

**MARCELO KOBELNIK**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO  
TERMOANALÍTICO E CINÉTICO DO 2-  
METOXIBENZALPIRUVATO DE Mn, Fe, Co, Ni,  
Cu e Zn, NO ESTADO SÓLIDO**

Tese apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade Estadual Paulista “Júlio  
de Mesquita Filho” como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Química

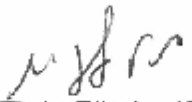
**Orientação: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro**

**Araraquara  
Fevereiro – 2009**

**MARCELO KOBELNIK**

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

Araraquara, 20 de fevereiro de 2009.

**BANCA EXAMINADORA**

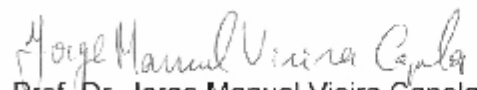
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani  
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, São José do Rio Preto



Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos  
Instituto de Química – USP, São Paulo



Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Roselena Faez  
Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São Paulo

## *DEDICATÓRIA*

*A Deus, Por todas as graças concedidas  
durante o doutorado*

*Aos meus pais, Miro Kobelnik  
e Marinda do Rosário Kobelnik*

## AGRADECIMENTOS

*Ao Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro, pela amizade, incentivo e aprendizado, mas sobretudo por ter me concedido a oportunidade em desenvolver este trabalho mediante sua orientação...minha gratidão sincera!!!*

*A Prof. Dra. Marisa Spirandeli Crespi, pela amizade, incentivo e sugestões durante a minha permanência neste Instituto.*

*Ao Prof. Massao Ionashiro, pela gentileza em ceder este trabalho e também pela oportunidade em desenvolvê-lo em seu laboratório...*

*A professora Dr. Mary Rosa de Marchi, pela agradável convivência em “seu” laboratório...*

*Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, pela gentileza e oportunidade de desenvolvimento de vários trabalhos técnicos e também pela utilização do equipamento de análise térmica... e ao Dr. Valdecir Ângelo Quarcioni, pela amizade...*

*Aos colegas de laboratório de análise térmica: Diógenes, Josiane, Vivian, Giseli, Gisele, Douglas, Sônia, Gledson pela amizade e companheirismo...Obrigado!!!!*

*Ao colegas do Gresco: Claudia, Joyce, Zé, Flávio, Guilherme, Tiago, Adriana, Dayana, Estefany, pela amizade e convivência...*

*A Dona Marilei que sempre foi muito prestativa...*

*Aos colegas de outros laboratórios: Patrícia Los, Ricardo, Emanuel, Adriano, Cláudio, Elias, Gilbert e outros que não foram citados...*

*Às funcionárias da Biblioteca do IQ...*

*Às funcionárias da Seção de Pós Graduação...*

*A CAPES pela bolsa concedida.*

*“...daí a César o que é de César e a Deus o que é de Deus... e assim não puderam surpreendê-lo em qualquer palavra diante do povo.”*

*Lucas, 20, 22-26*

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados os compostos de 2-metoxibenzalpiruvato de manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco, a partir de solução aquosa de 2-metoxibenzalpiruvato de sódio e dos sais divalentes dos respectivos íons metálicos. Os complexos obtidos foram caracterizados, utilizando termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA, calorimetria exploratória diferencial (DSC), complexometria com EDTA, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X pelo método do pó (DRX). Os resultados da complexometria com EDTA e das curvas TG, permitiram estabelecer a fórmula geral  $M(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde M= são os metais divalentes e n= 1,5, 1, 2,5, 2, 1, 2, são correspondentes os íons metálicos Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente, os quais são as moléculas de água presentes em cada composto. Os resultados a partir das curvas TG-DTA e DSC forneceram informações a respeito da desidratação e decomposição térmica destes complexos. Os espectros de FTIR sugerem que a coordenação metal-ligante ocorre através do carboxilato e carbonila cetônica. Os difratogramas de raios X mostraram que apenas os complexos de manganês e cobalto apresentaram linhas de difração, sugerindo que estes compostos são cristalinos. Os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) dos compostos foram obtidos das curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio, com massas de amostra de 1 e 5mg, em cadinho aberto. Os dados obtidos foram avaliados a partir das equações propostas por Flynn-Wall-Ozawa. Observou-se que a energia de ativação, para a desidratação e decomposição, tem oscilação em todo grau de conversão ( $\alpha$ ), o que indica que as mesmas são dependentes das características da amostra, como observado por (SEM). Portanto, não sendo possível estabelecer relação com a massa molecular dos complexos avaliados a partir do efeito de compensação cinética (KCE). O modelo cinético autocatalítico de Sesták-Berggren (SB) foi proposto para a maioria das amostras, exceto para a desidratação do complexo de cobalto, para o qual foi obtido o modelo Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

**Palavras chave:** 2-metoxibenzalpiruvato, metais divalentes, comportamento térmico, cinética.

## ABSTRACT

In this work were synthesized the compounds of 2-metoxibenzalpiruvato of manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc, starting from aqueous solution of 2-metoxibenzilidene of sodium and divalents salts of the respective metal ions. The characterization was accomplished by termogravimetry analysis (TG), differential thermal analysis (DTA, differential scanning calorimetry (DSC), EDTA complexometry, infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM) and X ray powder diffraction. The results of the ETA complexometry and curves TG allowed to establish the stoichiometry as general formula  $M(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where M represents the divalents metals and  $n = 1,5, 1, 2,5, 2, 1, 2$  are the Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn, respectively, which are the water molecules present in these compounds. Besides, the results obtained from the curves TG-DTA and DSC permitted to obtain information's about the dehydration and thermal decomposition of these complexes. The FTIR suggest that the metal-ligand coordination occurs through the carboxilate and ketonic carbonyl. The X ray diffraction showed that the compounds of manganese and cobalt presented crystalline structure. The activation energy ( $E_a$ ) values were obtained from TG curves, with sample mass of 1 and 5mg in open crucibles, by Flynn-Wall-Ozawa proposed method from non-isothermal procedures. It was observed that the activation energy, for dehydration and thermal decomposition has oscillation vs conversion degree ( $\alpha$ ), due the samples characteristics as observed at SEM. Therefore, was not possible to establish relationship between the molecular mass of the compounds from kinetic compensation effect (KCE). The simulated kinetic model to all samples was auto-catalytic Sesták-Berggren (SB), except for dehydration of the cobalt compound, were was obtained the model Johson-Mehl-Avrami (JMA).

**Keywords:** 2-metoxybenzilidene, divalent metal ions, thermal behavior, kinetic.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

|     |                 |    |
|-----|-----------------|----|
| 1.1 | INTRODUÇÃO..... | 28 |
|-----|-----------------|----|

### CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA E PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

|       |                                                                                      |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1   | REVISÃO DA LITERATURA.....                                                           | 31 |
| 2.1.1 | Ácido Pirúvico e Fenil Substituídos.....                                             | 31 |
| 2.1.2 | Estudo em Meio Aquoso.....                                                           | 33 |
| 2.1.2 | Estudo no Estado Sólido .....                                                        | 37 |
| 2.2   | PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS UTILIZADAS.....                        | 56 |
| 2.2.1 | Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....                         | 56 |
| 2.2.2 | Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 58 |
| 2.2.3 | Fatores que Afetam as Curvas Termoanalíticas.....                                    | 60 |
| 2.2.4 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....                           | 61 |
| 2.2.5 | Difratometria de raios X.....                                                        | 65 |
| 2.2.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....                                       | 67 |
| 2.2.7 | Princípios da Determinação Cinética por Flynn-Wall-Ozawa.....                        | 69 |
| 2.2.8 | Metodologia para Determinação do Modelo Cinético.....                                | 76 |
| 2.2.9 | Efeito de Compensação Cinética (KCE).....                                            | 80 |

### CAPÍTULO III – OBJETIVOS

|     |                            |    |
|-----|----------------------------|----|
| 3.1 | OBJETIVO GERAL.....        | 83 |
| 3.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 83 |

### CAPÍTULO IV – PARTE EXPERIMENTAL

|       |                                                                 |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------|----|
| 4.1   | REAGENTES UTILIZADOS.....                                       | 86 |
| 4.2   | PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS.....                            | 87 |
| 4.2.1 | Soluções dos Íons Metálicos e Sal de Sódio do Ligante.....      | 87 |
| 4.2.2 | Preparo da Solução Padrão de EDTA.....                          | 87 |
| 4.2.3 | Identificação de Íons Nitrato, Cloretos, Sulfatos e Amônio..... | 88 |
| 4.3   | SÍNTESE DO LIGANTE E PREPARO DOS COMPOSTOS METÁLICOS.....       | 89 |
| 4.3.1 | Síntese do ligante 2-metoxibenzalpiruvato.....                  | 89 |
| 4.3.2 | Preparo dos Compostos entre o Ligante e os Íons Metálicos.....  | 90 |
| 4.3.3 | Composto de Ferro (II).....                                     | 91 |



|     |                                                                                                                                                                  |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4 | TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DOS COMPLEXOS PREPARADOS.....                                                                                                          | 92 |
| 4.5 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....                                                                                                                   | 93 |
| 4.6 | CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS PARA O USO DA TERMOGRAVIMETRIA (TG) E DA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)..... | 94 |
| 4.7 | CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....                                                      | 95 |
| 4.8 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....                                                                                                                                    | 95 |

### **CAPITULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

|         |                                                                                                                                      |     |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| 5.1     | ESTEQUIOMETRIA DOS COMPLEXOS.....                                                                                                    | 97  | 5.2 |
|         | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS.....                                              | 98  |     |
| 5.3     | ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) DOS COMPLEXOS ESTUDADOS.....                                                 | 121 |     |
| 5.4     | CURVAS TERMOANALITICAS EM AR SINTÉTICO E EM NITROGÊNIO DOS COMPLEXOS ESTUDADOS.....                                                  | 128 |     |
| 5.4.1   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do ácido 2-metoxibenzalpiruvico (2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> ).....                             | 130 |     |
| 5.4.1.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do ácido 2-metoxibenzalpiruvico (2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> ).....     | 134 |     |
| 5.4.2   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> ).....                         | 136 |     |
| 5.4.2.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )..... | 139 |     |
| 5.4.3   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de manganês.....                                                               | 141 |     |
| 5.4.3.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do 2-metoxibenzalpiruvato de manganês.....                                       | 145 |     |
| 5.4.4   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de ferro (II).....                                                             | 150 |     |
| 5.4.4.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do 2-metoxibenzalpiruvato de ferro (II).....                                     | 154 |     |
| 5.4.5   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto.....                                                                | 158 |     |
| 5.4.5.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto.....                                        | 162 |     |
| 5.4.6   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de níquel.....                                                                 | 166 |     |
| 5.4.6.1 | Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) do 2-metoxibenzalpiruvato de níquel.....                                         | 170 |     |
| 5.4.7   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato                                                                                |     |     |

|         |                                                                                    |     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|         | de cobre.....                                                                      | 174 |
| 5.4.7.1 | Energia de ativação ( $E_a/kJ\ mol^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de cobre..... | 177 |
| 5.4.8   | Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de zinco.....                | 182 |
| 5.4.8.1 | Energia de ativação ( $E_a/kJ\ mol^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de zinco..... | 185 |
| 5.5     | EFEITO DE COMPENSAÇÃO CINÉTICA (KCE) DOS COMPLEXOS METÁLICOS.....                  | 190 |
| 5.6     | MODELOS CINÉTICOS DOS COMPLEXOS METÁLICOS.....                                     | 199 |

## ***CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES***

|     |                           |     |
|-----|---------------------------|-----|
| 6.1 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 232 |
| 6.2 | CONCLUSÕES.....           | 235 |
| 6.3 | TRABALHOS FUTUROS.....    | 236 |

|  |                         |            |
|--|-------------------------|------------|
|  | <b>REFERÊNCIAS.....</b> | <b>238</b> |
|--|-------------------------|------------|

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1</b> – Alguns dos fatores que podem afetar as curvas termoanalíticas.....                                                                       | 61  |
| <b>Tabela 2</b> – Modelos cinéticos, expressões para as funções $f(\alpha)$ , e principais características dos mecanismos de reações no estado sólido..... | 77  |
| <b>Tabela 3</b> – Relação de reagentes.....                                                                                                                | 86  |
| <b>Tabela 4</b> – Titulação complexométrica de cada íons metálico estudados.....                                                                           | 93  |
| <b>Tabela 5</b> – Dados analíticos e termoanalíticos dos complexos estudados.....                                                                          | 97  |
| <b>Tabela 6</b> – Principais bandas de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos compostos estudados.....                                             | 123 |
| <b>Tabela 7</b> – Valores médios das energias de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $\ln A$ ).....                                               | 190 |
| <b>Tabela 8</b> – Valores dos expoentes cinéticos ( $m$ e $n$ ).....                                                                                       | 202 |

