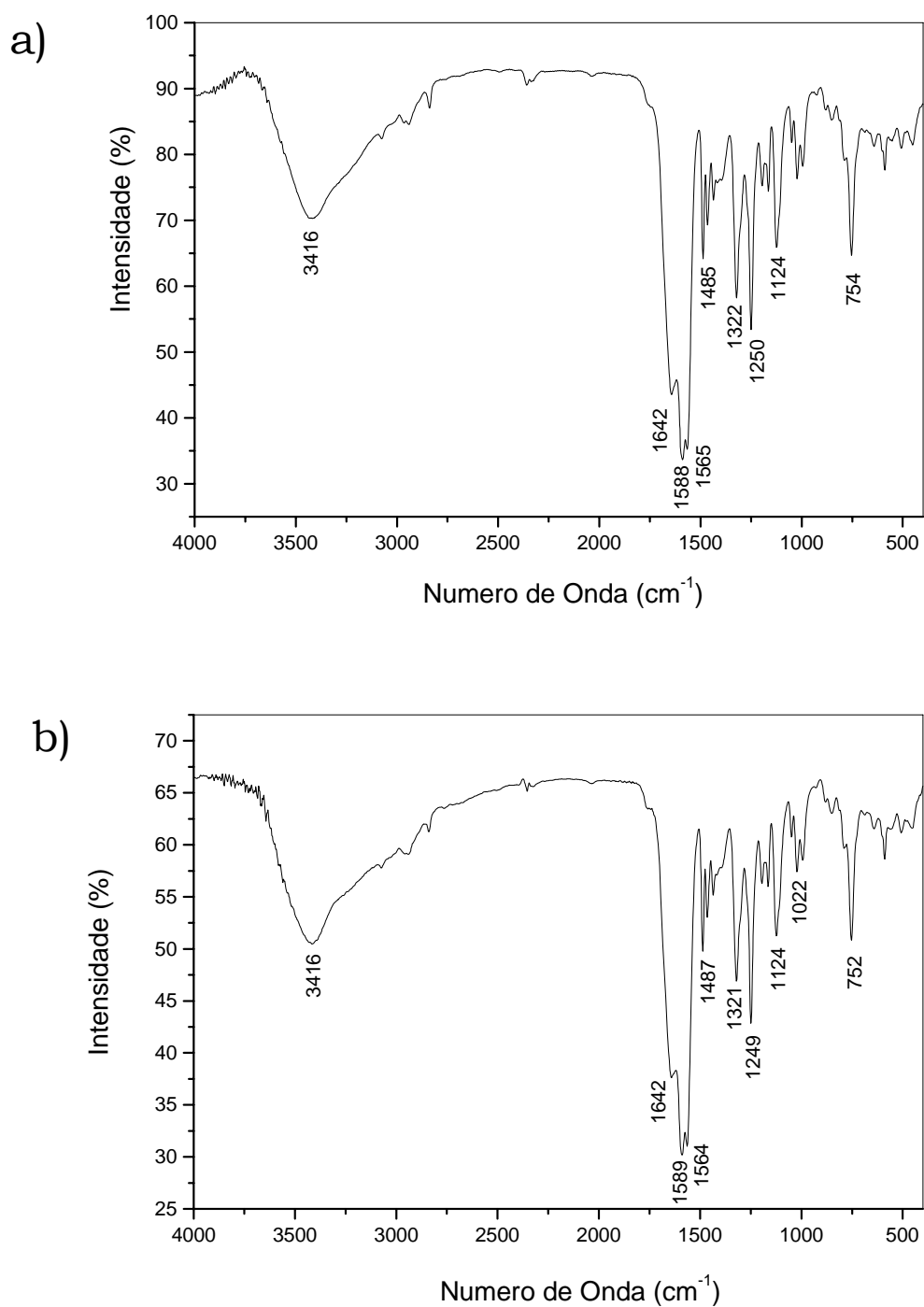


Figura 16: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de (a) Gadolínio, b) Têrbio.

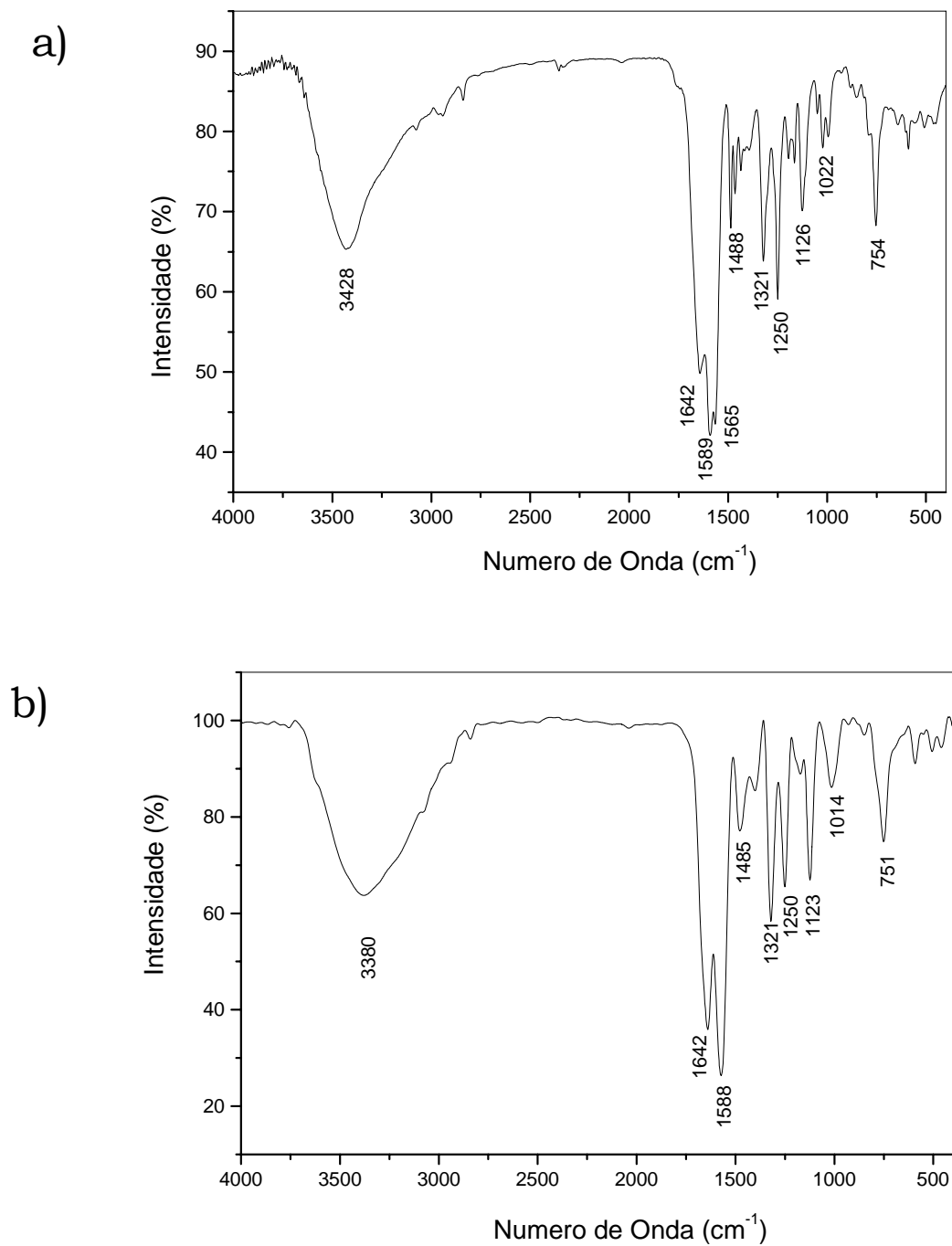


Figura 17: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de (a) Disprósio, b) Holmio.

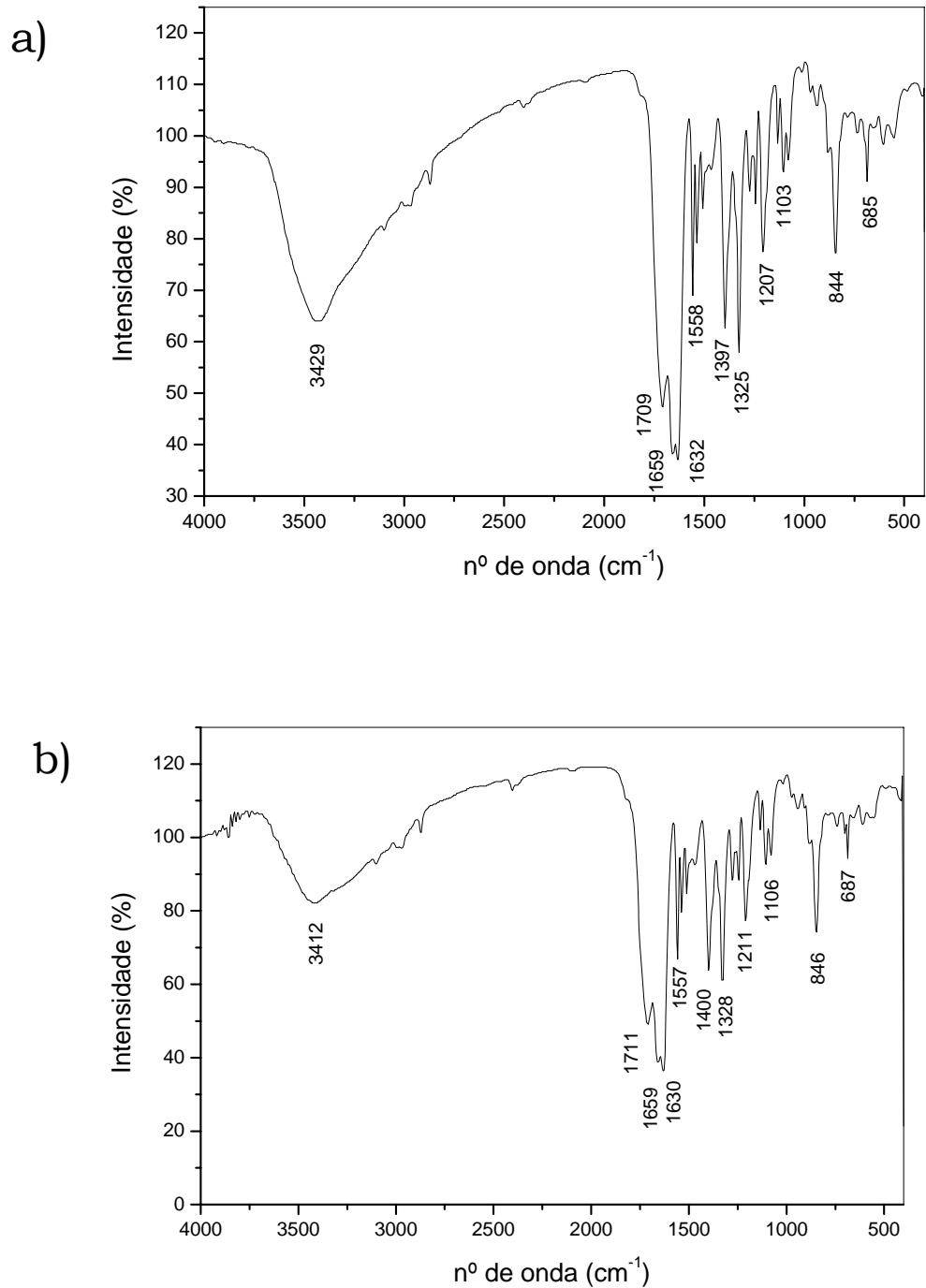


Figura 18: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de (a) Erbío, b) Tulio.

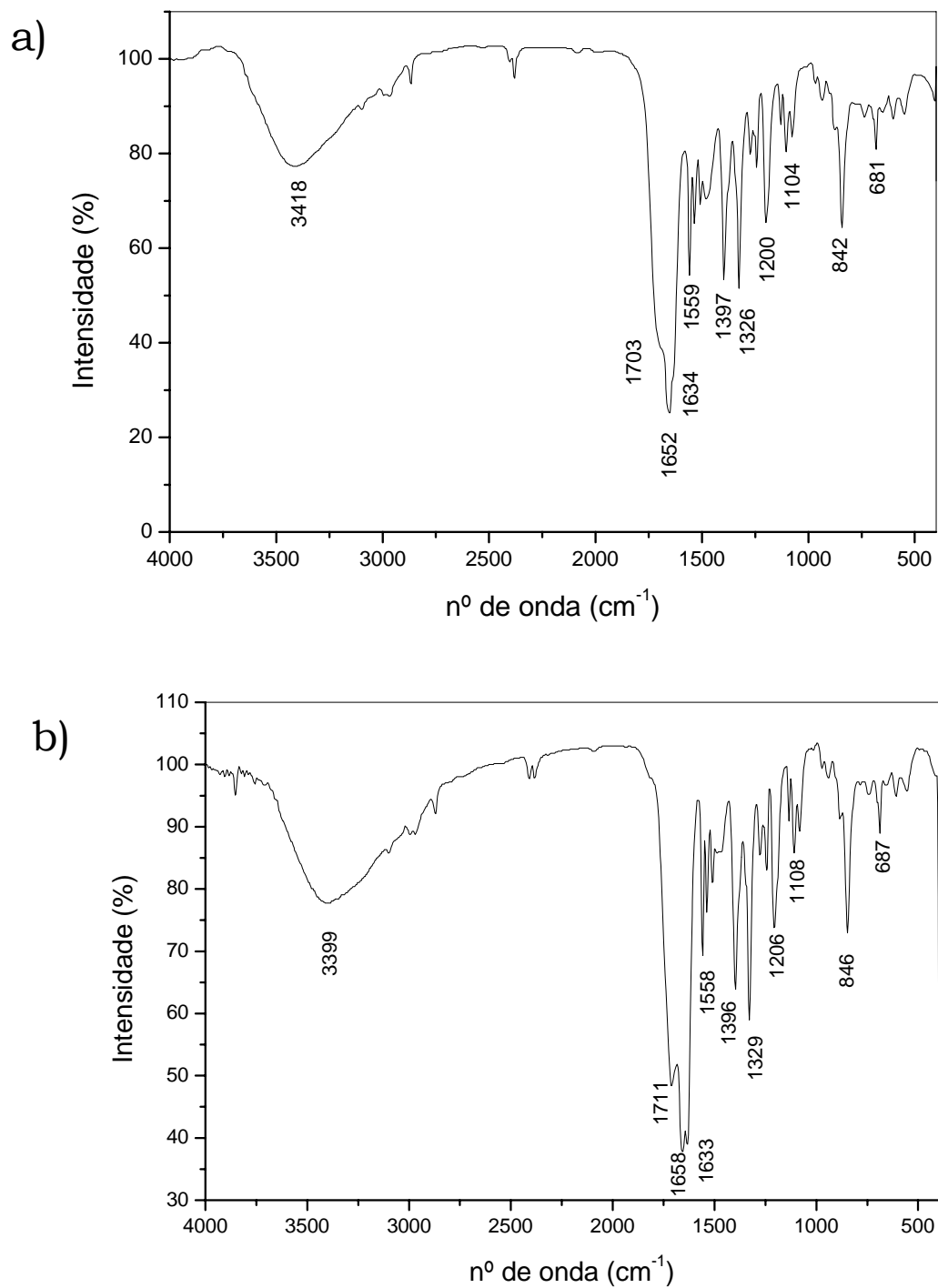


Figura 19: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de (a) Yterbio, b) Lutecio.

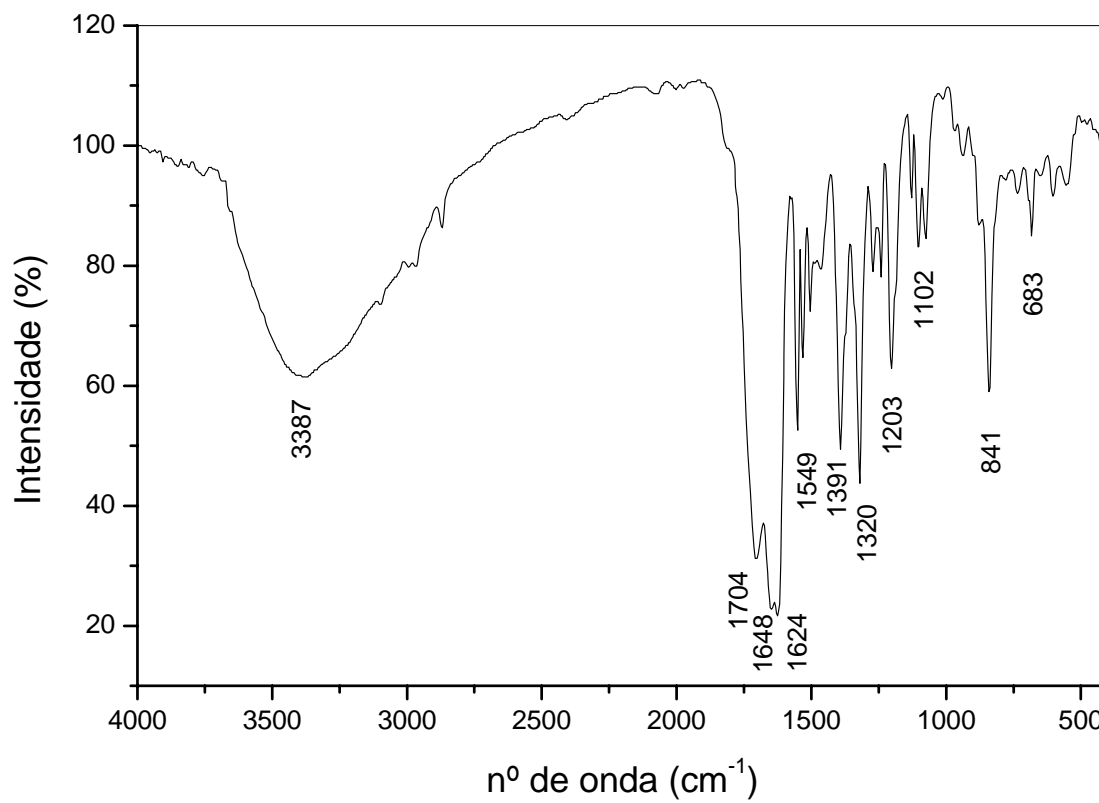


Figura 20: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de Ítrio.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzalpirúvico, não apresenta a frequência de vibração característica do OH do ácido carboxílico, porém apresenta uma frequência de vibração em 3556 cm^{-1} , referente ao estiramento normal simétrico do OH do dímero formado pelo ácido. **(Figura 21a)**. O pico em 3309 foi atribuído à deformação axial C-H do hidrogênio **(Figura 21b)**. Os pequenos sinais, observados nas regiões de 3000 a 3072 , referem-se às deformações axiais das ligações C-H do anel aromático.

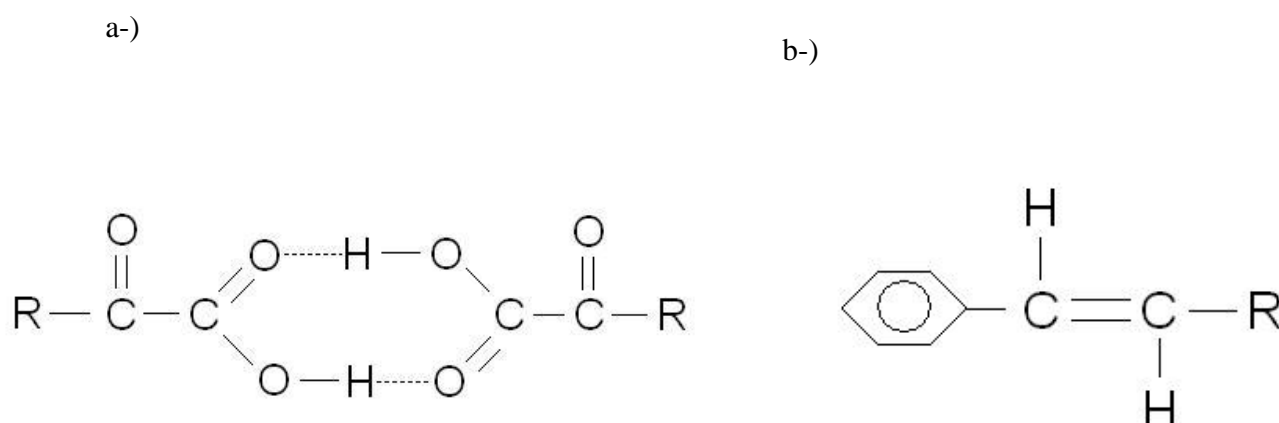


Figura 21: Estiramentos dos espectros na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzalpirúvico: a) vibração em 3556 cm^{-1} , deformação axial do grupo OH do dímero formado. b) vibração em 3309 , deformação axial do H do grupo pirúvico.

