

FLÁVIO JUNIOR CAIRES

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Succinatos de Alguns
Metais de Transição Bivalentes no Estado Sólido

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara
2011

Flávio Junior Caires

Curriculum Vitae

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Flávio Junior Caires

Data de Nascimento: 03/02/1985

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2009 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de succinatos de alguns metais de transição bivalente, no estado sólido.
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista: CAPES

2005 - 2008 Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese eletroquímica de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e funcionalização da superfície com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS)
Orientador: Miguel Jafelicci Júnior
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

CAIRES, F. J.; Lima, L.S.; Carvalho, C.T.; Giagio, R.J.; Ionashiro, M. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta* (Print), v. 497, p. 35-40, 2010.

Caires, F.J.; Lima, L.S.; Carvalho, C.T.; Ionashiro, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta* (Print), v. 500, p. 6-12, 2010.

Lima, L.S.; Caires, F.J.; Carvalho, C.T.; Siqueira, A.B.; Ionashiro, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta* (Print), v. 501, p. 50-54, 2010.

3.2. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

Lima, L.S., Caires, F.J., Carvalho, C.T., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE La (III) E Gd (III)
In: IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009, São Carlos.
IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas. , 2009.

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE Ni(II) E Zn(II) In:
IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009, São Carlos.
IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas. , 2009.

Lima, L.S., Caires, F.J., Carvalho, C.T., Ionashiro, M.
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE Sm(III) E Eu(III)
In: 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS, 2009, Araraquara.
17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS. , 2009. p.181 - 181

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Ionashiro, M.
INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS
MALONATOS DE Co(II) E Zn(II) In: 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS,
2009, Araraquara.
17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS. , 2009. p.181 - 181

Carvalho, C.T., Caires, F.J., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Lima, L.S., Ionashiro, M.
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS 2-
METOXICINAMALPIRUVATO COM ALGUNS METAIS BIVALENTES In: 17º. Encontro
Regional da SBQ – Regional IPWS, 2009, Araraquara.
17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS. , 2009. p.194 - 194

Locatelli, J. R., Carvalho, C.T., Caires, F.J., Lima, L.S., Dametto, P. R., Ambrozini, B.,
Nunes, R. S., Bannach, G., Ionashiro, M.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE Nd (III), NO ESTADO SÓLIDO
In: IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009, São Carlos.
IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas. , 2009.

Carvalho, C.T., Caires, F.J., Siqueira, A. B., Bannach, G., Rodrigues, E. C., Lima, L.S.,
Locatelli, J. R., DAMETTO, P. R., Nunes, R. S., Ambrozini, B., Ionashiro, M.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MALONATOS DE Ce(III) E Sm(III), NO ESTADO
SÓLIDO In: IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, 2009,
São Carlos.
IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas. , 2009.

3.3. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

Locatelli, J. R., Carvalho, C.T., Caires, F.J., Ionashiro, M.
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS MALONATOS
DE In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro.
VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. , 2010.

Caires, F.J., Carvalho, C.T., Siqueira, A. B., Lima, L.S., Ionashiro, M.
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS OXAMATOS DE Mn(II) E Ni(II) In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro.

VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. , 2010.

Lima, L.S., Caires, F.J., Carvalho, C.T., DAMETTO, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MALONATO DE MANGANÊS E DE ZINCO In: XLIX Congresso Brasileiro de Química, 2009, Porto Alegre.

XLIX Congresso Brasileiro de Química. , 2009.

Carvalho, C.T., Siqueira, A. B., Locatelli, J. R., Caires, F. J., Lima, L.S., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Nunes, R. S., Ionashiro, M.

Estudo do Comportamento Térmico e Análise dos Gases Liberados Por TG-DTA-MS In: XLIX Congresso Brasileiro de Química, 2009, Porto Alegre.

XLIX Congresso Brasileiro de Química – ABQ. , 2009.

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE COBALTO (II) NO ESTADO SÓLIDO In: XLIX Congresso Brasileiro de Química, 2009, Porto Alegre.

XLIX Congresso Brasileiro de Química – ABQ. , 2009.

Locatelli, J. R., Carvalho, C.T., Caires, F.J., Lima, L.S., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Nunes, R. S., Ionashiro, M.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE La (III) NO ESTADO SÓLIDO In: XLIX Congresso Brasileiro de Química, 2009, Porto Alegre.

XLIX Congresso Brasileiro de Química. , 2009.

3.4. APRESENTAÇÃO DE TRABALHO

Caires, F.J., Carvalho, C.T., Siqueira, A. B., Lima, L.S., Ionashiro, M.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS OXAMATOS DE Mn(II) E Ni(II), 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE Ni(II) E Zn(II), 2009. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Ionashiro, M.

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MALONATOS DE Co(II) E Zn(II), 2009. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Caires, F.J., Lima, L.S., Carvalho, C.T., Dametto, P. R., Ambrozini, B., Ionashiro, M.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE COBALTO (II) NO ESTADO SÓLIDO, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

Caires, F.J., Jafelicci Jr., M., BINI, R., Costa, R. F. M.

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄), 2008. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

Apresentação de Paineis no **VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, 2010. (Congresso)
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS OXAMATOS DE Mn(II) E Ni(II).

Apresentação Paineis no **IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas**, 2009. (Encontro)
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE Ni(II) E Zn(II).

Apresentação de Paineis no **17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS**, 2009. (Encontro)
INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MALONATOS DE Co(II) E Zn(II).

Apresentação de Paineis no **XLIX Congresso Brasileiro de Química**, 2009. (Congresso)
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE COBALTO (II) NO ESTADO SÓLIDO.

Apresentação de Paineis no **XX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 2008. (Congresso)
SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José e Dorcilia, às minhas irmãs Carina e Gislei e à minha namorada Maiara pelo amor, dedicação, incentivo e apoio em todos os momentos em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Massao Ionashiro pela confiança, amizade, pelos ensinamentos de química e da vida.

Ao amigo Claudio pela ajuda no laboratório, pelas discussões e ensinamentos.

À amiga Liliane pela ajuda, pelas discussões e ensinamentos.

Ao amigo Adriano pelo apoio inicial e pela ajuda em vários momentos.

Às amigas Patrícia e Beatriz pela ajuda no laboratório e pelos momentos de descontração.

Aos amigos do grupo LATIG: Elias, Emanuel e Gilbert.

Aos amigos e amigas do grupo Fritz Feigl: Aline, Andrea, Vitor e Sandra, pela ajuda no laboratório e pelos momentos de descontração.

Aos amigos Maurílio, Rafael, Renata, Tâmara e Welington.

Aos técnicos do Instituto de Química, principalmente ao Ricardo pelas análises de DRX, pela ajuda e atenção.

Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.

A CAPES, pela bolsa concedida.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

Descobri como é bom chegar quando se tem paciência. E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer.

Autor: Amyr Klink

"Se é que a minha opinião importa, nunca é tarde demais, ou no meu caso, cedo demais, para ser quem você quer ser.
Não há limite de tempo. Comece quando quiser.
Mude ou continue sendo a mesma pessoa. Não há regras para isso.
Pode tirar o máximo proveito ou o mínimo. Espero que tire o máximo.
Espero que veja coisas surpreendentes.
Espero que sinta coisas que nunca sentiu antes.
Espero que conheça pessoas com um ponto de vista diferente.
Espero que tenha uma vida da qual se orgulhe. E se não se orgulhar dela, espero que encontre forças para começar tudo de novo."

Trecho do filme "O Curioso Caso de Benjamin Button

RESUMO

Esse trabalho descreve a síntese e caracterização dos succinatos de metais de transição bivalentes, $MC_2H_4C_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$), no estado sólido. Inicialmente prepararam-se os carbonatos dos respectivos íons metálicos adicionando-se lentamente e sob agitação solução saturada de hidrogeno carbonato de sódio à solução de cloreto (Mn, Co, Ni, Zn) ou sulfato (Fe, Cu), até precipitação completa dos íons metálicos. Os succinatos foram obtidos fazendo-se reagir os carbonatos dos íons metálicos com solução de ácido succínico. Os compostos sintetizados foram estudados empregando termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) e complexometria. Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, cristalinidade, modos de coordenação etc. Também foi possível identificar os produtos liberados durante o aquecimento. Os resíduos finais foram Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO e ZnO.

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

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of bivalent transition metal ion succinates in the solid state, $MC_2H_4C_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$), are described. Firstly, the respective metal ion carbonates were prepared by slow addition of sodium hydrogen carbonate saturate solution to the chloride (Mn, Co, Ni, Zn) or sulphate (Fe, Cu) solution under continuous magnetic stirring until complete precipitation of the metal ions. The succinates were obtained by reacting carbonate of the metal ions with succinic acid solution. The synthesized compounds were characterized by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), Thermogravimetry derivative (DTG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffractometry, infrared spectroscopy, thermogravimetry coupled to absorption spectroscopy in the region of infrared with Fourier transform (TG-FTIR) and complexometry. The results provided information about the thermal behavior, crystallinity, modes of coordination etc. It was also possible to identify the products evolved during heating. The final residues were Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO and ZnO.

Keywords: bivalent transition metals; succinate; thermal behaviour.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes modos de ligação do succinato (GHOSHAL et al., 2004).....	17
Figura 2. Difratoogramas de raios X dos compostos: (a) $MnL \cdot 2H_2O$, (b) $FeL \cdot H_2O$, (c) $CoL \cdot 3H_2O$, (d) $NiL \cdot 3H_2O$, (e) CuL e (f) ZnL	28
Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio hexahidratado.....	29
Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de $Mn(II)$ e $Fe(II)$	30
Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de $Co(II)$ e $Ni(II)$	31
Figura 6. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de $Cu(II)$ e $Zn(II)$	32
Figura 7. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de: (a) $Na(I)$, (b) $Mn(II)$, (c) $Fe(II)$, (d) $Co(II)$, (e) $Ni(II)$, (f) $Cu(II)$ e (g) $Zn(II)$	34
Figura 8. Curvas TG-DTA simultânea (7,198 mg), TG/DTG (7,198 mg) e DSC (2,061 mg) do succinato de manganês(II).....	37
Figura 9. Padrões de difração de raios X do succinato de manganês(II): (a) aquecido até 200 °C e (b) aquecido até 325 °C.....	38
Figura 10. Curvas TG-DTA simultânea (7,042 mg), TG/DTG (7,042 mg) e DSC (2,028 mg) do succinato de ferro(II).....	39
Figura 11. Curvas TG-DTA simultânea (7,019 mg), TG/DTG (7,019 mg) e DSC (2,030 mg) do succinato de cobalto(II).....	41
Figura 12. Padrões de difração de raios X do succinato de cobalto(II): (a) aquecido até 250 °C e (b) aquecido até 330 °C.....	42
Figura 13. Curvas TG-DTA simultânea (7,105 mg), TG/DTG (7,105 mg) e DSC (2,000 mg) do succinato de níquel(II).....	43
Figura 14. Curvas TG-DTA simultânea (7,056 mg), TG/DTG (7,056 mg) e DSC (1,940 mg) do succinato de cobre(II).....	45
Figura 15. Curvas TG-DTA simultânea (7,085 mg), TG/DTG (7,085 mg) e DSC (2,088 mg) do succinato de zinco(II).....	47
Figura 16. Espectro de infravermelho do gás liberado na decomposição térmica do succinato de zinco(II).....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações da análise térmica em química.....	18
Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos succinatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e na titulação complexométrica.....	23
Tabela 3. Dados analíticos dos succinatos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II).....	27
Tabela 4. Dados espectroscópicos dos succinatos de sódio, manganês(II), ferro(II), cobalto(II), Níquel(II), cobre(II) e zinco(II).....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

L	Succinato
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
SDT	Técnica diferencial simultânea
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
M	Metais de transição bivalentes
dQ/dT	Fluxo de calor
T	Temperatura
ATR	Reflectância total atenuada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.1 Ácido succínico e o ânion succinato	16
1.2 Análise térmica	18
1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	20
2 PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 Reagentes	23
2.2 Síntese dos compostos	23
2.2.1 Preparação dos carbonatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).....	23
2.2.2 Preparação dos compostos de succinato	24
2.3 Análise dos compostos preparados	24
2.3.1 Complexometria	24
2.3.2 Difratomia de raios X pelo método do pó.....	25
2.3.3 Análise térmica	25
2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	26
2.3.5 Análise dos gases liberados	26
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1 Difrátogramas de raios X.....	27
3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	29
3.3 Análise térmica dos compostos	35
3.3.1 Succinato de manganês(II).....	36
3.3.2 Succinato de ferro(II)	38

3.3.3 Succinato de cobalto(II)	40
3.3.4 Succinato de níquel(II)	42
3.3.5 Succinato de cobre(II)	44
3.3.6 Succinato de zinco(II)	46
3.4 Análise dos produtos gasosos	48
4 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ácido succínico e o ânion succinato

O campo de materiais inorgânicos com estrutura aberta (em inglês, open-framework) é dominado pelos aluminossilicatos e fosfatos, principalmente devido às excelentes propriedades e aplicações em áreas de troca iônica, separação e catálise (VENUTO, 1994; CORMA, 1995). No entanto, no início da década de 1990 emergiu a síntese de materiais porosos com a inovação de usar essas moléculas orgânicas como constituintes estruturais (MASPOCH; RUIZ-MOLINA; VECIANA, 2007). Dentro desta nova família de materiais, na qual se destacam os carboxilatos metálicos, estão inclusos os mono e dicarboxilatos de metais de transição, as terras raras e os principais grupos metálicos, além de uma variedade de estruturas híbridas.