## LISTA DE FIGURAS

|                    |                                                                                                                                                                |     |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 1</b> –  | Curvas TG (preto) e DTG (vermelho) do oxalato de cálcio monohidratado.....                                                                                     | 58  |
| <b>Figura 2</b> –  | Representação de uma curva DTA ou DSC com possíveis reações durante aquecimento.....                                                                           | 60  |
| <b>Figura 3</b> –  | Estrutura de ressonância do ânion carboxilato.....                                                                                                             | 63  |
| <b>Figura 4</b> –  | Diferentes formas de coordenação entre ânions carboxilato e íons metálicos, onde $M^{+n}$ representa os íons metálicos com diferentes números de oxidação..... | 64  |
| <b>Figura 5</b> –  | Difração de raios X em um cristal.....                                                                                                                         | 67  |
| <b>Figura 6</b> –  | Curva de variação de massa, com estimativa do grau de conversão ( $\alpha$ ).....                                                                              | 72  |
| <b>Figura 7</b> –  | Representação gráfica do desvio da aproximação de DOYLE.....                                                                                                   | 74  |
| <b>Figura 8</b> –  | Diagrama esquemático para determinação do modelo cinético.....                                                                                                 | 80  |
| <b>Figura 9</b> –  | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> ...                                                                        | 99  |
| <b>Figura 10</b> – | Difratograma de raios X do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> .....                                                                                          | 99  |
| <b>Figura 11</b> – | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> hidratado.....                                                            | 101 |
| <b>Figura 12</b> – | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> desidratado.....                                                          | 101 |
| <b>Figura 13</b> – | Difratograma de raios X do composto de 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> : (A) sal hidratado e (B) sal anidro.....                                         | 102 |
| <b>Figura 14</b> – | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O.....                                                              | 104 |
| <b>Figura 15</b> – | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                                                                      | 104 |
| <b>Figura 16</b> – | Difratograma de raios X do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.....                                                       | 105 |
| <b>Figura 17</b> – | Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do                                                                                                                 |     |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O.....                                                                              | 107 |
| <b>Figura 18</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                 | 107 |
| <b>Figura 19</b> – Difratoograma de raios X do Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro..... | 108 |
| <b>Figura 20</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Co(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O.....         | 110 |
| <b>Figura 21</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Co(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                 | 110 |
| <b>Figura 22</b> – Difratoograma de raios X do Co(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro..... | 111 |
| <b>Figura 23</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Ni(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O hidratado..... | 113 |
| <b>Figura 24</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Ni(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                 | 113 |
| <b>Figura 25</b> – Difratoograma de raios X do Ni(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro..... | 114 |
| <b>Figura 26</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Cu(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O hidratado.....  | 116 |
| <b>Figura 27</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Cu(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                 | 116 |
| <b>Figura 28</b> – Difratoograma de raios X do Cu(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro..... | 117 |
| <b>Figura 29</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Zn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O.....           | 119 |
| <b>Figura 30</b> – Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Zn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> desidratado.....                 | 119 |
| <b>Figura 31</b> – Difratoograma de raios X do Zn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro..... | 120 |
| <b>Figura 32</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> .....      | 124 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 33</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> .....                                                                                                                                              | 124 |
| <b>Figura 34</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                       | 125 |
| <b>Figura 35</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                          | 125 |
| <b>Figura 36</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Co(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                       | 126 |
| <b>Figura 37</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Ni(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                         | 126 |
| <b>Figura 38</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Cu(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                          | 127 |
| <b>Figura 39</b> – Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Zn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O.....                                                                                                                                         | 127 |
| <b>Figura 40</b> – Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e massa de 7,470mg.....                                        | 132 |
| <b>Figura 41</b> – Curvas TG-DTA do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e massa de 7,470mg.....                                        | 132 |
| <b>Figura 42</b> – Curva DSC do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,235mg.....                                                | 133 |
| <b>Figura 43</b> – Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> ., massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 135 |
| <b>Figura 44</b> – Variação da energia de ativação (E <sub>a</sub> /kJ mol <sup>-1</sup> ) vs grau de conversão (α) da decomposição do 2-MeO-BP <sup>-</sup> H <sup>+</sup> para as massa de 1 e 5mg.....                                                             | 135 |
| <b>Figura 45</b> – Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e massa de 7,070mg.....                                       | 137 |
| <b>Figura 46</b> – Curvas TG-DTA do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em                                                                                                           |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,070mg.....                                                                                                                                                                                                            | 137 |
| <b>Figura 47</b> – Curva DSC do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,235 mg.....                                                     | 138 |
| <b>Figura 48</b> – Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> . massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....          | 140 |
| <b>Figura 49</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do 2-MeO-BP <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> para as massa de 1 e 5mg.....                                                                  | 140 |
| <b>Figura 50</b> – Curvas TG/DTG do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,410mg.....                                          | 143 |
| <b>Figura 51</b> – Curvas TG-DTA do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,410mg.....                                          | 143 |
| <b>Figura 52</b> – Curva DSC do Mn(2-MeO-BP) 1,5H <sub>2</sub> O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,581 mg.....                                                          | 144 |
| <b>Figura 53</b> – Curvas TG/DTG do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> ., massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 148 |
| <b>Figura 54</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O para as massa de 1 e 5mg.....                                                          | 148 |
| <b>Figura 55</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol <sup>-1</sup> ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do Mn(2-MeO-BP) <sub>2</sub> para as massa de 1 e 5mg.....                                                                              | 149 |
| <b>Figura 56</b> – Curvas TG/DTG do Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C min <sup>-1</sup> . em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,092 mg.....                                          | 152 |
| <b>Figura 57</b> – Curvas TG-DTA do Fe(2-MeO-BP) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O em atmosfera                                                                                                                                                                                  |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,092 mg.....                                                                                                                                   | 152 |
| <b>Figura 58</b> – Curva DSC do $\text{Fe(2-MeO-BP) H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,810 mg.....                                                         | 153 |
| <b>Figura 59</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 0,65\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ., massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 156 |
| <b>Figura 60</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 0,65\text{H}_2\text{O}$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                   | 156 |
| <b>Figura 61</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                                          | 157 |
| <b>Figura 62</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,115 mg.....                                       | 160 |
| <b>Figura 63</b> – Curvas TG-DTA do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,115 mg.....                                       | 160 |
| <b>Figura 64</b> – Curva DSC do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 2,5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,560 mg.....                                             | 161 |
| <b>Figura 65</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ., massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....   | 164 |
| <b>Figura 66</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 2\text{H}_2\text{O}$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                      | 164 |
| <b>Figura 67</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                                          | 165 |
| <b>Figura 68</b> – Curvas TG/TG do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera                                                                                                                                                                                         |     |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 6,926 mg.....                                                                                                                                                  | 168 |
| <b>Figura 69</b> – Curvas TG-DTA do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 6,926 mg.....                                            | 168 |
| <b>Figura 70</b> – Curva DSC do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de alumínio com tampa perfurada e<br>massa de 3,70 mg.....                                                | 169 |
| <b>Figura 71</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de nitrogênio, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e<br>5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 172 |
| <b>Figura 72</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ )<br>vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do<br>$\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                      | 172 |
| <b>Figura 73</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ )<br>vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do<br>$\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                                                   | 173 |
| <b>Figura 74</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,060 mg.....                                             | 175 |
| <b>Figura 75</b> – Curvas TG-DTA do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 7,060 mg.....                                             | 175 |
| <b>Figura 76</b> – Curva DSC do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de<br>ar sintético, razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de alumínio com tampa perfurada e<br>massa de 3,720 mg.....                                                | 176 |
| <b>Figura 77</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de nitrogênio, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .<br>massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e<br>5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 180 |
| <b>Figura 78</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ )<br>vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do<br>$\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                      | 180 |
| <b>Figura 79</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ )                                                                                                                                                                                                                    |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do<br>$\text{Cu(2-MeO-BP)}_2$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                                                                                                                                   | 181 |
| <b>Figura 80</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 6,9400 mg.....                                          | 183 |
| <b>Figura 81</b> – Curvas TG-DTA do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ .<br>em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e massa de 6,9400 mg.....                                          | 183 |
| <b>Figura 82</b> – Curva DSC do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de ar sintético, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ . em cadinho<br>de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,490 mg.....                                                 | 184 |
| <b>Figura 83</b> – Curvas TG/DTG do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera<br>de nitrogênio, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .<br>massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e<br>5mg (preto) em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 188 |
| <b>Figura 84</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de<br>conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$<br>para as massa de 1 e 5mg.....                                                                    | 188 |
| <b>Figura 85</b> – Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ )<br>vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do<br>$\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$ para as massa de 1 e 5mg.....                                                                                                | 189 |
| <b>Figura 86</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ )<br>vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação<br>dos compostos com massa de 1mg.....                                                                                    | 193 |
| <b>Figura 87</b> – Dependência linear de fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ )<br>vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação<br>dos compostos com massa de 5mg.....                                                                                    | 193 |
| <b>Figura 88</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ )<br>vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição<br>dos compostos para massa de 1mg.....                                                                                   | 194 |
| <b>Figura 89</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ )<br>vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição<br>dos compostos para massa de 5mg.....                                                                                   | 194 |
| <b>Figura 90</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ )<br>vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação<br>dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ )                                                     |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| para a massa de 1mg.....                                                                                                                                                                                                                                       | 195 |
| <b>Figura 91</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em alto grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 1$ ) para a massa de 1mg.....    | 195 |
| <b>Figura 92</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 5mg..... | 196 |
| <b>Figura 93</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em alto grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 1$ ) para a massa de 5mg.....    | 196 |
| <b>Figura 94</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 1mg..... | 197 |
| <b>Figura 95</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em alto grau de conversão ( $0,5 > \alpha < 1$ ) para a massa de 1mg.....     | 197 |
| <b>Figura 96</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 5mg..... | 198 |
| <b>Figura 97</b> – Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em alto grau de conversão ( $0,5 > \alpha < 1$ ) para a massa de 5mg.....     | 198 |
| <b>Figura 98</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg.....  | 203 |
| <b>Figura 99</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg.....  | 203 |

|                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 100</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg..... | 204 |
| <b>Figura 101</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg..... | 204 |
| <b>Figura 102</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg.....   | 205 |
| <b>Figura 103</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg.....   | 205 |
| <b>Figura 104</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg.....   | 206 |
| <b>Figura 105</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg.....   | 206 |
| <b>Figura 106</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg.....    | 207 |
| <b>Figura 107</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg.....    | 207 |
| <b>Figura 108</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a desidratação do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a massa de 1mg.....    | 208 |
| <b>Figura 109</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a                                                                                              |     |

|                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| desidratação do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a massa de 5mg.....                                                                                                                                         | 208 |
| <b>Figura 110</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^+\text{H}^+$ para a massa de 1mg.....  | 209 |
| <b>Figura 111</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^+\text{H}^+$ para a massa de 5mg.....  | 209 |
| <b>Figura 112</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^+\text{Na}^+$ para a massa de 1mg..... | 210 |
| <b>Figura 113</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^+\text{Na}^+$ para a massa de 5mg..... | 210 |
| <b>Figura 114</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg.....        | 211 |
| <b>Figura 115</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg.....        | 211 |
| <b>Figura 116</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg.....        | 212 |
| <b>Figura 117</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg.....        | 212 |
| <b>Figura 118</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg.....        | 213 |
| <b>Figura 119</b> –Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção                                                                                                                                                 |     |

|                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg.....                                                                                    | 213 |
| <b>Figura 120</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg..... | 214 |
| <b>Figura 121</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg..... | 214 |
| <b>Figura 122</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg..... | 215 |
| <b>Figura 123</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg..... | 215 |
| <b>Figura 124</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 1mg..... | 216 |
| <b>Figura 125</b> – Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para a decomposição do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$ para a massa de 5mg..... | 216 |
| <b>Figura 126</b> – Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a desidratação do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                       | 217 |
| <b>Figura 127</b> – Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a desidratação do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                       | 217 |
| <b>Figura 128</b> – Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a desidratação do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                       | 218 |
| <b>Figura 129</b> – Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a desidratação do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                       | 218 |
| <b>Figura 130</b> – Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a desidratação do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                      | 219 |

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 131</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 5mg..... | 219 |
| <b>Figura 132</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 1mg..... | 220 |
| <b>Figura 133</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 5mg..... | 220 |
| <b>Figura 134</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 1mg.....  | 221 |
| <b>Figura 135</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 5mg.....  | 221 |
| <b>Figura 136</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 1mg.....  | 222 |
| <b>Figura 137</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a desidratação do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 5mg.....  | 222 |
| <b>Figura 138</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^-\text{H}^+$<br>para massa de 1mg.....                     | 223 |
| <b>Figura 139</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^-\text{H}^+$<br>para massa de 5mg.....                     | 223 |
| <b>Figura 140</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^-\text{Na}^+$<br>para massa de 1mg.....                    | 224 |
| <b>Figura 141</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a decomposição do $2\text{-MeO-BP}^-\text{Na}^+$<br>para massa de 5mg.....                    | 224 |
| <b>Figura 142</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual<br>para a decomposição do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>para massa de 1mg.....  | 225 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 143</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                 | 225 |
| <b>Figura 144</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                                                                                 | 226 |
| <b>Figura 145</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                 | 226 |
| <b>Figura 146</b> – Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                                                                                | 227 |
| <b>Figura 147</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                 | 227 |
| <b>Figura 148</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 2\text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                                                                                | 228 |
| <b>Figura 149</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 2\text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                | 228 |
| <b>Figura 150</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                                                                                 | 229 |
| <b>Figura 151</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                 | 229 |
| <b>Figura 152</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 1mg.....                                                                                                                 | 230 |
| <b>Figura 153</b> –Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$ para massa de 5mg.....                                                                                                                 | 230 |
| <b>Figura 154</b> Sobreposição curvas TG zinco (verde) e níquel (azul), manganês (vermelho) e cobalto (preto); atmosfera de nitrogênio, massa de amostra em torno de 5mg, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ..... | 233 |



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                       |   |                                                                      |
|-----------------------|---|----------------------------------------------------------------------|
| 2-MeO-BP <sup>-</sup> | = | 2 – metoxibenzalpiruvato                                             |
| 2-MeO-BPH             | = | ácido 2-metoxibenzalpirúvico                                         |
| A                     | = | fator pré-exponencial de Arrhenius (S <sup>-1</sup> )                |
| Cal                   | = | porcentagem calculada                                                |
| cm <sup>-1</sup>      | = | centímetro inverso, centímetro recíproco                             |
| dm/dt                 | = | derivada primeira da curva TG em função da temperatura ou tempo      |
| DTA                   | = | análise térmica diferencial                                          |
| DTG                   | = | termogravimetria derivada                                            |
| DSC                   | = | calorimetria exploratória diferencial                                |
| Exp.                  | = | experimental                                                         |
| E <sub>a</sub>        | = | energia de ativação (kJ/mol <sup>-1</sup> )                          |
| FTIR                  | = | infravermelho com transformada de fourier                            |
| FWO                   | = | Método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa                           |
| f(α)                  | = | modelo da reação                                                     |
| g(α)                  | = | modelo da reação integrada                                           |
| JMA                   | = | modelo de nucleação e crescimento (Johnson-Mehl-Avrami)              |
| KCE                   | = | efeito de compensação cinética                                       |
| mg                    | = | miligrama                                                            |
| mA                    | = | miliampere                                                           |
| SEM                   | = | scanning electronic microscopy (microscopia eletrônica de varredura) |
| n                     | = | ordem de reação                                                      |
| L                     | = | ligante                                                              |
| lnA                   | = | logaritmo do fator pré-exponencial                                   |
| R                     | = | constante geral dos gases                                            |
| SB                    | = | Modelo autocatalítico ou Sesták-Berggren                             |
| teor.                 | = | teórico                                                              |
| TG                    | = | termogravimetria                                                     |

|                    |   |                                                                 |
|--------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| $y(\alpha)$        | = | função algébrica utilizada para determinação do modelo cinético |
| $z(\alpha)$        | = | função algébrica utilizada para determinação do modelo cinético |
| $\Delta m$         | = | variação de massa                                               |
| $\Delta T$         | = | variação de temperatura                                         |
| $^{\circ}\text{C}$ | = | graus Celsius                                                   |
| $\alpha_y$         | = | máximo da função $y(a)$                                         |
| $\alpha_z$         | = | máximo da função $z(a)$                                         |
| $\alpha$           | = | grau de conversão                                               |
| $\beta$            | = | razão de aquecimento                                            |

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

Berzelius, em 1835, foi o primeiro a sintetizar o  $\alpha$ -ceto ácidos, chamado de ácido piroracêmico ou ácido pirúvico [1]. Passados praticamente dois séculos, um grande número de registros a respeito de sínteses e propriedades de muitos  $\alpha$ -ceto ácidos surgiram na literatura.

A reatividade entre o ácido pirúvico e compostos fenil-substituídos do benzaldeído tem despertado interesse, especialmente ao seu emprego como intermediários na síntese de substâncias com características farmacológicas e industrial [2,3,4].

Diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, medicina, agricultura, meio ambiente, química analítica, etc, tem interesse em estudar compostos orgânicos que possuem capacidade quelante, como moléculas que possuem grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ), pois estes grupamentos podem ser agentes seletivos para a separação ou transporte de diversos íons metálicos [5,6].

As atividades realizadas com compostos sintetizados entre o ácido pirúvico e derivados fenil-substituídos se iniciaram com o estudo de Mélios, 1973, no Instituto de Química de Araraquara–UNESP, que tinha por objetivo desenvolver um método para a determinação do ácido pirúvico em meio biológico [7]. A partir deste estudo, outros trabalhos foram realizados com a finalidade de investigar a interação dos compostos derivados fenil-substituídos com vários íons metálicos tanto em meio líquido como no estado sólido (Revisão da Literatura – Item 3). Na revisão da literatura foi dada especial atenção aos trabalhos no estado sólidos destes compostos, os quais foram

realizados com diversos íons metálicos, no grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Massao Ionashiro.

Assim, dando continuidade aos estudos, no estado sólido, realizados anteriormente, propõe-se neste trabalho a obtenção de dados analíticos que contribuam para o conhecimento das propriedades, do 2-metoxibenzalpiruvato (2-MeO-BP<sup>-</sup>) como agente quelante de alguns íons metálicos com estado de oxidação II, da série de transição, os quais possam ser utilizados para possíveis aplicações.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

## 2.1 REVISÃO DA LITERATURA

A presente revisão tem por finalidade fornecer dados comparativos para a análise do trabalho realizado nesta tese e procurar, também, descrever de modo sucinto algumas das investigações realizadas a respeito do ácido benzalpirúvico e seus derivados fenil substituídos sem, no entanto, a pretensão em esgotá-las. Além do mais, também será dada ênfase aos trabalhos já realizados neste Instituto e aos princípios teóricos das técnicas instrumentais, utilizadas nesta tese, para a caracterização dos compostos obtidos. Adicionalmente, ao final desta revisão será exposto de maneira concisa os parâmetros cinéticos propostos por Flynn-Wall-Osawa e também os modelos cinéticos mais utilizados.