Outras frequências importantes observadas são a da carbonila cetônica, observada em 1748 cm^{-1} , a da carbonila do ácido carboxílico em 1665 cm^{-1} e as deformações simétricas e assimétricas do grupo O-CH₃ em 1376 cm^{-1} . Outros sinais observados entre 743 e 709 cm^{-1} foram atribuídos às deformações angulares fora do plano das ligações C-C do anel aromático.

O sal de sódio apresenta uma banda de absorção em 3487 cm^{-1} , referente ao estiramento OH da água de hidratação e picos em 1713 cm^{-1} , referente à deformação axial da carbonila cetônica e os estiramentos em 1586 e 1479 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato. Os demais picos são referentes aos picos observados para o ácido 2-metoxibenzalpirúvico.

Outras bandas aparecem, mas podem ser consideradas de menor importância na caracterização e identificação desse ligante.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos permitem elucidar algumas características estruturais e o tipo de interação entre o ligante e os íons metálicos.

Os espectros desses compostos apresentam uma banda larga na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} referente às águas de hidratação dos compostos.

No caso do sal de sódio, as bandas referentes ao estiramento assimétrico do carboxilato e o estiramento da carbonila cetônica, incidem em 1586 e 1713 cm^{-1} respectivamente.

Segundo Deacon e Phillips [49], o valor de Δ (diferença entre a frequência do estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim.}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{CO}_2^-)$) para complexos de caráter unidentados são muito maiores do que o observado em complexos iônicos. Para

compostos envolvendo a caráter de complexo quelantes, o valor Δ é bastante inferior àqueles referentes aos complexos de natureza iônica e finalmente para a caráter de complexos em ponte, esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados, e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ de 164 (iônico), 228 (Monodentado), 42 (bidentado) e 169 (ligação em ponte). (**Figura 22**)

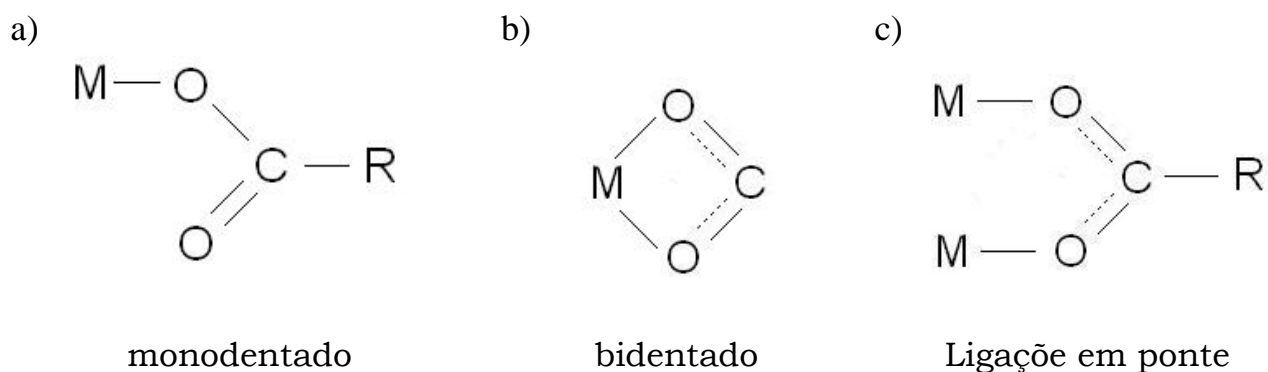


Figura 22: Tipos de ligação Metal – Ligante de acordo com os valores de Δ : a) 228 (monodentado), b) 42 (bidentado) e c) 169 (ligação em ponte).

Nos compostos estudados neste trabalho foram observados que os valores de $\Delta\nu$ [$\nu_{\text{assim.}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$] dos complexos metálicos estudados, apresentaram valores menores do que o observado para o sal de sódio (**Tabela I**).

Tabela I: Dados espectroscópicos obtidos na região de infravermelho do 2-metoxibenzalpiruvato de lantanídeos.

Compostos	ν OH (cm^{-1})	$\nu_{\text{assim}} \text{COO}^-$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sim.}} \text{COO}^-$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\nu \text{C=O}$ (cm^{-1})
2-MeO-BP- Na	3488	1586	1479	107	1713
La (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	3415	1588	1487	101	1697
Ce(L) ₃ . 2 H ₂ O	3423	1584	1487	97	1638
Pr(L) ₃ . 2 H ₂ O	3417	1580	1480	99	1638
Nd (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	3423	1586	1487	99	1638
Sm (L) ₃ . 2H ₂ O	3417	1573	1480	93	1642
Eu (L) ₃ . 3,5 H ₂ O	3507	1575	1479	96	1641
Gd (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	3416	1588	1485	103	1642
Tb (L) ₃ . 2 H ₂ O	3416	1589	1487	102	1642
Dy (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	3428	1589	1488	101	1642
Ho (L) ₃ . 5 H ₂ O	3380	1588	1485	103	1642
Er (L) ₃ . 2 H ₂ O	3429	1659	1558	101	1659
Tm (L) ₃ . 3 H ₂ O	3412	1659	1557	97	1659
Yb (L) ₃ . 2 H ₂ O	3418	1654	1559	95	1652
Lu (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	3399	1658	1558	100	1658
Y(L) ₃ . 2,5 H ₂ O	3387	1648	1549	99	1648

ν OH = Estiramento simétrico do grupo OH; $\nu_{\text{assim}} \text{COO}^-$ = estiramento assimétrico do carboxilato; $\nu_{\text{sim.}} \text{COO}^-$ = estiramento simétrico do carboxilato, $\nu \text{C=O}$ = estiramento do grupo carbonílico cetônico.

Os valores observados da diferença entre os estiramentos simétrico e assimétrico, não apresentaram uma diferença muito grande em relação ao sal de sódio. Porém, observamos também o deslocamento dos valores de absorção da carbonila cetônica do sal de sódio (1713 cm^{-1}) para valores menores observados nos complexos metálicos estudados ($1612\text{-}1584 \text{ cm}^{-1}$) sugerindo a participação do oxigênio da carbonila cetônica na coordenação do metal, juntamente com o carboxilato, justificável pela formação de um anel de cinco membros, mais estável, do que os anéis de quatro membros, que

seriam formados considerando apenas a participação do grupo carboxilato como sítio de coordenação (**Figura 23**).

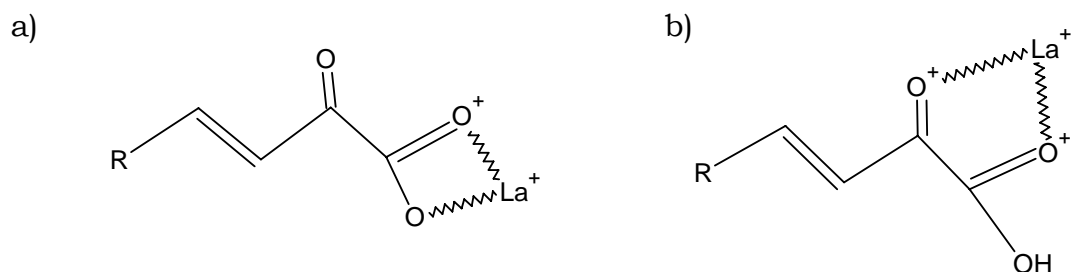


Figura 23: Coordenação do metal: a) Apenas pelo carboxilato. b) Carboxilato e carbonila cetônica.

Os valores de Δv [$v_{\text{assim.}}(\text{CO}_2) - v_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$] (**Tabela I**) obtidos para os compostos, apresentaram homogeneidade dentro de toda a série dos lantanídeos indicando que o metal está coordenado de forma similar entre eles. Os resultados obtidos sugeriram um caráter bidentado do ligante com a participação monodentada do grupo carbonílico.

Comparando os resultados obtidos com os trabalhos previamente estudados, podemos observar que existe similaridade entre os complexos dos ácidos benzalpirúvicos com derivados fenil substituídos de lantânio, lantanídeos (Ce-Lu) e Ítrio já estudados, com os compostos estudados neste trabalho, onde há a participação do carboxilato e da carbonila cetônica formando um anel de 5 membros, que é mais estável do que o anel de 4 membros formado, caso a coordenação ocorresse apenas através do carboxilato.

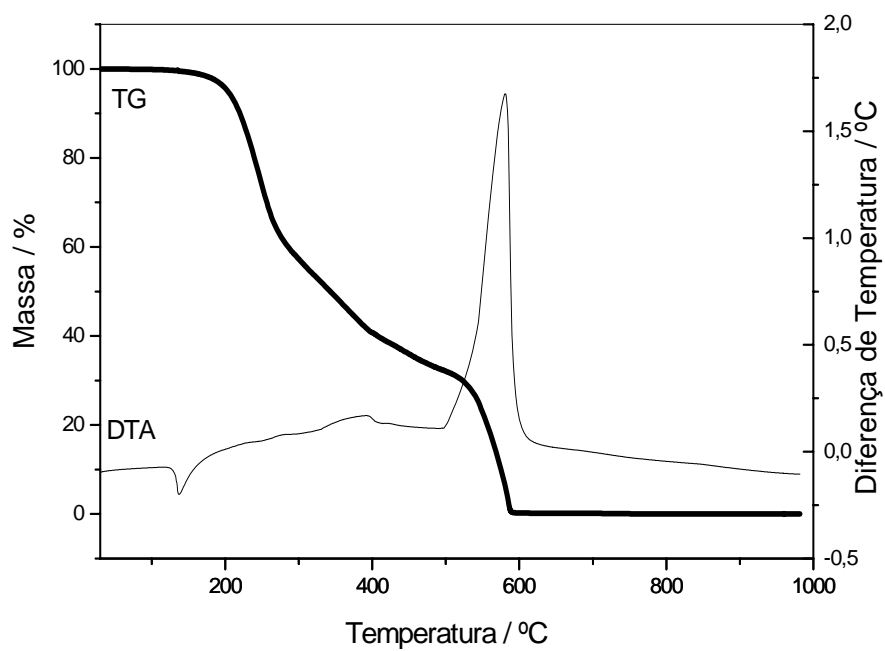
5.2. - ANÁLISE TÉRMICA

5.2.1. - Curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC do ácido 2-Metóxibenzalpirúvico

As curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-metoxibenzalpirúvico, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético são apresentadas nas **Figuras 24a e 24b** respectivamente.

O ácido 2-metoxibenzalpirúvico apresentou-se anidro, com estabilidade térmica até a temperatura de 124°C apresentando três etapas de decomposição térmica. As etapas ocorrem consecutivamente no intervalo de temperatura de 124 à 478°C, e foram associadas à decomposição térmica do ácido com a formação de um resíduo carbonizado, com perda de 66,64% da massa total. A terceira perda de massa observada entre 478 e 592°C, foi atribuída a decomposição térmica total do resíduo formado, correspondendo a 33,36% da massa total.

a)



b)

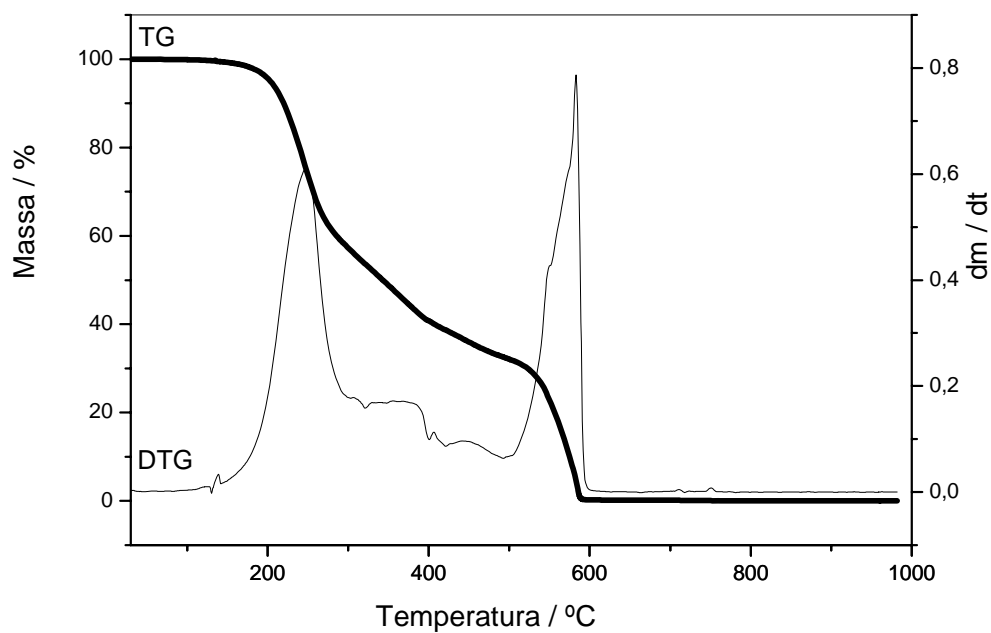


Figura 24: Curvas TG, DTA e DTG do ácido 2-metoxibenzalpirúvico, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

Na curva DTA, o pico endotérmico em 137,7 °C é atribuído à fusão do composto, e o pico exotérmico em 581°C, à combustão do resíduo carbonizado. Os eventos térmicos, em correspondência com as perdas de massa observadas em 287 e 392°C, são de natureza exotérmica, e pouco pronunciados, evidenciando que processos endotérmicos e exotérmicos devem estar ocorrendo simultaneamente. A curva DSC do ácido em questão encontra-se na **Figura 25**. A presença do pico endotérmico em 138°C está em concordância com o pico em 137°C no DTA, referente à fusão do composto. Os picos exotérmicos encontrados nas temperaturas de 233, 278, 338, 424 e 433°C, são referentes à decomposição térmica do ácido, em correspondência à curva Termogravimétrica.

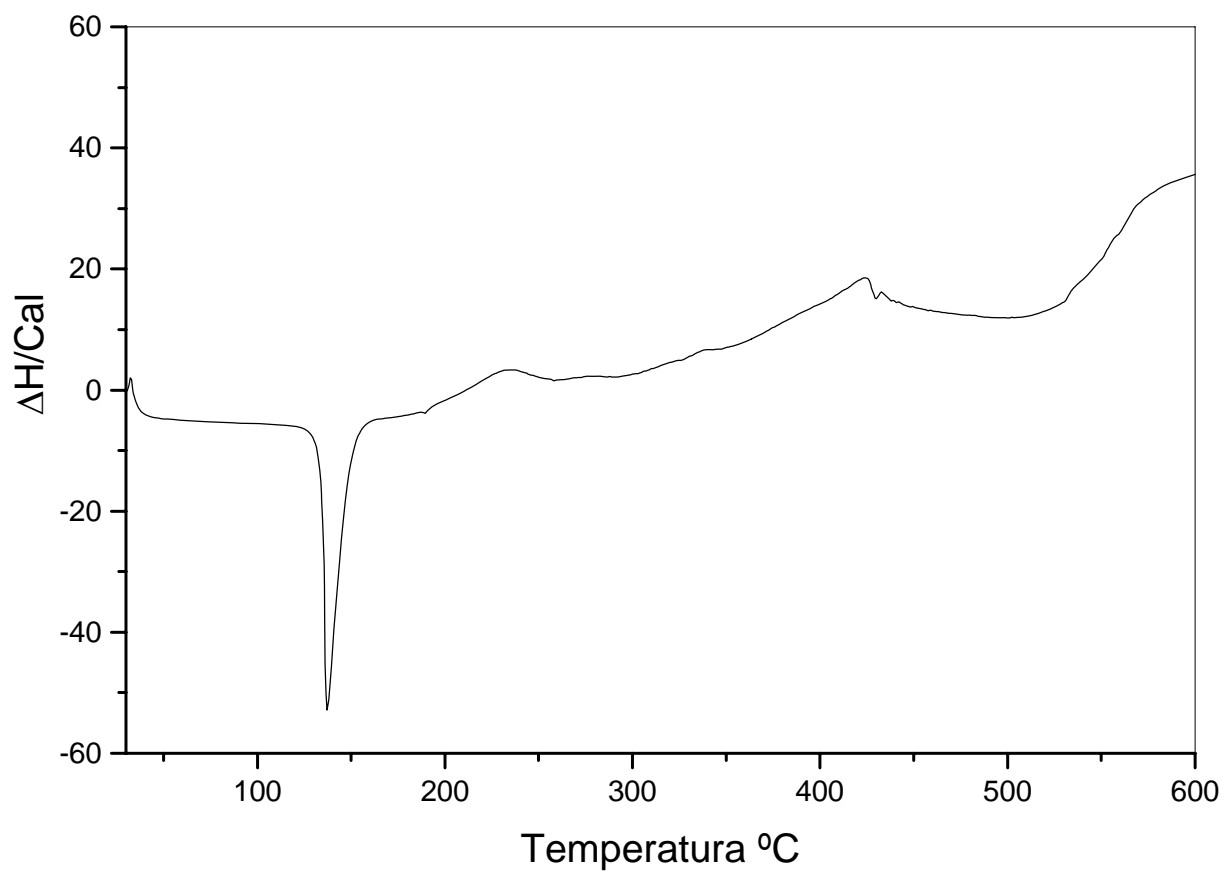


Figura 25: Curva DSC para o ácido 2-metoxibenzalpirúvico, obtidas em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

5.2.2. - Curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (Na-2-MeO-BP)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do Na-2MeO-BP encontram-se nas **Figs. 26(a) e 26(b)**, respectivamente. Na curva TG verifica-se que o processo de decomposição térmica do sal ocorre em quatro etapas, entre 60 e 853°C, no entanto a curva DTG mostra que o mesmo ocorre com um maior número de etapas consecutivas e/ou sobrepostas sugerindo a presença de processos muito mais complexos do que o observado na curva TG.

A primeira etapa de decomposição térmica, que ocorre através de um processo lento entre 60 e 132°C com perda de 3,19%, é atribuída a desidratação, com perda de 0,5 H₂O. A presença de água nesse composto já havia sido sugerida pelo seu espectro de absorção na região do infravermelho. Imediatamente após a desidratação ocorrem consecutivamente a segunda e a terceira etapa de decomposição térmica. A segunda etapa, de cinética lenta, ocorre de entre 132 e 325 °C ($\Delta m = 23,89\%$), referente à decomposição térmica parcial do composto. A terceira etapa ocorre com velocidade maior que a segunda, entre 325 e 579°C. Essa etapa é atribuída à oxidação da matéria orgânica com formação de resíduo carbonizado. Após a terceira etapa nenhuma variação de massa é observada até 641°C e acima dessa temperatura ocorre à oxidação do resíduo carbonizado com a formação de carbonato de sódio, Na₂CO₃. A curva termogravimétrica deste composto foi obtida até a temperatura de 850 °C, pois acima desta temperatura, corre a fusão do carbonato de sódio. Tal ocorrência inviabilizaria a reutilização do cadinho

correndo-se o risco de inutilizar o termopar do equipamento utilizado.

O pico endotérmico da curva DTA, observado à 169°C é atribuída à desidratação e os eventos exotérmicos observados entre 200 e 850°C à oxidação da matéria orgânica em correspondência com as perdas de massa assinaladas pela curva DTG.