Os dicarboxilatos alifáticos apresentam liberdade conformacional que se manifesta pelos vários modos de ligação, produzindo uma ampla variedade de novas estruturas. De maneira geral, os dicarboxilatos alifáticos exibem as seguintes características (RAO; NATARAJAN; VAIDHYANATHAN, 2004):

- modos de ligação monodentado e/ou bidentado;
- orientação *cis-cis*, *trans-trans* ou *cis-trans*;
- átomo de oxigênio tricoordenado;
- geração de unidades de estruturas secundárias (sigla em inglês, SBUs), atuando como agentes de nivelamento de um lado a outro de seus carboxilatos.

Estas características proporcionam aos dicarboxilatos e espécies relacionadas, um poderoso meio de se obter e desenvolver novas estruturas híbridas porosas e outras propriedades.

Neste trabalho foi estudado, principalmente, o comportamento térmico dos succinatos de metais de transição bivalentes. Esse ligante pode apresentar uma ampla variedade de modos de coordenação, como mostra a Fig. 1.

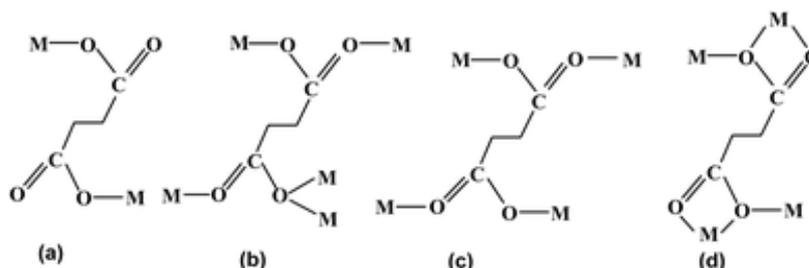


Figura 1. Diferentes modos de coordenação do succinato (GHOSHAL et al., 2004).

Essa versatilidade de coordenação possibilita desenvolver polímeros de coordenação contendo centros metálicos de transição em combinação com interações supramoleculares na tentativa de projetar estruturas no estado sólido com desejadas propriedades, isto é, de grande potencial de aplicação, como por exemplo, adsorção de gases, adsorção química, catálise heterogênea e materiais magnéticos moleculares (GHOSHAL et al., 2004).

Outro fator importante no estudo do comportamento térmico desses compostos, é que apesar de existirem na literatura diversos estudos detalhados sobre o comportamento térmico dos oxalatos de metais de transição (DOLLIMORE; GRIFFITHS, 1970; MOHAMED et al., 2005), há poucos estudos semelhantes sobre esses íons metálicos com o succinato. Os artigos publicados estão relacionados com as reações de decomposição térmica de metais bivalentes de succinatos no estado sólido (YOKOBAYASHI et al., 1975); estudos térmico, espectral e magnético de compostos do ácido succínico de alguns metais de transição (ALLAN; CARSON, 1990); precipitação e desidratação térmica de hidratos de dicarboxilato de manganês(II) (SUZUKI, 1995); síntese, propriedades e decomposição térmica dos succinatos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) (BRZYSKA; GALKOWSKA, 1998); um estudo da decomposição térmica de complexos de malonato, maleato e succinato de cobre(II) e zinco(II) (NIKUMBH; PARDESHI; RASTE, 2001); e um estudo comparativo sobre a decomposição térmica de alguns carboxilatos de metais de transição (RANDHAWA; GANDOTRA, 2006). Em todos os trabalhos os estudos térmicos foram realizados em atmosfera estática de ar.

1.2 Análise térmica

Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (ROUQUEROL et al., 2007)

O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas foi resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção, Tabela 1 (IONASHIRO, 2005).

Tabela 1. Aplicações da análise térmica em química (IONASHIRO, 2005).

Substâncias	Tipos de Estudo
Catalisadores	Reações de decomposição
Polímeros	Diagrama de fase
Graxas Lubrificantes	Cinética de reação
Óleos e gorduras	Reações em estado sólido
Compostos de Coordenação	Catálise
Carboidratos	Calores de adsorção
Aminoácidos e proteínas	Calores de reação
Sais Hidratados	Calores de polimerização
Óxidos de metais e não-metais	Calores de sublimação
Carvão e petróleo	Calores de transição
Fibras Têxteis naturais e artificiais	Reações de solvatação
Produtos Naturais	Reações Gás-Sólido
Substâncias orgânicas	Danos provocados por radiação

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

- **Termogravimetria (TG):** técnica na qual a massa da amostra é medida em função da temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à

medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

- **Termogravimetria derivada (DTG):** neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus, obtidos nas curvas TG, são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra.
- **Análise térmica diferencial (DTA):** técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.
- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Na Análise Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT .

Através das técnicas DTA e DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas)

ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação-redução e outras. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das microondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$. A faixa de maior uso está situada entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo ($14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no composto (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da ligação metal-ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido (NAKAMOTO, 1997).

A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações em frequência e intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de

Por meio de estudos de espectroscopia na região do infravermelho, determinação estrutural por difração de raios X de muitos compostos de acetatos e trifluoroacetatos e considerando o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], chegaram-se as seguintes conclusões: valores de Δ muito maiores do que os observados em compostos iônicos ($\Delta = 164 \text{ cm}^{-1}$) do mesmo ligante são indicativos de coordenação unidentado (estrutura I), no entanto, há casos, onde o valor de Δ é menor do que 200 cm^{-1} , isto ocorre em compostos unidentados no qual o oxigênio não coordenado ao metal faz ligação de hidrogênio com água ou com outro ligante, dando o que pode ser considerado como um arranjo pseudo-ponte; valores de Δ bastante inferiores àqueles referentes aos compostos de natureza iônica é indicativo de que o grupo carboxilato atua de forma quelante e/ou ponte; valores de Δ muito pequenos geralmente indicam que o grupo carboxilato atua como quelante – bidentado (estrutura II) ou uma combinação de quelante e ponte (estruturas II e III) se não houver ligações curtas metal-metal (DEACON; PHILLIPS, 1980).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos succinatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e titulação complexométrica

Reagentes	Procedência
Ácido succínico (SigmaUltra, $\geq 99,0\%$)	SIGMA-ALDRICH
MnCl ₂	MERCK
FeSO ₄ ·7H ₂ O	MERCK
CoCl ₂ ·6H ₂ O	MALLINCKRODT
NiCl ₂ ·6H ₂ O	MERCK
CuSO ₄ ·5H ₂ O	MERCK
ZnCl ₂	CARLO ERBA
HCl	J. T. BAKER
NaHCO ₃	SIGMA-ALDRICH
Acetato de amônio	MERCK
EDTA	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

2.2 Síntese dos compostos

2.2.1 Preparação dos carbonatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)

Os carbonatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram preparados com adição lenta e agitação contínua de solução saturada de hidrogeno carbonato de sódio aos cloretos de manganês(II), cobalto(II), níquel(II) e zinco(II) ou aos sulfatos de cobre(II) e ferro(II) (50,00 mL, 0,15 mol L⁻¹) até a precipitação completa

dos íons metálicos. Os precipitados foram lavados com água destilada até a eliminação dos íons cloreto ou sulfato (teste qualitativo com solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para cloreto ou solução de BaCl_2 para sulfato) e mantidos em suspensão aquosa. Para evitar a oxidação do Fe(II) a Fe(III), todas as soluções utilizadas e a água de lavagem do precipitado foram purgados com N_2 e todo experimento realizado em sistema fechado.

2.2.2 Preparação dos compostos de succinato

Os succinatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram preparados através da mistura dos correspondentes carbonatos de metal, em excesso, mantidas em suspensão aquosa com 50,00 mL de solução de ácido succínico na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura resultante foi mantida sob agitação, por quinze minutos, e lentamente aquecida até próximo à ebulição para garantir a neutralização total do ácido e, conseqüentemente, a formação dos compostos. O carbonato em excesso foi removido por filtração e as soluções aquosas dos succinatos dos metais foram evaporadas em banho-maria para a obtenção dos compostos no estado sólido. Os compostos foram secos ao ar e mantidos em dessecador com cloreto de cálcio anidro por trinta dias.

2.3 Análise dos compostos preparados

2.3.1 Complexometria

As soluções de íons metálicos foram preparadas, a partir da calcinação de 0,1 g, pesado com precisão de 0,1 mg, dos compostos em uma mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béqueres de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. Após a dissolução

completa dos óxidos e eliminação do excesso de ácido clorídrico as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos e o volume completado com água destilada. O teor total dos íons metálicos nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA na concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (precisão de 0,001) como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador (OLIVEIRA; IONASHIRO; GRANER, 1985; FLASCHKA, 1964). As titulações foram realizadas, em triplicata, com bureta de pistão com precisão de $2,5 \times 10^{-3} \text{ mL}$ e com alíquotas de 10,00 mL das soluções dos cloretos metálicos.

2.3.2 Difratomia de raios X pelo método do pó

A cristalinidade dos compostos e a caracterização dos resíduos da decomposição térmica foram verificadas empregando-se o Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. As amostras foram colocadas em suporte de vidro e expostas à radiação sob ângulos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

2.3.3 Análise térmica

As curvas TG-DTA foram obtidas no equipamento da TA Instruments, Modelo SDT 2960, em cadinho de α -alumina (70 μL) para amostra e referência e massa da amostra em torno de 7 mg. Já as curvas DSC foram obtidas nos equipamentos da TA Instruments, Modelo DSC Q10, em cadinho de alumínio com tampa perfurada para amostra e referência e massa da amostra de aproximadamente 2 mg. Ambas as análises foram realizadas em atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 100 mL min^{-1} para as medidas TG-DTA e 50 mL min^{-1} para as medidas DSC.

2.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

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

2.3.5 Análise dos gases liberados

Os experimentos de TGA-FTIR foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DTA, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N_2 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados estão apresentados na Tabela 3. Com estes resultados foi possível estabelecer a estequiometria dos compostos, os quais apresentam a seguinte fórmula mínima: $MnL \cdot 2H_2O$, $FeL \cdot H_2O$, $CoL \cdot 3H_2O$, $NiL \cdot 3H_2O$, CuL , e ZnL

Tabela 3. Dados analíticos dos succinatos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II)

Composto	Óxido de metal (%)			L(Perda) (%)		H ₂ O (%)		Resíduo
	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
$MnL \cdot 2H_2O$	36,84	36,86	36,81	45,75	45,59	17,41	17,60	Mn_3O_4
$FeL \cdot H_2O$	42,04	41,91	41,73	48,47	48,97	9,49	9,30	Fe_2O_3
$CoL \cdot 3H_2O$	35,04	34,49	34,94	41,36	41,71	23,60	23,35	Co_3O_4
$NiL \cdot 3H_2O$	32,65	32,81	32,30	43,73	43,90	23,62	23,80	NiO
CuL	44,29	43,94	43,94	55,71	56,06	-	-	CuO
ZnL	44,84	45,13	44,65	55,16	55,35	-	-	ZnO

L=succinato

3.1 Difractogramas de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó, Figura 2, mostram que os succinatos de Mn(II), Fe(II) e Co(II) apresentam baixa cristalinidade, enquanto os succinatos de Ni(II), Cu(II) e Zn(II) são cristalinos e sem evidência de isomorfismo. As diferenças de cristalinidade devem ser devido à velocidade de evaporação que não foi controlada.

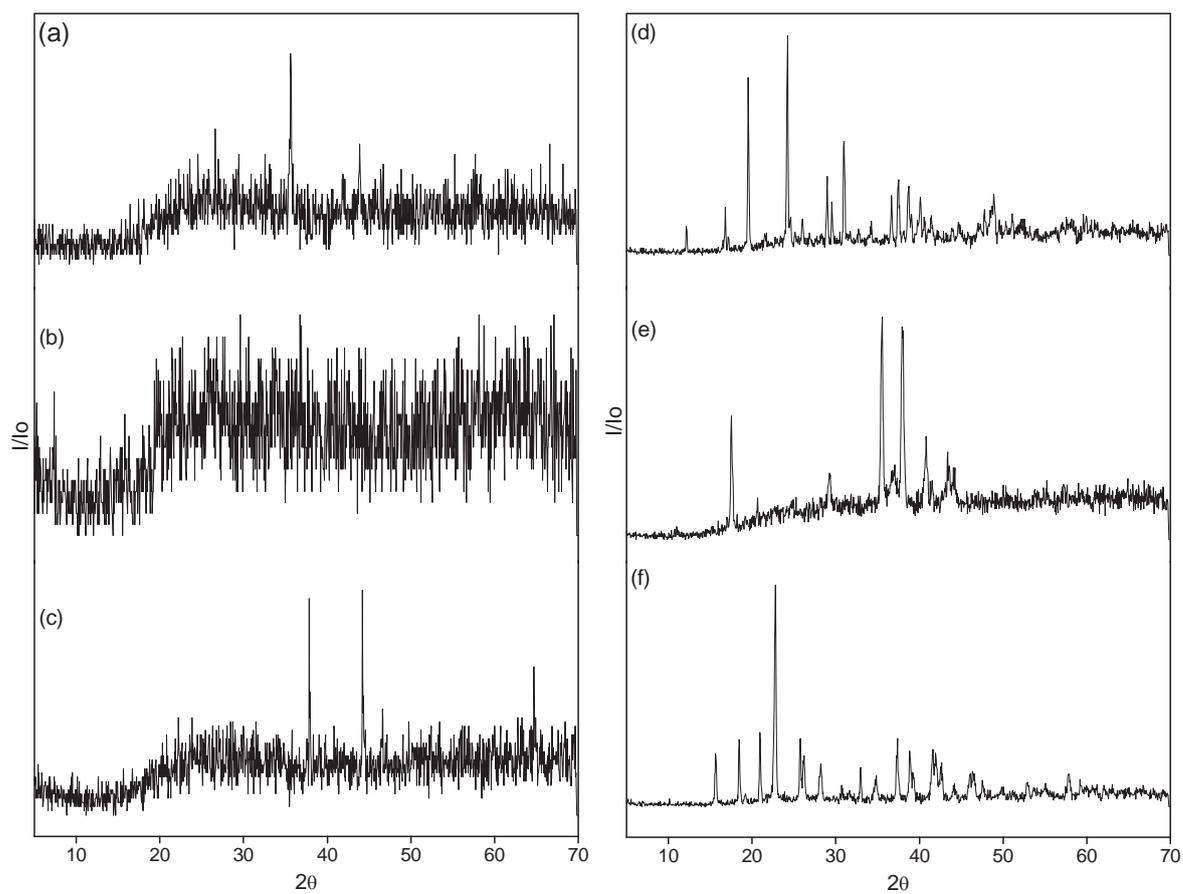


Figura 2. Difratoogramas de raios X dos compostos: (a) $MnL \cdot 2H_2O$, (b) $FeL \cdot H_2O$, (c) $CoL \cdot 3H_2O$, (d) $NiL \cdot 3H_2O$, (e) CuL , (f) ZnL . (L = succinato)

3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio e dos succinatos de metais de transição bivalentes estão apresentados nas Figuras 3 a 6.