### 2.1.1 Ácido Pirúvico e Fenil Substituídos

O ácido 4-fenil-2-ceto-3-butenóico chamado de ácido benzalpirúvico foi sintetizado pela primeira vez por Claisen em 1881, através de reação entre o ácido pirúvico e o benzaldeído, utilizando ácido clorídrico como catalisador (equação 1). O produto obtido foi descrito como sendo um “óleo” [8]. Este processo é chamado de condensação aldólica.



Erlenmeyer, 20 anos mais tarde, repetiu a síntese realizada por Claisen, mas usou hidróxido de sódio como catalisador ao invés de ácido clorídrico. O produto obtido foi um sólido de cor amarelo claro, com ponto de fusão de 57°C [9].

Lubrzynska e Smedley, 1914, estudaram a condensação de alguns aldeídos aromáticos (benzaldeído, cinamaldeído e 4-metoxibenzaldeído) com ácido pirúvico, utilizando hidróxido de potássio como catalisador [10].

Em 1919, Ciusa faz a citação de algumas sínteses entre moléculas de 2, 3 e 4 nitrobenzaldeído e ácido pirúvico, além de preparar um derivado di-bromo do ácido benzalpirúvico [11].

A reação de condensação de Claisen-Schmit foi empregada em sínteses entre compostos fenil-substituídos do benzaldeído e o ácido pirúvico por Reimer e colaboradores [12,13,14,15].

As constantes de ionização de cinco ácidos benzalpirúvicos (três com substituintes na posição 2 e dois na 3) e de três ésteres de ácidos benzalpirúvicos foram calculados por Stecher e colaboradores [16]. Em trabalho semelhante e posterior, Stecher e Ryder, calcularam as constantes de dissociação de outros ácidos benzalpirúvicos com diferentes substituintes, nas mesmas condições utilizadas anteriormente [17]. Ambos os trabalhos foram realizados por titulação potenciométrica, empregando-se eletrodo de calomelano como sensor de atividade hidrogeniônica.

Jung utilizou o ácido benzalpirúvico e moléculas cetônicas do tipo  $R - CH_2 - CO - Ar$ , para preparar outros compostos utilizando reações de condensação aldólica, chamada de adição de *Michael* [18]. O mesmo autor e também colaboradores



realizaram um trabalho posterior com o ácido benzalpirúvico e ciclohexanona para preparar compostos bicíclicos [19].

Os estudos realizados entre o ácido pirúvico e derivados de fenil – substituídos, no Instituto de Química de Araraquara, se iniciaram com o estudo de Mélios em 1973. Estes tinham por objetivo desenvolver um método para a determinação do ácido pirúvico em meio biológico [7]. A partir deste trabalho, outros compostos foram sintetizados e estudados em meio aquoso e no estado sólido por meio de interações com diversos íons metálicos.

#### 2.1.2 Estudos em Meio Aquoso

O comportamento de ácidos benzalpirúvicos e de seis de seus derivados substituídos (metil, isopropil, metóxi, acetamida, cloro e dimetilamino) foram estudados por Delsin. Estes cetoácidos foram sintetizados e investigados suas propriedades (ponto de fusão, cor, solubilidade, etc), constantes de protonação a 25°C, com força iônica de 1,00 mol/L de perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) e também suas interações com diversos íons metálicos em meio aquoso [20,21].

Em 1984, Torres fez a síntese e purificação do ácido 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato e investigou suas propriedades, como o efeito da concentração hidrogeniônica, determinando a constante de protonação por titulação potenciométrica, a 25°C, força iônica 0,500 mol/L de perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ), e também o estudo do comportamento deste ligante com 46 íons metálicos em solução aquosa com diferentes condições experimentais. Neste estudo foi abordado a

estabilidade termodinâmica e parâmetros espectroscópicos ( $\epsilon_{1\text{máx.}}$ ,  $\lambda_{\text{máx.}}$ ) , associados a formação de complexos e a estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 ( $\text{M:L}^-$ ) ( $\beta_1$ ) [22].

Complexos metálicos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato e também do 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato foram estudados espectroscopicamente ( $\epsilon_{1\text{máx.}}$ ,  $\lambda_{\text{máx.}}$ ) associados a complexos de 1:1 ( $\text{M:L}^-$ ), em meio aquoso a 25°C, força iônica 0,500 mol/L com perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ), com os íons Th (VI), Cu (II), Sc (III), In (III), Ga (III),  $\text{UO}_2$  (II) e VO (II). Os resultados obtidos foram relacionados ao conceito de polarização dos íons metálicos estudados [23].

Mélios, em 1987, empreendeu estudos sobre compostos binários do cobre (II) ( $\text{Cu} - \text{L}$ ) e compostos ternários ( $\text{Cu} - 2,2\text{-dipiridila} - \text{L}$ ) entre o piruvato, benzalpiruvato (BP) e alguns derivados fenil substituídos: 2-Cl-BP, 4-Cl-BP, 4-Me-BP, 4-IP-BP, 4-MeO-BP e 4-AA-BP, 2-Cl-DM-BP. Estes ligantes foram estudados com o cobre (II) em meio aquoso, a 25°C, com força iônica 0,500 mol/L de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). Adicionalmente alguns dos sistemas estudados foram investigados em diferentes condições de concentração e força iônica. Os resultados obtidos foram relacionados com a polarização do íon Cu(II) e também com outros estudos realizados anteriormente a este trabalho. Os valores de pKa encontrados, e aqueles já descritos, para os ligantes estudados obedecem a seguinte ordem: DMBP > 2-Cl-DM-BP > 4-MeO-BP > 4-IP-BP > 4-Me-BP > 4-AA-BP > BP > 4-Cl-BP > 2-Cl-BP. Para os sistemas binários, a seqüência de estabilidade encontrada foi: DMBP > 2-Cl-DM-BP > 4-MeO-BP > 4-IP-BP > 4-AA-BP > 4-Me-BP > BP > 4-Cl-BP > 2-Cl-BP. Para os sistemas ternários, a seqüência foi: DMBP > 2-Cl-DM-BP > 4-IP-BP > 4-AA-BP > 4-MeO-BP > 2-Cl-BP > 4-Me-BP > 4-Cl-BP > BP [24,25].

A complexação de lantanídeos (exceto promécio) e do ítrio [26] e também dos íons Cu(II), Mg (II), Ca (II), Sr (II) e Ba (II) [27] por DM-BP e 2-Cl-DM-BP, foi estudada em solução aquosa. A força iônica utilizada para o estudo dos lantanídeos e ítrio foi de 0,500 mol/L e para os outros íons foi de 2,00 mol/L de perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>) a 25°C. Adicionalmente, foi re-investigado o sistema binário formado pelo cobre (II) e 2-Cl-DM-BP, em condições de força iônica de 0,500 mol/L de perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>) a 25°C. Nestes estudos determinaram-se as constantes de formação dos complexos 1:1 ( $\beta_1$ ) e de absorvidade molar ( $\epsilon_1$ ).

As constantes de dissociação do ácido 4-MeO-BP e a determinação da estabilidade termodinâmica ( $\beta_1$ ) assim como absorvidade molar ( $\epsilon_1$ ), entre o ligante e os íons Cu (II), La (III), Pr (III), Sm (III), Lu (III), Sc (III), In (III), Ga (III) e Th (IV) foram estudadas a 25°C, com força iônica 0,500 mol/L de perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>). Adicionalmente o íon Sm (III) foi investigado em duas outras forças iônicas: 0,100 e 2,00 mol/L e mantidas as demais condições experimentais especificadas [28,29,30].

O comportamento eletroquímico do ácido benzalpirúvico (BP) e de outros três compostos fenil-substituídos, isto é, DM-BP, 2-Cl-DM-BP e 4-MeO-BP foram estudados por polarografia de onda quadrada, voltametria cíclica e polarografia de onda contínua. Os sistemas foram determinados em solução aquosa tamponada a 25°C e força iônica 0,500 mol/L ajustado com perclorato de sódio (NaClO<sub>4</sub>). Foram investigados os mecanismos de redução dos  $\alpha$ -cetoácidos em função da variação de pH do meio. Constatou-se que a redução dos ácidos entre o pH 2 a 12 mostrou uma ou mais etapas não reversíveis, e em função desses resultados foi proposto um mecanismo eletródico complexo envolvendo as espécies ceto ( $R - CH = CH - CO -$

$\text{COO}^-$ ), enol hidratado (gem-diol) ( $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{COO}^-$ ), enol ( $\text{R}-\text{CH} = \text{C} = \text{C}(\text{OH})\text{COO}^-$ ) e enolato ( $\text{R} - \text{CH} = \text{C} = \text{C}(\text{O}^-)\text{COO}^-$ ) dessas substâncias [31].

Siqueira, 1995, determinou espectroscopicamente, as constantes de dissociação dos ácidos benzalpirúvico, 2-clorobenzalpirúvico, 4-clorobenzalpirúvico e cinamalpirúvico e também determinou as constantes de estabilidade de complexos 1:1 desses ligantes com os íons metálicos Cu (II), La(III), Pr (III), Sm (III), Lu (III), Sc (III) e Th (IV). As análises foram realizadas a 25°C, força iônica 0,500 mol/L, ajustada com perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ). Neste estudo se fez uma correlação entre os ligantes estudados e o DMBP, 2-Cl-DM-BP e 4-MeO-BP. Constatou-se que o caráter bidentado e o grau de bidentidade dos benzaldeídos seguem a seguinte ordem: DM-BP  $\cong$  2-Cl-DM-BP < 4-MeO-BP < BP  $\cong$  2-Cl-BP  $\cong$  4-Cl-BP  $\cong$  CP [32,33].

Os sistemas binários M – L, analisados em meio aquoso, envolvendo o 4-metilbenzalpiruvato e 4-isopropilbenzalpiruvato e 4-dimetilaminocinamalpiruvato foram estudados. Os dois primeiros ligantes foram investigados a 25°C com força iônica 0,500 mol/L ajustado com perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) assim como suas interações com os íons metálicos Cu (II), L (III), Pr (III), Sm (III), Eu (III), Yb (III), Sc (III), e Th (IV) [34,35]. Com o segundo ligante foram avaliadas, a 25°C com força iônica 0,500 mol/L ajustado com perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) ou nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) as interações com a série dos lantanídeos, exceto promécio, com Y (III), Sc (III), Al (III), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II),  $\text{UO}_2$  e Th (IV) [36,37]. A finalidade de ambos os estudos foi a determinação das constantes de estabilidade e de parâmetros espectroscópicos associados às espécies complexas (1:1) formadas.

Com os estudos realizados, até o momento, entre o ácido benzalpirúvico e seus derivados fenil – substituídos, em meio aquoso, verificou-se que o efeito indutivo e/ou

de ressonância devido à presença de substituintes doadores (ex: DM-BP) diminuem consideravelmente o caráter elétron-aceptor 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. O efeito de substituintes aceptores de elétrons (ex.: 2-Cl-BP) ou ausência de substituintes (ex.: BP) devem resultar num aumento do caráter elétron-aceptor 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 bidentado mais pronunciado ao ligante, favorecendo um aumento na estabilidade dos complexos formados. Com relação ao CP, a dupla ligação conjugada da cadeia confere também um aumento no caráter aceptor de elétrons da carbonila cetônica [33,34,37,38].

Constata-se que a ordem de caráter bidentado para os ligantes estudados segue a seguinte ordem: DM-CP < DM-BP < 2-Cl-DM-BP < 4-MeO-BP < 4-Cl-BP  $\approx$  Cp  $\approx$  4-Me-BP  $\approx$  4-IS-BP  $\approx$  2-Cl-BP  $\approx$  BP [37].

Constatou-se também que os ligantes DMBP e o 2-Cl-DM-BP apresentavam – se como bons agentes cromogênicos, por isso, foram realizados em outros estudos com diversos íons metálicos [24].

### 2.1.3 Estudos no Estado Sólido

As interações de  $\alpha$ -cetoácidos com diversos cátions produzem reações com formação de complexos coloridos que, na sua maioria, constituem produtos de baixa solubilidade em água, sob condições em que  $C_L/C_M > 1$ , com  $C_M > 10^{-4}$  mol/L [20,21,22,23,24].

Além dos estudos realizados em solução, também foram desenvolvidos outros estudos no estado sólido entre diferentes ligantes e vários íons metálicos, empregando-se como principal ferramenta para a caracterização, as técnicas termoanalíticas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC). Também se encontram outras técnicas que foram utilizadas como complementares: complexometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar (C, H, N), difratometria por raios X pelo método do pó, etc. Com menos frequência foram utilizados as técnicas de microanálise por EDX, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de luminescência e ressonância magnética nuclear.

Miyano, em 1990, realizou a síntese do 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DM-BP) e a preparação de complexos sólidos entre este ligante com ítrio (III) e a série dos lantanídeos, exceto promécio. As condições experimentais utilizadas para realizar os estudos termoanalíticos foram: equipamento TGS-2 da Perkin Elmer, atmosfera de ar sintético com vazão de 5 mL/min., cadinho de platina, massa da amostra em torno de 8 mg, razão de aquecimento de 20°C/min e velocidade de registro de 5 mm/min. As curvas DTA foram obtidas em um equipamento DTA-1700 da Perkin Elmer, utilizando cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e vazão de ar sintético de 30 mL/min. Os difratogramas de raios X demonstraram que estes complexos apresentavam estruturas não-cristalinas. Os

resultados obtidos das curvas TG permitiram estabelecer a estequiometria obedecendo a fórmula geral:  $M(\text{DM-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , em que  $n = 3$  para o composto formado com Yb e  $n = 2$  para os demais. Também foi possível observar pelas curvas TG que houve formação de dioxicarbonatos como intermediários, com exceção para Ce (III), Pr (III) e Tb (III), que formaram seus respectivos óxidos. Em razão da semelhança quanto a decomposição térmica dos compostos que formaram dioxicarbonatos, pode-se observar que a razão de decomposição térmica foi diminuindo com o aumento do número atômico dos lantanídeos [39,40].

Em 1992, Oliveira, preparou complexos no estado sólido do 4-metoxibenzalpiruvato, de ítrio(III) e de La (III) a Lu (III), exceto promécio. As curvas TG/DTG e DSC foram obtidas em um equipamento TA – 4000 System e DSC 25 ambos do sistema Mettler, respectivamente. Foi empregando atmosfera de ar sintético, com vazão de aproximadamente 200 mL/min, razão de aquecimento de 5°C/min, cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada usada para TG/DTG e cadinho de alumínio com tampa perfurada usado para o DSC. A massa da amostra foi de 7 mg. Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os complexos de terras céricas (La a Sm, exceto Pr) apresentaram estrutura cristalina, enquanto que os de terras ítricas (Eu a Lu e Y) tem estrutura não cristalina. As curvas TG e DSC indicaram a ocorrência de dois processos distintos de desidratação. Os complexos de terras céricas apresentaram um patamar no início das curvas TG, seguindo-se uma etapa de perda de massa rápida (desidratação), com formação de pico endotérmico na curva DSC. Para os demais, as curvas TG mostraram um processo lento de perda de massa, correspondente ao processo de desidratação, que resultou em endotermas pouco pronunciadas nas curvas DSC. A estequiometria estabelecida segue a seguinte

formula geral:  $M(4\text{-MeO-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $1 \leq n \leq 2$ . Pelos cálculos a partir das curvas TG, os compostos de Ce, Pr, Yb, Lu e Y sofrem decomposição térmica com a formação dos respectivos óxidos. Por sua vez, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm originam os respectivos dioxicarbonatos como intermediários da decomposição térmica. Neodímio (Nd) e Európio (Eu) formam seus oxicarbonatos, restando o composto de lantânio (La), isoladamente, formando carbonato [41,42].