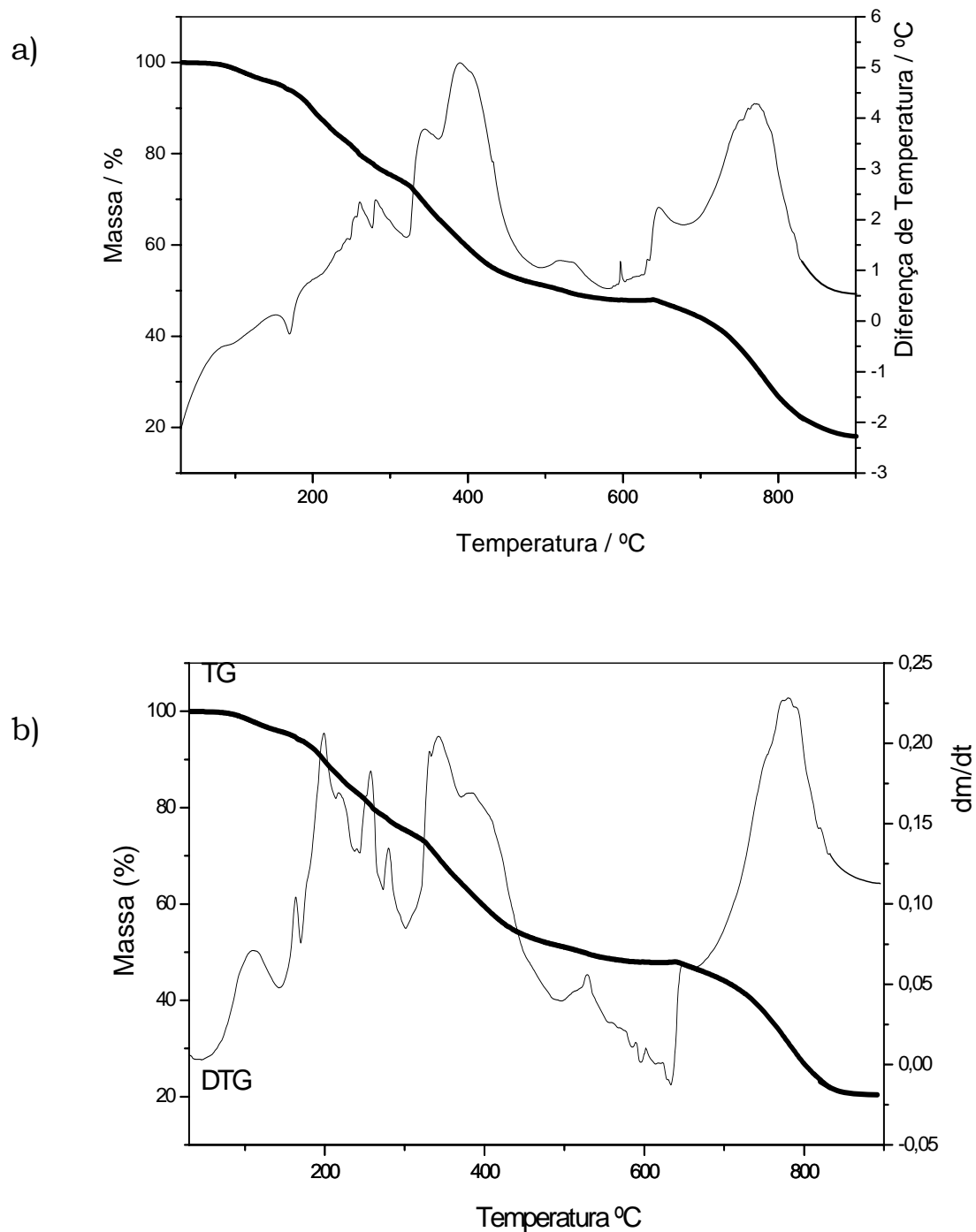


Figura 26: Curvas TG, DTA e DTG do sal 2-metoxibenzalpiruvato de sódio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

5.2.3. - Curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos sintetizados.

As curvas TG-DTA e TG/DTG encontram-se nas **Figs. 27 à 41**. Em todos os compostos a primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG, associada ao pico endotérmico na curva DTA é atribuída ao processo de desidratação. Apenas nas curvas TG dos compostos de európio e hólmio, verifica-se a presença de um patamar, após a desidratação, que precede as decomposições térmicas, mostrando que o composto anidro apresenta certa estabilidade térmica. Muito provavelmente isso ocorre, devido ao fato de que o Hólmio e o Európio apresentam um maior número de águas de hidratação em comparação aos demais compostos. As águas de hidratação estão igualmente ligadas ao complexo de lantanídeos, sugerindo que quanto maior o número de águas de hidratação, mais fraca será a ligação entre o complexo e as moléculas de água.

Nos demais compostos esse patamar não é observado, e imediatamente após a desidratação inicia-se o processo de decomposição térmica sem a formação de compostos anidros estáveis. Para esses compostos a perda de massa atribuída à desidratação foi obtida da curva TG, com base no intervalo de temperatura sinalizada pela curva DTG.

Na decomposição térmica dos compostos anidros, as curvas TG/DTG apresentam perdas de massa em duas ou três etapas consecutivas e/ou sobrepostas, e as curvas DTA mostram picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e combustão do resíduo carbonizado em alguns compostos.

As curvas TG DTG e DTA desses compostos foram classificadas de acordo com a semelhança observada em seus perfis das em cinco classes, constituídos dos seguintes compostos:

1. La, Gd, Ho, Er e Y
2. Ce
3. Pr, Nd e Eu.
4. Sm
5. Tb, Dy, Tm, Yb e Lu.

5.2.3.1. - Compostos de La, Gd, Ho, Er e Y.

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos de La, Gd, Ho, Er e Y, encontram-se nas **Figs. 27 a 31**.

A primeira perda de massa observada entre 40°C e 110°C (TG/DTG), em correspondência com o pico endotérmico em torno de 90°C (DTA), é atribuída ao processo de desidratação com perda de 1,5 (La, Gd), 2 (Er), 2,5 (Y) e 5 (Ho) moléculas de H₂O.

Após a etapa de desidratação, as curvas TG/DTG mostram perdas de massa em três etapas entre 110°C e 750°C. As curvas DTA, por sua vez, exibem dois picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica. As curvas TG/DTG também mostram que a segunda e terceira perda de massa ocorrem através de um processo de cinética rápida e sobreposto, e as curvas DTA exibem apenas um pico exotérmico em correspondência com a terceira perda de massa. A ausência de um evento térmico compatível com a segunda perda de massa sugere que nessa etapa devem ocorrer

simultaneamente eventos endo e exotérmicos, cujo saldo de calor não é suficiente para provocar o surgimento de um pico.

A última etapa de perda de massa que ocorre através de um processo lento, associado a um evento exotérmico e é atribuída à oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do intermediário $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nos respectivos óxidos, Ln_2O_3 . A formação do composto de $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ foi confirmada, interrompendo a curva TG, no início de cada evento correspondente a decomposição térmica do dioxicarbonato, coletando o resíduo e fazendo teste de carbonatos com HCl.

Nos demais compostos, apenas um pico exotérmico é observado, provavelmente devido à diminuição da estabilidade térmica desses intermediários com o aumento do número atômico dos íons lantanídios, na qual a decomposição térmica dos mesmos e a oxidação do resíduo carbonizado devem ocorrer simultaneamente, prevalecendo o evento exotérmico. A diminuição da estabilidade térmica dos dioxicarbonatos com o aumento do número atômico dos íons lantanídios, já foi observado em outros trabalhos [16, 17].

O resíduo final da decomposição térmica desses compostos foram os respectivos óxidos, Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Ho, Er, Y}$).

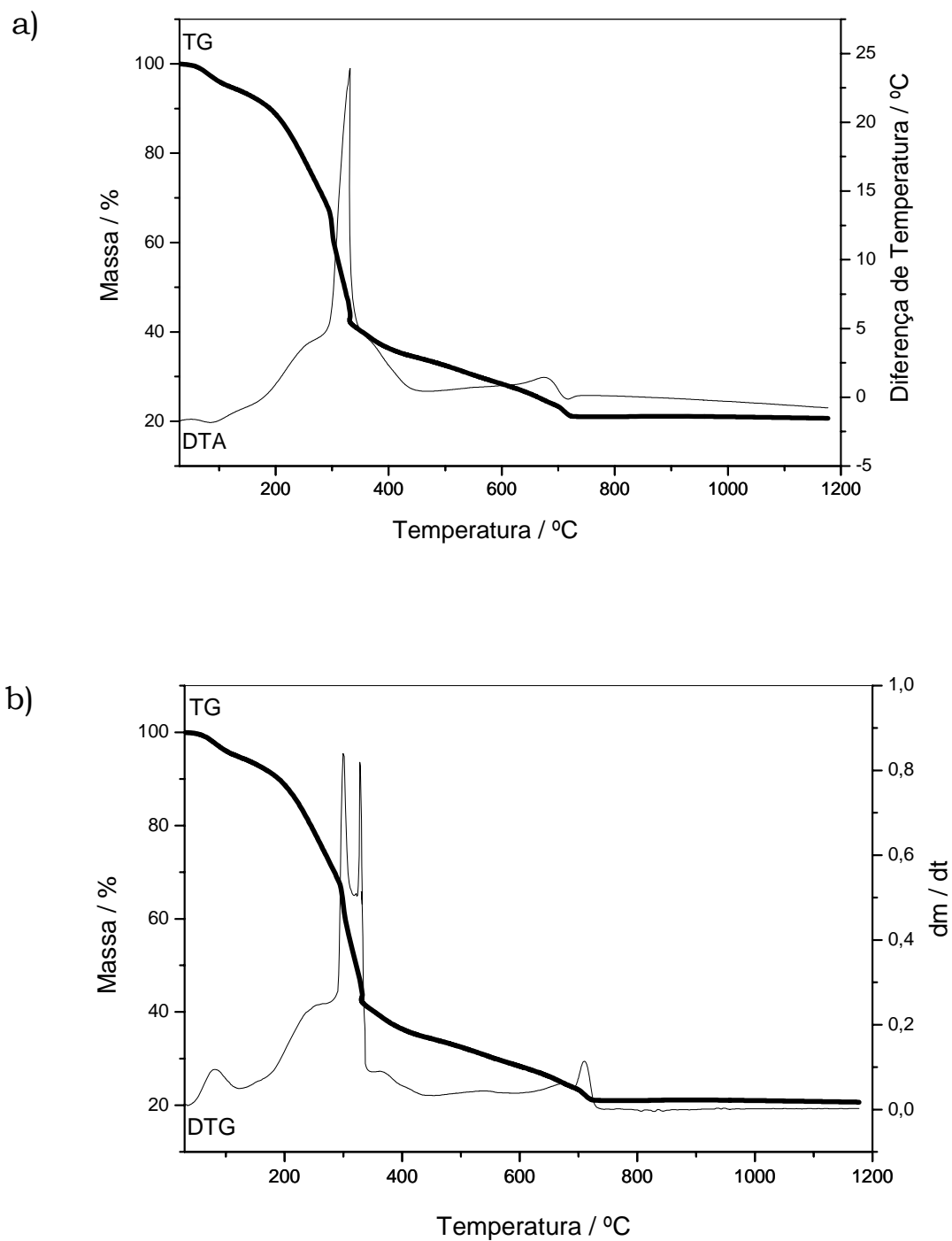


Figura 27: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de lantânio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

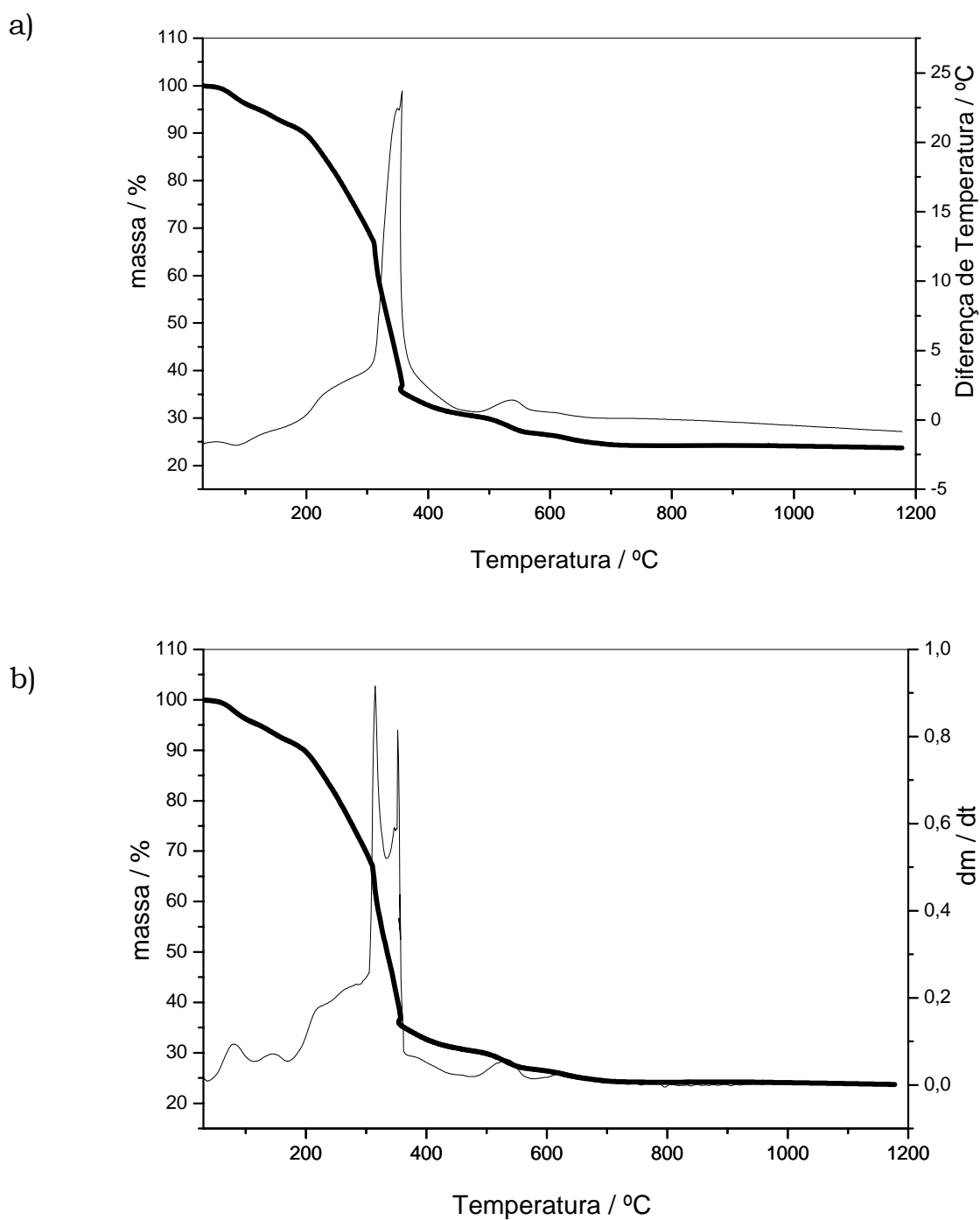


Figura 28: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Gadolínio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

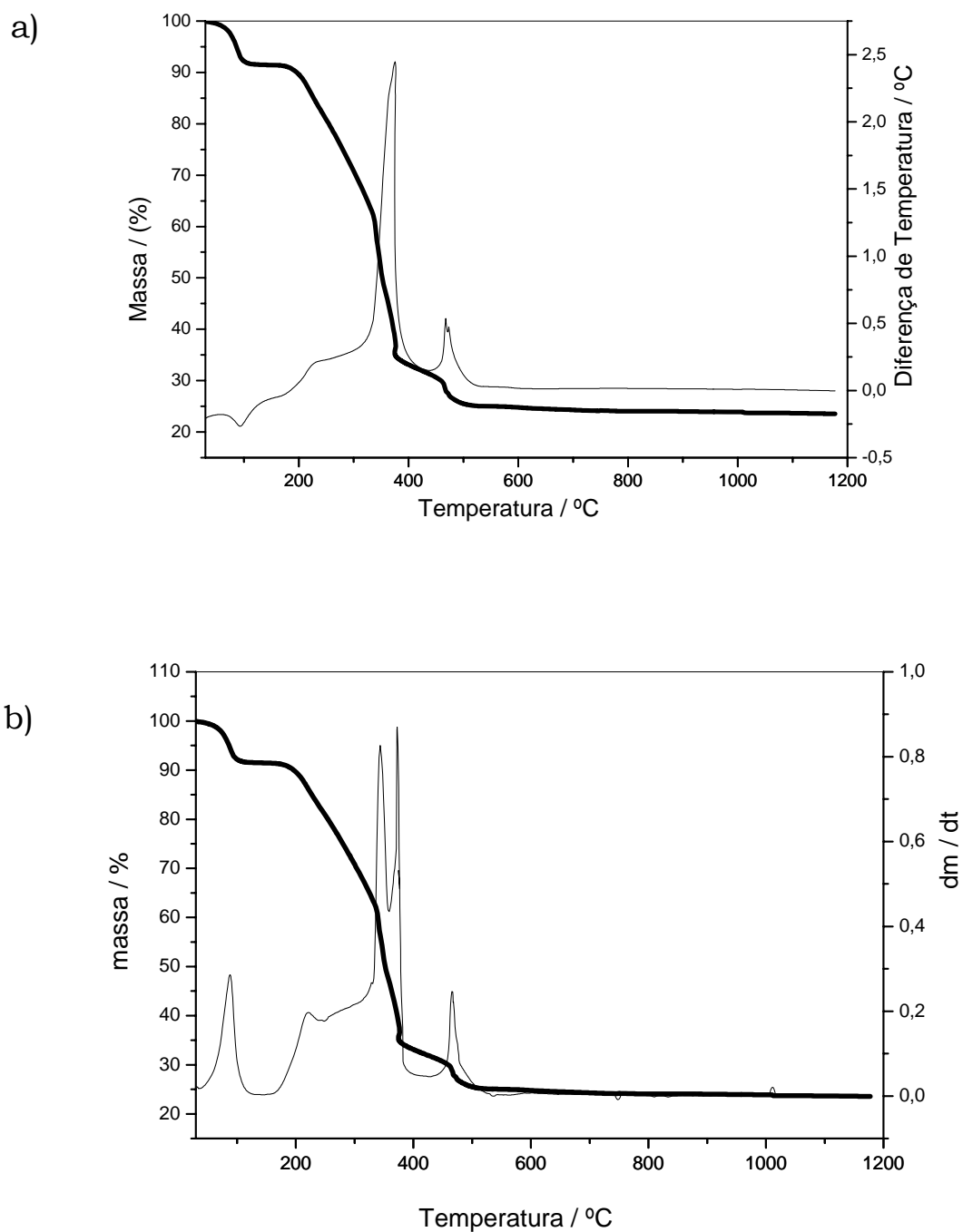


Figura 29: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Hômiu, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

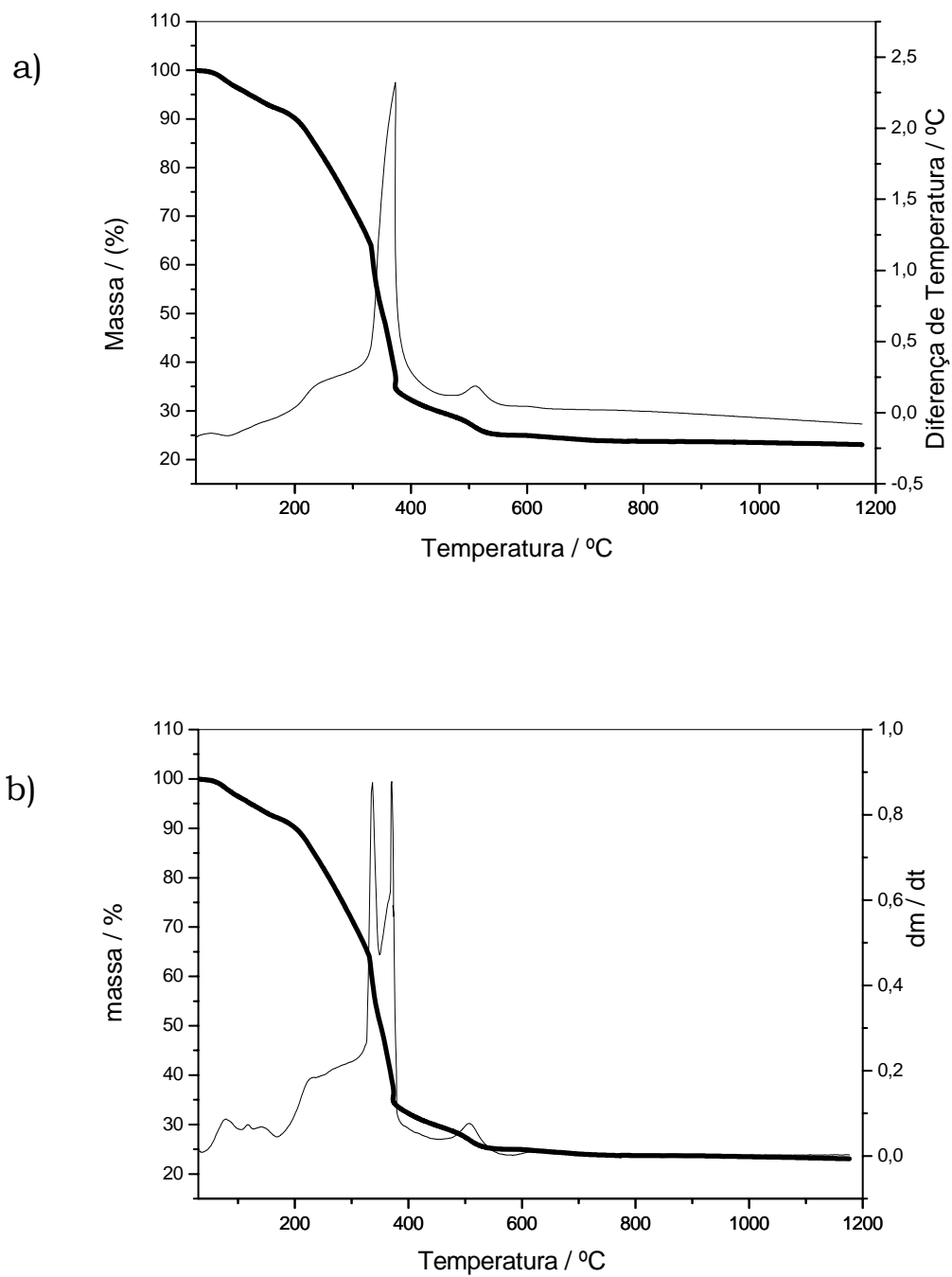


Figura 30: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Érbio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