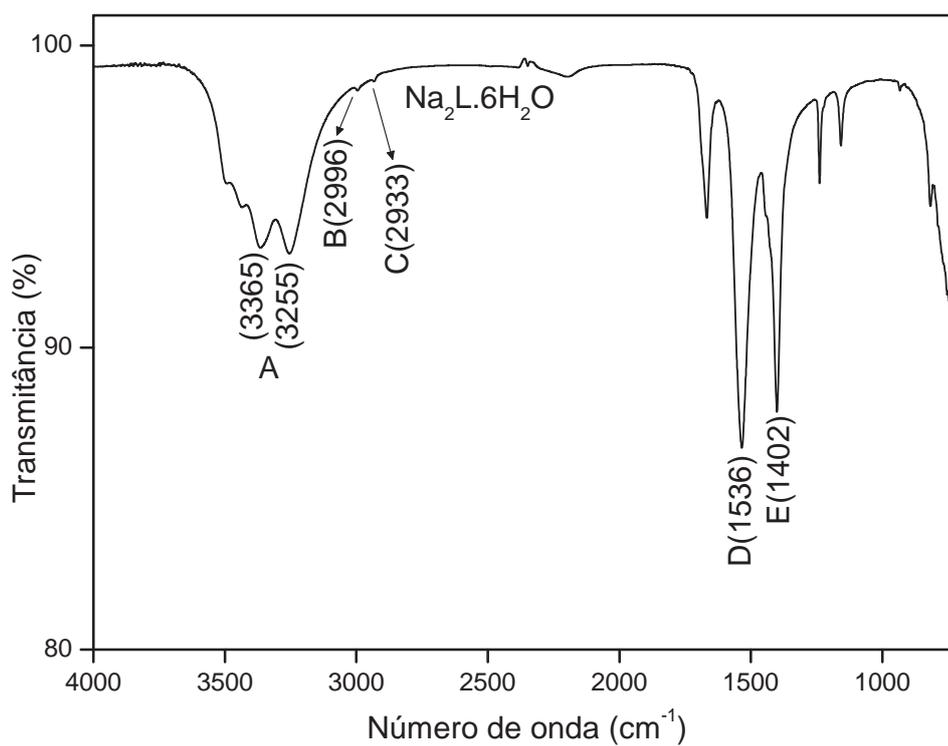


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio hexahidratado.

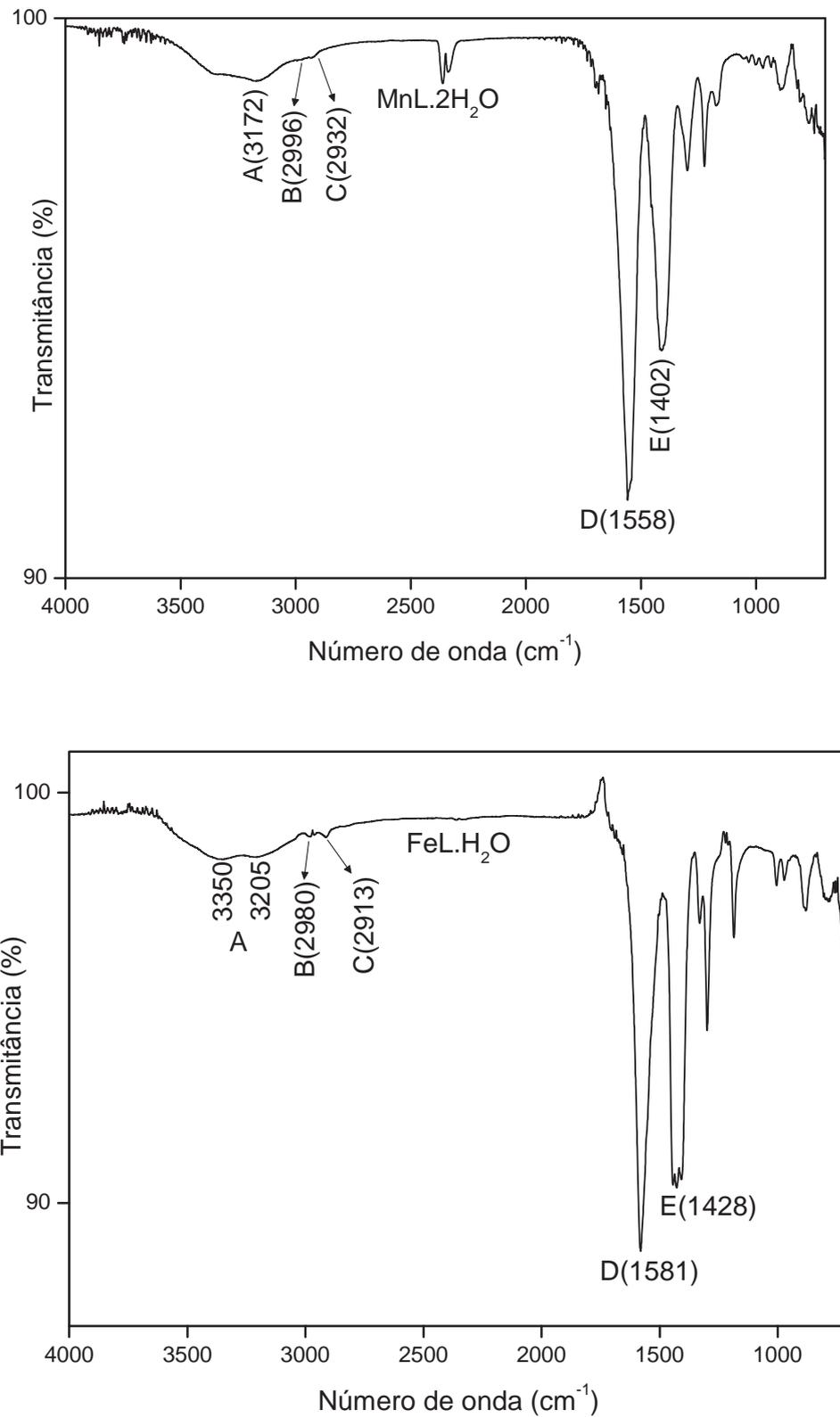


Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de Mn(II) e Fe(II).

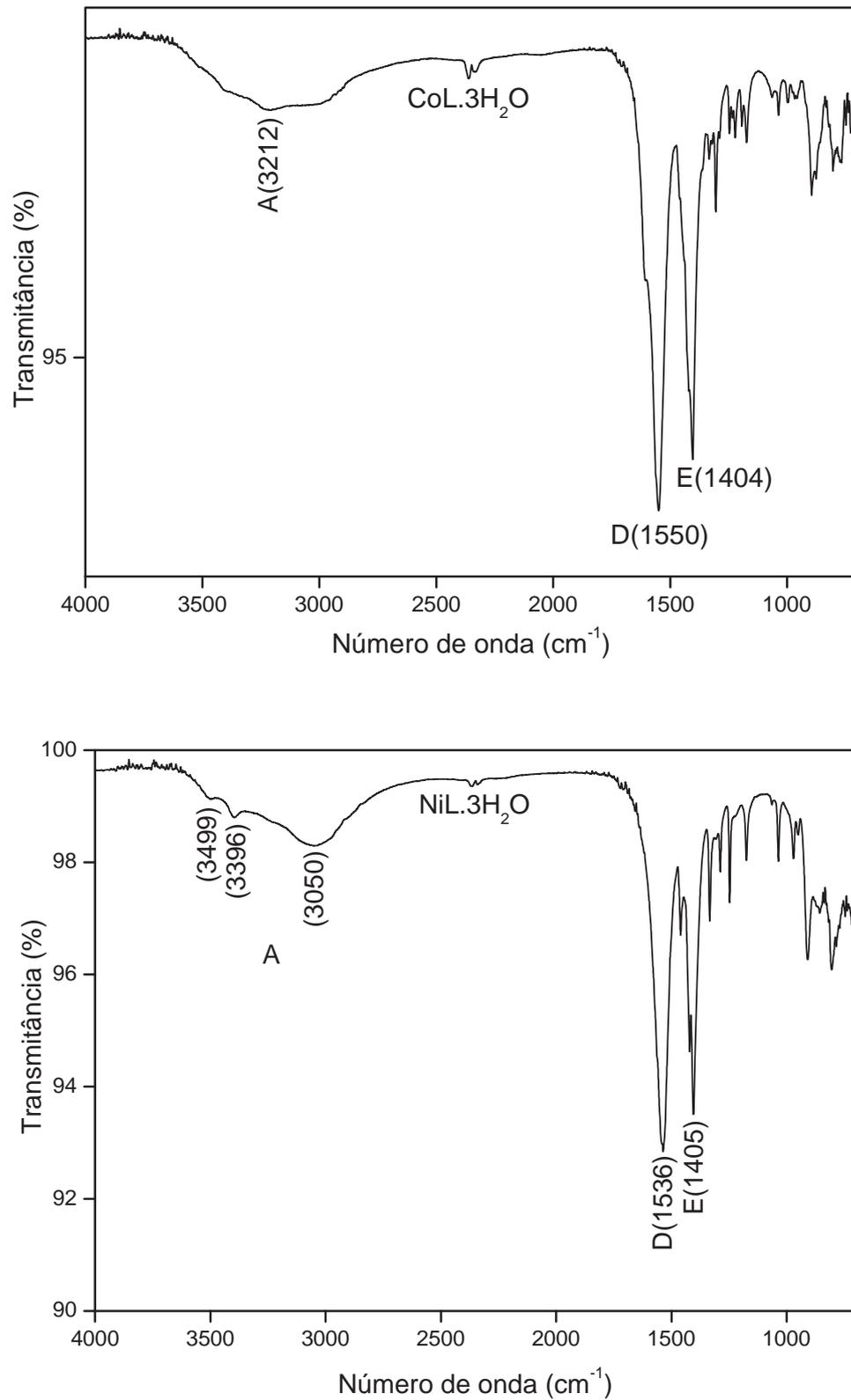


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de Co(II) e Ni(II).