O 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DM-BP) voltou a ser sintetizado por Rasera, em 1993, que preparou complexos entre este ligante e os íons alcalino terrosos (exceto berílio e rádio), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), La (III) e Th (IV). As curvas TG e DSC foram obtidas em um equipamento Mettler TA-4000 e DSC 25 System, empregando atmosfera de ar sintético, com vazão de 200 e 150 mL/min, respectivamente; razão de aquecimento de 5°C/min., cadinhos de platina e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada usada para TG e cadinho de alumínio com tampa perfurada usado para o DSC. A massa da amostra foi de 7 mg. A estequiometria segue a seguinte formula geral:  $M^{+x}(4\text{-DM-BP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x = 2, 3$  ou  $4$  e  $n = 0,5$  à  $3,5$ . Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os complexos de Ba (II), Fe (III), La (III) e de Th (IV) apresentaram estrutura não cristalina. O uso de dois suportes de amostra distintos permitiu estudar a influência que ambos exercem na amostra durante o processo de decomposição térmica, podendo estabelecer a seguinte ordem para suporte de platina:  $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{La} > \text{Th} > \text{Sr} = \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ba} = \text{Cu} > \text{Ca}$ . Para o suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{La} > \text{Th} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Ba}$ . As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos em correspondências às curvas TG. Os resultados apresentados pelas curvas TG para as amostras de Ca (II), Sr (II), Ba (II) analisadas em suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e platina e de Ni (II) usando suporte de



platina, formam carbonatos estáveis como intermediários durante a decomposição térmica, na etapa em que antecede a formação dos respectivos óxidos, enquanto que para o Th (IV), em suporte de platina, há evidência da formação de carbonato, porém instável. Os complexos de Fe (III), em suporte de platina, e de La (III) em suporte de platina e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , formam respectivamente  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ . Os complexos de Mg (II), Cu (II) e Zn (II) em suporte de platina e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e de Fe (III) e Ni (II) em suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  formam os respectivos óxidos, sem a formação de intermediários [43,44].

O estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminocinamaldeído (4-DM-CP) e complexos preparados entre ítrio (III) e lantanídeos (III), exceto promécio, foi realizado por Leles [45,46]. Os experimentos termoanalíticos foram realizados no equipamento TA 4000 System e em um DSC-25 ambos da Mettler, utilizando atmosfera de ar sintético (vazão de 150 mL/min.),  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  (ambos com vazão de 90 mL/min). Foi utilizado suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . As curvas DSC foram obtidas utilizando suporte de alumínio com tampa perfurada. Os difratogramas de raios X mostraram que os complexos apresentaram estrutura não cristalina. Para os complexos obtidos foi encontrado a fórmula geral:  $\text{M}(\text{DM-CP})_3 \cdot \text{M}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde  $3 \leq n \leq 5$ . A estequiometria obedeceu a proporção  $\text{M}(\text{DM-CP})_3$  e de 1:1 ( $\text{M}(\text{OH})\text{CO}_3$ ), ou seja, originado do grupo carbonato básico no preparo da solução de  $\text{DM-CP}^-\text{Na}^+$ , quando se empregou solução de hidrogenocarbonato de sódio. As curvas TG indicaram a formação de dioxicarbonato ( $\text{M}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), como intermediário em atmosfera de ar sintético, para os compostos de La (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III) e Gd (III), e para os demais compostos ocorreu a decomposição aos seus respectivos óxidos sem a formação de compostos intermediários. Para os compostos

analisados em atmosfera de CO<sub>2</sub> verificou-se a formação de dioxicarbonato foi La (III), Nd (III), Sm (III) e Eu (III). O dioxicarbonato de lantânio, em atmosfera de CO<sub>2</sub>, só se decompôs a óxido em temperatura superior a 900°C.

O estudo e análise de complexos sólidos envolvendo o ligante 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP) e metais alcalino terrosos, exceto berílio e rádio, além de Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) e Pb (II) também foram realizados [47,48,49]. As curvas TG/DTG e DSC foram obtidas em um equipamento TA 4000 e DSC-25 da Mettler, em atmosfera de ar sintético, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra em torno de 7 mg. Os cadinhos utilizados foram de platina e de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tampa perfurada, para as análises TG/DTG, e de alumínio com tampa perfurada para as análises no DSC. Os difratogramas de raios X mostraram que os todos apresentavam cristalinidade. As curvas TG permitiram estabelecer a estequiometria representada na formula geral: M(4-MeO-BP)<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O, onde n = 0, 1, 2 ou 4. Em atmosfera de ar sintético, o resíduo final, para os complexos de Mg (II), Ca (II), foi o respectivo óxido. Os complexos de Ba (II) e de Sr (II) formaram como resíduo final, em ambos suporte de amostra e atmosfera, os seus respectivos carbonatos. Em atmosfera de CO<sub>2</sub>, o resíduo final, para complexo de Ca (II), foi o respectivo carbonato. Para os demais íons metálicos foram obtidos os respectivos óxidos, com exceção para Mg (II), Zn (II) e Pb (II) em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e atmosfera de CO<sub>2</sub>, para os quais a decomposição não terminou até 900°C. As curvas TG de Co (II) e Ni (II), ao final da decomposição do ligante em atmosfera de CO<sub>2</sub>, apresentaram ganho de massa, que foi atribuído a formação de óxido de cobalto e níquel, respectivamente.

Em 1996, Miyano sintetizou o ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DM-BP) e preparou os complexos no estado sólido com o ítrio (III) e a série dos lantanídeos, exceto promécio [50]. Neste novo trabalho foram obtidas curvas TG em diferentes condições de atmosfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e mistura gasosa de  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ), ampliando-se as análises anteriores em atmosfera de ar sintético. Verificou-se nestas curvas que a decomposição ocorria de maneira mais lenta e em temperaturas mais elevadas, pois a queima do ligante resulta na formação de resíduos carbonizados. Os ensaios termoanalíticos (TG) realizados em mistura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  mostraram que estas se assemelham às obtidas em ar sintético. Nesta atmosfera observou-se que o  $\text{O}_2$  influenciou na queima do ligante e o  $\text{CO}_2$  deslocou o processo de formação de intermediários para temperaturas mais altas. A atmosfera de  $\text{CO}_2$  também favoreceu o isolamento de compostos intermediários como, por exemplo, o dioxicarbonato de lantânio.

Os compostos sólidos de cinamatos com íons dos metais Co (II), Ni (II), Zn (II) e Cu (II) foram preparados pela reação entre os carbonatos básicos de cobalto e de níquel e os nitratos de zinco e cobre [51]. As curvas TG/DTG e DSC foram feitas em um equipamento TA 4000 System e DSC-25 ambos da Mettler, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 200 e 150 mL/min, respectivamente. A razão de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ , utilizando suporte de amostra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (para TG/DTG) e alumínio com tampa perfurada (para DSC), com massa da amostra em torno de 7 a 8 mg. As estequiometrias apresentaram-se como:  $\text{M}(\text{CP})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , onde  $0 \leq n \leq 2,5$ . O resíduo final, determinado por difratometria de raios X, para o composto formado com níquel, foi uma mistura de NiO e  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  e para os demais compostos foram seus respectivos óxidos mais comuns. Os difratogramas de raios X mostraram que os complexos

possuíam estrutura cristalina. As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos relacionados às etapas de desidratação e decomposição de cada complexo, com exceção ao formado com o cobre, que se apresentou-se anidro. A curva DSC, após evento de desidratação, do complexo de cinamato de zinco apresentou um pico endotérmico atribuído a fusão.

Os cinamalpiruvatos de ítrio e lantanídeos trivalentes, exceto promécio, foram preparados e caracterizados por Oliveira [52,53]. As curvas termoanalíticas foram feitas em um equipamento TA 4000 System e DSC-25, ambos da Mettler, sob atmosfera de ar sintético, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com vazão de 150 e 90 mL/min, respectivamente, numa razão de aquecimento de 20°C/min, massa da amostra em torno de 7 a 8 mg, utilizando cadinho de platina (TG/DTG) e de alumínio com tampa perfurada (DSC). A estequiometria estabelecida foi M(CP)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, onde  $1,5 \leq n \leq 2,4$ . As curvas TG, em atmosfera de ar sintético, mostraram há formação de intermediários atribuídos a dioxicarbonatos para os compostos de Nd (III), Sm (III), Eu (III) e Gd (III) para as análises em suporte de platina e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e para o La (III) em suporte de platina. Em atmosfera de CO<sub>2</sub> houve o deslocamento dos eventos térmicos para temperaturas maiores, com a formação de dioxicarbonatos e também de oxicarbonatos, os quais também estão relacionados ao tipo de cadinho que foi utilizado. Os difratogramas de raios X mostraram complexos não cristalinos.

Análise elementar e curvas TG foram associados no estudo do comportamento térmico do ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico e de seu respectivo sal de sódio [54]. A análise elementar foi feita em um equipamento Elemental Analyzer CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer. As curvas TG foram obtidas em uma termobalança da Perkin Elmer, modelo Delta Series TGA-7. Utilizou-se razão de aquecimento de 10°C/min, cadinho

de platina, massa de amostra em torno de 20 a 25 mg, atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, no intervalo de 25 a 1400°C. Nos resultados obtidos por TG observou-se que o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se decompõe a partir de 950°C. Dessa forma, na análise elementar nem todo o carbono é convertido a  $\text{CO}_2$ , pois uma parte permanece como carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

O 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DM-BP) voltou a ser sintetizado por Rasesa, em 1997, que preparou compostos entre este ligante e os Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Ag (I) e Th (IV) [55]. As curvas TG e DSC foram obtidas em um equipamento Mettler TA –4000 e DSC-25 System, empregando atmosfera de ar sintético e  $\text{CO}_2$ , com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, suportes de platina e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com tampa perfurada usada para TG e cadinho de alumínio com tampa perfurada usado para o DSC. A massa da amostra foi de 7 mg aproximadamente. A estequiometria seguiu a seguinte fórmula geral:  $\text{M}^{+x}(\text{4-DM-BP})_x n\text{H}_2\text{O}$ , em que  $x = 1, 2, 3$  ou  $4$  e  $n = 0$  à  $2,5$ . Os difratogramas de raios X permitiram verificar que Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) apresentavam estrutura cristalina e os complexos de Th (IV), Fe (III) e Ag (I) não cristalina. O uso de dois suportes de amostra distintos e também de duas diferentes atmosferas, permitiram estudar a influência que ambas as condições exercem na amostra durante o processo de decomposição térmica. Os resultados apresentados pelas curvas TG, para as amostras de Fe (III) em suporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e Ni (II) em suporte de platina e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambos em atmosfera de ar sintético, formam dioxicarbonato e carbonato, respectivamente.

Os cinamatos de lantanídeos e ítrio foram estudados por Carvalho Filho, em 1997 e em 2000, que preparou os complexos a partir de cinamato de sódio e solução

diluída dos respectivos nitratos [56,57]. Primeiramente foram estudados aqueles relativos aos lantanídeos das terras céricas (La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III)) [56]. As curvas TG foram feitas em um equipamento Pekin Elmer TGS-2, em atmosfera de ar sintético com vazão de 5 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min, suporte de amostra de platina e massa da amostra em torno de 7 mg. As curvas DSC foram obtidas em um equipamento Mettler DSC-25, com atmosfera de ar sintético e CO<sub>2</sub> com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min e cadinhos de alumínio com tampa perfurada. Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os todos eram cristalinos. Os resultados permitiram estabelecer a estequiometria  $M(L)_3 \cdot nH_2O$ , onde  $n = 1$ . As curvas TG indicaram a formação de dioxicarbonatos ( $Ln_2O_2CO_3$ ) como intermediários somente para La (III) e Nd (III). Para todos os complexos o resíduo final foram os respectivos óxidos.

Carvalho Filho, em continuidade aos estudos, preparou, no segundo trabalho os complexos de cinamato com o ítrio (III) e também com o restante dos íons trivalentes da série dos lantanídeos (Eu (III) a Lu (III)) [58,59]. Neste estudo, a caracterização seguiu a mesma proposta feita anteriormente, adicionando-se a técnica de análise elementar (C, H e N). No entanto as curvas TG foram feitas em um equipamento modelo SDT 2960 da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min, suporte de amostra de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa da amostra em torno de 7 mg. As curvas DSC foram realizadas em um DSC 2010 da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, usando cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa da amostra em torno de 5 a 6 mg. Os resultados obtidos para a estequiometria seguiram a mesma relação já anteriormente verificada. Os difratogramas de raios X permitiram verificar

que os complexos sintetizados apresentavam estrutura cristalina e três séries isomórficas. As curvas DSC dos compostos de cinamatos de Eu (III) a Lu (III) e ítrio (III) indicaram transições cristalinas. Também se verificou que a fusão dos complexos obtidos, em ambos os trabalhos realizados, ocorreu à temperatura em que as perdas de massa já eram observadas nas curvas TG/DTG. Observou-se que o ponto de fusão destes complexos aumentou com o aumento do número atômico.

Prosseguindo com o estudo do ácido cinâmico, este foi empregado como agente complexante dos metais alcalino terrosos, exceto berílio e rádio [60]. As curvas TG foram obtidas a partir do equipamento TGS-2 da Perkin Elmer, em atmosfera de ar sintético, com vazão de 5 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min, cadinho de platina e massa da amostra em torno de 7 a 8 mg. As curvas DSC foram feitas em um equipamento DSC – 25 da Mettler, em cadinho de alumínio com tampa perfurada. Os difratogramas de raios X mostraram que todos os complexos eram cristalinos, e apenas os de Sr (II) e Ba (II) isomórficos. Pelas curvas TG se pode obter a estequiometria, representada pela fórmula geral:  $M(L)_2 \cdot nH_2O$ , onde M = Mg (II), Ca (II), Sr (II) e Ba (II) e n = 2, 4, 8, 3, respectivamente. As curvas DSC dos compostos de Mg (II) e Ba (II) apresentaram picos endotérmicos referente a fusão; o composto de Mg (II) apresentou um pico endotérmico que foi atribuído a transição cristalina; e os compostos de Mg (II) e Ca (II) apresentaram evento exotérmico referente a processo de recristalização.

O  $\alpha$ -cetoácido, 4-dimetilaminocinamaldeído e seu sal de sódio ( $4\text{-DM-CP}^-\text{H}^+$  e  $4\text{-DM-CP}^-\text{Na}^+$ ) foram sintetizados por Schnitzler, que fez modificações experimentais na síntese do ligante com a finalidade do aumento do rendimento deste ligante [61,62]. Os metais alcalino terrosos, exceto berílio e rádio, chumbo (II) e alguns

metais de transição foram estudados com o ligante no estado sólido. As curvas TG-DTG e DSC foram obtidas usando um equipamento Mettler TA 4000 e DSC-25 System, em atmosfera de ar sintético, com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, massa de amostra em torno de 7 mg, e suportes de amostra de platina para TG e de alumínio com tampa perfurada para o DSC. Os resultados obtidos por TG permitiram estabelecer a estequiometria para os complexos, seguindo a fórmula geral:  $M(4\text{-DM-CP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x = 4$  para o tório e 2 para os demais compostos e  $n = 0,5$  a 3. A decomposição térmica de Ca (II) e Sr (II) formaram como intermediários os respectivos carbonatos. Os resíduos finais foram os respectivos óxidos. Os difratogramas de raios x mostraram indícios de que os complexos de Mg (II), Ca (II) e Sr (II) eram cristalinos sem evidência de série isomórfica. Os demais não apresentaram cristalinidade.