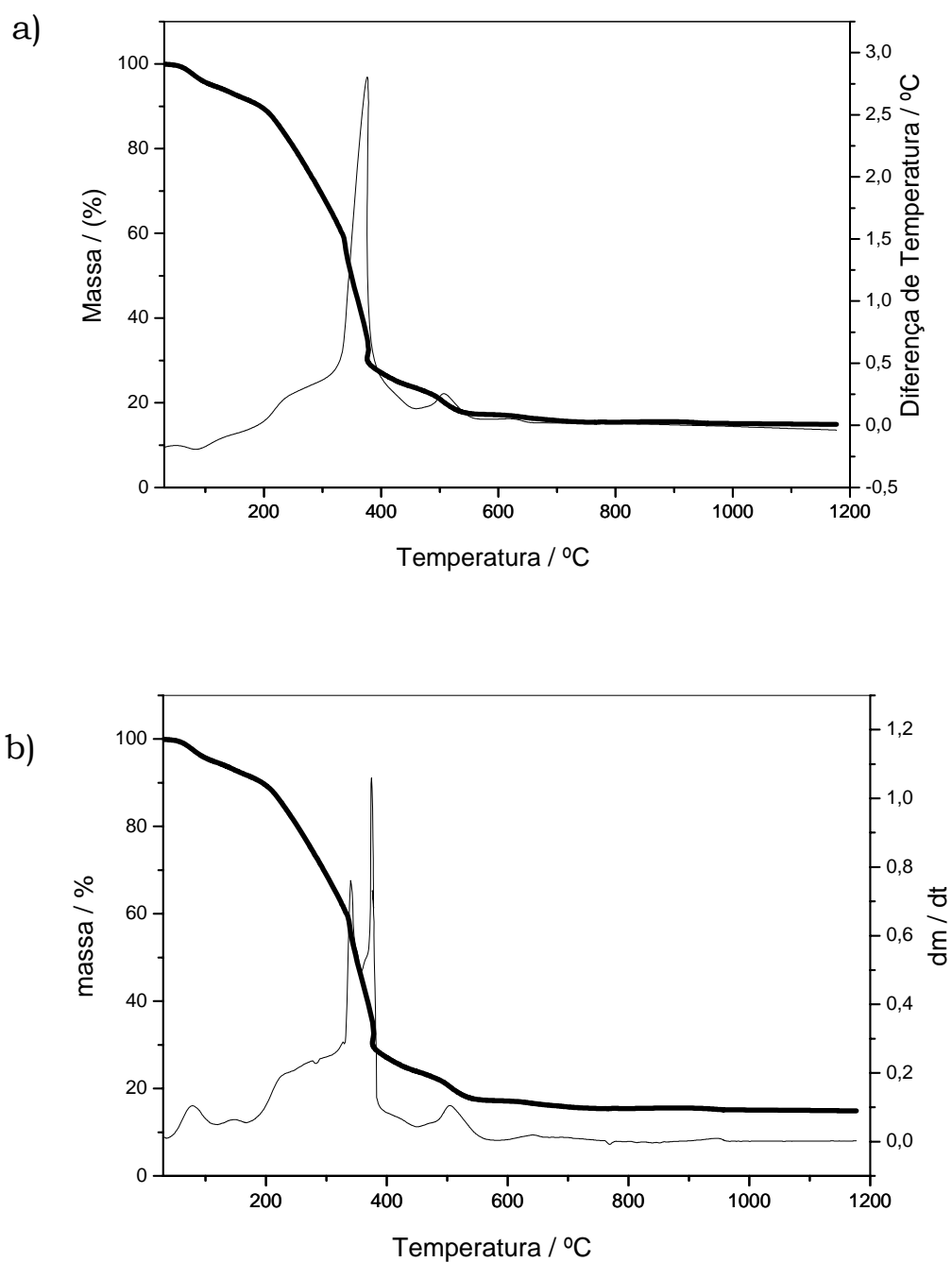


Figura 31: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Ytrio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

5.2.3.2. - Composto de Ce.

As curvas TG-DTA e TG/DTG do composto de Ce encontram-se na **Fig. 32**.

A primeira perda de massa observada entre 40 e 110°C (TG/DTG) em correspondência com o pico endotérmico a 82°C (DTA) é atribuída ao processo de desidratação com perda de 2 moléculas de H₂O.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre entre 110 e 420°C. A curva TG sugere perda de massa em duas etapas enquanto que a curva DTG mostra três etapas, sendo as duas últimas sobrepostas, com a formação de óxido de cério IV (CeO₂) como resíduo final.

O menor valor de temperatura final de decomposição térmica do composto de cério, em comparação à outros compostos, é devido as reações de oxidação do Ce(III) → Ce(IV) e da matéria orgânica (ambos exotérmicos) que ocorrem simultaneamente. Esse comportamento já havia sido observado em outros compostos de cério [16, 17, 27]. Em correspondência com essas perdas de massa observadas nas curvas TG/DTG, a curva DTA exhibe uma exoterma entre 200 e 430 °C com o pico em 381°C atribuída as reações de oxidação do Ce(III) → Ce(IV) e da matéria orgânica.

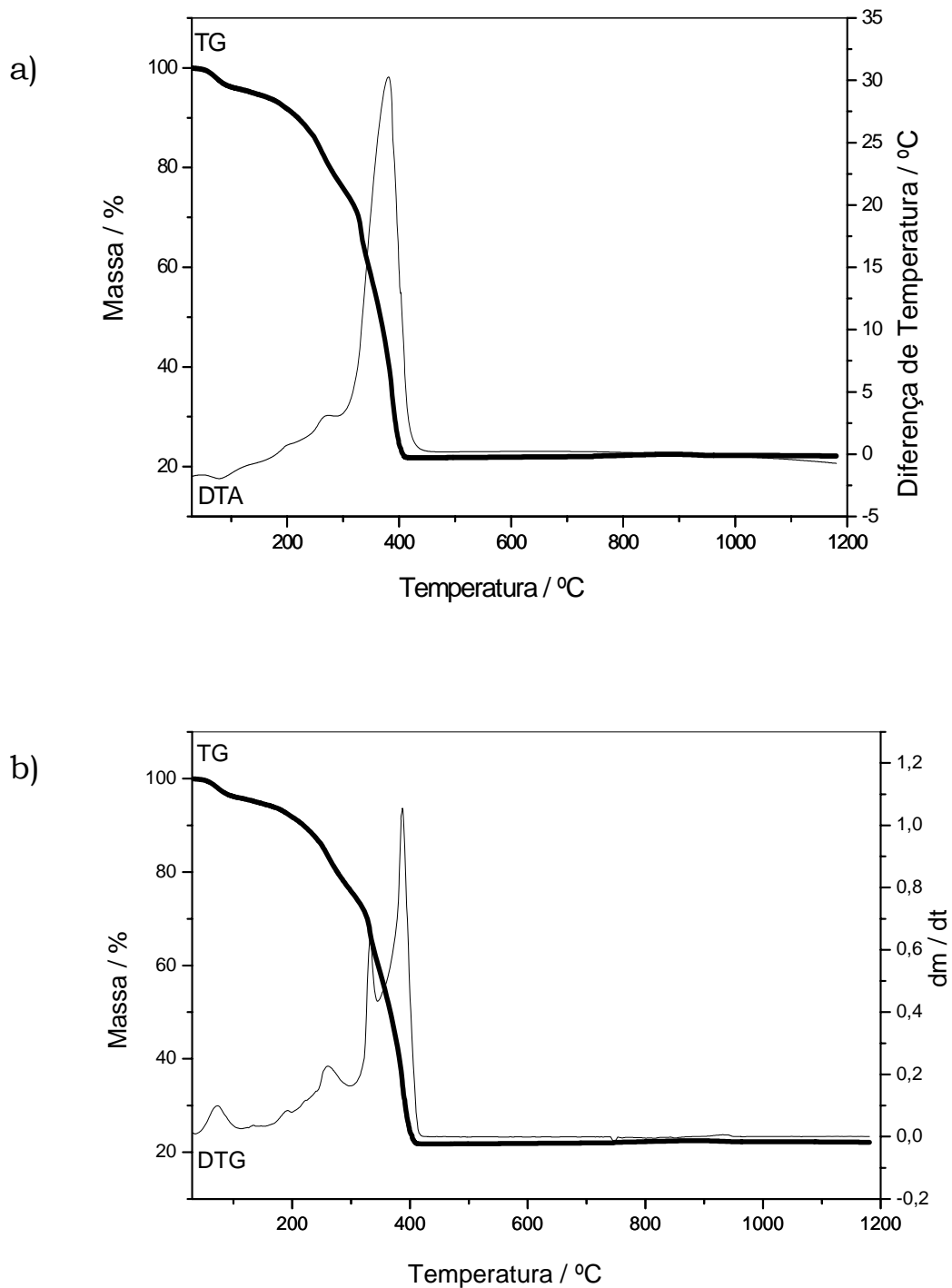


Figura 32: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Cério, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

5.2.3.3. - Compostos de Pr, Nd e Eu.

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos de Pr, Ne e Eu, encontram-se nas **Figs. 33, 34 e 35**. A primeira perda de massa observada entre 40 e 110°C (TG/DTG) em correspondência com o pico endotérmico a 90°C (DTA) e é atribuída ao processo de desidratação com perda de 2 (Pr), 1,5 (Nd) e 3,5 (Eu) moléculas de H₂O.

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre entre 110 e 500°C (Pr), 660 (Nd) e 679 (Eu). A curva TG mostra perdas de massa em duas (Pr) ou três (Nd e Eu) etapas consecutivas, sendo que na segunda etapa, a curva DTG sinaliza duas (Pr), ou três (Nd, Eu) etapas sobrepostas. Os resíduos finais das decomposições térmicas foram os respectivos óxidos, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃ e Eu₂O₃.

Em correspondência com a segunda e a terceira perda de massa, observadas nas curvas TG, as curvas DTA exibem dois picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica. No composto de praseodímio ocorre também a oxidação do Pr (III) → Pr₆O₁₁. Os perfis das curvas TG-DTA no final da segunda perda de massa mostram que a oxidação da matéria orgânica é acompanhada de combustão.

A última etapa observada nos compostos de neodímio e európio apresenta uma pequena perda de massa que ocorre através de um processo de cinética lenta que é atribuída à decomposição térmica do dioxicarbonato formado na etapa anterior. Nenhum pico é observado na curva DTG, pois é uma perda de massa lenta e constante. Em correspondência com essa etapa à curva DTA também não sinaliza

nenhum evento térmico. Isso sugere que o calor envolvido nesta etapa de decomposição térmica deve ser pequeno.

No composto de praseodímio esse intermediário (dioxicarbonato) não é formado, provavelmente devido a reação de oxidação do Pr (III) a Pr_6O_{11} .

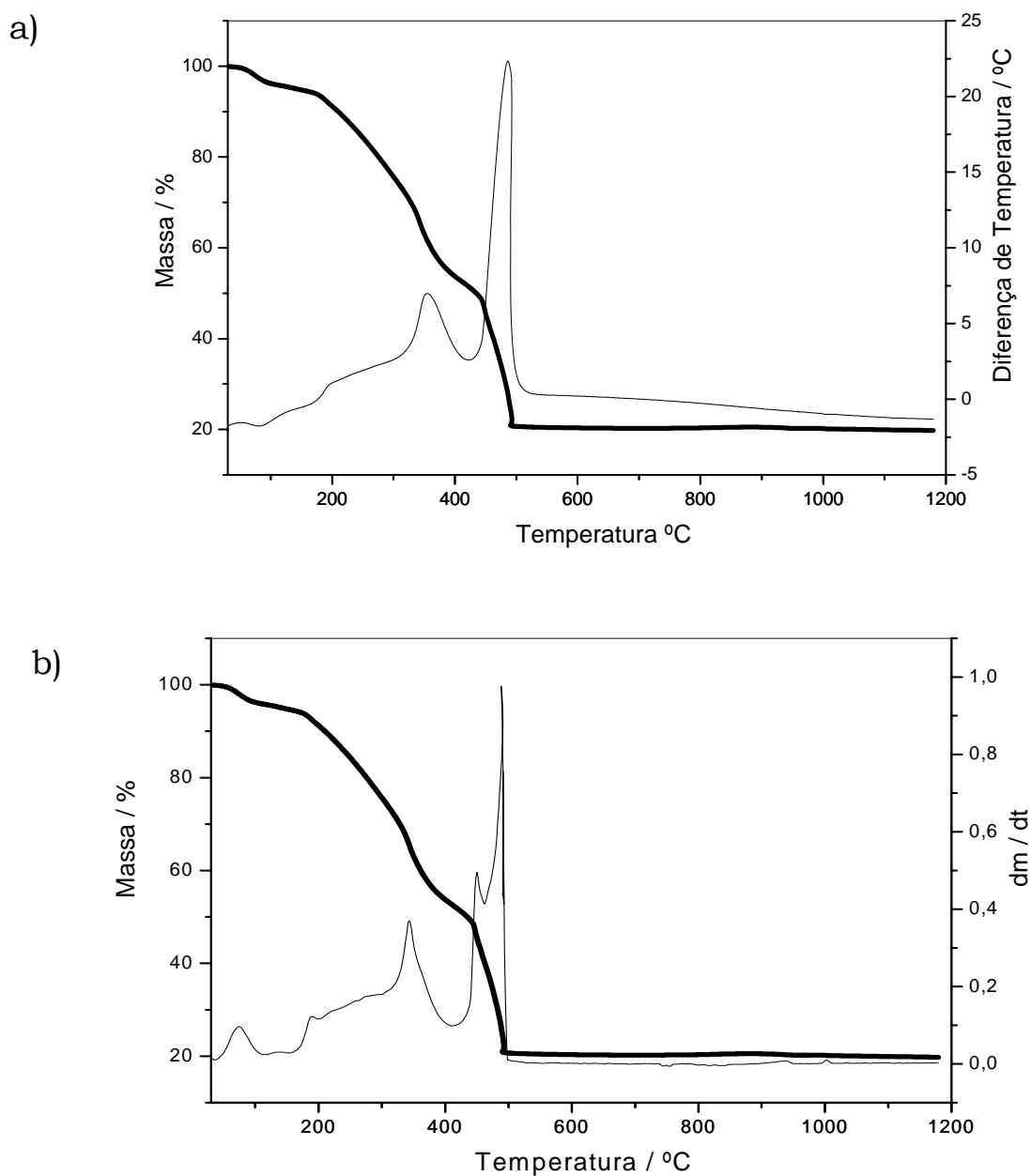


Figura 33: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Praseodímio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

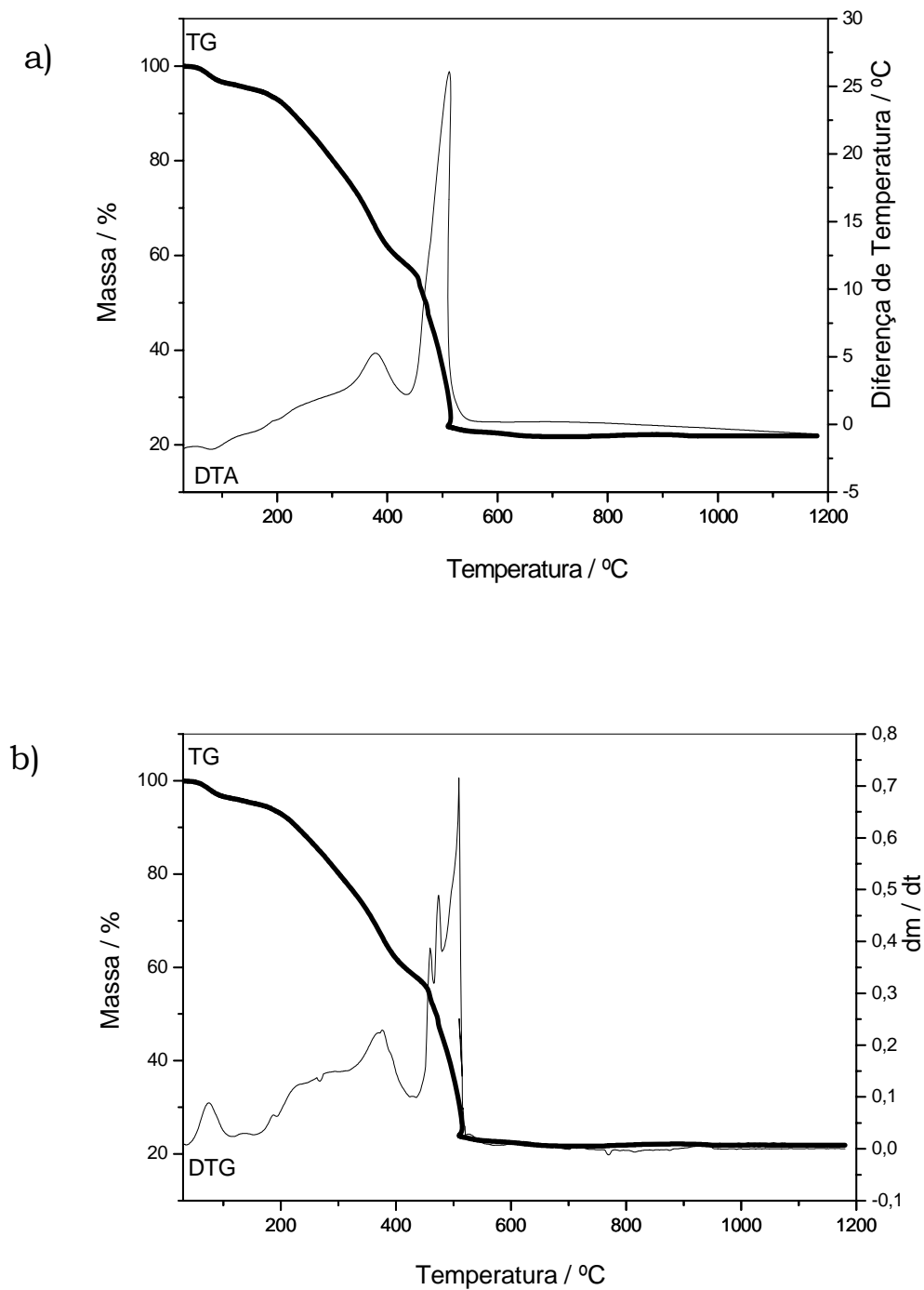


Figura 34: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Neodímio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

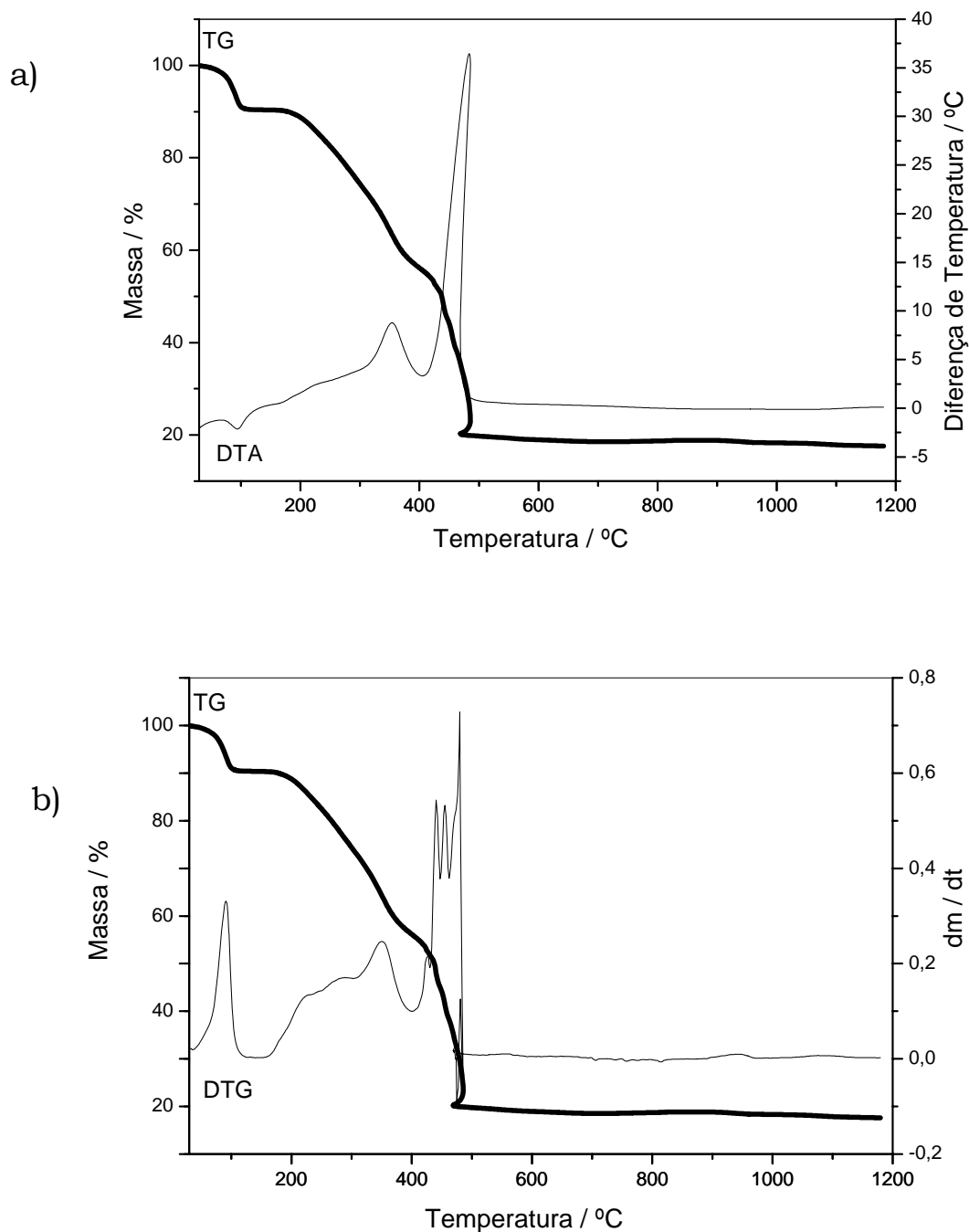


Figura 35: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Európio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

3.2.3.4. Composto de Sm.

As curvas TG-DTA e TG/DTG do composto de Sm encontram-se na **Fig. 36**. A perda de massa observada entre 40 e 150°C (TG/DTG) em correspondência com o pico endotérmico a 90°C (DTA) é atribuída ao processo de desidratação com perda de 2 moléculas de H₂O.