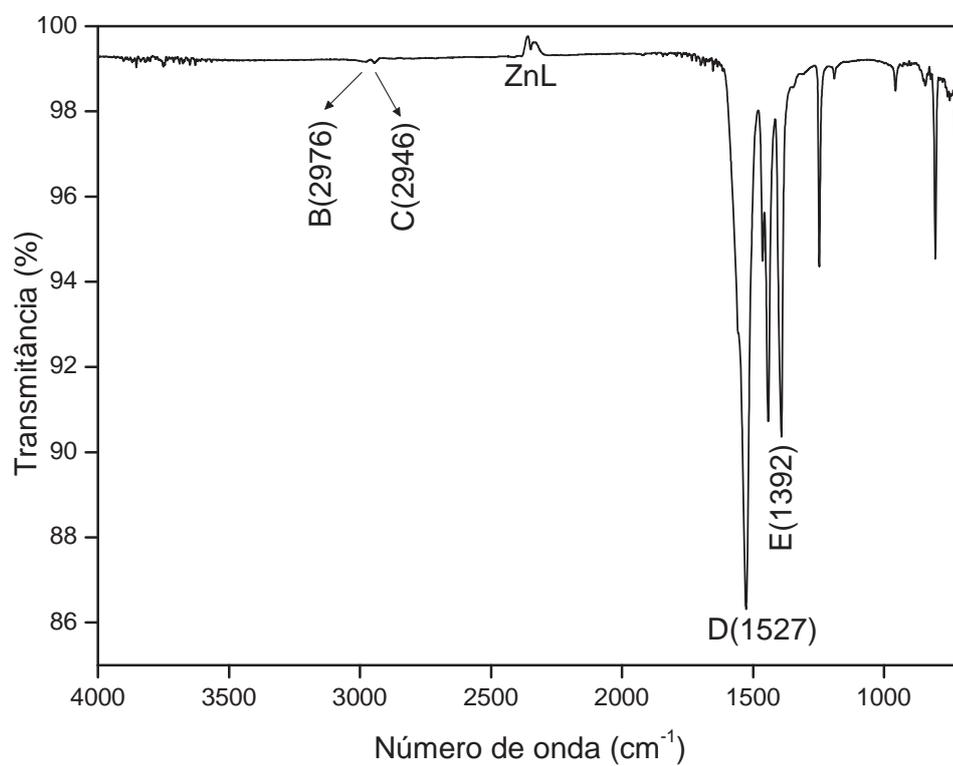
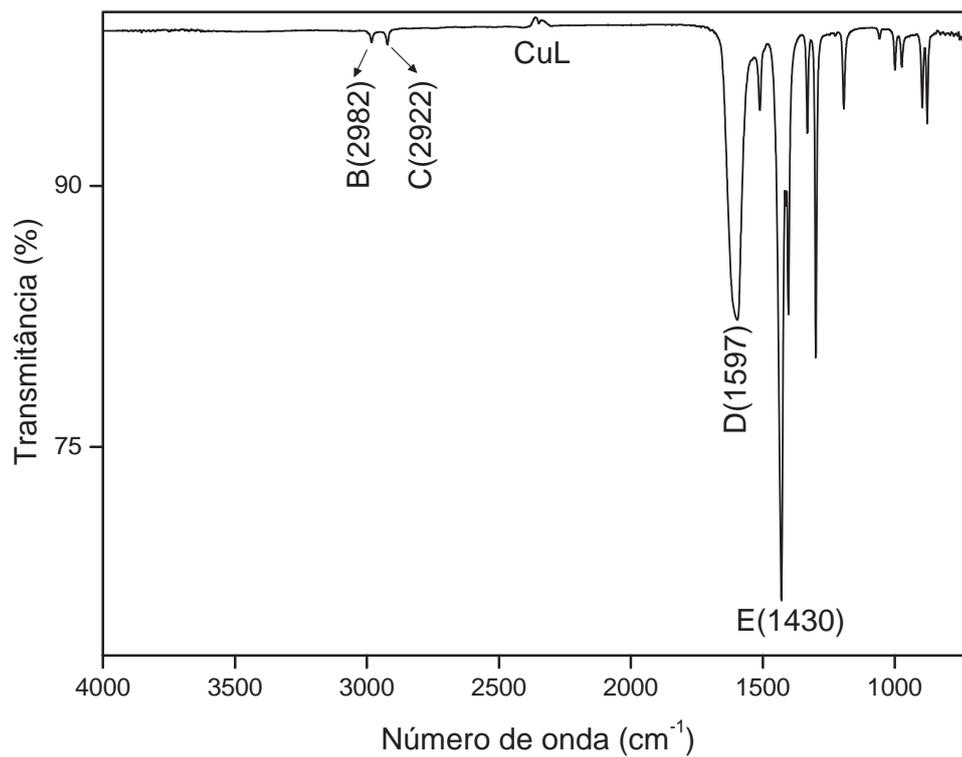


Figura 6. Espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de Cu(II) e Zn(II).

As principais bandas de absorção do succinato de sódio e dos compostos sintetizados indicadas nas Figuras são:

- A:** Deformação axial O – H referente às águas de hidratação/coordenação;
- B:** Deformação axial assimétrica C – H do grupo metileno;
- C:** Deformação axial simétrica C – H do grupo metileno;
- D:** Deformação axial assimétrica do carboxilato (COO⁻);
- E:** Deformação axial simétrica do carboxilato (COO⁻).

Os dados espectroscópicos obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio e dos compostos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados espectroscópicos dos succinatos de sódio, manganês(II), ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) e zinco(II).

Compostos	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\nu_{sim}(\text{COO}^-)$ cm^{-1}	$\Delta\nu (\nu_{as} - \nu_{sim})$
$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1536 _f	1402 _m	135
$\text{MnL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1558 _f	1410 _m	148
$\text{FeL} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1581 _f	1428 _m	153
$\text{CoL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1550 _f	1404 _m	146
$\text{NiL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1536 _f	1405 _m	131
CuL	1597 _f	1430 _m	167
ZnL	1527 _f	1392 _m	135

L = succinato

f= forte, m = médio

$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{sim}(\text{COO}^-)$ = modos de vibrações simétricas e assimétricas do grupo COO⁻, respectivamente.

O estudo foi focado principalmente no intervalo de 1700-1350 cm^{-1} , visto que esta região é potencialmente mais informativa na atribuição de sítios de coordenação.

No espectro do $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ há uma banda forte em 1536 cm^{-1} e uma banda de média intensidade localizada em 1402 cm^{-1} que são atribuídas às frequências assimétricas e simétricas dos grupos carboxilatos, respectivamente. Para os compostos sintetizados as frequências dos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO⁻ estão localizadas entre 1581-1527 e 1428-1392 cm^{-1} , respectivamente.

Análise das frequências dos modos de vibração $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{sim}(\text{COO}^-)$ indica que a complexação é realizada através do grupo carboxilato

(NAKAMOTO, 1997) e sugerem que a ligação do grupo carboxilato ao metal é unidentado (pseudo-ponte), onde o outro átomo de oxigênio do grupo carboxilato não coordenado ao metal forma ligação de hidrogênio intramolecular com outro ligante ou com moléculas de água (DEACON; PHILLIPS, 1980). Esta conclusão é também suportada pelos resultados da determinação de estrutura de cristais (GUPTA et al., 1983; FLECK;TILLMANS; BOHATY, 2000; ZHENG; SUN; LIN, 2002; ZHENG; LIN, 2000a; ZHENG; LIN, 2000b; GHOSHAL et al., 2007; ZHENG; PETERS; VON SCHNERING, 2001). A Figura 7 mostra uma comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de metais de transição bivalentes e do succinato de sódio.

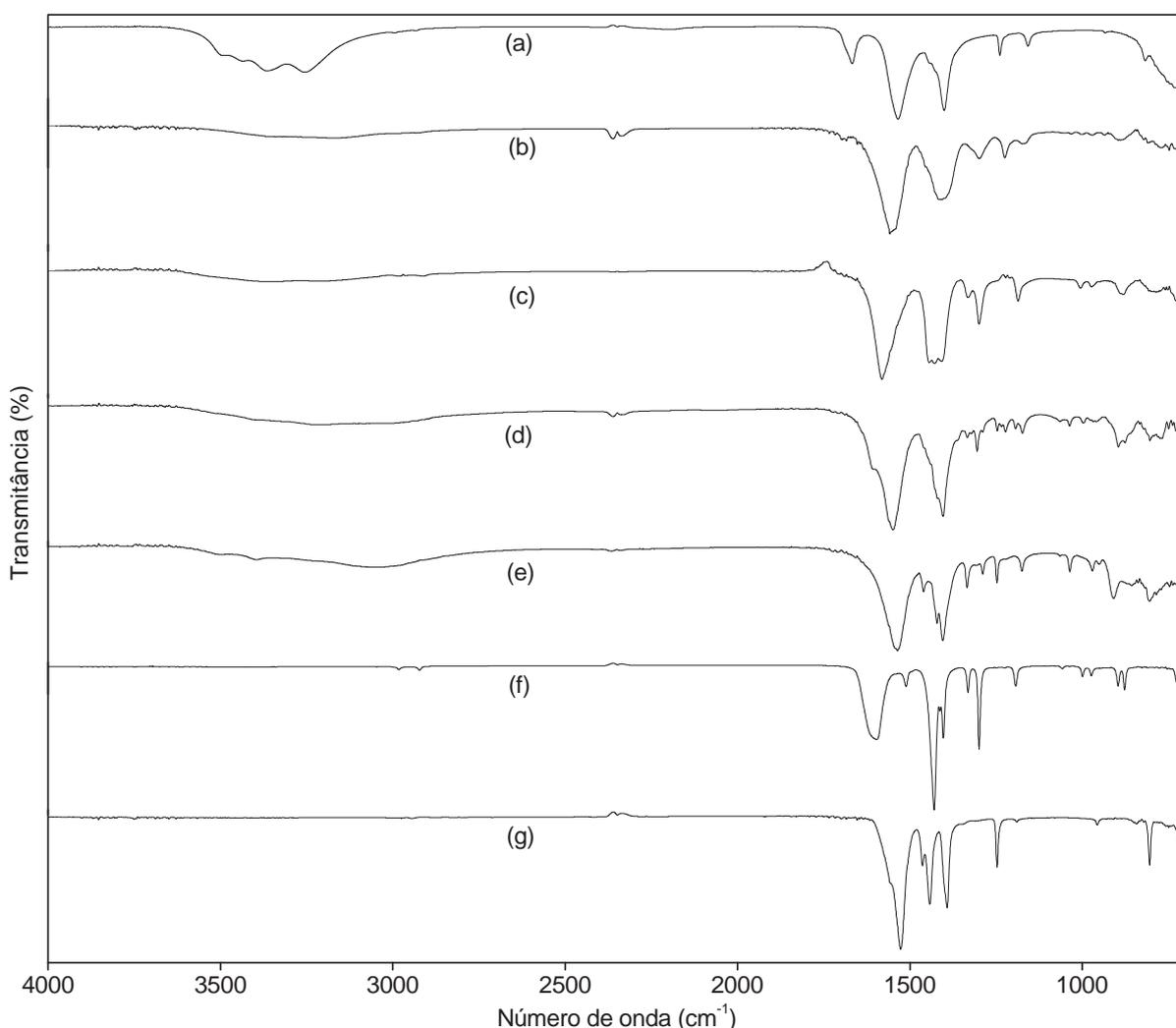


Figura 7. Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de: (a) Na(I), (b) Mn(II), (c) Fe(II), (d) Co(II), (e) Ni(II), (f) Cu(II) e (g) Zn(II).

3.3 Análise térmica dos compostos

As curvas TG-DTA simultânea, TG/DTG e DSC dos compostos são mostradas nas Figuras 8 a 15. As curvas TG-DTA mostram perda ou ganho de massa em duas ou três etapas, correspondendo a picos endotérmicos devido à desidratação ou a reação de redução e picos exotérmicos devido à oxidação da matéria orgânica ou a fenômenos físicos. As curvas DSC mostram picos endotérmicos e exotérmicos correspondendo às perdas de massa observadas nas curvas TG e, também, relacionados a fenômenos físicos. As diferenças observadas na temperatura de pico e no perfil entre as curvas TG-DTA e DSC são explicadas pelas diferentes condições experimentais empregadas na obtenção das curvas, uma vez que as curvas DSC foram obtidas em cadinho de alumínio com tampa perfurada, enquanto as curvas TG-DTA foram obtidas em cadinho de α -alumina sem tampa, além disso, a sensibilidade do DSC é muito maior do que a do DTA.

A estabilidade térmica dos compostos hidratados (I) ou anidros (II) e a temperatura final da decomposição térmica (III) mostradas pelas curvas TG-DTA dependem da natureza do íon metálico, como segue:

- (I) Ni(II) > Mn(II) = Co(II) > Fe(II);
- (II) Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II) > Cu(II) > Fe(II);
- (III) Zn(II) > Ni(II) = Mn(II) > Co(II) > Fe(II) > Cu(II).

As curvas TG-DTA também mostram que a formação de compostos anidros estáveis são observadas para manganês(II), cobalto(II) e níquel(II), enquanto que para o composto de ferro(II) a decomposição térmica ocorre imediatamente após a desidratação. Os compostos de cobre(II) e zinco(II) foram obtido no estado anidro.

O comportamento térmico dos compostos é fortemente dependente da natureza do íon metálico, assim as características de cada um desses compostos serão discutidas individualmente.

3.3.1 Succinato de manganês(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC são apresentadas na Figura 8. Pode ser observado pelo perfil da curva TG e pela forma alargada do pico DTA que a desidratação ocorre por meio de um processo lento, que é característico de compostos que apresentam baixa cristalinidade, como já foi constatado no padrão de difração de raios X do composto, Figura 2. As curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa, iniciando por um processo lento ou menos rápido de 315 a 351 °C seguido por um processo rápido entre 351 e 415 °C, enquanto as curvas DTG e DSC sugerem que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em pelo menos três etapas sobrepostas através de um processo muito mais complexo do que mostrado pelas curvas TG-DTA.

A primeira perda de massa observada entre 70 e 180 °C (TG), correspondendo a um pico endotérmico em 110 °C (DTA) ou 99 °C (DSC) é devido à desidratação com perda de 2H₂O (Calc. = 17,41 %, TG = 17,60 %). A decomposição térmica do composto anidro ocorre entre 315 e 415 °C com perda de 45,59 %, correspondendo ao pico exotérmico em 400 °C (DTA) ou uma exoterma com picos em 349, 380, 402 e 436 °C (DSC), os quais são atribuídos à oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 445 °C está de acordo com a formação de Mn₃O₄ (Calc. = 63,16 %, TG = 63,19 %). Em seguida há um pequeno ganho de massa entre 495 e 552 °C em acordo com a formação de Mn₂O₃ (Calc. = 61,88 %, TG = 62,57 %), atribuído a reação de oxidação de Mn₃O₄ a Mn₂O₃ (calc. = 1,2 %, TG = 0,6 %), como confirmado pelos padrões de difração de raios X (ANEXO A). A última perda de massa observada entre 930 e 960 °C, correspondendo a um pico endotérmico em 945 °C, é atribuído a reação de redução de Mn₂O₃ a Mn₃O₄ (Calc. = 1,26%, TG = 1,45%), conforme descrito na literatura (BIERNACKI; POKRZYWNICKI, 1999). O pequeno pico exotérmico em 315 (DTA) ou 314 °C (DSC) é devido a processo de recristalização, como pode ser visto na Figura 9.