Os complexos de 4-metoxibenzalpiruvato e 4-dimetilaminocinamalpiruvato de ferro (III) e de cromo (III) foram estudados nos estado sólido [63]. Termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), complexometria com EDTA, e difratometria por raios X pelo método do pó, foram utilizados para caracterizar os complexos obtidos. As curvas TG-DTG e DSC foram feitas em um equipamento Mettler TA-4000 System, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, com massa da amostra em torno de 7 mg usando cadinhos de platina (TG) e de alumínio com tampa perfurada para DSC. Os difratogramas de raios X mostraram que os mesmos eram amorfos. Foi observado nas curvas TG que os complexos de cromo apresentavam temperatura de decomposição menor que os compostos de ferro. O resíduo final foi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A estequiometria foi estabelecida como  $M(L)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 1$  ou 1,5.



As interações dos íons metálicos Al (III), Ga (III), In (III) e Sc (III) com os ligantes 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzalpiruvato (4-DM-BP), cinamalpiruvato (CP) e 4-dimetilaminocinamalpiruvato (4-DM-CP), foram estudados no estado sólido. As condições experimentais para as análises termoanalíticas foram: equipamento Mettler TA 4000 System, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra em torno de 7 a 8 mg. Suportes de amostra de platina e de alumínio com tampa perfurada foram usados para obter as curvas TG e DSC, respectivamente. Os resultados de difratometria por raios X mostraram que os complexos não eram cristalinos. Os dados obtidos por complexometria com EDTA e TG permitiram estabelecer a estequiometria como:  $M(L)_3 nH_2O$ , onde  $0 < n < 2,5$ . O resíduo final para os compostos foram os respectivos óxidos metálicos [64,65].

Os complexos no estado sólido de 4-clorobenzalpiruvato de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II) foram preparados reagindo-se a solução aquosa de 4-clorobenzalpiruvato de sódio com as soluções dos respectivos íons metálicos [66,67]. O comportamento térmico, TG/DTG e DSC, foram avaliados nos equipamentos TGS-2 da Perkin Elmer e no DSC-25 da Mettler, respectivamente. As condições experimentais para as curvas TG foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 5 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min e suporte de amostra de platina. Para as curvas DSC, as condições experimentais foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min e suporte de amostra de alumínio com tampa perfurada. Os resultados obtidos por TG e análise elementar permitiram determinar o grau de hidratação e estabelecer a estequiometria dos complexos como  $M(4-Cl-BP)_2 nH_2O$ , onde  $n = 1$  ou  $2$ . Os resíduos finais foram os

respectivos óxidos metálicos –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}$ . Para os compostos de Cu (II), Zn (II) e Pb (II), os cálculos pelas curvas TG mostraram que houve perda desses metais. Testes realizados com a digestão desses compostos em luz ultravioleta com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , e complexometria com EDTA comprovaram a volatilização desses íons. Sugeriu-se que os complexos de cobre e zinco interagem com os íons cloreto na posição *para* do anel benzênico do ligante. Os difratogramas de raios X dos compostos de Mn (II), Fe (II), Co (II) e Ni (II) apresentaram-se cristalinos e com evidências de serie isomórfica.

O estudo termoanalítico, no estado sólido, dos 4-clorobenzalpiruvatos de ítrio (III) e lantanídeos trivalentes foi estudado por Fernandes [68,69,70]. As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se um equipamento Mettler TA 4000 System, em atmosfera de ar sintético e de  $\text{CO}_2$  com vazão de 150 e 90 mL/min, respectivamente. A razão de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando suporte de amostra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (TG/DTG) e alumínio com tampa perfurada (DSC), e amostra em torno de 7 mg. As curvas DTA foram obtidas utilizando-se um equipamento SDT 2960 Simultâneo da TA Instruments em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa da amostra em torno de 7 mg. Também foram realizados estudos relativos a entalpia ( $\Delta H$ ) de desidratação por DSC, de alguns complexos estudados. As condições utilizadas foram: atmosfera de ar sintético e  $\text{CO}_2$ , razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa da amostra em torno de 5 mg. A faixa de temperatura foi entre 30 a  $200^\circ\text{C}$ . As curvas TG e complexometria com EDTA permitiram determinar a estequiometria dos compostos como  $\text{M}(4\text{-Cl-BP})_3 n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 1,5$  a  $2,0$ . Os resíduos finais dos complexos apresentaram a presença de íons cloreto, com

formação de oxicloreto e também óxidos dos respectivos íons metálicos. Este fato foi confirmado pelos cálculos das curvas TG e também por testes qualitativos e difração de raios X. Nas curvas TG não foi observado a formação de dioxicarbonatos ou oxicarbonatos, onde foi sugerido há influência do cloro, substituinte do anel benzênico, como principal motivo da não formação destes compostos. Os difratogramas de raios X mostraram que os complexos estudados não possuíam estrutura cristalina.

Fernandes, realizou um estudo comparativo entre as etapas de decomposição térmica de curvas TG de alguns compostos de ítrio e lantanídeos trivalentes, envolvendo diferentes ligantes fenil-sulbstituídos (4-Cl-BP, 4-MeO-BP, CP, 4-DM-BP e DM-CP) [71]. Os ligantes avaliados foram caracterizados por TG e DTG, utilizando dois tipos de equipamentos; a termobalança TS-2 da Perkin Elmer foi feita a análise dos complexos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato e um equipamento TA-4000 System da Mettler foi utilizado para as demais análises. Devido a diferentes tipos de aparelho e também aos parâmetros experimentais utilizados, a comparação entre o processo de desidratação e decomposição térmica dos complexos não foi possível estabelecer uma correlação entre os resultados.

Os 4-metilbenzalpiruvatos de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II) foram preparados a partir de solução aquosa do ligante com a solução dos respectivos íons metálicos [72,73]. As curvas TG/DTG e TG-DTA foram feitas em um equipamento SDT 2960 Simultâneo da Instruments e os parâmetros instrumentais para a obtenção destas foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 98 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min, suporte de amostra de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa da amostra em torno de 7 mg. As curvas DSC foram feitas nas mesmas condições, com exceção do suporte de amostra que foi cadinho de alumínio com tampa perfurada. Os

difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram complexos com estrutura cristalina, mas sem evidência de formação de série isomórfica. Os resultados obtidos por TG e complexometria com EDTA permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, como na formula geral:  $M(4\text{-Me-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 0, 2$  ou  $3$ . As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos em correspondência com as curvas TG.

Complexos no estado sólido de 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP), cinamalpiruvato (CP) e 4-dimetilaminocinamalpiruvato (4-DM-CP) de tório (IV) foram estudados por Schnitzler et. al. [74]. Estes compostos foram preparados pelo controle de pH das soluções dos ligantes e também de tório (IV). Os precipitados foram caracterizados por TG, DTG, DSC e complexometria por EDTA. As curvas termoanalíticas foram obtidas em um equipamento da Mettler TA –4000 System, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra em torno de 7 a 8 mg. Suportes de amostra de platina e alumínio com tampa perfurada foram utilizados para as análises por TG/DTG e DSC, respectivamente. Os resultados obtidos por difratometria de raios X mostraram que todos os complexos eram amorfos. Os cálculos realizados pelas curvas TG mostraram a formação de hidróxi – complexos. Os resultados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, como na formula geral:  $\text{Th}(\text{L}_x)(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x = 1$  a  $3$ ,  $y = 0$  a  $3$  e  $n = 0,5$  a  $2,5$ . As curvas DSC não apresentaram picos endotérmicos com a perda de água de constituição dos hidróxi – complexos, indicando que a perda ocorre simultaneamente com o ligante, prevalecendo a reação exotérmica da oxidação do ligante.

Os 4-metoxibenzalpiruvato com ítrio (III) e lantanídeos trivalentes, exceto promécio, foram preparados a partir das soluções do sal de ligante e dos íons metálicos [75,76,77]. As curvas termoanalíticas foram feitas em um equipamento SDT 2960 Simultâneo e DSC 2010, ambos da TA Instruments. As curvas TG-DTA foram obtidas em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com massa da amostra em torno de 7 a 8 mg, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min e razão de aquecimento de 20°C/min. As curvas DSC foram obtidas em cadinho de alumínio com tampa perfurada, atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min. Os resultados analíticos e termoanalíticos mostraram que a estequiometria dos complexos obedecia a fórmula geral  $\text{M}(\text{4-Me-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $1 \leq n \leq 1,5$ . Os difratogramas de raios X mostraram que todos os complexos eram não cristalinos. Os resíduos finais foram os respectivos óxidos.

Os complexos de 2-clorobenzalpiruvatos de Al (III), Ga (III), In (III) e Sc (III) foram preparados a partir de soluções aquosas do ligante e dos respectivos íons metálicos e caracterizados e estudados por Bannach [78,79,80]. As curvas termoanalíticas foram feitas em um equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960 Simultâneo em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min, com razão de aquecimento de 10°C/min, em suporte de amostra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com massa de amostra em torno de 7 mg. Os resultados obtidos por difratometria por raios X mostraram que os compostos não eram cristalinos. Os dados termoanalíticos permitiram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos complexos, os quais seguiam a fórmula geral  $\text{M}(\text{2-Cl-BP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 1,5$  a 2,5. Os resíduos finais foram os respectivos óxidos.

Complexos de 4-clorobenzalpiruvato de metais alcalino terrosos, exceto berílio e rádio foram sintetizados e estudados por técnicas termoanalíticas [81]. As curvas TG-DTA simultânea e DSC foram obtidas em um equipamento SDT 2960 e DSC 2010 ambos da TA Instruments, em atmosfera de ar sintético com vazão de 150 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min e com massa da amostra em torno de 7 a 8 mg. Suporte de amostra de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de alumínio com tampa perfurada foram utilizados para as análises em TG-DTA e DSC, respectivamente. Os dados analíticos permitiram estabelecer a estequiometria dado pela fórmula geral M(4-Cl-BP)<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O, onde n = 1, 2 ou 3. Para todos os complexos houve a formação de intermediários como oxicloreto ou carbonato.

Os complexos de 4-metilzenalpiruvatos de Al (III), Ga (III), In (III) e Sc (III) foram preparados a partir das respectivas soluções de ligante e íons metálicos [82]. As curvas TG-DTA simultânea e DSC foram obtidas nos equipamentos SDT 2960 e DSC 25 ambos da TA Instruments e Mettler TA 4000 System, respectivamente. Foi utilizada atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min (TG-DTA) e 150 mL/min (DSC), razão de aquecimento de 20°C/min e com massa da amostra em torno de 7 mg para Ga (III) e In (III) e de 4 mg para Al (III) e Sc (III). Suportes de amostra de platina e de alumínio com tampa perfurada foram utilizados para as análises em TG-DTA e DSC, respectivamente. Os difratogramas de raios X mostraram complexos não-cristalinos. Os dados analíticos mostraram que a estequiometria e hidratação dos compostos seguiam a fórmula geral ML<sub>3</sub> nH<sub>2</sub>O, onde n = 2 ou 3.

A síntese e o estudo dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos, exceto promécio, e ítrio (III), no estado sólido, foi realizada por Bannach [83]. As curvas termoanalíticas foram obtidas em um equipamento SDT 2960 TG-DTA Simultâneo da

TA Instruments e em um DSC-25 da Mettler. Utilizou-se como suporte de amostra, cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (para TG-DTA) e de alumínio com tampa perfurada (para DSC), razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min e massa da amostra em torno de 9 mg e 5 mg para TG-DTA e DSC, respectivamente. Os dados analíticos permitiram estabelecer a estequiometria com a fórmula geral  $\text{M}(\text{2-Cl-BP})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n = 0, 2$  ou  $3$ . As curvas TG mostraram que houve formação de complexos intermediários, os quais foram testados qualitativamente com dissolução dos resíduos em ácido nítrico (HCl) e analisados por solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e verificado que havia a presença de íons cloreto. Os resíduos finais, após decomposição dos intermediários, foram os respectivos óxidos. Observou-se que a estabilidade térmica dos intermediários diminuía com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos. Os difratogramas de raios X mostraram que os complexos de terras céricas foram obtidos no estado cristalino com os compostos de La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III) evidenciando formação de série isomórfica. Os complexos formados a partir de terras ítricas foram obtidos no estado amorfo, sendo relacionados a baixa solubilidade dos mesmos.

Complexos no estado sólido entre o ligante 2-metoxibenzalpiruvato de ítrio (III) e lantanídeos (trivalentes) foram estudados e caracterizados por Ionashiro [84,85,86]. As curvas termoanalíticas foram obtidas usando os equipamentos SDT 2960 Simultâneo TG-DTA e DSC 2010 ambos da TA Instruments em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , massa da amostra em torno de 7 mg. Suportes de amostra de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e de alumínio com tampa perfurada foram utilizados para as análises para TG-DTA e DSC, respectivamente. Os difratogramas de raios X mostraram que os complexos de terras céricas eram amorfos

e diferentes dos obtidos para os compostos de 4-metoxibenzalpiruvato estudados anteriormente [41,42].

Alguns estudos citados anteriormente utilizaram como técnica complementar a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Estes estudos se fundamentaram basicamente em elucidar como os íons metálicos estavam coordenados pelos ligantes a partir do grupo carboxílico e/ou envolvimento da carbonila cetônica. De um modo geral, os pesquisadores observaram que as bandas características dos grupos carboxilas ou carbonila cetônica sofriam alteração simétrica e assimétrica quando havia interação com algum íon metálico. Observou-se que as bandas referentes aos oxigênios do grupo carboxílico estavam mais envolvidas no efeito de coordenação dos metais estudados.

## 2.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS UTILIZADAS

### 2.2.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

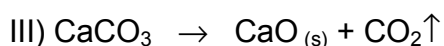
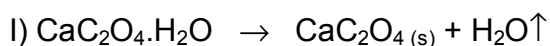
A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que fornece informações a respeito do comportamento térmico de uma substância que podem ganhar ou perder massa em função da temperatura ou do tempo. O resultado da alteração de massa da substância fornecerá informações relativas à sua estabilidade térmica e também dos compostos formados durante o aquecimento e resíduo final, quando houver [87].

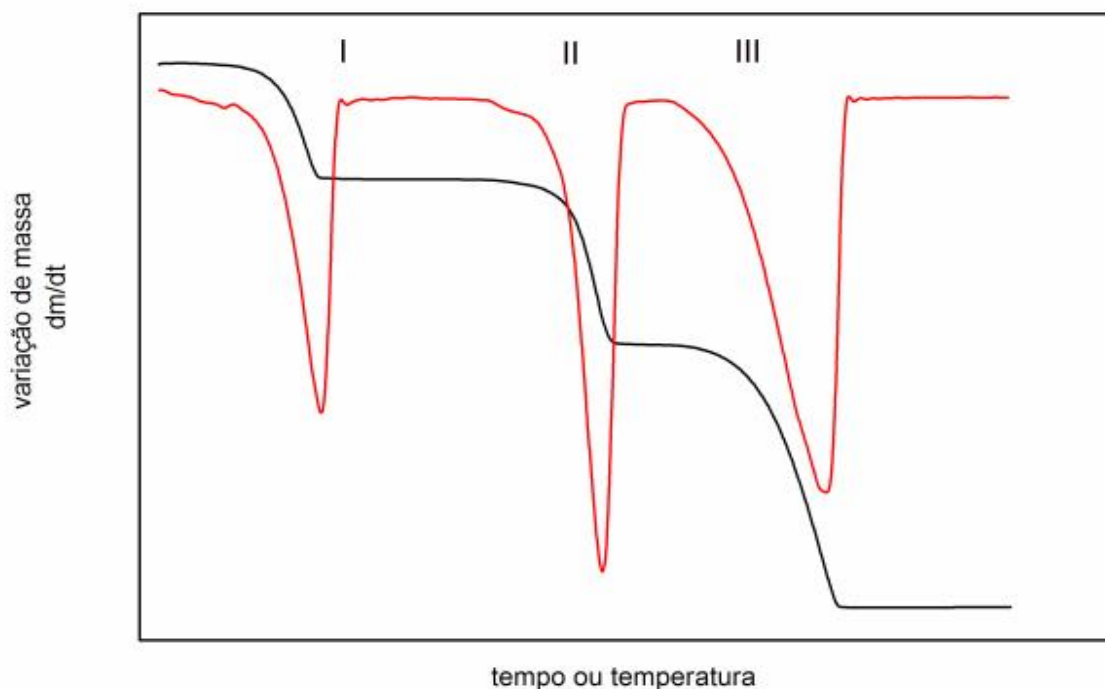


O registro obtido desta medida é chamado de curva termogravimétrica ou curva TG. A massa deve ser colocada em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou temperatura (T) em abscissas, com valores decrescentes da direita para a esquerda [88].