A decomposição térmica do composto anidro observada entre 150 e 660°C. A curva TG apresenta três etapas de perda de massa, enquanto que a curva DTG sugere quatro, sendo as duas primeiras etapas sobrepostas. O resíduo final da decomposição térmica foi o óxido de samário Sm₂O₃.

Em correspondência com as três primeiras etapas sugeridas pela curva TG, no composto anidro, a curva DTA exhibe eventos exotérmicos, atribuídos a oxidação da matéria orgânica. A última perda de massa observada na curva TG/DTG, em correspondência com a curva DTA, não sinaliza nenhum evento térmico. Este comportamento já foi observado e descrito na decomposição térmica dos compostos de neodímio e európio.

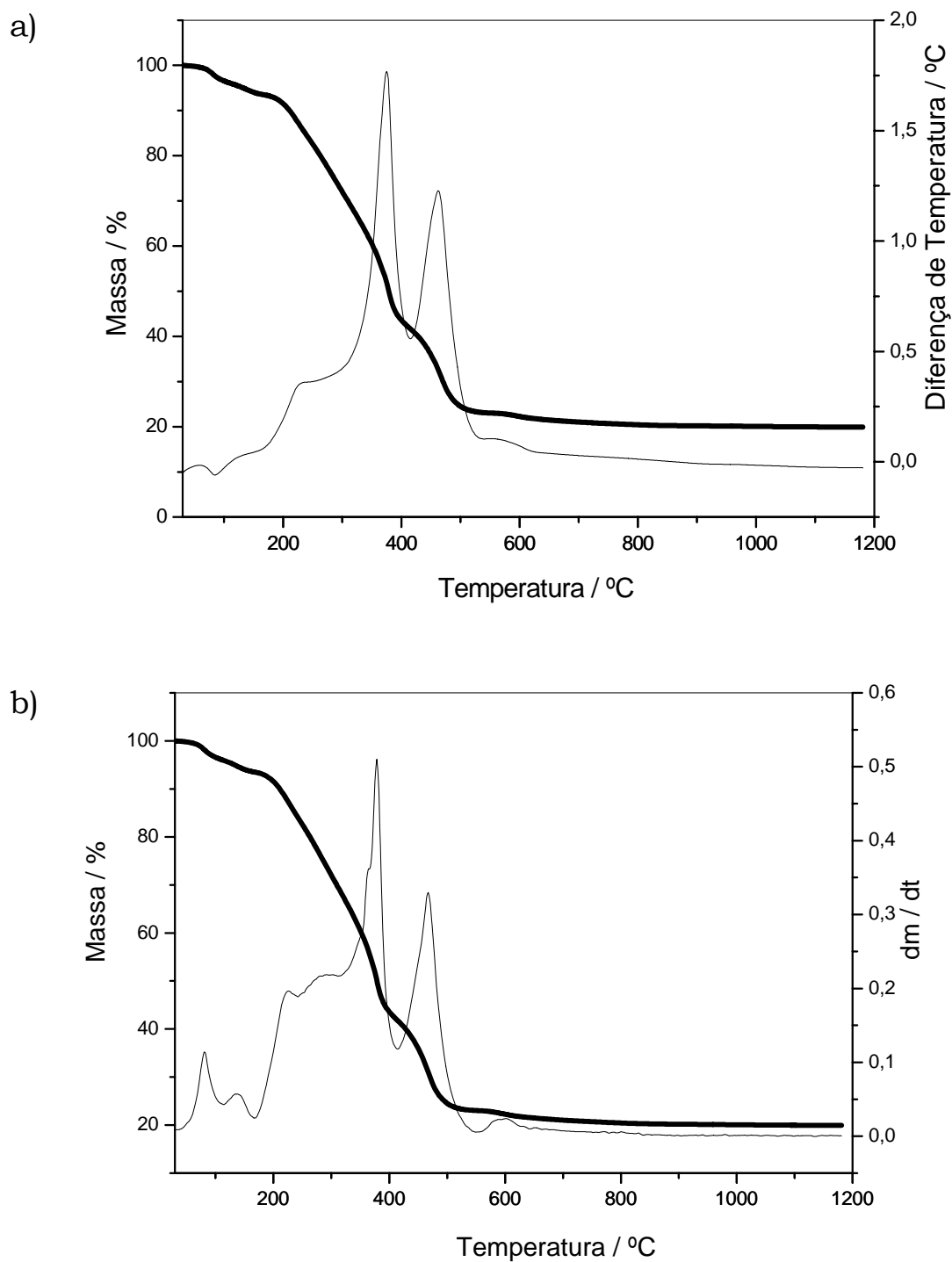


Figura 36: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Samário, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

5.2.3.5. - Compostos de Tb, Dy, Tm Yb e Lu.

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos de Tb, Dy, Tm, Yb e Lu são apresentadas nas **Figs. 37 a 41**. A perda de massa observada entre 40 e 110°C em correspondência com o pico endotérmico em torno de 80°C é atribuído ao processo de desidratação com perda de 1,5 (Dy, Lu), 2 (Tb, Yb) e 3 (Tm) moléculas de H₂O.

A decomposição térmica, observada nas curvas TG, dos compostos anidros, ocorrem entre o intervalo de 110 e 758°C. Nesse intervalo, as curvas DTG mostram três etapas sobrepostas tendo como resíduo final seus respectivos óxidos metálicos de Tb₄O₇ e Ln₂O₃, onde Ln = Dy, Tm, Yb e Lu. A curva DTA, durante este intervalo de temperatura, exibe um pico exotérmico atribuído à decomposição térmica do intermediário, dioxicarbonato (endotérmico) e oxidação do resíduo carbonizado (exotérmico), cujo saldo de calor prevalece o evento exotérmico.

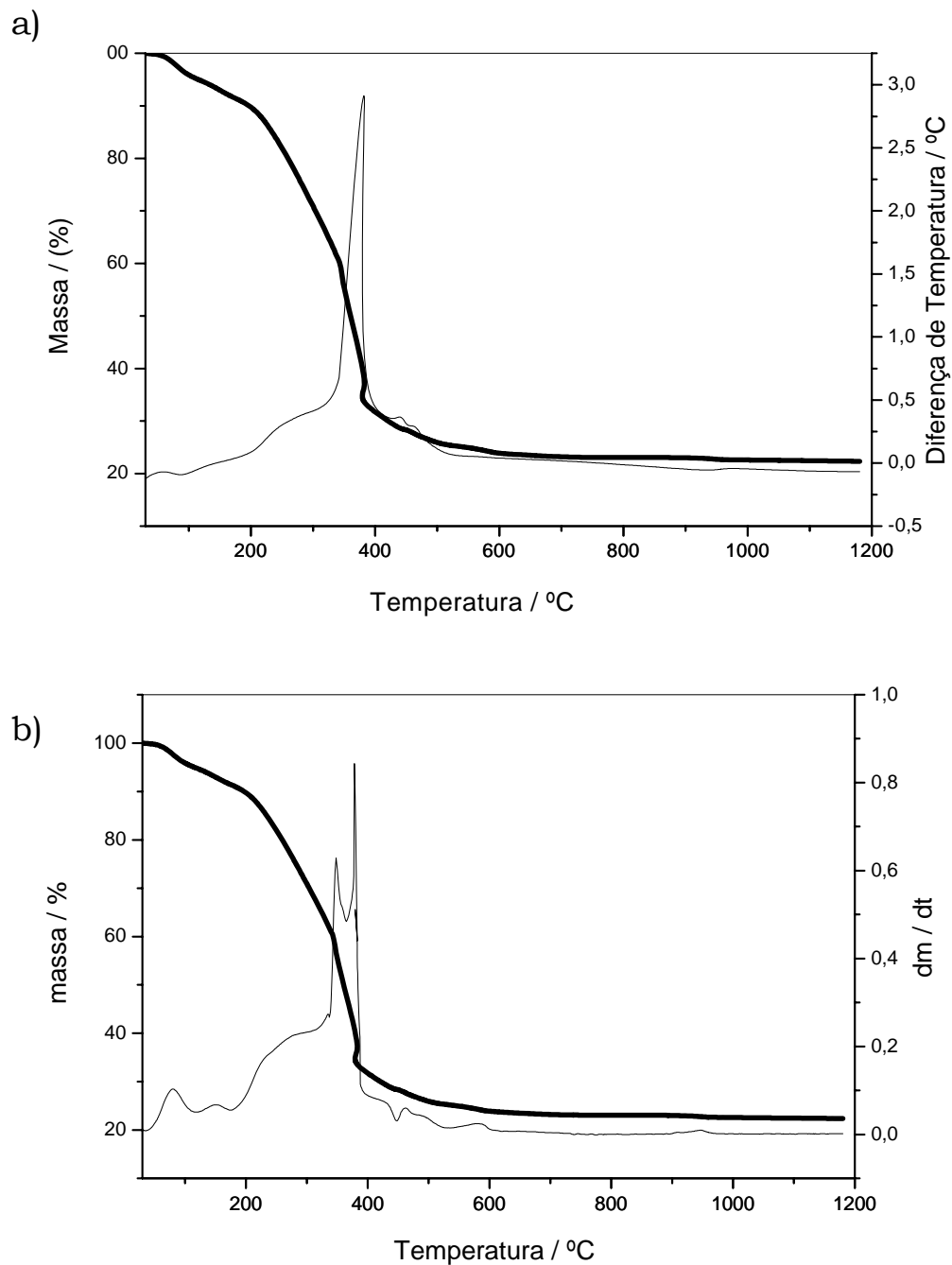


Figura 37: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Têrbio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

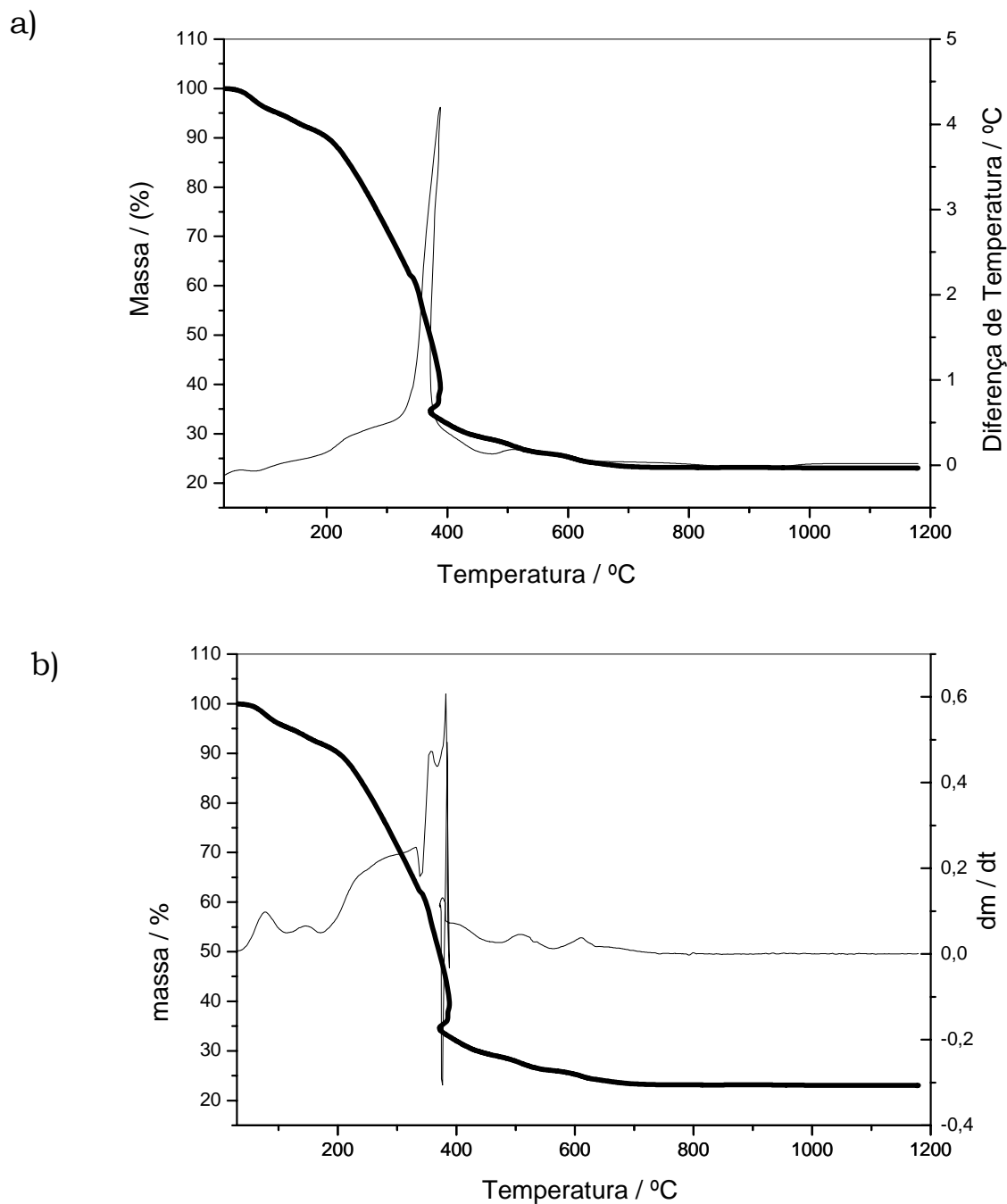


Figura 38: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Dysprósio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

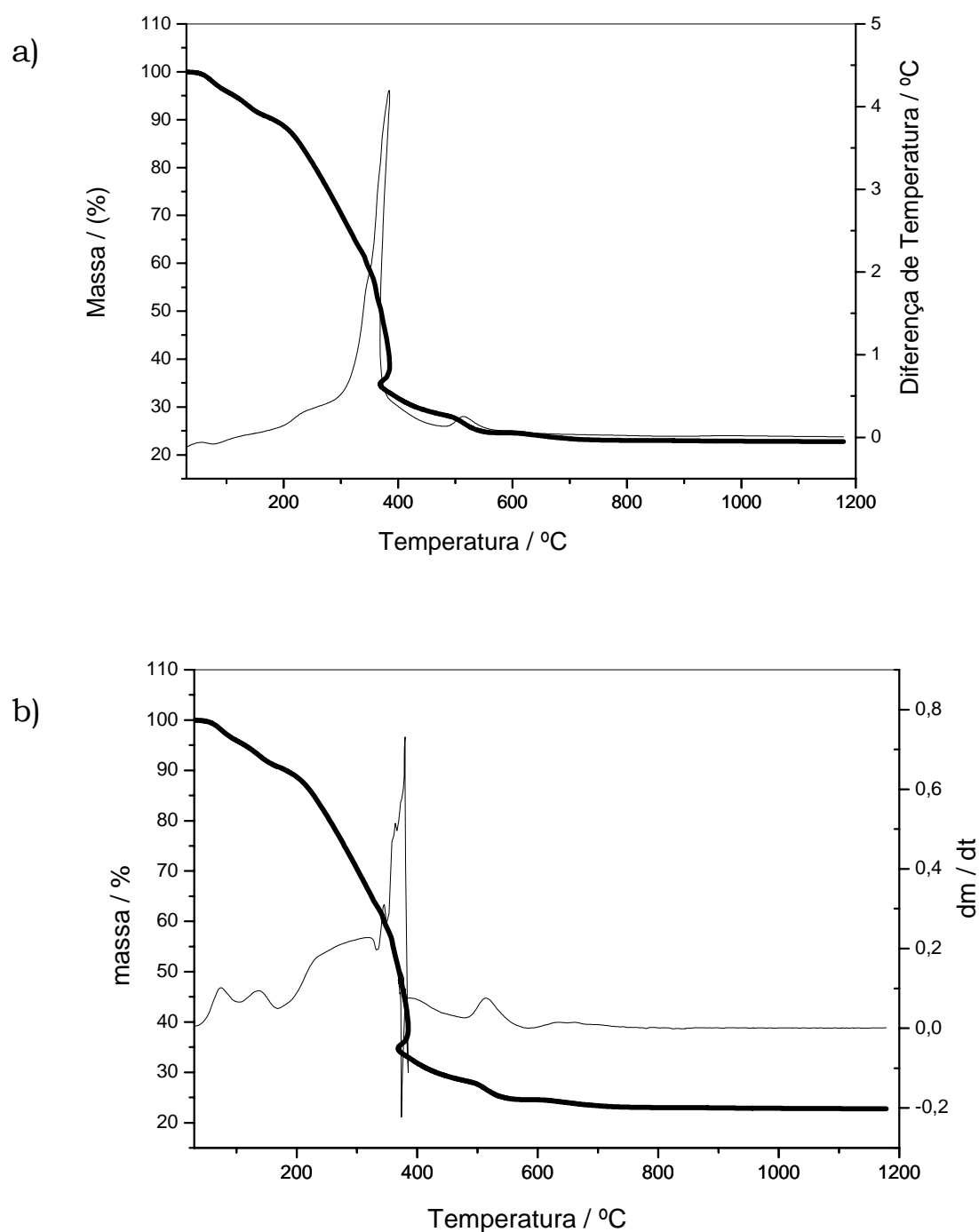


Figura 39: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Tulio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