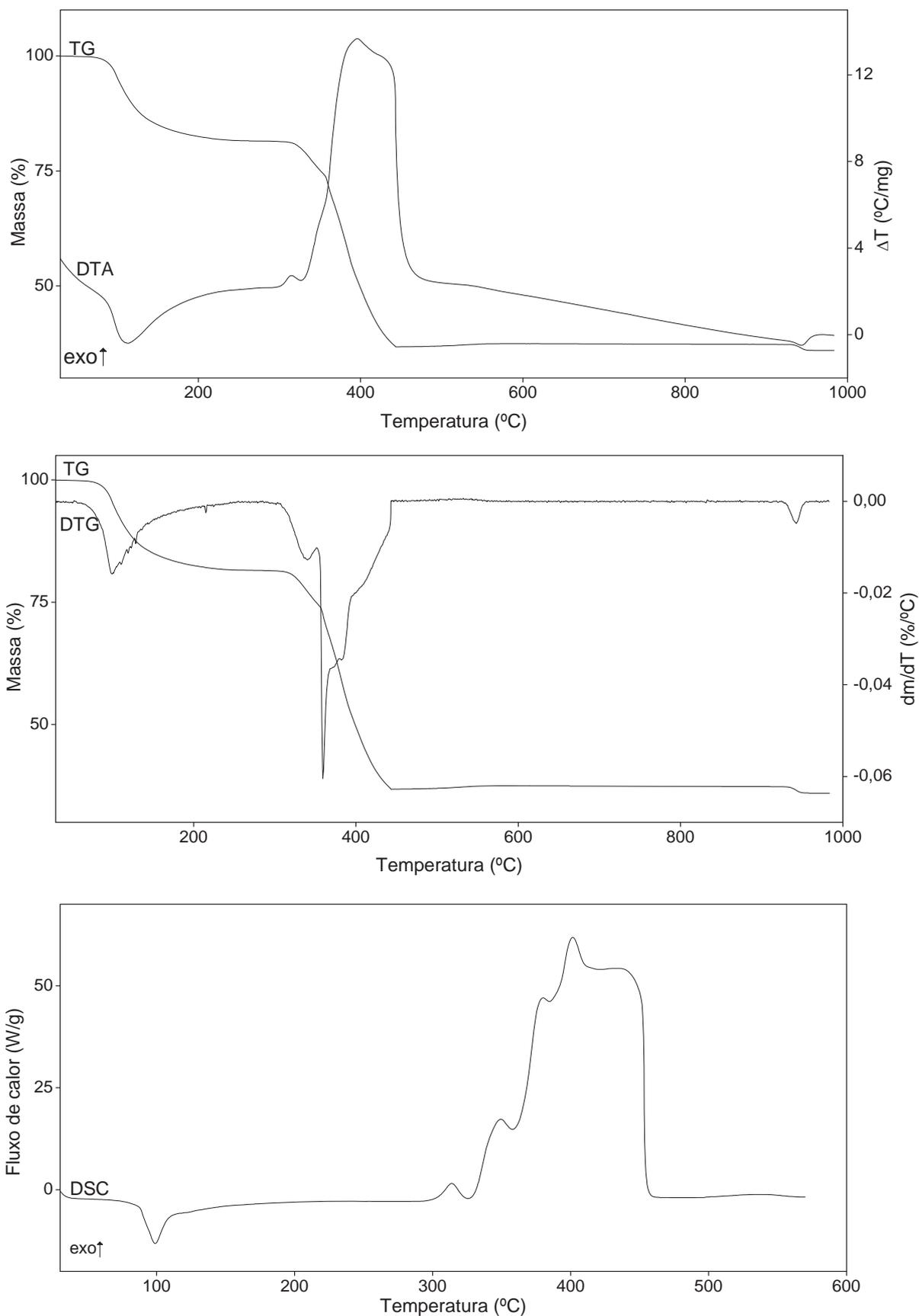


Figura 8. Curvas TG-DTA simultânea (7,198 mg), TG/DTG (7,198 mg) e DSC (2,061 mg) do succinato de manganês(II).

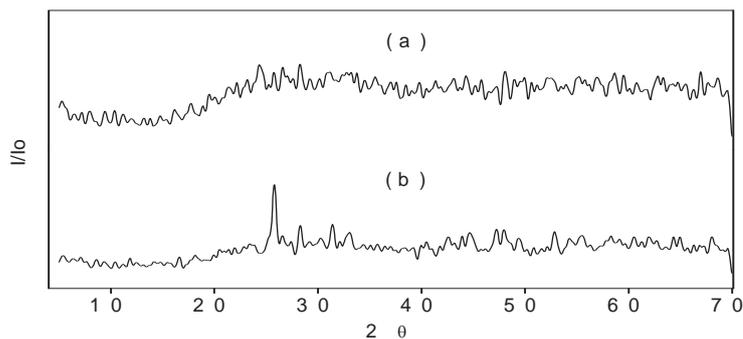


Figura 9. Padrões de difração de raios X do succinato de manganês(II): (a) aquecido até 200 °C e (b) aquecido até 325 °C.

3.3.2 Succinato de Ferro(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC são apresentadas na Figura 10. Pode ser observado pelo perfil da curva TG e pela forma alargada do pico DTA que a desidratação ocorre por meio de um processo lento, o qual é característico de compostos que apresentam baixa cristalinidade, como já foi constatado pelo padrão de difração de raios X do composto, Figura 2. As curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa, iniciada por um processo lento imediatamente após a desidratação, enquanto que as curvas DTG e DSC sugerem que a decomposição térmica ocorre em pelo menos duas etapas sobrepostas através de um processo muito mais complexo do que mostrado pelas curvas TG-DTA. Também pode ser observado que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão, pois o pico exotérmico da curva DTA está inclinado na direção de maiores temperaturas.

A primeira perda de massa observada entre 50 e 210 °C (TG), correspondendo ao pico endotérmico em 195 °C (DTA) ou 188 °C (DSC) é devido à desidratação com perda de $1\text{H}_2\text{O}$ (Calc. = 9,49%, TG = 9,30%). Imediatamente após a desidratação, o composto anidro mostrou perda de massa em uma única etapa entre 210 e 375 °C com perda de 48,97%, correspondendo ao pico exotérmico em 325 °C (DTA) ou 328 °C com ombro em 364 °C (DSC), atribuído a oxidação de Fe(II) a Fe(III) e a oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 375 °C está em acordo com a formação de Fe_2O_3 , como resíduo final (Calc. = 57,96%, TG = 58,27%), o qual foi confirmado pelos padrões de difração de raios X obtidos do resíduo final (ANEXO A).

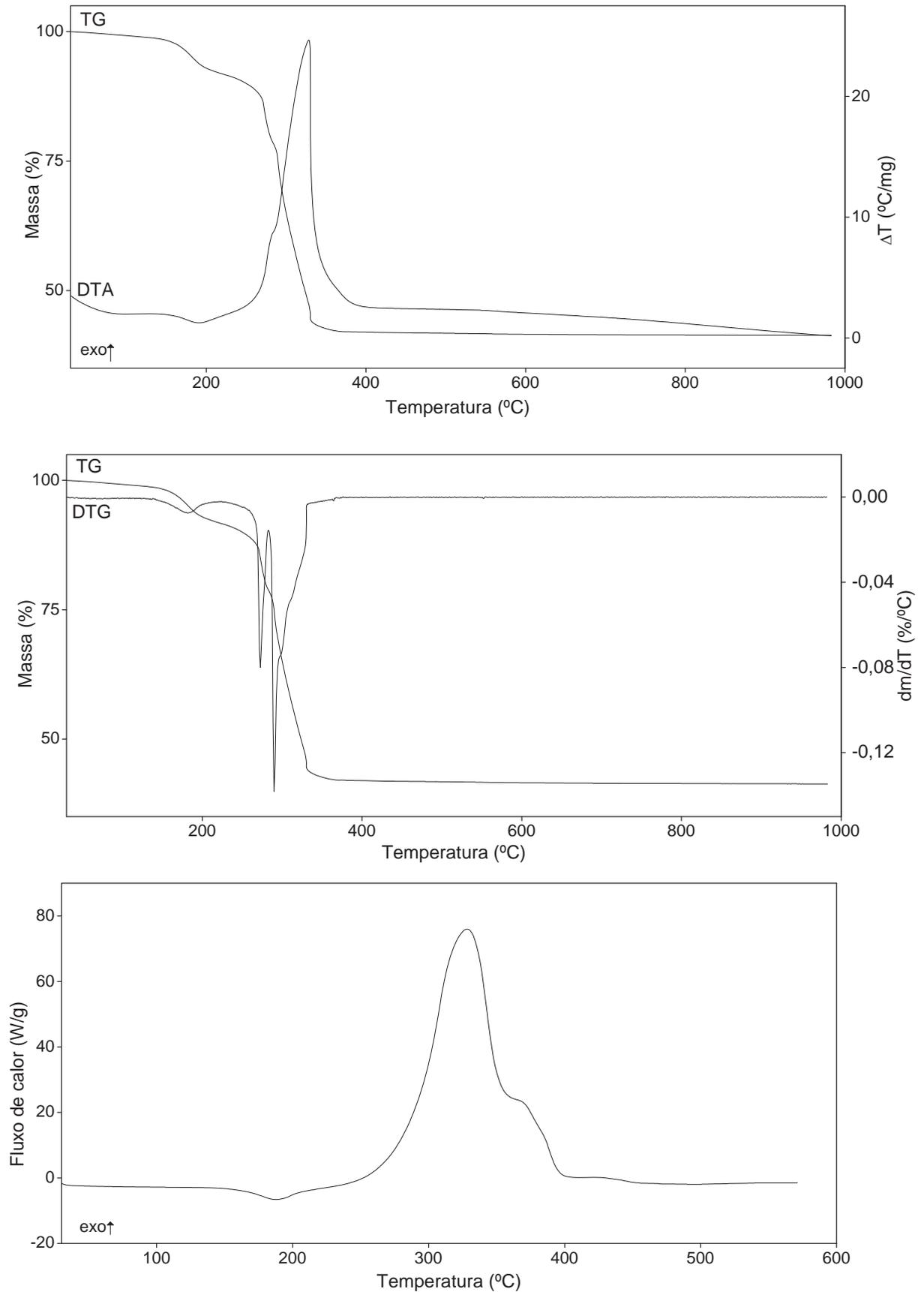


Figura 10. Curvas TG-DTA simultânea (7,042 mg), TG/DTG (7,042 mg) e DSC (2,028 mg) do succinato de ferro(II).

3.3.3 Succinato de cobalto(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC são apresentadas na Figura 11. Pode ser observado pelo perfil da curva TG e pela forma alargada do pico endotérmico da curva DTA que a desidratação ocorre por meio de um processo lento, o qual é característico de compostos que apresentam baixa cristalinidade, como já foi constatado pelo padrão de difração de raios X do composto, Figura 2, além disso, fica claro, principalmente pela curva DTG, que a desidratação ocorre em duas etapas. As curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa e as curvas DTG e DSC sugerem que o processo de decomposição é muito complexo, mas não permite sugerir em quantas etapas se dá a decomposição térmica. Também pode ser observado que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão, pois o pico exotérmico da curva DTA está inclinado na direção de maiores temperaturas.

A primeira perda de massa observada entre 70 e 195 °C (TG), correspondendo ao pico endotérmico em 140 °C (DTA) ou 134 °C (DSC) é devido à desidratação com perda de 3H₂O (Calc. = 23,60%, TG = 23,53%) e esta ocorre em duas etapas, sendo à primeira entre 70 e 149 °C com perda de 2,5H₂O (Calc. = 19,67 %, TG = 19,83 %) e a segunda entre 149 e 195 com perda de 0,5H₂O (Calc. 3,93 %, TG = 3,69 %). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa entre 345 e 420 °C com perda de 41,71%, correspondendo ao pico exotérmico em 410 °C (DTA) ou 408 °C com ombro em 377 °C (DSC), atribuído a oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 410 °C está em acordo com a formação de Co₃O₄ (calc. = 64,96%, TG = 65,06%), o qual foi confirmado pelos padrões de difração de raios X obtidos do resíduo obtido em 410 °C (ANEXO A). A última perda de massa ocorre entre 905 °C e 925 °C, correspondendo ao pico endotérmico em 915 °C (DTA) é atribuído a reação de redução de Co₃O₄ a CoO (Calc. = 2,33%, TG = 2,13%) (El-Shobaky et al., 1996; XU; ZENG,1998). O padrão de difração de raios X do resíduo obtido em 950 °C é semelhante aquele obtido para Co₃O₄, isto é devido a reação de oxidação de CoO a Co₃O₄, o qual ocorre no resfriamento do resíduo final até temperatura ambiente em atmosfera de ar (XU; ZENG,1998). O pico exotérmico em 295 °C (DTA) ou 299 °C(DSC) sem perda de massa na curva TG é devido à transição de fase sólido-sólido, uma vez

que nenhum processo de recristalização foi observado nos padrões de difração de raios X com amostras aquecidas antes e após o pico exotérmico, como pode ser visto na Figura 12.