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira de uma eventual variação de massa da curva termogravimétrica. Os picos obtidos são chamados de curva termogravimétrica derivada ou curva DTG e são proporcionais à perda de massa da amostra. A derivada deve ser colocada em ordenadas, com as perdas de massa voltadas para baixo e o tempo (t) ou temperatura (T) em abscissas, com os valores crescentes da esquerda para a direita [87,88].

Na Figura 1 é apresentada as curvas TG e DTG de uma amostra de oxalato de cálcio monohidratado, com suas respectivas perdas de massa durante o aquecimento, conforme as equações de reações descritas a seguir:





**Figura 1:** Curva TG (preto) e DTG (vermelho) do oxalato de cálcio.

## 2.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a temperatura de uma substância é comparada com a temperatura de um material de referência termicamente inerte, enquanto que a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As medições de temperatura são diferenciais, ou seja, ( $T_a - T_r = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, considerando que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = \text{constante}$ ) [89].

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura

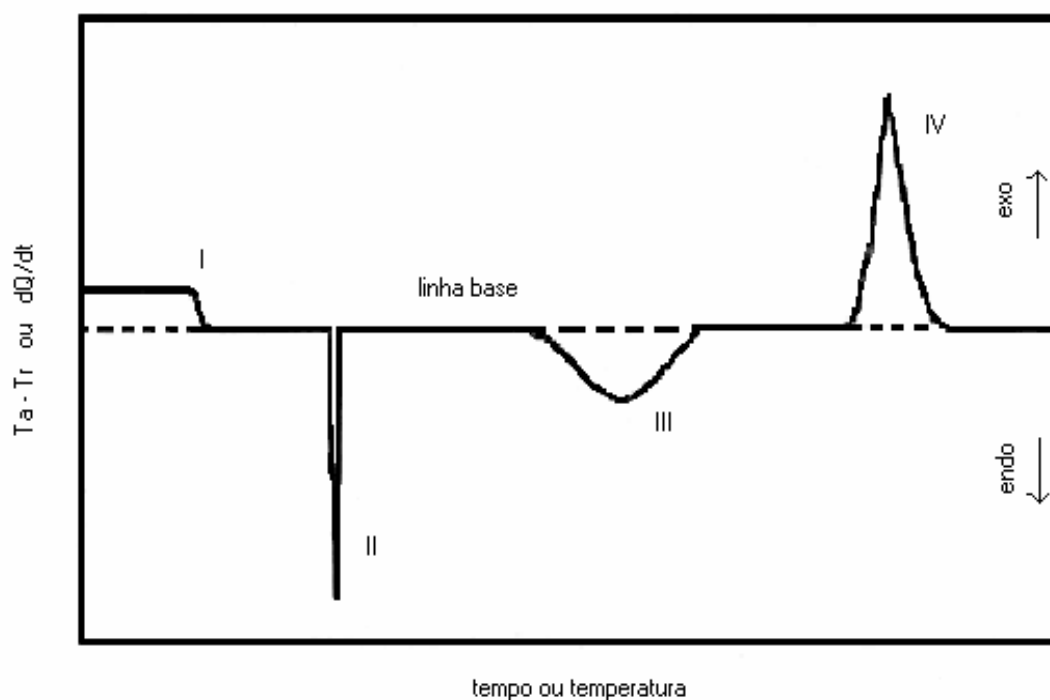
enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. De acordo com o método de medição utilizado, existem duas modalidades: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. Na DSC com compensação de potência, a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente, em células ou ambientes diferentes, pelo uso de aquecedores individuais. O parâmetro medido é a diferença na potência de entrada dos aquecedores,  $d$  ( $dQ/dt$  ou  $dH/dt$ ). No DSC por fluxo de calor, a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente em uma mesma célula ou ambiente, pela aplicação de energia elétrica quando aquecidos ou resfriados a uma razão linear. A curva obtida é o registro do fluxo de calor  $dQ/dt$  em  $\text{mcal s}^{-1}$  como função da temperatura [89,90].

Através das curvas DTA e DSC, as mudanças na temperatura da amostra devido à decomposição da amostra, oxidação, fusão, sublimação, vaporização, modificação na estrutura cristalina da amostra, reações de desidratação, e outras reações químicas são registradas como reações endotérmicas ou exotérmicas [87,90].

As curvas registradas em análise térmica diferencial (DTA) são chamadas de curva de análise térmica diferencial ou curva DTA, e as diferenças de temperatura ( $\Delta T$ ) devem ser colocadas nas ordenadas, com as reações endotérmicas voltadas para baixo e tempo ( $t$ ) ou temperatura ( $T$ ) devem ser colocados em abscissas, com os valores crescentes da esquerda para a direita. As curvas DSC são chamadas de curva calorimétrica ou curvas DSC e são muito semelhantes as curvas DTA, exceto a unidade do eixo da ordenada ( $dQ/dt$  ou  $dH/dt$ ). Aconselha-se que nas curvas DTA e

DSC sejam colocados setas indicativas que mostrem a natureza dos eventos, ou seja, se são endotérmicos ( $\downarrow$ ) ou exotérmicos ( $\uparrow$ ) [88,89,90].

A Figura 2 apresenta um esquema genérico dos possíveis eventos térmicos que podem ocorrer durante aquecimento ou resfriamento em uma amostra durante um ensaio feito por DTA ou DSC. Em I é apresentado uma mudança da linha base, II e III são picos que caracterizam eventos endotérmicos e IV um pico que caracteriza uma evento exotérmico.



**Figura 2:** Representação de uma curva DTA ou DSC com possíveis reações durante aquecimento.

### 2.2.3 Fatores que Afetam as Curvas Termoanalíticas

As curvas termoanalíticas obtidas estão sujeitas a alguns fatores que podem alterar o perfil e o sentido dos eventos térmicos e assim colocar em dúvida o real valor dos dados obtidos. Podem ser divididos em: a) fatores instrumentais e b) fatores ligados à amostra.

A Tabela 1 apresenta duas categorias de fatores que podem afetar as curvas termoanalíticas.

**Tabela 1:** Alguns dos fatores que podem afetar as curvas termoanalíticas\*.

| fatores instrumentais    | fatores ligados à amostra          |
|--------------------------|------------------------------------|
| razão de aquecimento     | quantidade da amostra              |
| atmosfera do forno       | dimensão das partículas da amostra |
| geometria do cadinho     | calor de reação da amostra         |
| geometria do forno       | empacotamento da amostra           |
| composição do cadinho    | natureza da amostra                |
| sensibilidade da balança | condutividade térmica              |

Fonte: \* [87,90]

#### 2.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

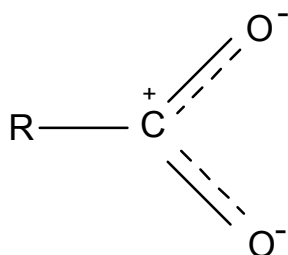
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica muito utilizada para o estudo de compostos orgânicos, que possuem grupamentos químicos com ligações covalentes, os quais absorvem radiação na região do infravermelho e se convertem em energia de

vibração molecular que gera uma série de bandas. Estas bandas correspondem a comprimentos de onda ( $\mu\text{m}$ ) ou número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), os quais são característicos para cada mudança de nível vibracional na molécula.

As intensidades de absorção das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia transmitida e a energia que incide na amostra e a absorbância é o logaritmo na base 10 da transmitância ( $A = \log_{10} (1/T)$ ).

Os números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), gerados pela absorção na região do infravermelho (FTIR) são caracterizadas por vibrações moleculares entre os átomos de uma molécula. As duas principais são: deformações axiais e deformações angulares. As deformações axiais ou estiramentos são movimentos rítmicos ao longo do eixo de uma ligação, de forma que a distância aumente e diminua de maneira alternada. As deformações angulares correspondem a alterações nos ângulos da ligação entre os átomos e a estrutura molecular como um todo [91].

Os diferentes tipos de frequência podem ser utilizados para a análise de compostos orgânicos que tendem a formar complexos com íons metálicos, onde se pode observar o efeito de coordenação mediante a possível formação e deslocamento das bandas de absorção [92]. Portanto, os complexos formados entre íons metálicos e compostos orgânicos que possuem grupos carboxila ou outros grupamentos que possuem pares de elétrons disponíveis podem ser compreendidos através de análises de infravermelho. Por exemplo, o grupo carboxila pode formar uma espécie chamada de ânion carboxilato, que possui elétrons compartilhados em uma estrutura de ressonância, como apresentado na Figura 3:

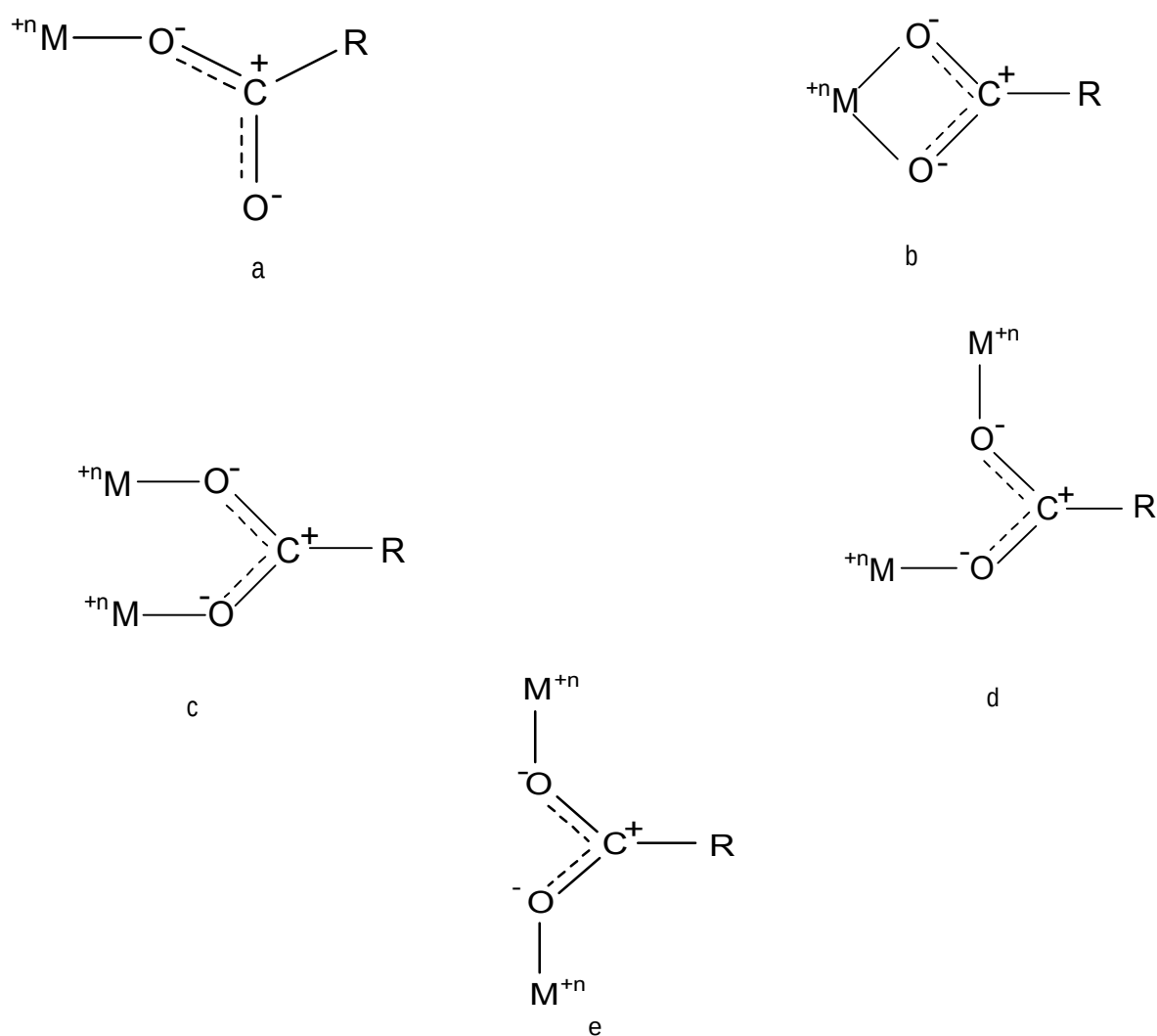


**Figura 3:** Estrutura de ressonância do ânion carboxilato.

Os espectros de absorção na região do infravermelho de compostos orgânicos que possuem os ânions carboxilato mostram que há o aparecimento de duas bandas de absorção características, uma das quais é a deformação axial assimétrica (região entre  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) e a outra é a deformação axial simétrica (região em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ ). Deve-se lembrar que as bandas de absorção do grupo carbonila ( $\text{-C}=\text{O}$ ) de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, etc, estão nas regiões próximas de  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Quando os ácidos carboxílicos são convertidos em seus sais, as bandas do grupo carbonila podem deslocar ou sofrer uma sobreposição das bandas do ânion carboxilato [91].

O ânion carboxilato pode interagir com íons metálicos, que são coordenados por este grupo, com a possível formação de um anel de quatro átomos ou de outros modos de interação, com apresentado na Figura 4. Em a temos o íon carboxilato agindo como um ligante monodentado, em b como bidentado e em c como um ligante bidentado com ligação simétrica entre os dois íons metálicos. Na Figura 4 d a simetria de um dos metálicos esta de modo simétrico e o outro de modo assimétrico; na Figura 4 e há dois íons metálicos que estão coordenados de modo assimétrico.

No entanto, estes modos de interação dependerão da natureza do íon metálico que poderá causar a formação de efeito indutivo devido as cargas parciais de cada átomo envolvido. O efeito indutivo poderá ocasionar uma redução ou aumento no comprimento de ligação entre o íon metálico e o oxigênio [92].



**Figura 4:** Diferentes formas de coordenação entre ânions carboxilato e íons metálicos, onde  $M^{+n}$  representa os íons metálicos com diferentes números de oxidação.



Assim, as bandas de absorção poderão sofrer ou não deslocamentos significativos de suas frequências, apresentando bandas de absorção mais largas ou redução da intensidade da absorção.

No entanto, somente as análises de espectroscopia na região do infravermelho forneceram indicação da ocorrência de complexação ou da maneira em que ocorreu a interação. Assim, se faz necessário, por exemplo, do uso de ensaios de ressonância magnética nuclear (RMN) ou de difratometria por raios X (não pelo método do pó) como complemento para se fazer uma avaliação mais exata da estrutura do complexo [92].

#### 2.2.5 Difratometria de raios X

A radiação denominada como “raios X” foram descobertos em 1895 pelo Prof. Wilhelm Konrad Rontgen (1845-1923) na Universidade de Wurzburg (Alemanha). Rontgen observou que os raios X são “produzidos” a partir do bombardeamento do ânodo por elétrons que provinham do cátodo. Depois da descoberta, houve dúvida em relação à natureza dos raios X: alguns achavam que uma hipótese cospular explicaria melhor sua propriedade, enquanto que outros achavam que os raios X provinham da luz comum, mas com comprimentos de onda muito menores. Alguns anos mais tarde, 1912, mostrou-se que a segunda hipótese era correta [93].