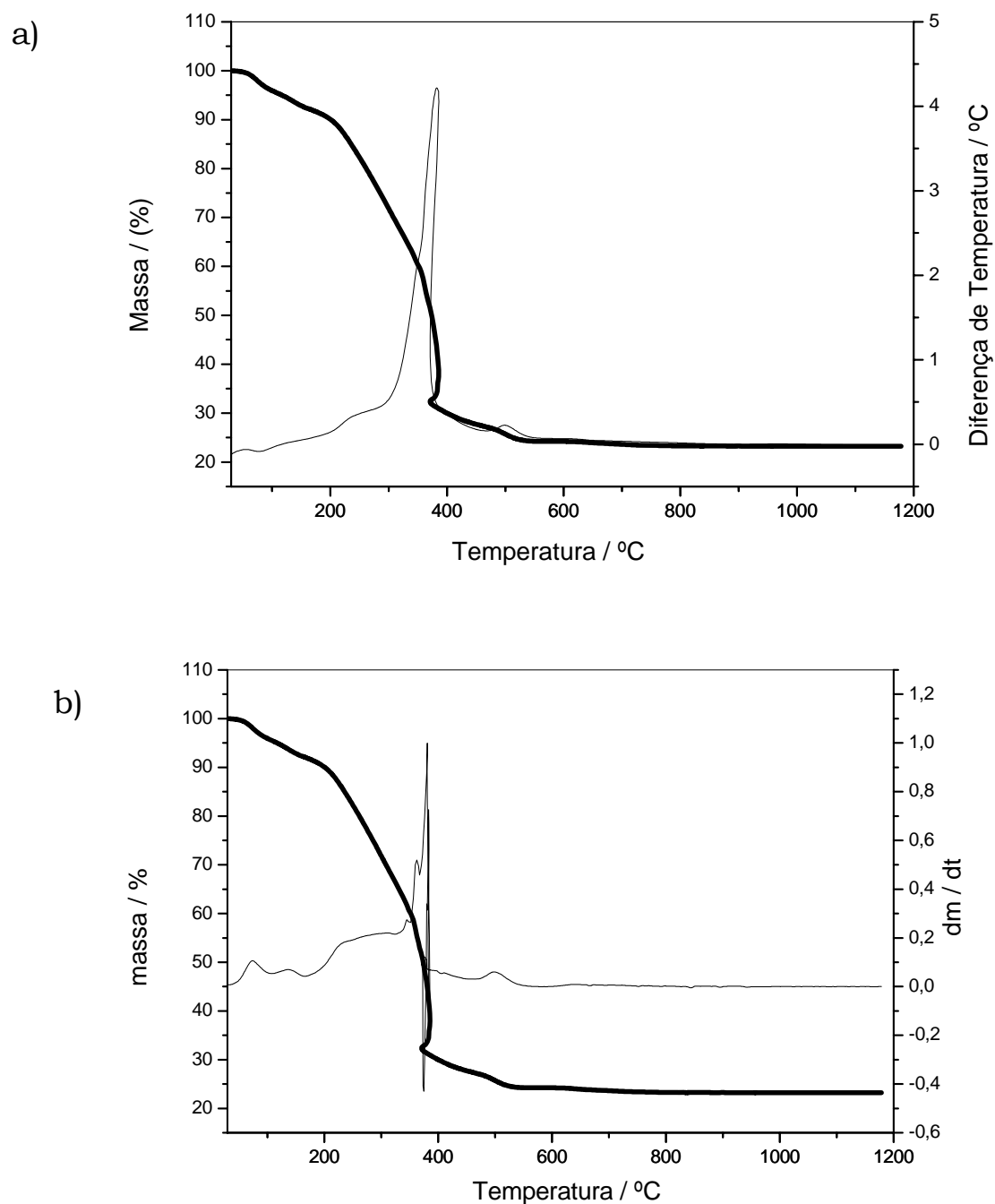


Figura 40: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Ytérbio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

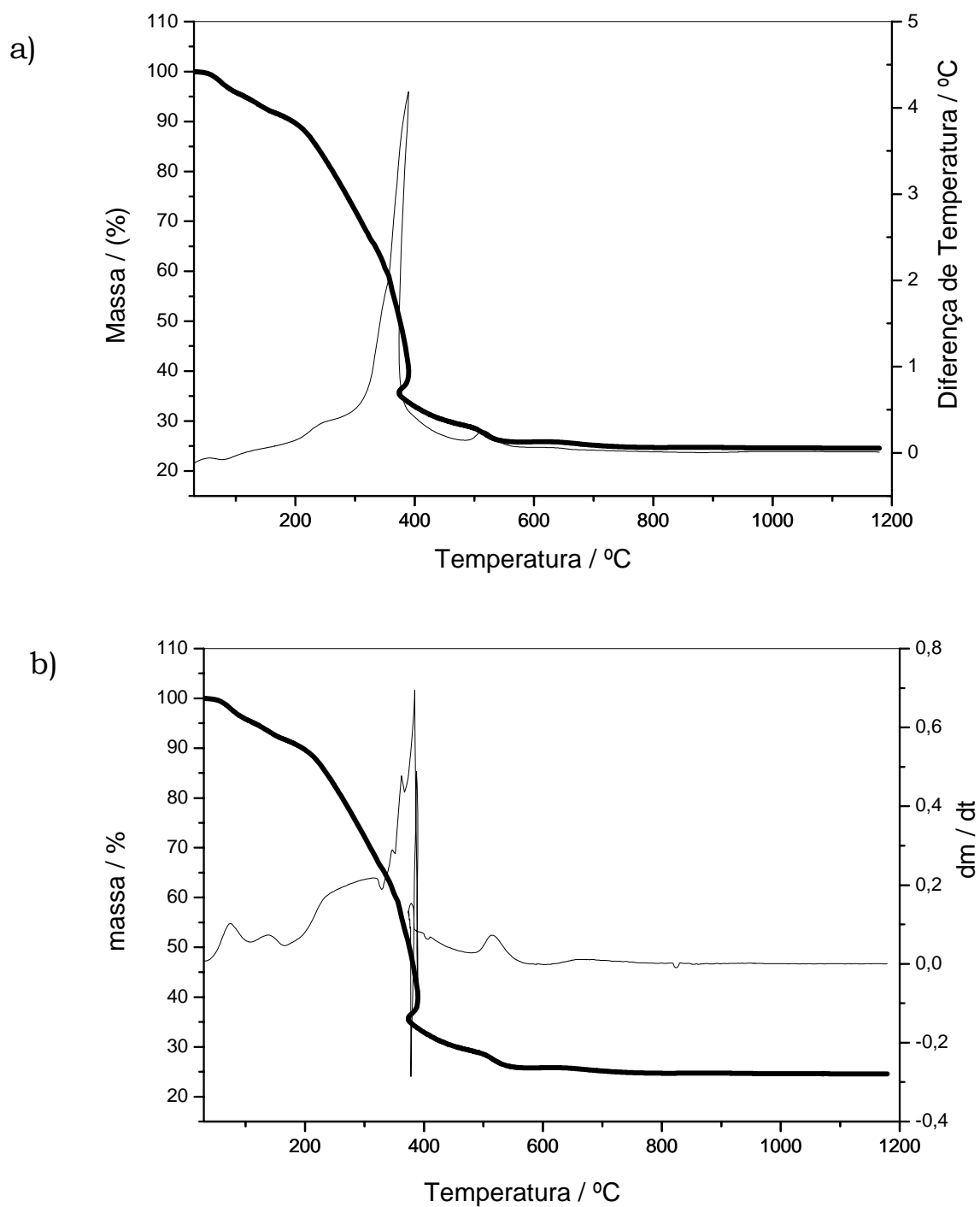


Figura 41: Curvas TG, DTA e DTG do 2-metoxibenzalpiruvato de Lutecio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Platina. a) Curvas TG-DTA; b) curvas TG/DTG.

A estequiometria dos compostos foi estabelecida com base nos resultados analíticos e termoanalíticos, apresentados na **Tabela II**.

Os intervalos de temperatura, e as perdas de massa observadas em cada etapa das curvas TG, bem como as temperaturas dos picos observados nas curvas DTA dos compostos de La à Lu e Y, encontram-se na **Tabela III**.

Tabela II: Resultados analíticos e termoanalítico dos compostos: Ln (2-MeO-BP)₃. n H₂O.

Compostos	Ln (%)			Δ L (%)		H ₂ O(%)	
	Calc.	TG	EDTA	Calc.	TG	Calc.	TG
La (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	17,77	17,92	17,83	75,70	75,48	3,46	3,50
Ce(L) ₃ . 2 H ₂ O	17,70	17,88	17,43	73,71	73,57	4,55	4,47
Pr(L) ₃ . 2 H ₂ O	17,78	17,58	17,80	73,97	74,21	4,55	4,55
Nd (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	18,34	18,60	17,58	75,20	74,90	3,44	3,40
Sm (L) ₃ . 2H ₂ O	18,75	18,56	18,30	73,77	74,10	4,49	4,37
Eu (L) ₃ . 3,5 H ₂ O	18,30	18,18	17,62	71,22	71,44	7,59	7,51
Gd (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	19,66	19,75	19,42	73,96	73,84	3,38	3,40
Tb (L) ₃ . 2 H ₂ O	19,60	19,63	20,04	72,48	72,41	4,45	4,50
Dy (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	20,18	20,25	19,81	73,48	73,36	3,36	3,40
Ho (L) ₃ . 5 H ₂ O	21,70	21,34	21,10	67,95	68,31	10,35	10,53
Er (L) ₃ . 2 H ₂ O	20,42	20,40	21,02	72,24	72,17	4,40	4,50
Tm (L) ₃ . 3 H ₂ O	20,14	20,14	20,30	70,54	70,50	6,45	6,50
Yb (L) ₃ . 2 H ₂ O	20,98	20,95	21,05	71,74	71,75	4,37	4,40
Lu (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	21,35	21,58	21,09	72,40	72,25	3,31	3,20
Y (L) ₃ . 2,5 H ₂ O	12,01	12,13	12,14	79,88	79,29	4,87	5,00

Ln = Lantanídios e Ítrio, L = 2-Metoxibenzalpiruvato, ΔL = Ligante perdido.

Tabela III: Intervalo de temperatura θ , perda de massa %, e temperatura dos picos ($^{\circ}\text{C}$) observada para cada etapa das curvas TG-DTA. Curvas de $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = Lantânídeos e L = 2 Metoxibenzalpiruvato.

Composto		Etapas		
		primeira	segunda	Terceira
$\text{LaL}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-336	336-740
	Perda de massa (%)	3,50	54,30	21,18
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	90(endo)	336 (exo)	683 (exo) 717 (exo)
$\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-320	320-420
	Perda de massa (%)	4,47	25,76	47,81
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	82 (endo)	266 (exo)	381(exo)
$\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-400	400-500
	Perda de massa (%)	4,55	45,97	28,24
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	90 (endo)	357 (exo)	491 (exo)
$\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-450	450-660
	Perda de massa (%)	3,40	41,20	33,70
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	90 (endo)	380 (exo)	511 (exo)
$\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-150	150-395	395-660
	Perda de massa (%)	4,37	51,15	22,95
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	90 (endo)	375 (exo)	463 (exo) 575 (exo)
$\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-436	436-679
	Perda de massa (%)	7,50	38,59	32,85
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	95 (endo)	357 (exo)	488 (exo)
$\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40 -100	100-312	312-739
	Perda de massa (%)	3,40	31,73	42,11
	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	90 (endo)	229 (exo) 357 (exo)	537 (exo)
$\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	θ $^{\circ}\text{C}$	40-110	110-345	345-729
	Perda de massa (%)	4,50	36,53	35,70

	Temperatura do pico (°C)	87 (endo)	382 (exo)	439 (exo) 465 (exo)
	θ °C	40-110	110-347	347-727
Dy (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	Perda de massa (%)	3,52	35,71	37,37
	Temperatura do pico (°C)	79 (endo)	388 (exo)	509 (exo)
	θ °C	40-110	110-336	336-699
Ho (L) ₃ . 5 H ₂ O	Perda de massa (%)	10,50	30,69	37,35
	Temperatura do pico (°C)	90 (endo)	378 (exo)	479 (exo)
	θ °C	45-110	110-334	334-750
Er (L) ₃ . 2 H ₂ O	Perda de massa (%)	4,50	33,25	39,92
	Temperatura do pico (°C)	84 (endo)	237 (exo), 373 (exo)	511 (exo)
	θ °C	45-110	110-359	359-719
Tm (L) ₃ . 3 H ₂ O	Perda de massa (%)	6,50	37,44	32,96
	Temperatura do pico (°C)	77 (endo)	236 (exo) 384 (exo)	515 (exo)
	θ °C	43-110	110-361	361-749
Yb (L) ₃ . 2 H ₂ O	Perda de massa (%)	4,40	37,94	33,35
	Temperatura do pico (°C)	77 (endo)	236 (exo) 382 (exo)	501 (exo)
	θ °C	43-110	110-357	357-758
Lu (L) ₃ . 1,5 H ₂ O	Perda de massa (%)	3,50	37,45	34,06
	Temperatura do pico (°C)	83 (endo)	242 (exo) 390 (exo)	516 (exo)
	θ °C	45-110	110-340	340-731
Y (L) ₃ . 2,5 H ₂ O	Perda de massa (%)	5,00	38,11	31,21
	Temperatura do pico (°C)	89 (endo)	237 (exo) 376 (exo)	508 (exo)

5.2.4. - Curvas DSC dos 2-Metoxibenzalpiruvatos de Lantanídios (III) e Ítrio.

As curvas DSC dos compostos sintetizados encontram-se nas **Figuras 42 a 48**.

O evento endotérmico com máximo em torno de 100°C é atribuído à desidratação desses compostos em concordância com as informações obtidas das curvas TG-DTA.

Após o evento endotérmico as curvas DSC mostram uma exoterma entre 170°C e > 600°C, atribuído à oxidação da matéria orgânica. Essa exoterma com indício de dois ou mais picos mostra que a decomposição térmica ocorre através de etapas sobrepostas, corroborando com as interpretações obtidas das curvas TG-DTA simultâneas.

As temperaturas atribuídas à decomposição da matéria orgânica, observadas nas curvas DSC aparecem em temperaturas superiores à aquelas observadas nas curvas TG-DTA. Essa discordância se deve ao fato da curva DSC ser obtida em suporte de amostra com tampa perfurada e as curvas TG-DTA simultâneas obtidas em suporte de amostra sem tampa. Utilizando suporte de amostra com tampa, os eventos térmicos que ocorrem com perdas de massa são deslocados para temperaturas superiores.

As curvas DSC, sugerem que a decomposição térmica da matéria orgânica ocorre através de etapas sobrepostas corroborando com as interpretações obtidas das curvas TG-DTA simultâneas.

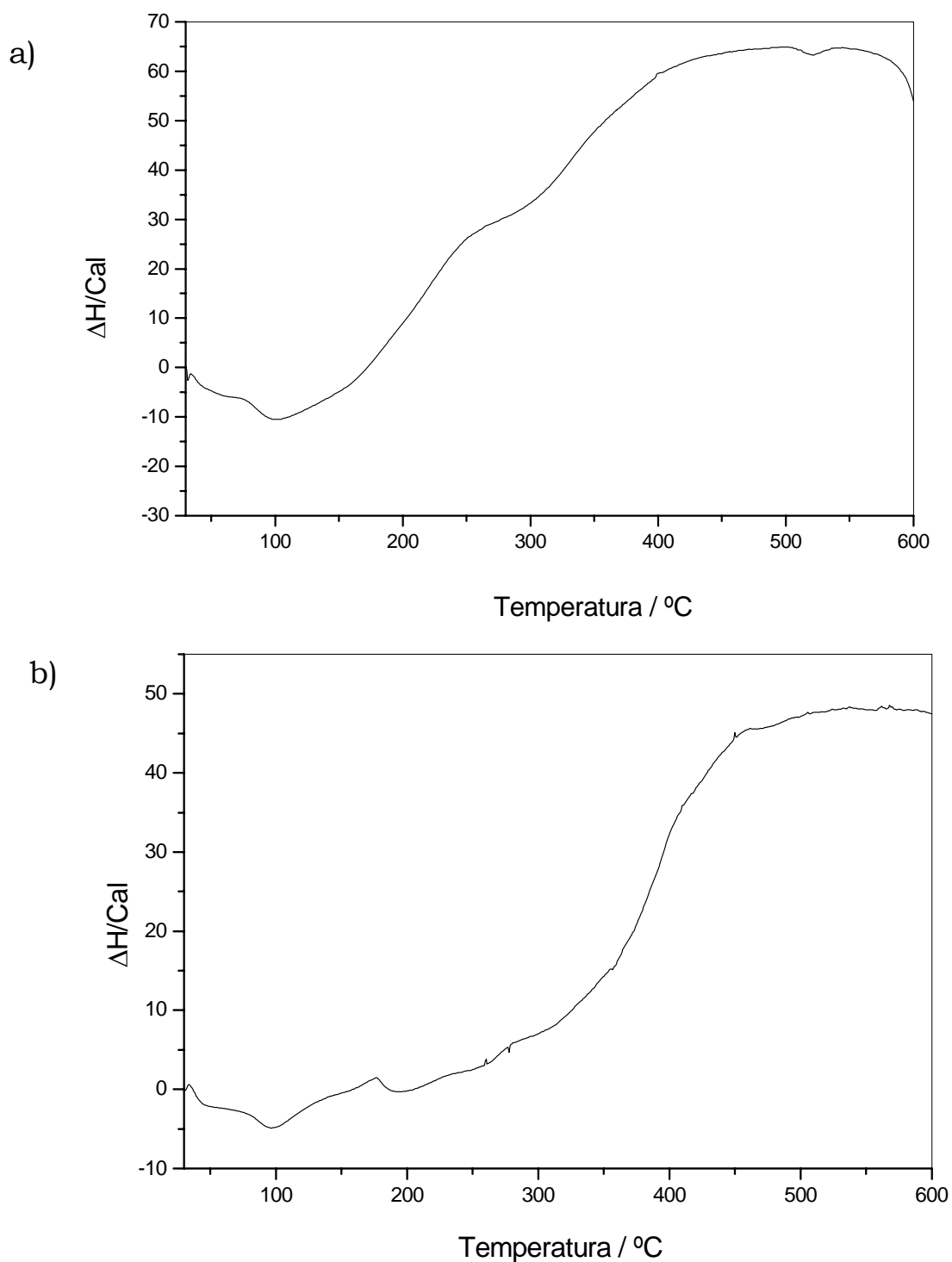


Figura 42: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvato de: a) Lantânio; b) Cério; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, cadinho de Alumínio.

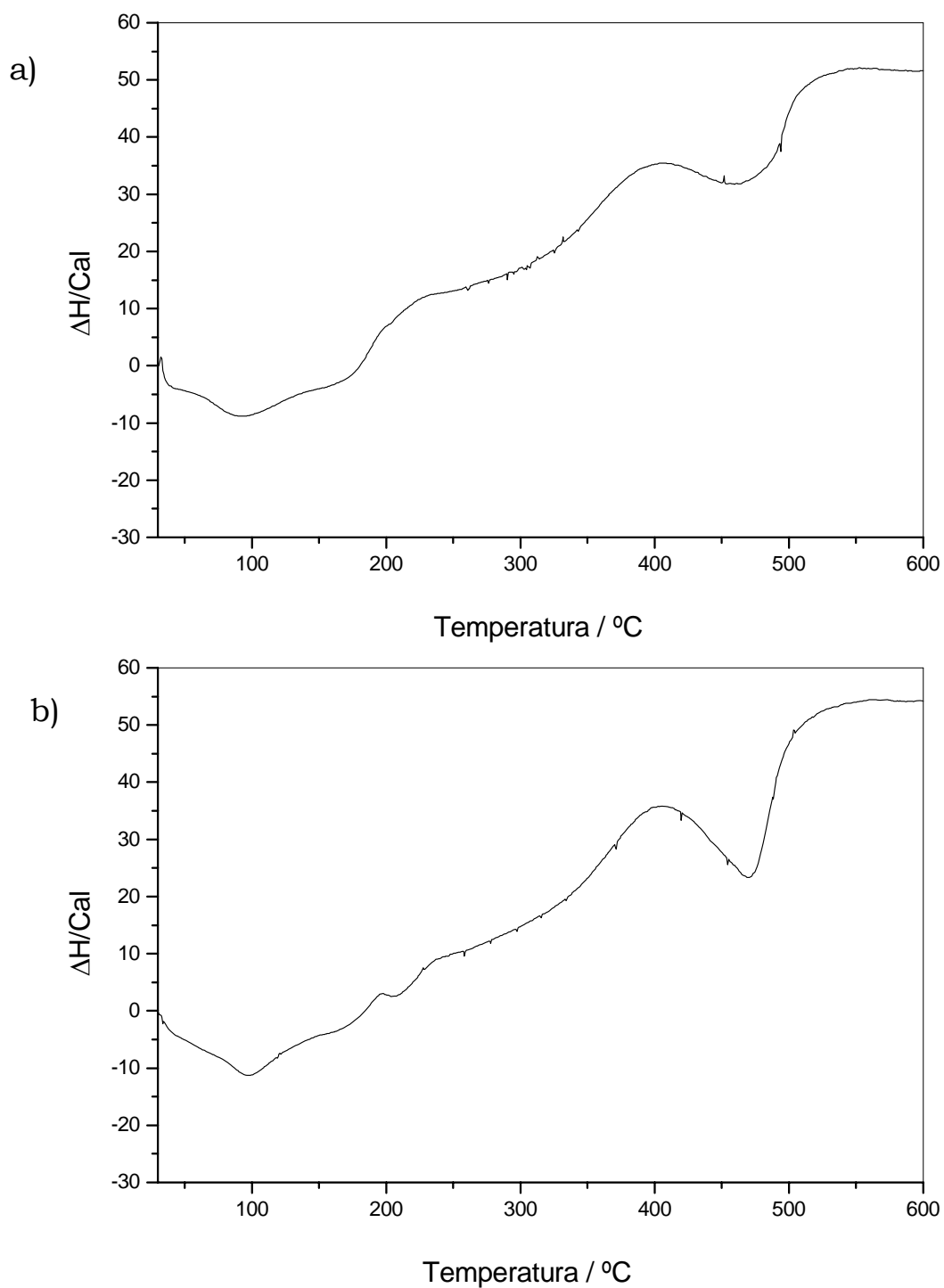


Figura 43: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvatos de: a) Praseodímio; b) Neodímio; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