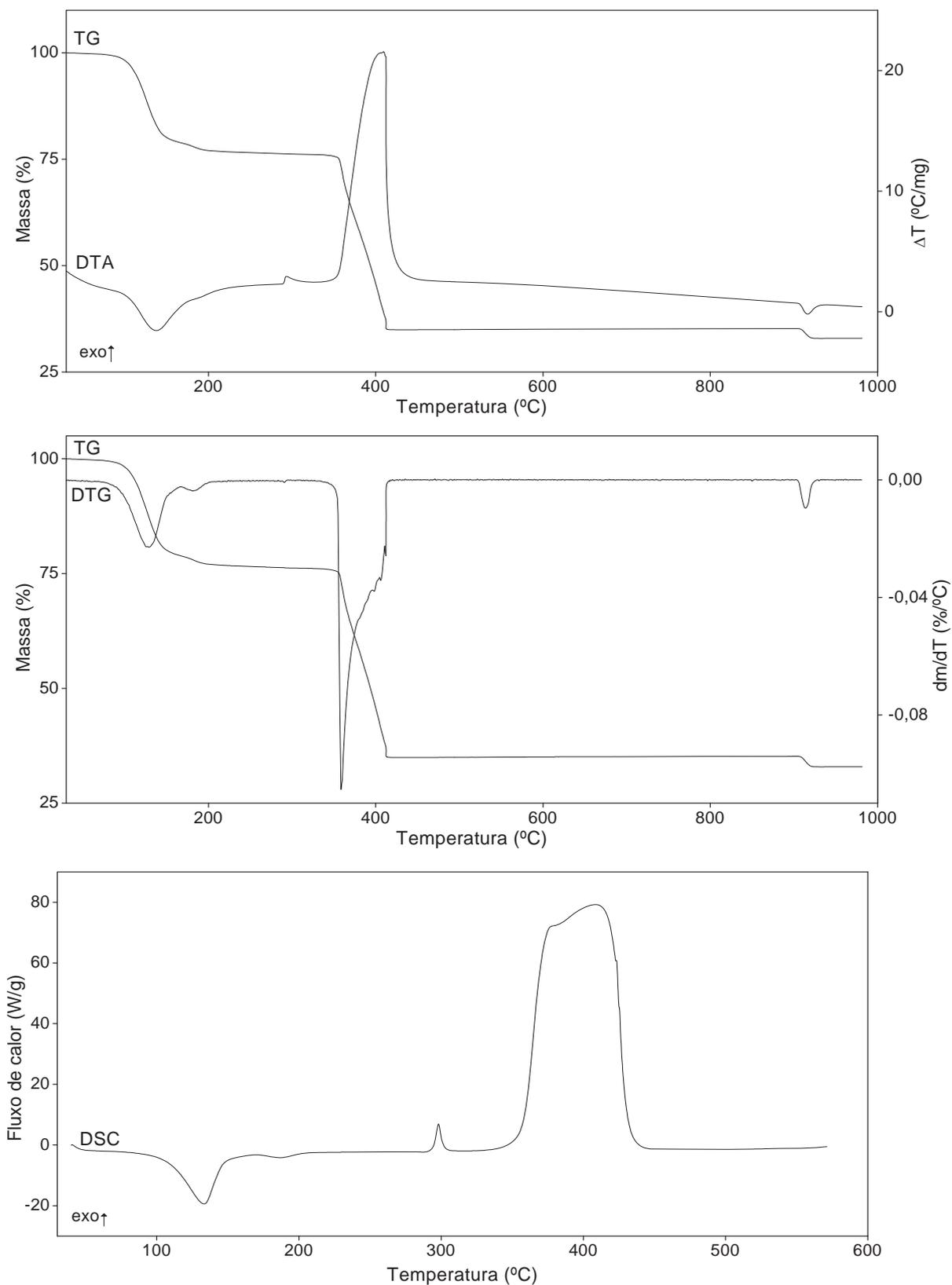


Figura 11. Curvas TG-DTA simultânea (7,019 mg), TG/DTG (7,019 mg) e DSC (2,030 mg) do succinato de cobalto(II).

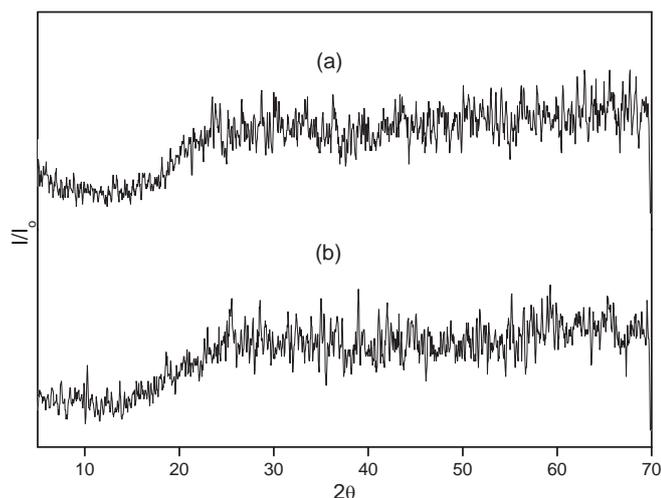


Figura 12. Padrões de difração de raios X do succinato de cobalto(II): (a) aquecido até 250 °C e (b) aquecido até 330 °C.

3.3.4 Succinato de níquel(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC são apresentadas na Figura 13. As curvas TG-DTA mostram que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas, enquanto as curvas DTG e DSC indicam que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em mais de uma etapa com eventos sobrepostos. Também pode ser observado que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão, pois o pico exotérmico da curva DTA está inclinado na direção de maiores temperaturas.

A primeira perda de massa ocorre entre 85 e 185 °C, correspondendo ao pico endotérmico em 155 °C na curva DTA ou 152 °C na curva DSC e é devido à desidratação com perda de 3H₂O (calc. = 23,62%, TG = 23,80 %). Após a desidratação, a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 350 e 450 °C com perda de 43,80 %. Esta perda de massa corresponde a um pico exotérmico em 420 °C na curva DTA ou uma exoterma com picos em 397, 412, e 431 °C na curva DSC que é atribuído a oxidação da matéria orgânica. A perda de massa total até 450 °C sugere a formação de uma mistura de Ni e NiO como resíduo final (Calc. (Ni) = 74,34 %, Calc. (NiO) = 67,35 %, TG = 71,34 %). O ganho de massa de 3,99 % observado entre 445 e 800 °C é devido a reação de oxidação de Ni a NiO e, portanto, a perda e ganho de massa total até 800 °C está de acordo com a formação de NiO, como resíduo final (calc. = 67,35 %, TG = 67,70 %), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X do resíduo final (ANEXO A).

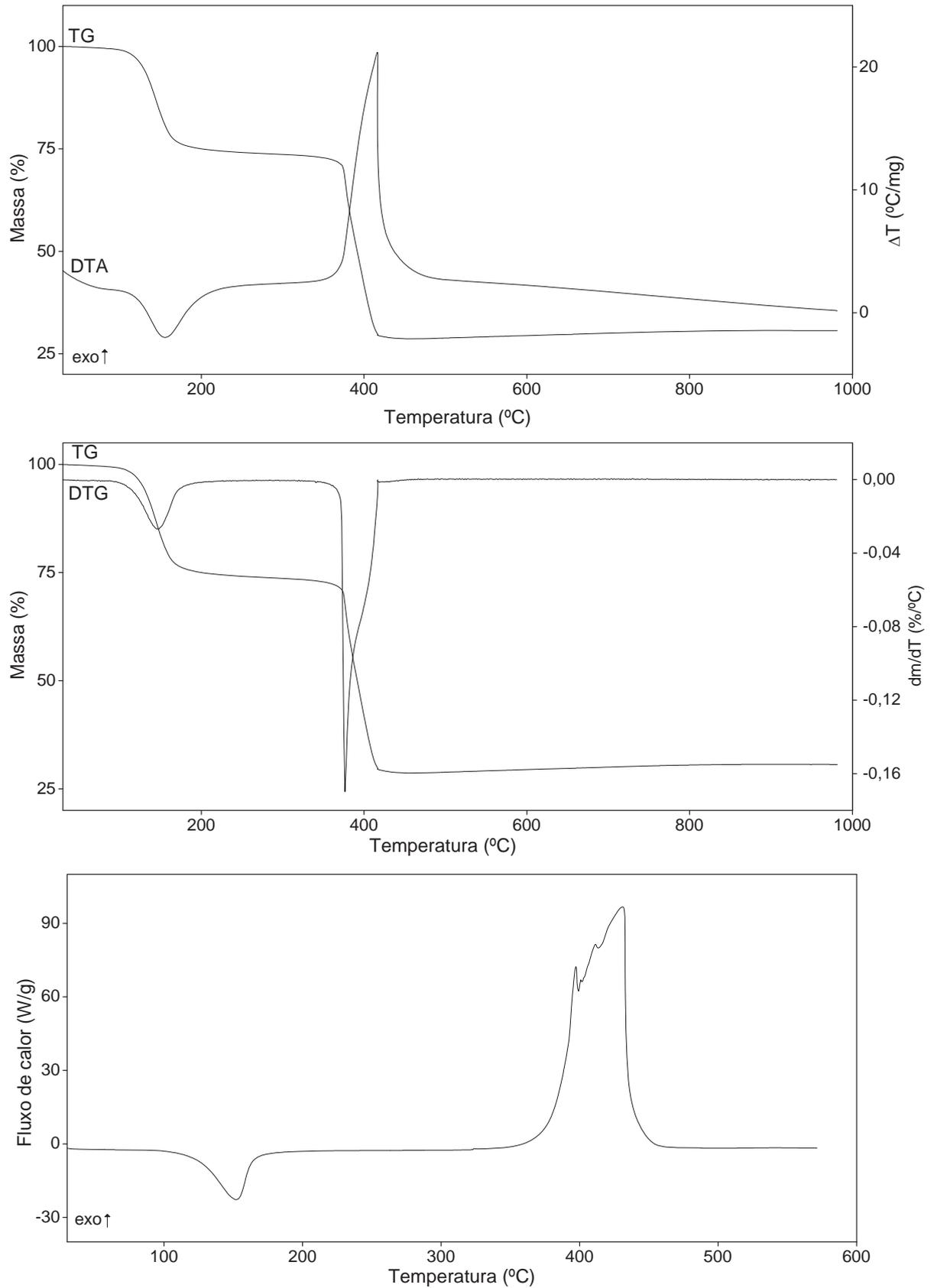


Figura 13. Curvas TG-DTA simultânea (7,105 mg), TG/DTG (7,105 mg) e DSC (2,000 mg) do succinato de níquel(II).

3.3.5 Succinato de cobre(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC são apresentadas na Figura 14. A curva TG mostra que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma etapa, enquanto as curvas DTG e DSC indicam que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em pelo menos duas etapas sobrepostas. Também pode ser observado que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão, pois o pico exotérmico da curva DTA está inclinado na direção de maiores temperaturas.

Estas curvas mostram que o composto é anidro e estável até 300 °C. Acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre entre 300 e 375 °C com perda de 56,06 % correspondendo ao pico exotérmico em 375 °C (DTA) ou 373 °C (DSC) atribuído a oxidação da matéria orgânica. A perda de massa até 375 °C está de acordo com a formação de Cu_2O como resíduo (Calc. = 60,17 %, TG = 59,03 %). O ganho de massa que ocorre entre 375 e 530 °C é atribuído a oxidação de Cu(I) a Cu(II) com formação de CuO como resíduo final (Calc. = 55,71 %, TG = 56,06 %), o qual foi confirmado pelo padrão de difração de raios X obtidos do resíduo final (ANEXO A).

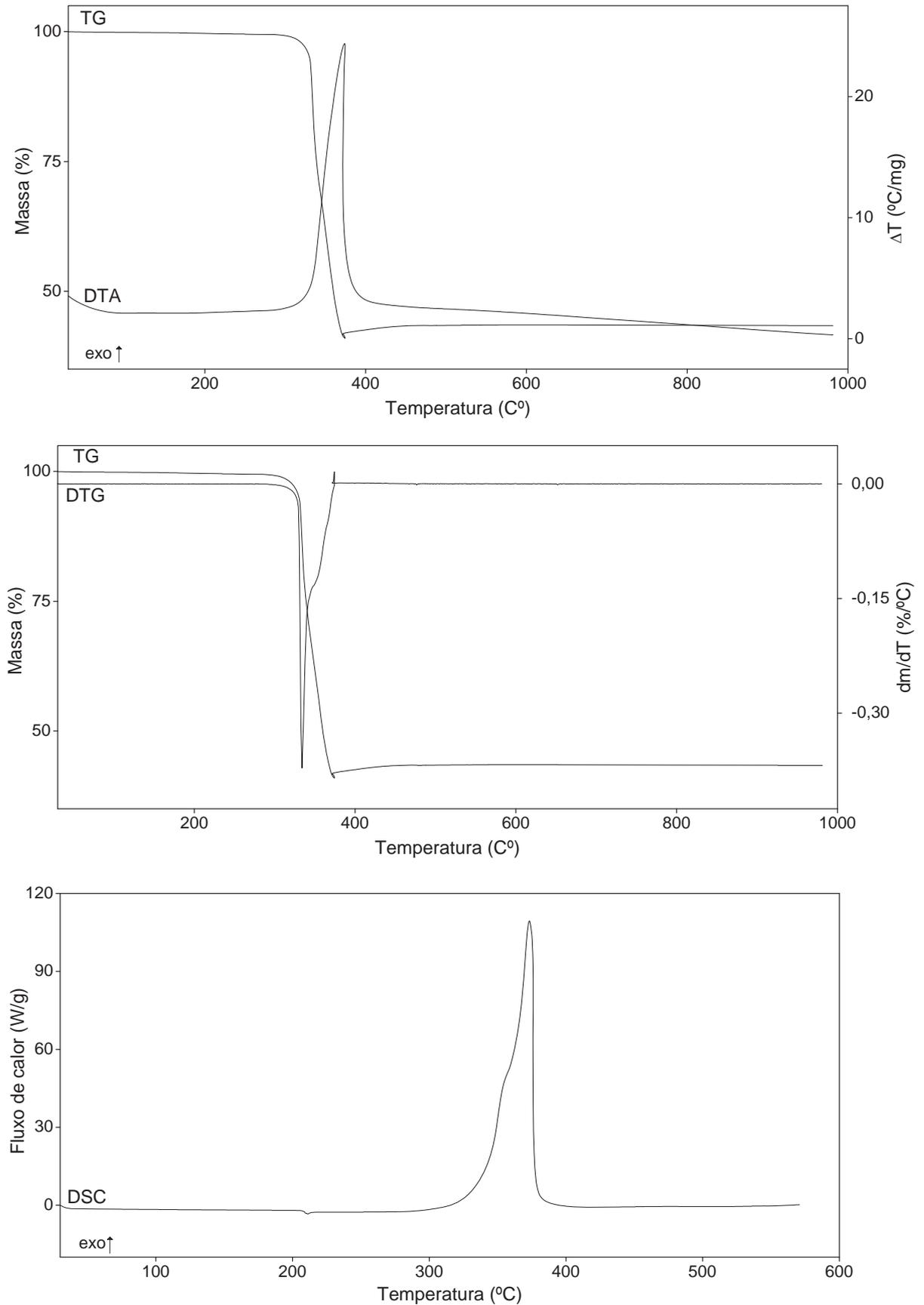


Figura 14. Curvas TG-DTA simultânea (7,056 mg), TG/DTG (7,056 mg) e DSC (1,940 mg) do succinato de cobre(II).