Os raios X produzidos podem ser acelerados por alta tensão que podem ser polarizadas, refratadas e refletidas. As radiações mais utilizadas na difração de raios X são os  $K\alpha$ , com comprimento de onda entre 0,56 e 2,29 Å. Em geral, a força de

penetração da radiação aumenta com a diminuição do comprimento de onda. Em difratometria, utiliza-se em geral, raios X de comprimento de onda grandes (chamados de raios X “moles”) ou de comprimento de onda pequenos (chamados de “duros”). É indispensável que a radiação seja monocromática, porque normalmente as linhas ( $K\alpha$  e  $K\beta$ ) são emitidas simultaneamente, por isso há a necessidade de filtrar o feixe para a eliminação de radiação indesejável [93].

A difração de raios X pelos cristais é o resultado de um processo em que os elétrons de um átomo, de um determinado sistema, sofrem incidência de um campo elétrico externo. A colisão de uma onda eletromagnética fará com que o elétron seja excitado pelo campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas da mesma frequência e magnitude que os raios incidentes. Quando uma onda atinge a superfície de um cristal, uma porção das ondas eletromagnéticas é difratada pela superfície do cristal; outra porção destas ondas penetra a camada superior do cristal e é novamente difratada, assim sucessivamente. Os raios X difratam tem duas direções principais, ou seja, os átomos estão centrados em um plano cristalográfico ( $hkl$ ) e essas direções correspondem ao prolongamento do feixe incidente e também a reflexão do plano (Figura 5).

Baseado no conjunto de planos paralelos de um cristal, W. L. Bragg formulou a expressão matemática:

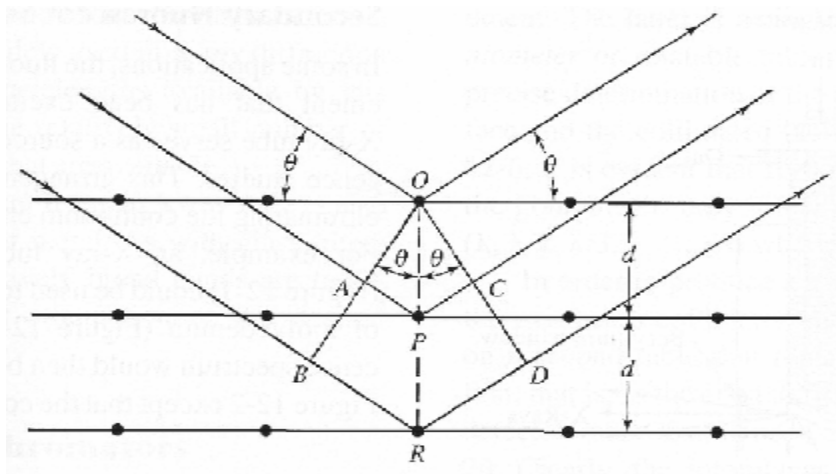
$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin \theta$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,

$d_{(hkl)}$  é a distancia interplanar,

$\theta$  é o ângulo de Bragg (ângulo formado pelo feixe incidente no plano dos átomos),

$n$  é o número inteiro correspondente a ordem de difração (AP, PC, BR, RD, etc).



**Figura 5:** Difração de raios X em um cristal.

Os ângulos  $\theta$ , em que o cristal pode difratar raios X, dependem fundamentalmente dos espaçamentos interplanares  $d_{(hkl)}$  do retículo e os valores de  $d$ , dependem das dimensões da estrutura cristalina. A consequência disto, é que se houver dois materiais com o mesmo tipo e dimensões da célula unitária, produzem o mesmo difratograma de raios X, mesmo não apresentando composição química semelhante. Portanto, a posição das reflexões e o arranjo e forma da célula unitária são características da estrutura cristalina do material [93,94].

## 2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) consiste basicamente de coluna óptico-eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle

eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, por um feixe de elétrons de alta energia, que são focalizados num ponto da amostra; os elétrons da amostra são excitados e tendem, portanto, a emitir elétrons. Assim, esses elétrons (da amostra) são “coletados”, amplificados e convertidos em sinal elétrico e então convertidos em imagem. Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no tubo de raios catódicos (TRC) é varrido sincronicamente sobre um lastro geometricamente similar. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC).

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a observação e registro de imagens tridimensionais de uma amostra a ser examinada, quando a amostra é irradiada com a emissão de um fino feixe de elétrons primários. Eventualmente, se for utilizada uma voltagem aceleradora alta demais pode trazer conseqüências: o feixe de elétrons primário pode penetrar profundamente, abaixo da superfície, aumentando a zona de excitação primária em profundidade e diâmetro. Isso resultaria em uma perda de detalhes estruturais da superfície observada, dada ao aumento na geração adicional de sinais. A voltagem aceleradora, portanto, é um dos fatores de grande importância para a resolução das imagens fornecidas pela SEM. Além disso, salienta-se o fato de que alta voltagem aceleradora pode ser danosa para amostras delicadas, pois pode promover seu aquecimento. Uma conseqüência comum, nesse caso, é o aparecimento de rachaduras na superfície da amostra, se bem que este problema pode também ter outras causas [95, 96].

### 2.2.7 Princípios da Determinação Cinética por Flynn-Wall-Ozawa

Devido a grande ênfase dada a cinética no estado gasoso ou mesmo no líquido, nos habituamos a estas teorias, pois consideramos as leis que envolvem a mudança de concentrações dos reagentes (líquidos ou gasosos) como expresso na equação a seguir:



Que pode ser escrita da seguinte maneira [97,102]:

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = \frac{d[E]}{dt} \quad (2)$$

onde [D] e [E] são as concentrações em função do tempo ou temperatura e *taxa* significa a velocidade de desaparecimento. Assim, se considerarmos que a reação é de primeira ordem (somente a molécula D desaparece para produzir a molécula E), a taxa de reação pode ser escrita como:

$$taxa = -\frac{d[D]}{dt} = k[D] \quad (3)$$

onde k é a constante de velocidade ou reação. Assim, se consideramos que k varia com a temperatura, e, portanto, segue o comportamento de Arrhenius (que expressa a relação entre a velocidade de reação e a temperatura), temos então:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4)$$

onde A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação e T é a temperatura (em K).

Ao aplicarmos o logaritmo natural na equação 4, temos a seguinte equação:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (5)$$

que é correspondente a uma equação da reta, ou seja:

$$y = mx + b \quad (6)$$

onde y corresponde a  $\ln k$ ,  $m = -\frac{E_a}{R}$ ,  $x = \frac{1}{T}$  e  $b = \ln A$ .

Se obtivermos os valores da constante de velocidade k a diferentes temperaturas, e assim construir um gráfico de  $\ln k$  vs T, um gráfico de  $\ln k$  em função de  $\frac{1}{T}$  que resultará numa reta com inclinação de  $-\frac{E_a}{R}$ . No entanto, esta interpretação da constante é fundamentada na idéia de que o estado de transição é um gás ou líquido.

Para o estado sólido há um estado de difusão ou perda de produto gasoso e, portanto, a energia de ativação para o estado sólido não deve ser interpretada nos termos de comportamento líquido ou gasoso.

Atualmente, muitos pesquisadores têm realizado estudos de reações de desidratação, decomposição ou cristalização no estado sólido utilizando o método não-isotérmico, a partir de três ou mais curvas TG ou calorimétricas (DSC), visto que há mais facilidade na operação do aparelho nesta condição do que em método isotérmico. Além do mais, em condição isotérmica, é necessário um tempo maior da amostra sob este regime e, também, devido ao fato da necessidade de um tempo de

reação da amostra em um intervalo muito curto, sendo, portanto, difícil de controlar o sistema [97].

De maneira especial, as curvas TG é uma técnica que vem sendo utilizada para o estudo da decomposição térmica de diversos tipos de amostras, mas especificamente para materiais sólidos. Assim, a partir das curvas TG propõem-se o estudo das amostras sólidas deste trabalho, fornecendo informações sobre a desidratação e decomposição térmica para a determinação dos parâmetros cinéticos e do modelo cinético da reação e constatação do efeito de compensação cinética.

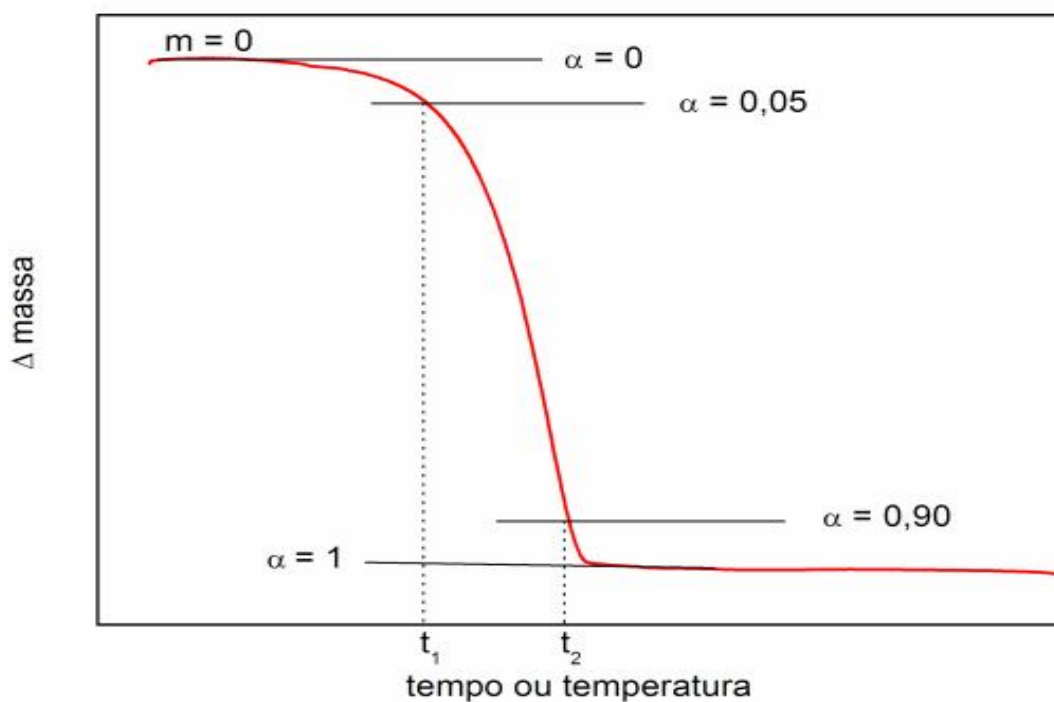
Neste trabalho, foram utilizadas as equações isoconversionais propostas por Flynn-Wall-Ozawa para a determinação dos parâmetros cinéticos, isto é, energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) e fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min.}$ ). Neste método são utilizados dados integrais das curvas TG em diferentes razões de aquecimento lineares (procedimentos não-isotérmicos, como por exemplo, 5, 10 e 20°C min<sup>-1</sup>), onde os valores de  $E_a$  são estimados para cada grau de conversão ( $\alpha$ ) selecionado da curva TG, como representado, a seguir, na Figura 6 [98,99,100].

Quando são utilizadas curvas TG para procedimentos não-isotérmicos, qualquer variação de massa (geralmente perda de massa) de um material pode ser matematicamente descrito em termos de um triplete cinético como  $E_a$ ,  $\ln A/\text{min.}$  e uma expressão algébrica do modelo cinético em função da fração de conversão  $\alpha$ ,  $f(\alpha)$ .

Portanto a concentração molar dos reagentes é frequentemente substituída pela fração conversional,  $\alpha$  (Figura 6) que pode ser definida pela equação [101]:

$$\alpha = \frac{(w_t - w_0)}{(w_\infty - w_0)} \quad (7)$$

onde  $w$  é a concentração dos reagentes ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo. Os índices subscritos correspondem aos valores nos tempos inicial ( $t = 0$ ) e final ( $t = \infty$ ).



**Figura 6:** Curva de variação de massa (TG), com estimativa do grau de conversão ( $\alpha$ ).

A taxa de variação de  $\alpha$  em função do tempo é expressa na forma de equação diferencial [102]:

$$\frac{da}{dt} = k(T) f(a) \quad (8)$$

onde  $t$  é o tempo,  $f(\alpha)$  é a função que descreve o modelo cinético e  $k(T)$  a constante de velocidade dependente da temperatura.



Dado um intervalo de temperatura (não muito grande), a dependência da constante de velocidade  $k$  com a temperatura, é descrita pela equação do tipo Arrhenius, como observado na equação 4.

Para experimentos não isotérmicos, a partir de curvas TG, os quais são obtidos a razão de aquecimento linear  $\beta$  ( $\beta = dT/dt$ ), pode-se introduzir este novo termo na Equação 8 para a obter a transformação **[103]**:

$$\frac{da}{dt} = \left( \frac{da}{dT} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right) = \left( \frac{da}{dT} \right) \beta \quad (9)$$

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{b} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(a) \quad (10)$$

Com base na Equação 10 e considerando que  $A$ ,  $da/dT$  e  $E$  são independentes de  $T$  e que  $A$  e  $E$  são independentes de  $a$ , pode-se obter **[98-100,104-106]**:

$$g(a) = \int_0^a [f(a)]^{-1} da = \int_{T_0}^T \frac{A}{b} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (11)$$

$$g(a) = \frac{AE}{bR} p(x) \quad (12)$$

onde  $x = -E/RT$ .

Aplicando logaritmo na Equação 12 obteve-se:

$$\log b = \log\left(\frac{AE}{g(a)R}\right) + \log p(x) \quad (13)$$

A Equação 14 exibe a aproximação feita por Doyle **[107]** para valores de  $x$  compreendidos entre  $20 \leq x \leq 60$ .

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,457x \quad (14)$$

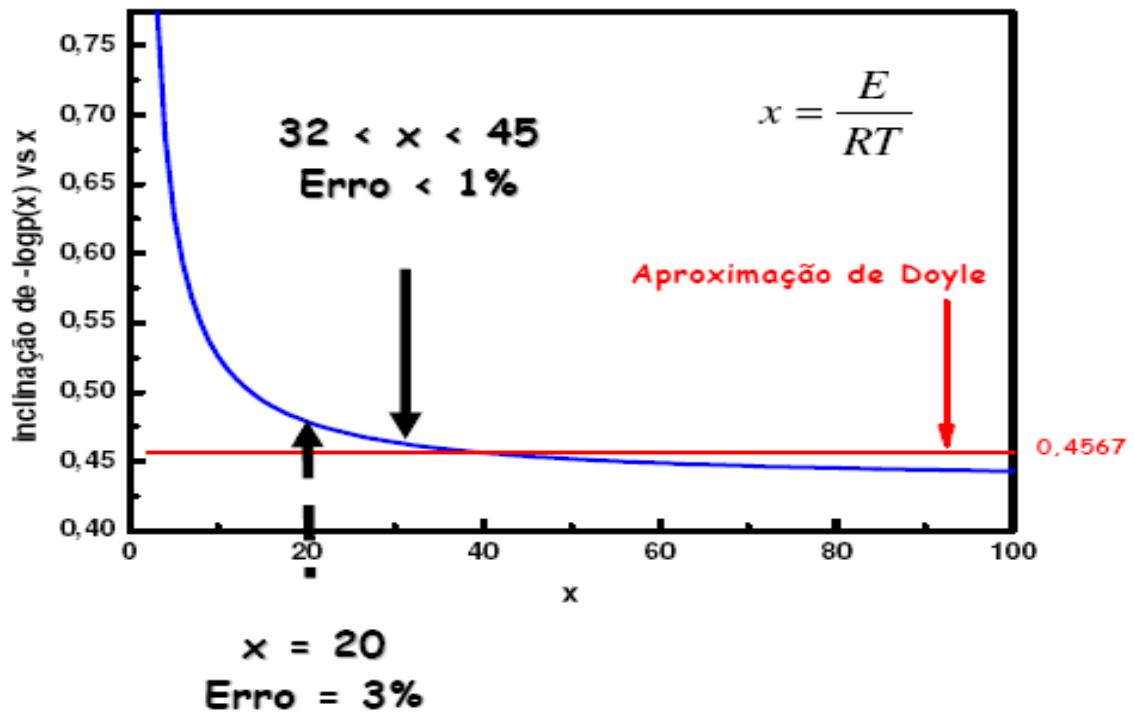


Figura 7: Representação gráfica do desvio da aproximação de DOYLE [109].