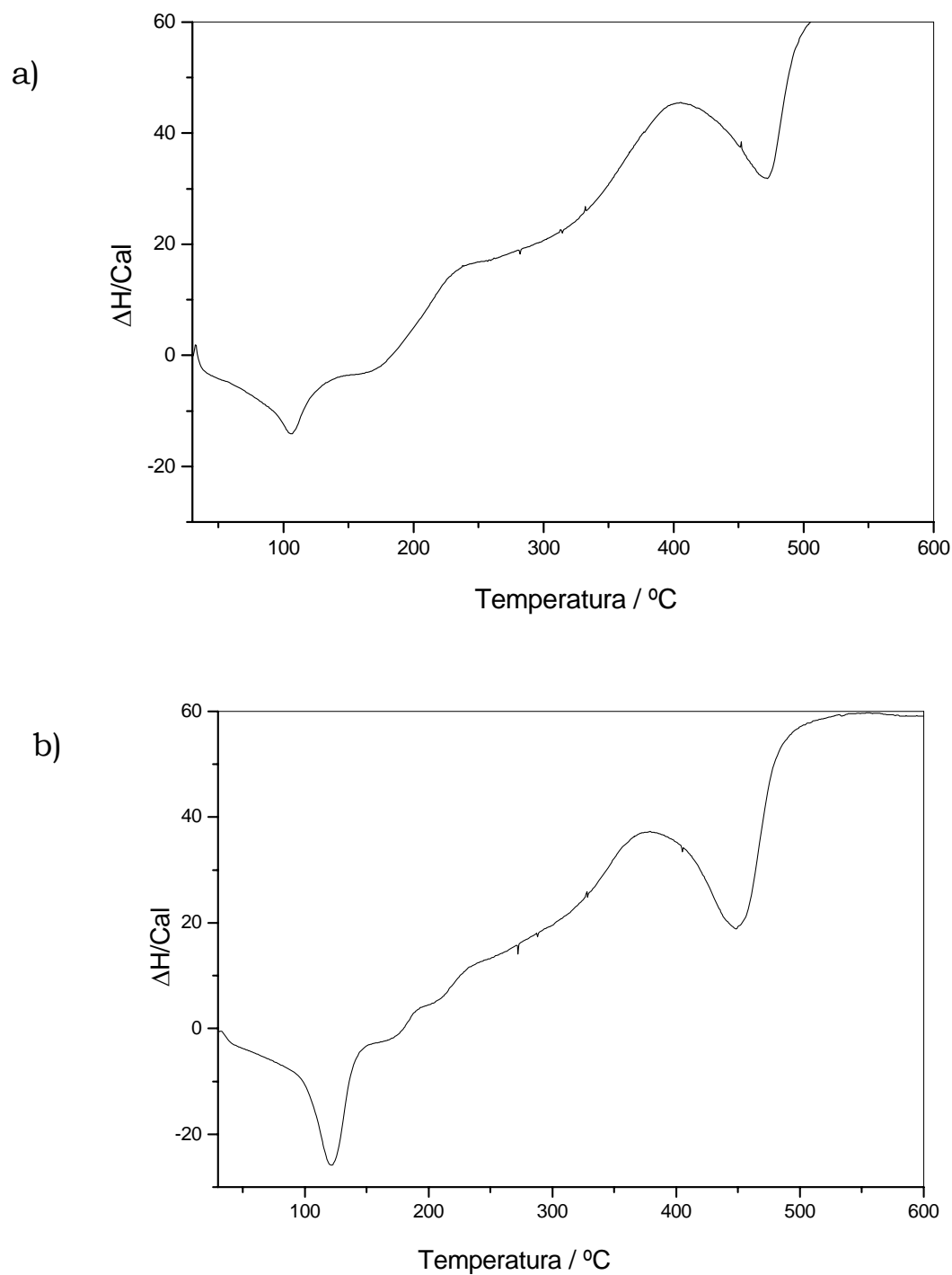


Figura 44: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvatos de a) Samário; b) Európio, obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, cadinho de Alumínio.

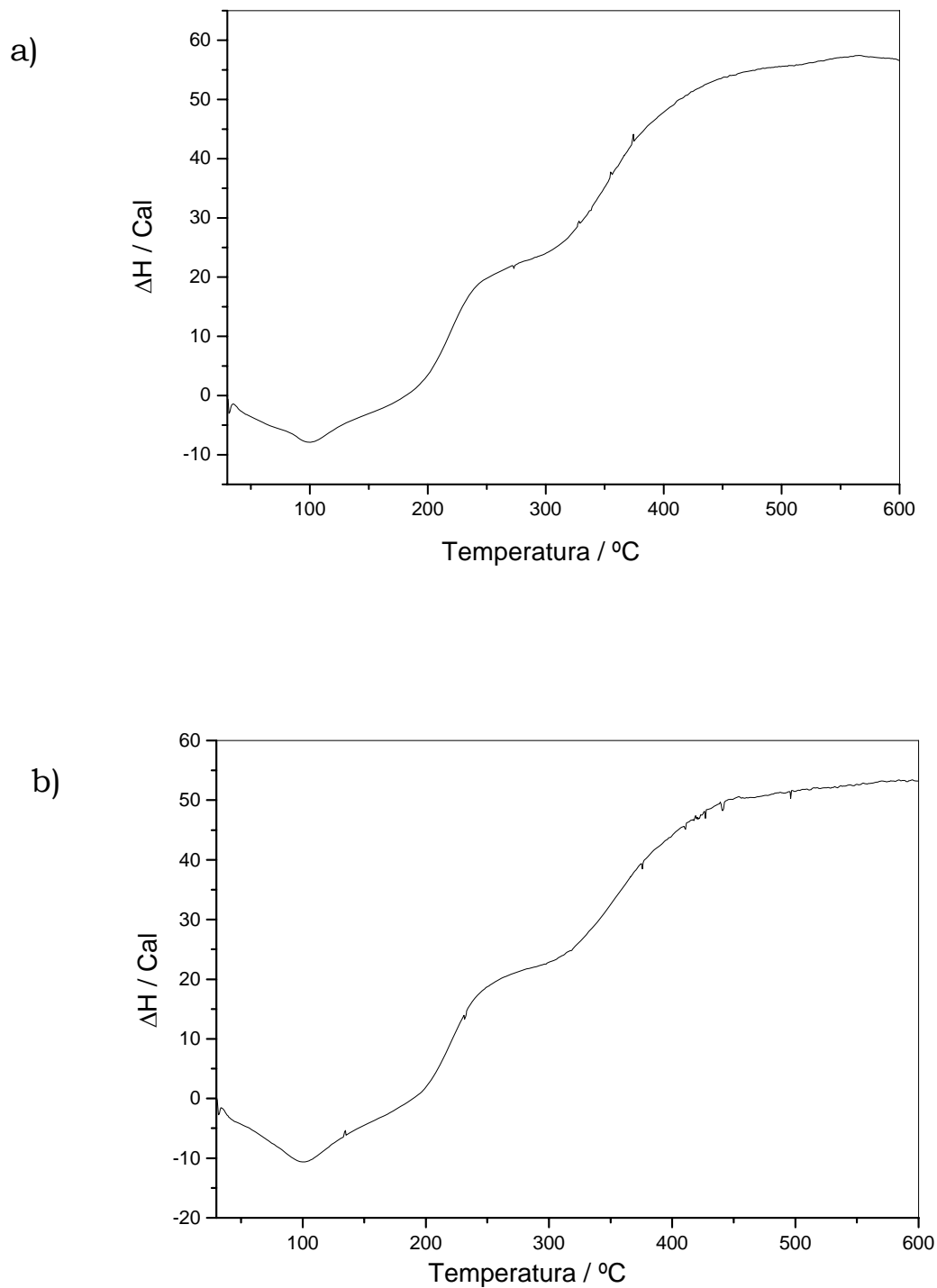


Figura 45: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvato de: a) Gadolinio; b) Têrbio; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

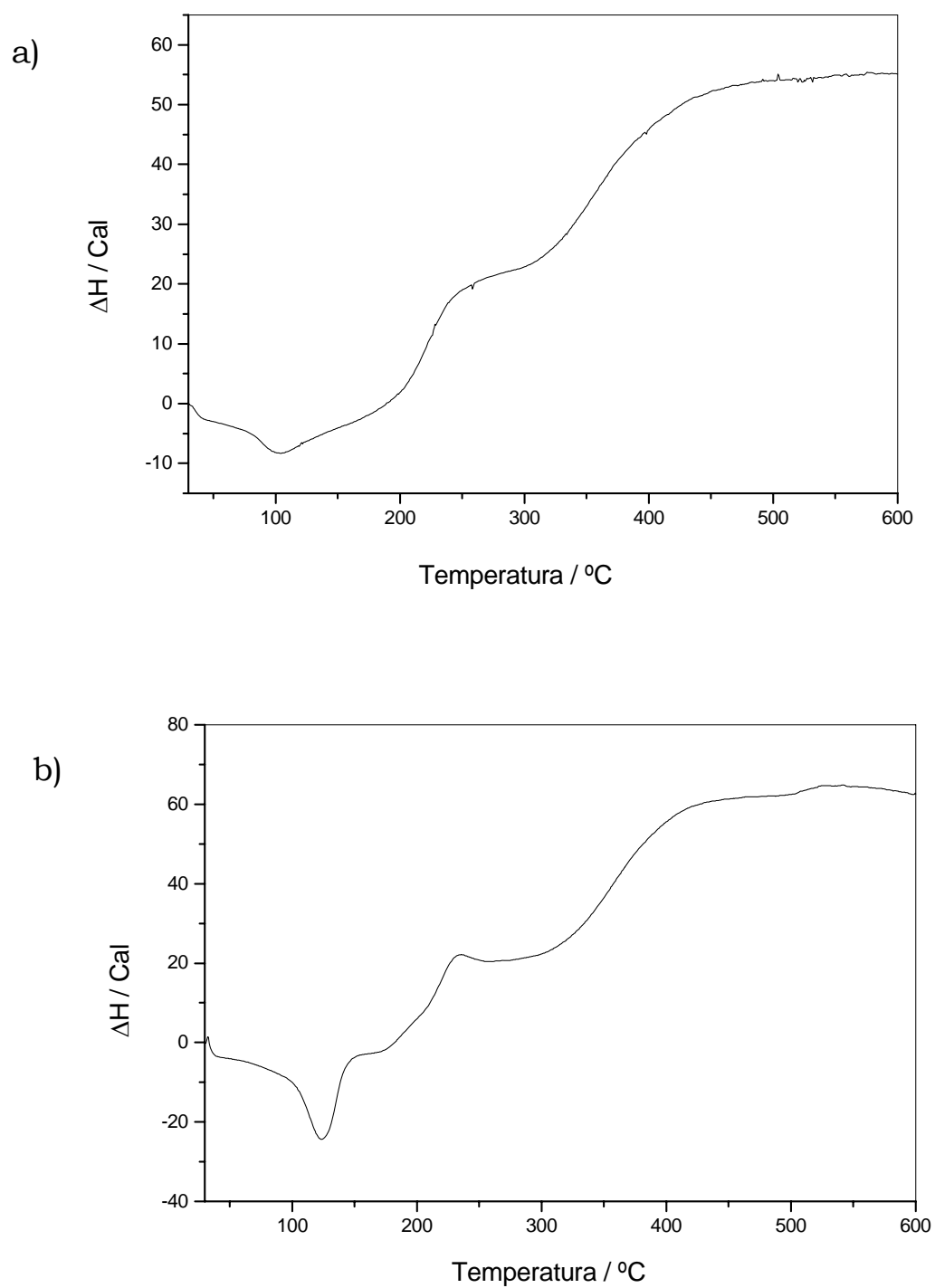


Figura 46: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvato de: a) Disprósio; b) Homio; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

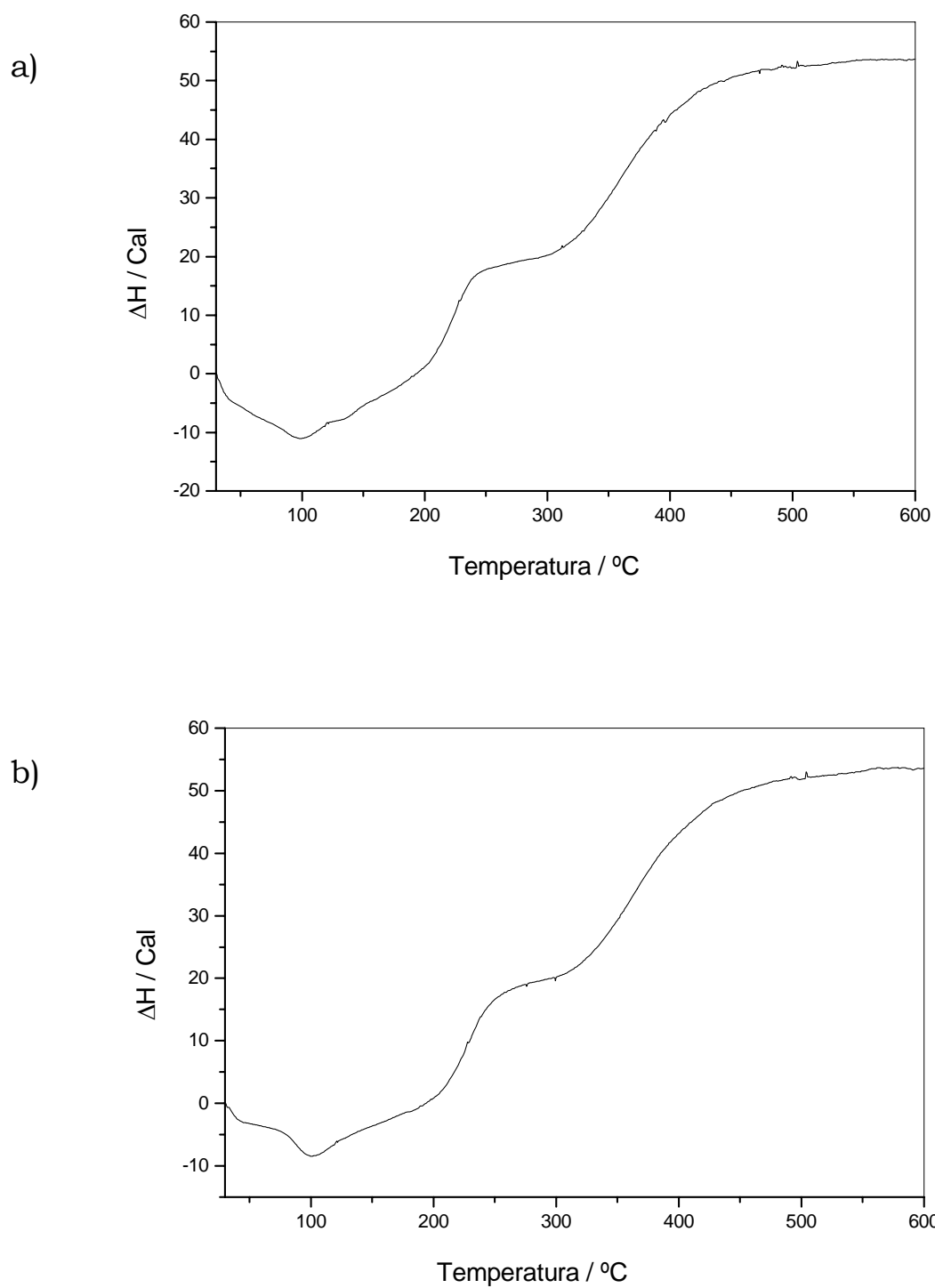


Figura 47: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvato de: a) Erblio; b) Túlio; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

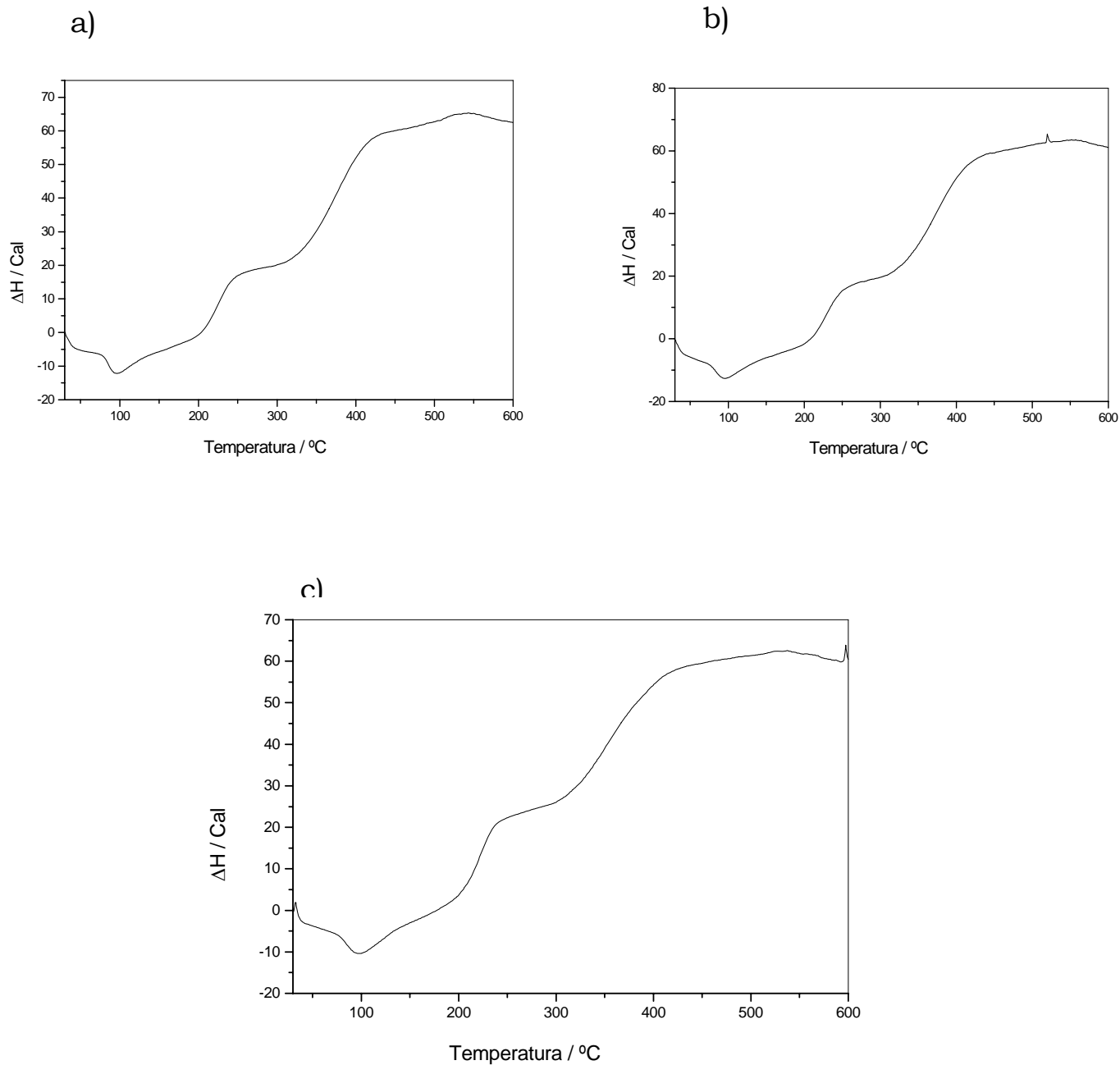


Figura 48: Curva DSC para os 2-metoxibenzalpiruvato de: a) Yterbio; b) Lutécio e c) Itrio; obtidos em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 20 $^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$, cadinho de Alumínio.

5.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X do ácido 2 metoxibenzalpirúvico (2-MeOH-BP), seu sal de sódio (Na-2MeO-BP) e dos compostos de La, Sm, Gd, Ho e Lu, como representativos da série estudada, encontram-se nas **Figuras 49 à 51**. Esses difratogramas mostram que o H-2-MeO-BP e o Na-2-MeO-BP apresentam estrutura cristalina, enquanto que os compostos de lantanídeos e de ítrio não apresentaram cristalinidade. A baixa solubilidade do composto não deve gerar cristais suficientemente grandes para serem detectados no difratograma de raios X.