3.3.6 Succinato de zinco(II)

As curvas TG-DTA simultâneas, TG/DTG e DSC estão apresentadas na Figura 15. Estas curvas mostram que o composto foi obtido no estado anidro e é estável até 405 °C. A curva TG mostra que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa, enquanto as curvas DTG e DSC indicam que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em pelo menos duas etapas sobrepostas. A decomposição térmica ocorre entre 405 e 500 °C com perda de 55,35 %, correspondendo ao pico exotérmico em 495 °C (DTA) ou 513 °C com ombro em 486 °C (DSC), o qual é atribuído a oxidação da matéria orgânica que ocorre com combustão, pois no fim da perda de massa total a curva TG apresenta um retorno para menores temperaturas e o correspondente pico exotérmico na curva DTA está inclinado na direção de maiores temperaturas. A perda de massa total até 500 °C está de acordo com a formação de ZnO, como resíduo final (Calc. = 55,16 %, TG = 55,35 %), o qual foi confirmado pelos padrões de difração de raios X (ANEXO A).

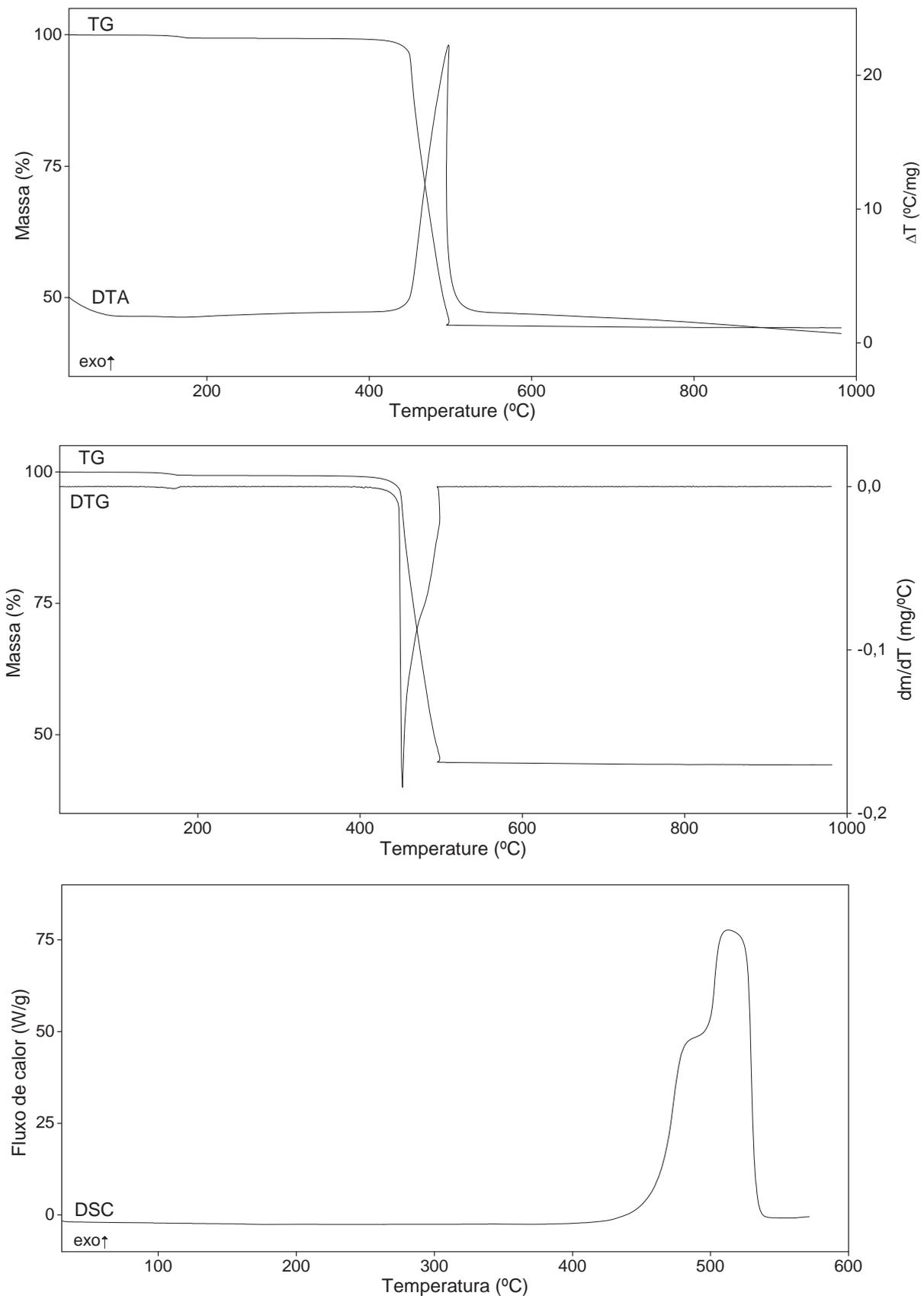


Figura 15. Curvas TG-DTA simultânea (7,085 mg), TG/DTG (7,085 mg) e DSC (2,088 mg) do succinato de zinco(II).

3.4 Análise dos produtos gasosos

Os gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos foram monitorados por FTIR e contêm dióxido de carbono e monóxido de carbono como principais produtos, devido à descarboxilação e a oxidação da matéria orgânica. O espectro na região do infravermelho do succinato de zinco(II), como representativo de todos os compostos, está apresentado na Figura 16.

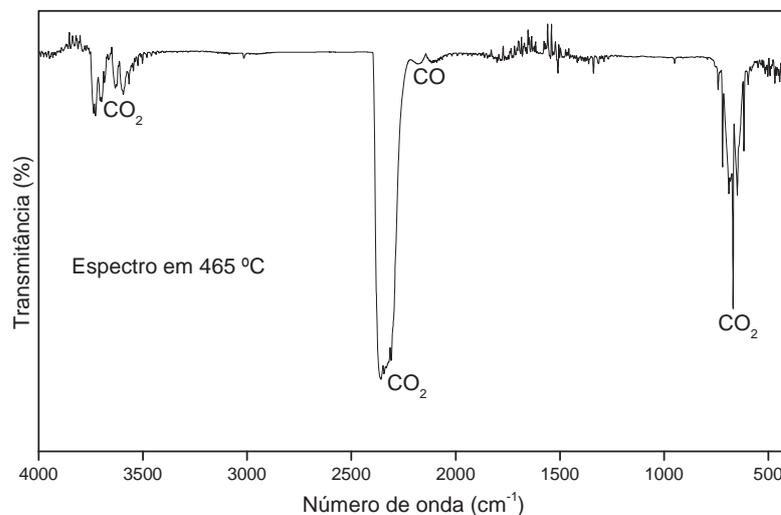


Figura 16. Espectro de infravermelho do gás liberado na decomposição térmica do succinato de zinco(II).

4 CONCLUSÃO

A partir de dados de TG e complexometria, a fórmula geral foi estabelecida para os compostos binários envolvendo alguns íons metálicos bivalentes e $C_4H_4O_4$.

Os difratogramas de raios X (método do pó) mostraram que os compostos de manganês(II), ferro(II), cobalto(II) foram obtidos com baixa cristalinidade, enquanto que os compostos de níquel(II), cobre(II) e zinco(II) são cristalinos, sem evidência de isomorfismo.

Os dados espectroscópicos na região do infravermelho sugerem que o ligante $C_4H_4O_4$ atua como unidentado (pseudo-ponte) aos íons metálicos considerados neste trabalho.

As curvas TG-DTA, TG/DTG e DSC fornecidas anteriormente concerniram informações sobre a estabilidade térmica e decomposição térmica desses compostos em atmosfera dinâmica de ar.

A decomposição térmica dos succinatos de metais de transição bivalentes ocorre preferencialmente com a liberação de dióxido de carbono e monóxido de carbono devido à descarboxilação e oxidação da matéria orgânica.

Referências

ALLAN, J. R.; CARSON, B. R. The thermal, spectral and magnetic studies of succinic acid compounds of some transition metal ions. **Thermochim. Acta**, v. 58, n. 1, p. 91-97, 1990.

BIERNACKI, L.; POKRZYWNICKI, S. The thermal decomposition of manganese carbonate: thermogravimetry and exoemission of electrons. **J. Therm. Anal. Cal.**, v. 55, n. 1, p. 227-232, 1999.

BRZYSKA, W.; GALKOWSKA, B. Synthesis, properties and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) succinates. **Pol. J. Chem.**, v. 72, n. 3, p. 498-503, 1998.

CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.

DOLLIMORE, D.; GRIFFITHS, D. L. Differential thermal analysis study of various oxalates in oxygen and nitrogen. **J. Therm. Anal.**, v. 2, n. 3, p. 229-250, 1970.

EL-SHOBAKY, G. A. et al. Thermal decomposition of basic cobalt and copper carbonates. Thermal stability of the produced oxides as influenced by gamma-irradiation. **J. Therm. Anal.**, v. 46, n. 6, p. 1801-1808, 1996.

FLASCHKA, H. A. **EDTA Titrations**: an introduction to theory and practice. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144 p.

FLECK, M.; TILLMANS, E.; BOHATY, L. Crystal structure of tetraaquamanganese succinate, $Mn(H_2O)_4C_4H_4O_4$. **Z. Kristallogr. : New Cryst. Struct.**, v. 215, p. 429-430, 2000.

GHOSHAL, D. et al. Succinato-bridged copper(II) supramolecular 3D framework: synthesis, crystal structure and magnetic property. **Inorg. Chim. Acta**, v. 360, n. 5, p. 1771-1775, 2007.

GHOSHAL, D. et al. Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N–N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behaviour and the effect of weak interactions on their crystal packing. **Dalton Trans.**, v. 11, p. 1687-1695, 2004.

GUPTA, M. P. et al. The crystal structure of manganese(II) succinate tetrahydrate. **Z. Kristallogr.**, v. 163, n. 1-2, p. 155-158, 1983.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

MASPOCH, D.; RUIZ-MOLINA, D.; VECIANA, J. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials. **Chem. Soc. Ver.**, v. 36, n. 5, p. 770-818, 2007.

MOHAMED, M. A. et al. A comparative study of the thermal reactivities of some transition metal oxalates in selected atmospheres. **Thermochim. Acta**, v. 429, n. 1, p. 57-72, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: Wiley, 1997. Part B, p. 57-62.

NIKUMBH, A. K.; PARDESHI, S. K.; RASTE, M. N. A study of the thermal decomposition of copper(II) and zinc(II) malonate, maleate and succinate complexes using direct current electrical conductivity measurements. **Thermochim. Acta**, v. 374, n. 2, p. 115-128, 2001.

OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Complexometric titration of zinc, copper, and cobalt. **Ecl. Quim.**, v. 10, p. 7-10, 1985.

RANDHAWA, B. S.; GANDOTRA, K. J. A comparative study on the thermal decomposition of some transition metal carboxylates. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 85, n. 2, p. 417-424, 2006.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal carboxylates with open architectures. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 43, n. 12, p. 1466-1496, 2004.

ROUQUEROL, J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, cap. 2, p. 21-62.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. p. 71-216.

SUZUKI, Y. Preparation and thermal dehydration of manganese(II) dicarboxylate hydrates. **Thermochim. Acta**, v. 255, p. 155-170, 1995.

VENUTO, P. B. Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores. **Microporous Mater.**, v. 2, n. 5, p. 297-411, 1994.

XU, Z. P.; ZENG, H. C. Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. **J. Mater. Chem.**, v. 8, n. 11, p. 2499-2506, 1998.

YOKOBAYASHI, H. et al. Thermal decomposition reactions of bivalent metal succinates in the solid state. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 48, n. 10, p. 2789-2792, 1975.

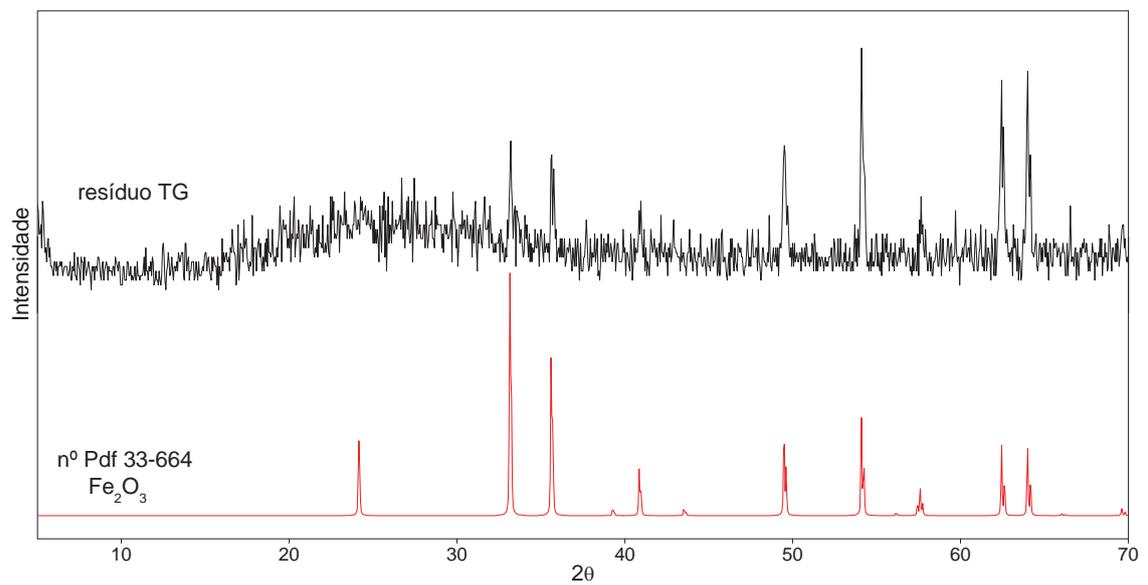
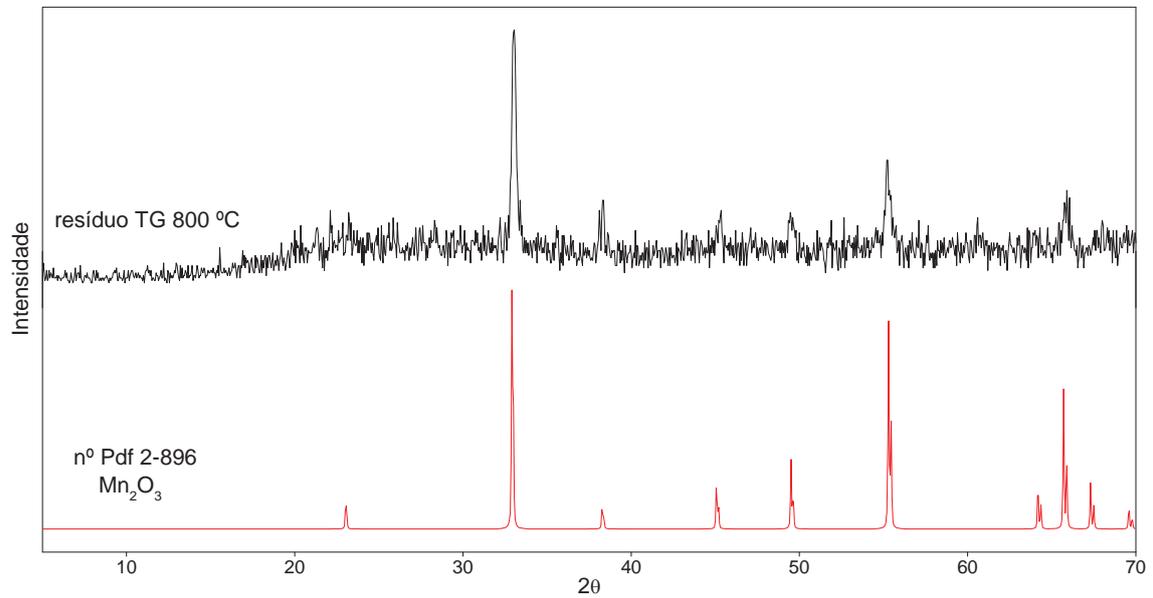
ZHENG, Y-Q.; LIN, J-L. Crystal structure of catena - tetraaquasuccinato -O,O'-nickel(II), $Ni(C_4H_4O_4)(H_2O)_4$. **Z. Kristallogr. : New Cryst. Struct.**, v. 215, n. 1, p. 157-158, 2000a.

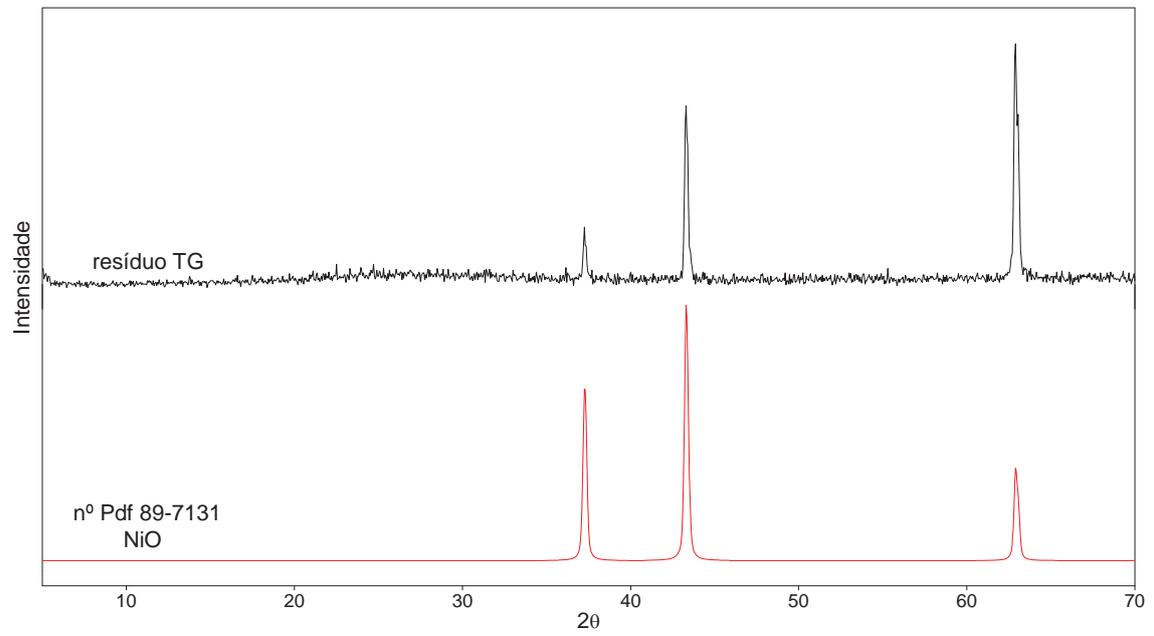
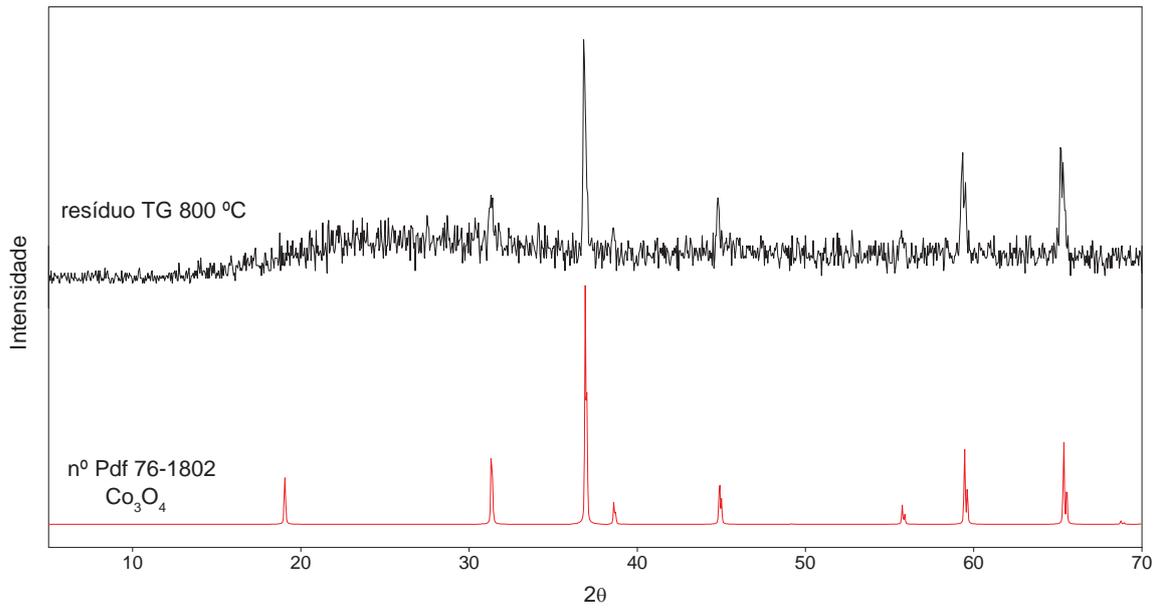
ZHENG, Y-Q.; LIN, J-L. Crystal structure of catena-tetraaquasuccinato-O,O'-cobalt(II), $Co(C_4H_4O_4)(H_2O)_4$. **Z. Kristallogr. : New Cryst. Struct.**, v. 215, n. 1, p. 159-160, 2000b.

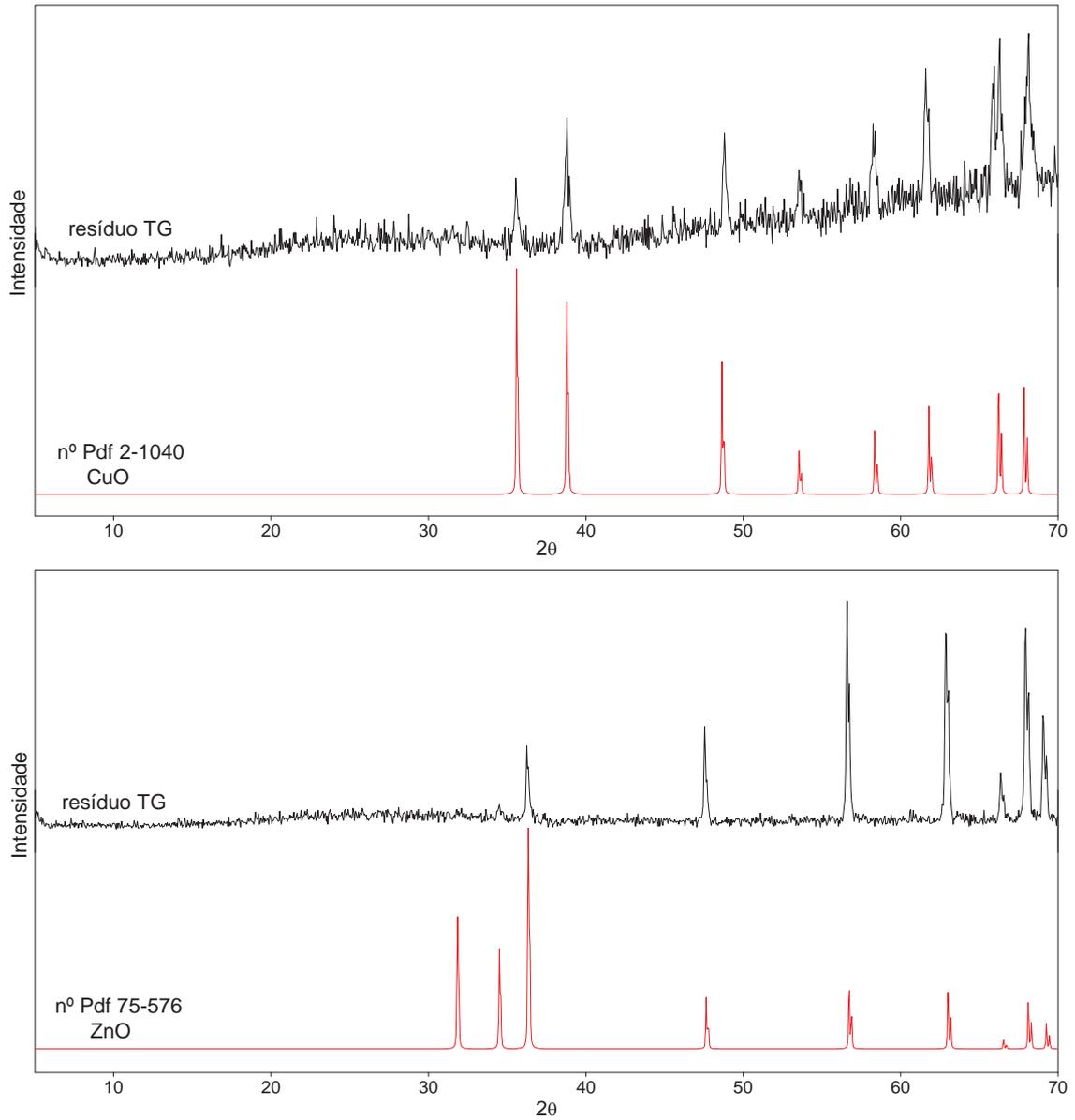
ZHENG, Y-Q.; PETERS, K.; VON SCHNERING, H. G. Synthesis and characterization of zinc succinate, $Zn(C_4H_4O_4)$. **Chem. Res. Chin. Univ.**, v. 17, n. 1, p. 20-25, 2001.

ZHENG, Y-Q.; SUN, J.; LIN, J-L. Refinement of the crystal structure of the triclinic modification of catena-tetraaquasuccinato-O,O'-manganese(II), $Mn(H_2O)_4(C_4H_4O_4)$. **Z. Kristallogr. : New Cryst. Struct.**, v. 217, n. 3, p. 411-412, 2002.

ANEXO A – Comparação entre os padrões de difração de raios-X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de manganês (Mn_2O_3), ferro (Fe_2O_3), cobalto (Co_3O_4), níquel (NiO), cobre (CuO) e zinco (ZnO).







Fonte: INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Powder Diffraction file: Released 2003. Newtown Square, 2003.