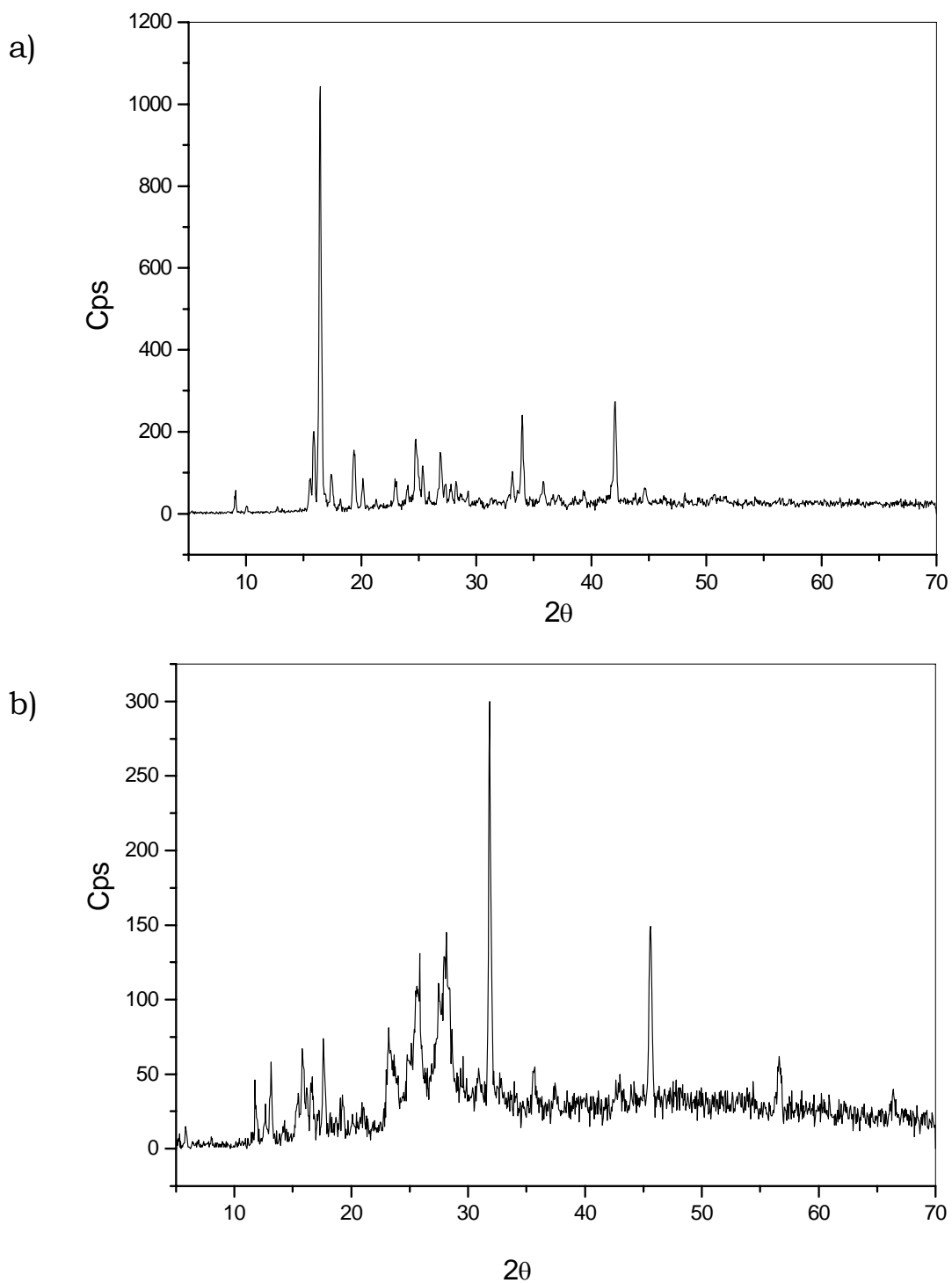
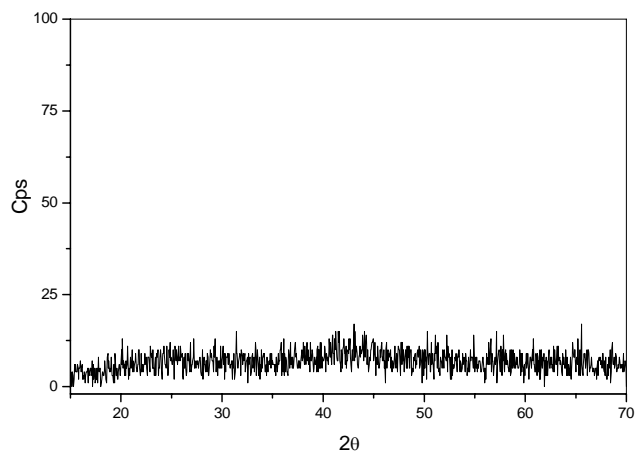


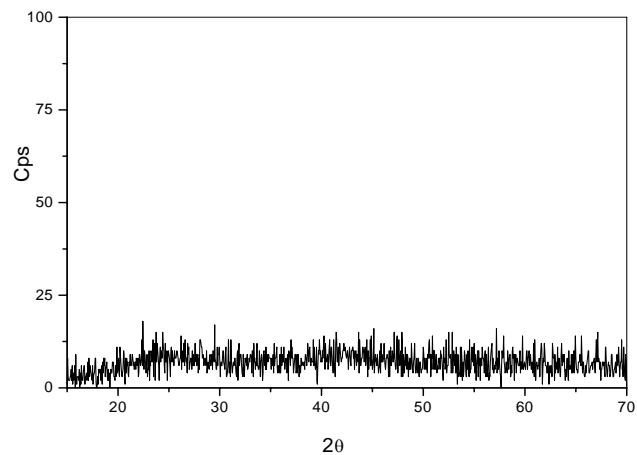
Figura 49: Difratoqramas de raios X para: a) Ácido 2-metóximbenzalpirúvico. b) 2-metoxibenzalpiruvato de sódio. utilizando fonte de radiação Cu K α de $\lambda = 1,78897 \times 10^{-1}$ nm, com exposição até 70° (2θ).

a)



b)

99



c)

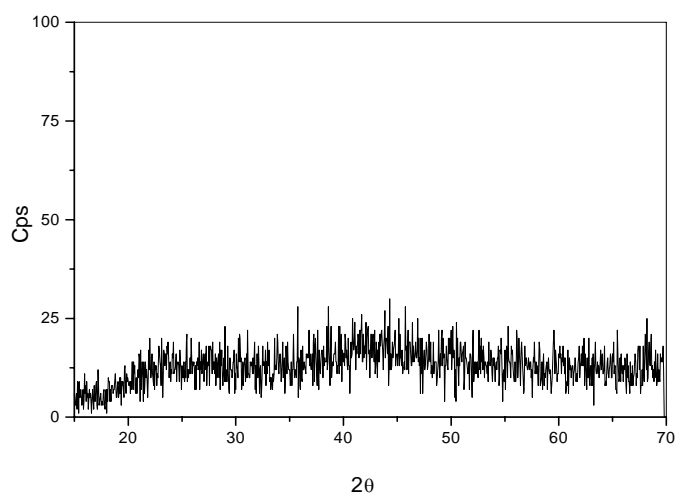


Figura 50: Difractogramas de raios X para Os 2-metoxibenzalpiruvatos de: a) Lantânio b) Samário . c) Gadolínio. Utilizando fonte de radiação Cu K α de $\lambda = 1,78897 \times 10^{-1}$ nm, com exposição até 70 ° (2 θ).

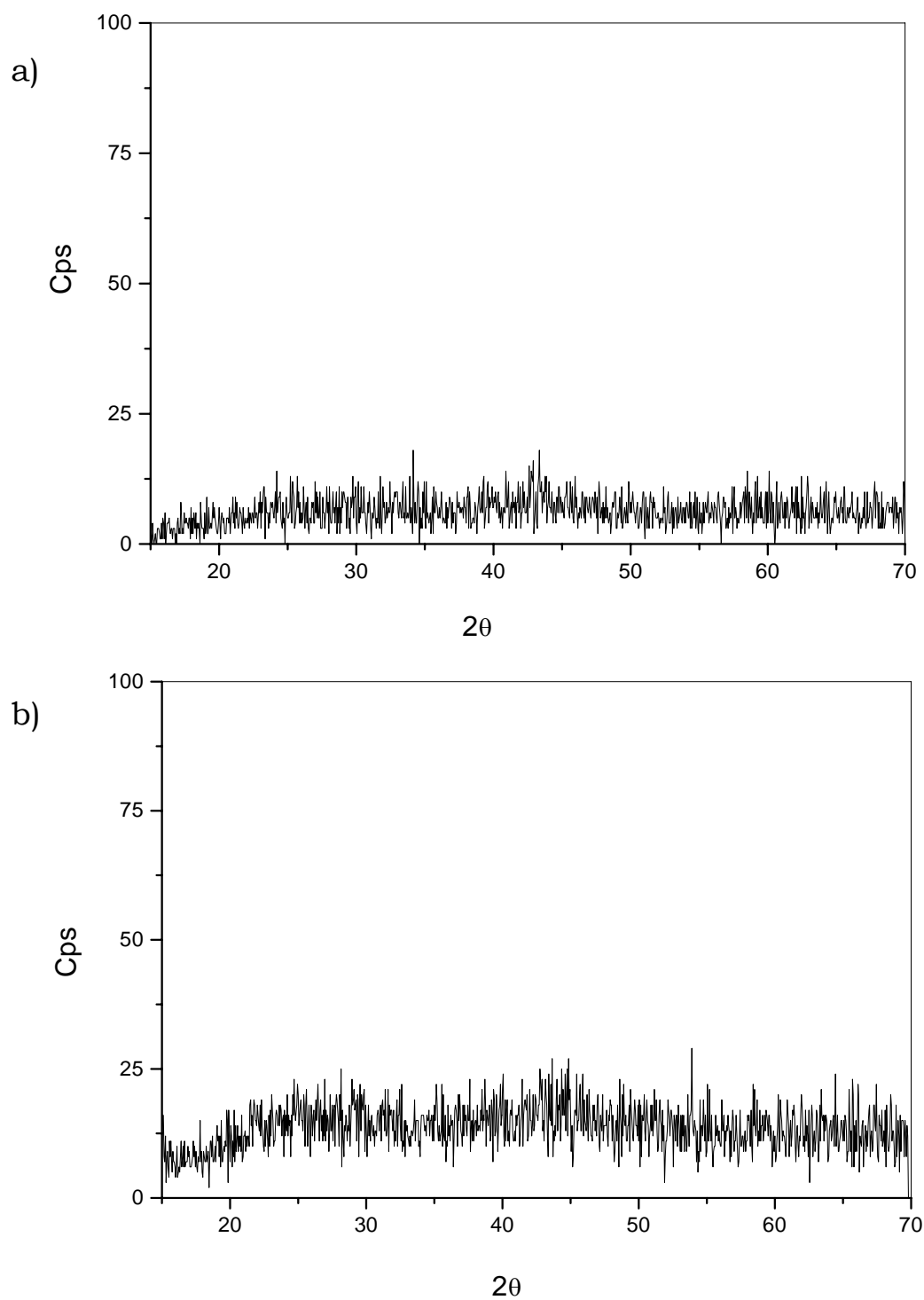


Figura 51: Difractogramas de raios X para Os 2-metoxibenzalpiruvatos de: a) Holmio b) Lutécio. Utilizando fonte de radiação Cu K α de $\lambda = 1,78897 \times 10^{-1}$ nm, com exposição até 70 ° (2 θ).

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados, obtidos pelas curvas TG e da complexometria com EDTA, foi possível estabelecer a estequiometria geral destes compostos, que apresentaram a fórmula geral $ML_3 \cdot xH_2O$, onde:

L_n = lantanídeos e ítrio

L = 2-MeO-BP

x = 1,5 (La, Nd, Gd, Dy e Lu); 2 (Ce, Pr, Sm, Tb, Er, Yb); 2,5 (Y); 3 (Tm), 3,5 (Eu) e 5 (Ho).

O processo de decomposição térmica foi característico para cada composto. Todos apresentaram seus processos de desidratação com início em torno de 40°C e a decomposição térmica do ligante ocorreu imediatamente após a desidratação, com exceção dos compostos de európio e de hólmio, indicando que estes compostos apresentam compostos anidros estáveis.

Com exceção do ácido 2-metoxibenzalpiruvico e seu sal de sódio, os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos não apresentaram reflexões em seus difratogramas, indicando que os compostos se apresentaram no estado não cristalino.

A partir das curvas DSC, é possível sugerir que a decomposição térmica da matéria orgânica ocorre através de etapas sobrepostas corroborando com as interpretações obtidas das curvas TG-DTA simultâneas.

Verificou-se também que os picos endotérmicos e exotérmicos observados nas curvas DSC estão deslocados para temperaturas ligeiramente superiores às observadas nas curvas TG-DTA. Este fato foi provocado pelas diferentes condições de obtenção das curvas, pois enquanto nas curvas TG-DTA utilizou-se suporte de platina sem tampa e nas curvas DSC utilizou-se cadinho de alumínio com tampa perfurada.

Com relação às interações dos íons metálicos com ligante, pode-se sugerir, baseando-se nos espectros de absorção na região do infravermelho, que a coordenação dos íons metálicos ocorre através do carboxilato com a participação da carbonila cetônica formando um anel de 5 membros.

7. REFERÊNCIAS

1. MELIOS, C. B. **Sobre a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos através da interação – aldeídos aromáticos – piruvatos.** 1973. 466 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1973.
2. DELSIN, A. M. **Ácidos benzalpirúvicos: preparação e propriedades. interação com íons metálicos.** 1980. 26 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1980.
3. TORRES, V. R. **Interação de íons metálicos com o 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato: equilíbrio em solução aquosa.** 1984. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1984.
4. MELIOS, C. B. **Sistemas binários e ternários, envolvendo o cobre (II) e benzalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1987. 256 f. Tese (Livre Docência em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.
5. DINIZ, R. E. O. **Complexos metálicos dos 4-Dimetilaminobenzalpiruvato e 2- cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Sistemas binários. Equilíbrio em solução aquosa.** 1987. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.
6. FERTONANI, F. L. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo Cu(II), íons de metais alcalinos-terrosos e benzalpiruvatos, em solução aquosa.** 1988. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1988.

7. REDIGOLO, H. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em solução aquosa.** 1989. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1989.

8. MARQUES, R. N. **Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa.** 1993. 65 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.

9. SIQUEIRA, O. S. **Interação entre o íon metálico e α -cetoácidos insaturados aromáticos. Equilíbrios em solução aquosa.** 1995. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

10. MARQUES, R. N. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo 4-Metilbenzalpiruvato ou 4-isopropilbenzalpiruvato e íons metálicos em solução aquosa.** 1996. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

11. PEREIRA, N. C. S. **Ácido 4-dimetilaminocinamalpiruvato: síntese, caracterização e interação com íons metálicos. Equilíbrios em solução aquosa.** 1996. 298 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

12. MELIOS, C. B.; TORRES, V. R.; MOTA, M. H. A.; TOGNOLLI, J. O.; MOLINA, M. Spectrophotometric study of binary and ternary-systems involving metal-ions and benzylidenepyruvates – equilibria in aqueous-solutions. **Analyst**, v. 109, n.3, p. 386 -389, 1984.

13. SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; MORAES, M. de; MOLINA, M. Complexation of some trivalent metal lanthanides, scandium (III) and Thorium (IV) by benzylidenepiruvate

in aqueous solution. **Journal of Alloys Compounds**, v. 225, n.1/2, p. 267-270, 1995.

14. PEREIRA, N. C. S.; MELIOS, C. B.; MARQUES, R. N.; SIQUEIRA, O. S.; MORAES, M. de; MOLINA, M.; IONASHIRO, M. 4-Dimethylaminocinnamylidenepyruvic acid; Synthesis, characterization and complexation with trivalent lanthanides, yttrium(III), scandium (III), thorium (IV) and uranium (VI) in aqueous solution. **Journal of Alloys Compounds**, v. 249, n.1/2, p. 94-98, 1997.

15. MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; PEREIRA, N. C. S.; SIQUEIRA, O. S.; MORAES, M. de; MOLINA, M.; IONASHIRO, M. "Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvates in aqueous solution". **Journal of Alloys Compounds**, v. 249, n. 1/2 p. 102-105, 1997.

16. MIYANO, M. H.; MELIOS, C. B.; RIBEIRO, C. A.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M. "The preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, v. 221, p. 53-62, 1993.

17. OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 215-224, 1993.

18. RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate in solid state. **Thermochimica Acta**, v. 250, n. 1/2, p. 151-163, 1995.

19. OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; SIQUEIRA, O. S.; MATOS, J. R.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal

decomposition of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium. **Thermochimica Acta**, v. 275, p. 269-278, 1996.

20. OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; OLIVEIRA, J. D. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.

21. MIYANO, M. H. **Estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) em diferentes atmosferas**. 1996. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

22. RASERA, D. E.; OLIVEIRA, L. C. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate in solid state. **Thermochimica Acta**, v. 250, n. 1, p. 151-163, 1995.

23. MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO, L.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "Preparation, characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 4, p. 329-332, 1998.

24. MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "A Thermal analysis study of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu(II), Zn(II) and Pb(II)" **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, n. 4, p. 212-215, 1999.

25. FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Solid state compounds of 4-

chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides – Preparation and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, n. 3, p. 663-669, 2000.

26. PETRONI, I. A.; FERTONANI, L. F.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with some bivalent metal ions." **Thermochimica Acta**, v. 400, n. 1/2, p. 187-198, 2003.

27. MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with lighter trivalent lanthanides." **Journal of Alloys Compounds**, v. 344, n. 1/2, p. 88-91, 2002.

28. MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides and yttrium (III). **Thermochimica Acta**, v. 395, n. 1/2, p. 145-150, 2003.

29. BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. "Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate with trivalent Aluminium, Gallium, Indium and Scandium metals." **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 19-24, 2003.

30. BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. "Synthesis and thermal studies of solid state 2-chlorobenzylidenepyruvic acid and its compounds with sodium. Aluminium (III), gallium (III) and Indium (III) cations. **Eclética Química**, v. 29, n. 1, p. 31-40, 2004.

31. MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; D'ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Mn (II), Fe(II), Co(II)

and Ni(II). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 4, p. 329 -332, 1998.

32. MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. A. Thermal study os solid state compounds pos 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu(II), Zn(II) and Pb(II). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, n. 4, p. 212 -215, 1999.

33. LELES, M. I. G.; MELIOS, C. B.; D'ASSUNÇÃO, L. M.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal behaviour of mixture of basic carbonate and 4-dimethylaminocinnamalpyruvate with lanthanides (III) and yttrium (III) in solid state. **Eclética Química**, v. 24, p. 29-44, 1999.

34. OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; D'ASSUNÇÃO, L. M.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies os solid state lanthanides (III) and Yttrium (III) compounds os cinnamylidenepyruvic acid in na atmosphere os air. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 3. p. 209-213, maio 1999

35. COSTA, W. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos, cinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio**. 2000. 108 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

36. SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. "Themal behaviour studies of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with alkali earth metals. Except Beryllium and Radium. **Eclética Química**, v. 25, p. 31-39 2000.

37. MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; REDIGOLO, H.; MIYANO, M. H. Complexation of trivalent lanthanides and other metal – ion by 4-

methoxybenzylidenepyruvate, in aqueous solution. **European Journal of Solid State of Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 291 -294, 1991. *Supplement*.

38. MELIOS, C. B.; DELSIN, A. M.; TOGNOLLI, J. O.; MOLINA, M. "Preliminary note protonation constants of p-substituted benzylidenic pyruvate. **Eclética Química**, v. 6, p. 51-54, 1981.

39. MELIOS, C. B.; CAMPOS, J. T.; MAZZEU, S. M. A. C.; CAMPOS, L.; MOLINA, M.; TOGNOLI, J. O. Complexation of trivalent lanthanides and yttrium by benzylidenepyruvates in aqueous-solution. **Inorganic Chemica Acta**, v. 139 n. 1/2, p. 163-164, 1987.

40. SIQUEIRA, O. S.; MELIOS, C. B.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M.; MOLINA, E. M. Complexation of metal ions by 4-chlorobenzylidenepyruvate In aqueous solution. **Química Nova**, v. 14, n. 4, p. 70-73, 1991. *Suplemento*.

41. NAKANI, B. S.; HANCOCK, R. D. Effect of non-coordinated changed groups on the stability of complexes in aqueous solutions. The stability of complexes of 2, 3-Dyhydroxinaphtalenes - 6-sulfonic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 143-151, 1984.

42. HANCOCK, R. D.; MARTELL, A. E. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. **Chemical Reviews**, v. 89, p. 1875-1914, 1989.

43. REIMER, M.; MORRISON, A. L. Addition reactions os alpha-ketonic acids. VII. **Journal of American Chemical Society**, v. 63, p. 236-240, 1941.

44. IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo : Giz, 2005

45. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.
46. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4. ed. New York: Wiley, 1986.
47. LYLE, S. L.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanides. I. A. Comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, 1963.
48. IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e Ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.
49. DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationship between the carbon and oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemical Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
50. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 4th ed. New York: Wiley, 1981. p. 112-118, 121, 267-269.