Para  $20 \leq x \leq 60$ , a aproximação de Doyle pode conduzir erros ordem de 3% e consequentemente à energia de ativação experimental possuirá erro igual ou superior a esta variação [108]. A Figura 7 exibe a representação gráfica do desvio da aproximação de Doyle [109].

Substituindo a Equação 14 na Equação 8 obtêm-se:

$$\log b \cong \log \left( \frac{AE}{g(a)R} \right) - 2,315 - 0,457x \quad (15)$$

A Equação 15 para pequenos intervalos pode ser simplificada para:

$$\frac{d \log b_j}{d 1/T} = \frac{-0,457E}{R} \quad (16)$$

onde o índice  $\beta_j$  indica diferentes razões de aquecimento. A partir da inclinação do gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$ , a energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser calculada a partir da Equação 16.

A utilização da metodologia disposta na norma técnica Test Method (ASTM) E698-99 [108] permitiu a determinação da energia de ativação ( $E_a$ ) e do fator pré-exponencial de Arrhenius ( $A$ ) a uma mesma fração conversional da reação,  $\alpha$ , para diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ). Esta metodologia baseia-se no método isoconversional sugeridos por Doyle [107,110], Flynn e Wall [111,112] e Ozawa [100,113,114] e foi utilizada para a obtenção de medidas de temperaturas correspondentes a valores fixos  $\alpha$  a partir de experimentos a diferentes razões de aquecimento, considerando  $E$  (energia de ativação) igual a  $E_\alpha$ . Portanto a  $E_\alpha$  é obtida da inclinação do gráfico  $\log \beta$  versus  $1/T$ , num valor fixo de  $\alpha$ , com mínimo de três razões de aquecimento diferentes.

O cálculo do fator pré-exponencial, de acordo com o método ASTM E698-99 [108], pode ser obtido pela Equação 17:

$$A = \frac{bE}{RT^2} \exp\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (17)$$

A utilização do método isoconversional possibilita os cálculos dos valores confiáveis de  $E_a$  e  $A$  sem ter que assumir previamente um modelo cinético definido para o mecanismo da reação estudada. Esta é uma grande vantagem deste método, uma vez que considerando frações conversionais num intervalo de  $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$  têm-

se desvios de aproximadamente 10% nos valores obtidos de  $E_a$  e  $A$ , ao passo que, o uso de  $\alpha$  fora do intervalo mencionado anteriormente e sabendo que  $0 \leq \alpha \leq 1$ , resultam em desvios maiores. Estes desvios maiores são devido a incidência de erros na interpolação da linha base na cauda do pico DTG [115].

#### 2.2.8 Metodologia para Determinação do Modelo Cinético

Conhecidos os valores de  $E$  (energia de ativação) e  $A$  (fator pré-exponencial), em seqüência determinou-se o modelo cinético que descreve adequadamente a reação de desidratação e de decomposição dos complexos.

O modelo cinético representa o mecanismo de reação, e pode ser expresso matematicamente pela função  $f(\alpha)$ . Na Tabela 2 estão apresentados os modelos cinéticos, as suas respectivas expressões para  $f(\alpha)$  e principais características dos mecanismos de reações no estado sólido [101,106,110-113].

A determinação do modelo cinético através de curvas DTG foi descrita por Málek e Koga [116,117,118,119]. Koga utilizou-se do “tempo generalizado” ( $\theta$ ) introduzido por Ozawa [111,107] para calcular as funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  de dados termogravimétricos isotérmicos e não-isotérmicos cuja descrição é mostrada a seguir.

**Tabela 2:** Modelos cinéticos, expressões para as funções  $f(\alpha)$ , e principais características dos mecanismos de reações no estado sólido [106,110,111].

| MODELO E SÍMBOLO            | $f(\alpha)$                                         | CARACTERÍSTICAS                                                                  |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Contração de área (R2)      | $(1-\alpha)^{1/2}$                                  | Movimento bidimensional                                                          |
| Contração de volume (R3)    | $(1-\alpha)^{2/3}$                                  | Movimento tridimensional                                                         |
| Johnson-Mehl-Avrami (JMA)   | $n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$      | Governado por nucleação e crescimento<br>( $n = 1,5; 2; 3; 4$ )                  |
| Prout-Tompkins (PT)         | $a(1-\alpha)$                                       | Núcleos ramificam-se e interagem-se durante crescimento                          |
| Difusão unidimensional (D1) | $\frac{a}{2}$                                       | Transporte de massa por difusão unidimensional                                   |
| Difusão bidimensional (D2)  | $[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$                            | Transporte de massa por difusão bidimensional                                    |
| Difusão tridimensional (D3) | $\frac{3[(1-\alpha)^{2/3}]}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$ | Transporte de massa por difusão tridimensional (Equação de Jander)               |
| Difusão tridimensional (D4) | $\frac{3}{2[1-(1-\alpha)^{1/3}]}$                   | Transporte de massa por difusão tridimensional (Equação de Ginstling-Brounhtein) |
| Ordem de reação (RO)        | $(1-\alpha)^n$                                      | Processo de decaimento unimolecular<br>( $n = 1; 2; 3$ )                         |
| Lei de Mampel (P1)          | $n(1-\alpha)^{1-\frac{1}{n}}$                       | Reação controlada por nucleação<br>( $n = 1; 2; 3$ )                             |
| Nucleação exponencial (E1)  | $a$                                                 | Nucleação de acordo com lei exponencial no estágio de indução                    |
| Sesták e Berggren (SB)      | $a^m(1-\alpha)^n$                                   | Autocatalítico (Genérico)                                                        |

Baseando-se em condições isotérmicas a constante de velocidade da reação do tipo Arrhenius, o “tempo generalizado” ( $\theta$ ) ou o tempo necessário para “atingir” um grau de conversão ( $\alpha$ ), é descrito por [115]:

$$q = \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (18)$$

Em condições não-isotérmicas, ou seja, o aumento linear da temperatura em função do tempo, a forma derivada da Equação 18 sofre uma modificação que é mostrada pela Equação 19. Esta modificação é devido à razão de aquecimento  $\beta$  do evento térmico estudado que deve ser considerado

$$q = \frac{1}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (19)$$

onde,  $\theta$  é o tempo de reação necessário para alcançar um determinado  $\alpha$  à uma determinada temperatura, ou seja,  $\theta$  é apenas uma medida do processo de conversão, sendo, portanto, uma medida do efeito de combinação do tempo atual e da temperatura no processo [100].

Derivando a Equação 19 em função da temperatura obteve-se:

$$\frac{dq}{dT} = \frac{1}{b} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (20)$$

Combinando as Equações 20 e 10 tem-se a expressão:

$$\frac{da}{dT} = \frac{dq}{dT} Af(a) \quad (21)$$

Reorganizando a equação 20 obteve-se a seguinte:

$$y(a) = \frac{da}{dq} = Af(a) \quad (22)$$

Extrapolando os dados de velocidade para uma “temperatura infinita” obtém-se:

$$\frac{da}{dq} = \frac{da}{dT} b \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = Af(a) \quad (23)$$

Combinando as Equações 22 e 23 tem-se a expressão para o cálculo da função  $z(\alpha)$ :

$$y(a)q = f(a)g(a) = z(a) \quad (24)$$

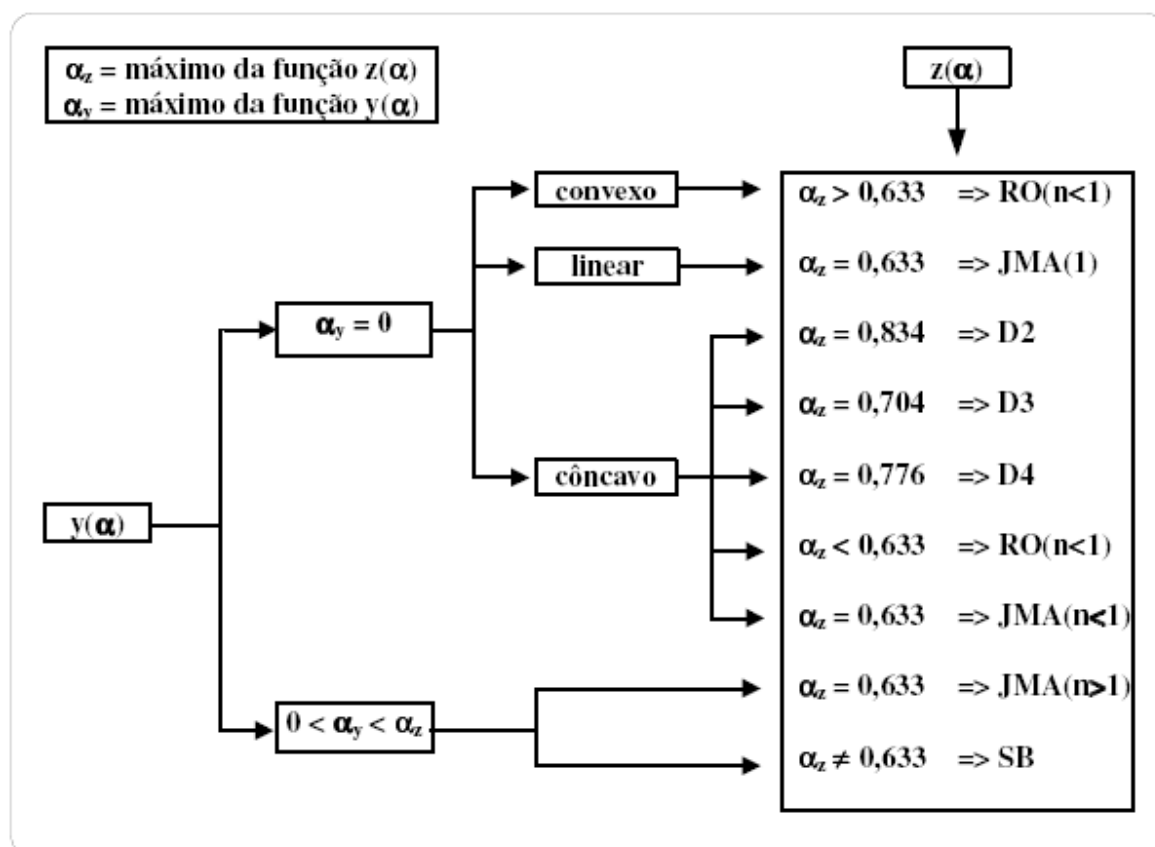
Onde  $g(\alpha)$  é a integral da função do modelo cinético definido como:

$$g(a) = \int_0^a da / f(a) \quad (25)$$

Neste trabalho, foi utilizando o método descrito por Málek e Koga [116,117,118], e a partir de dados obtidos por análise termogravimétrica, determinou-se os modelos cinéticos das reações de desidratação e de decomposição térmica dos complexos.

Consideraram-se os valores máximos das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ , e utilizando o diagrama apresentado na Figura 8 foi possível a determinação do modelo cinético da reação de decomposição.

Os valores máximos das funções normalizadas  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$ ,  $\alpha_y^*$  e  $\alpha_z^*$  respectivamente, são um indicativo da função do modelo cinético e dos expoentes cinéticos que teoricamente melhor representam o processo estudado.



**Figura 8:** Diagrama esquemático para determinação do modelo cinético.

### 2.2.9 Efeito de Compensação Cinética (KCE)

A literatura frequentemente demonstra situações onde há uma correlação entre valores experimentais de energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) [121-126]. Esta relação linear entre estes dois parâmetros cinéticos é geralmente



conhecida como o “Efeito de Compensação Cinética” (KCE). O KCE pode ser assim determinado: uma variação na  $E_a$  experimental corresponderá a uma mudança em  $A$  (fator pré-exponencial), que pode ser expressa matematicamente pela Equação 26 [115]:

$$\ln A = a + bE \quad (26)$$

onde as constantes  $a$  e  $b$  estão relacionadas com algumas características da reação de decomposição.

A existência do “Efeito de compensação cinética” tem sido observada na literatura para vários grupos de reações heterogêneas [127].

Baseados nestas informações foram obtidos os valores dos parâmetros cinéticos ( $E_a$  e  $\ln A$ ) para as diversas reações de desidratação e de decomposição térmica. Em seguida foram apresentados graficamente a relação  $\ln A$  vs  $E_a$  de todas as reações de decomposição térmica para a verificação da linearidade. A relação linear entre  $\ln A$  e  $E_a$  indica a existência do “Efeito de compensação cinética” em reações de desidratação e de decomposição térmica dos complexos.

## **CAPÍTULO III**

### **OBJETIVOS**

### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo investigar a interação, com razão estequiométrica de 2:1, do ligante 2-metoxibenzalpiruvato com os íons metálicos manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II), contribuindo com a obtenção de dados, a partir de técnicas analíticas instrumentais, sobre a estabilidade térmica e a cinética de decomposição do ligante e dos compostos formados com os íons metálicos citados, no estado sólido.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio a partir da reação de condensação de Claisen-Schmidt;
- Sintetizar os complexos a partir do ligante 2-metoxibenzalpiruvato com os íons metálicos manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II) no estado sólido com razão estequiométrica de 2:1;
- Caracterizar o ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio, o ácido 2-metoxibenzalpirúvico e os complexos formados com os íons manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II) no estado sólido, por métodos termoanalíticos, isto é, curvas TG, DTA e DSC;

- Caracterizar por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio, ácido 2-metoxibenzalpirúvico e de seus complexos formados com os íons metálicos manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II), para investigar a interação entre o ligante e os íons metálicos;
- Caracterizar por difratometria de raios X pelo método do pó dos complexos formados entre o ligante e os íons metálicos manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II), com a finalidade de investigar a formação ou não de compostos cristalinos.
- Determinar os parâmetros cinéticos, como energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré exponencial ( $A$ ) e efeito de compensação cinética (KCE) das etapas de desidratação e da primeira etapa de decomposição dos complexos no estado sólido;
- Propor modelos cinéticos para as etapas de desidratação e de decomposição dos compostos no estado sólido;

## **CAPÍTULO IV**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### 4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados no desenvolvimento de toda parte experimental e sua procedência são listados na Tabela 3. Todos os reagentes são de grau analítico.

**Tabela 3:** Relação de reagentes

| <b>reagentes</b>         | <b>procedência</b> |
|--------------------------|--------------------|
| 2-anisaldeído            | Fluka Chem. Co.    |
| acetato de sódio         | Merck              |
| acetato de amônio        | Merck              |
| ácido acético            | Merck              |
| ácido clorídrico         | Merck              |
| ácido ascórbico          | Merck              |
| alaranjado de xilenol    | Merck              |
| biftalato de potássio    | Merck              |
| brometo de potássio      | Merck              |
| cloreto de amônio        | Merck              |
| cloreto de cálcio anidro | Reagen             |
| Difenilamina             | Merck              |
| EDTA – sal dissódico     | Merck              |
| hidróxido de sódio       | Merck              |
| cloreto de zinco (II)    | Merck              |
| nitrito de cobalto (II)  | Merck              |
| nitrito de cobre (II)    | Merck              |

|                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| piruvato de sódio               | Sigma Chem. Co. |
| sulfato de ferro (II) amoniacal | Merck           |
| tiocianato de potássio          | Merck           |

## 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES UTILIZADAS

### 4.2.1 Soluções dos Íons Metálicos e Sal de Sódio do Ligante

As soluções dos íons metálicos foram preparadas a partir dos sais dos íons metálicos disponíveis e apresentados na Tabela 3. Cada sal dos íons metálicos foi pesado, em uma balança analítica LAC 214 (Quimis), e dissolvido em água destilada para a obter concentração de 0,100 mol/L. As soluções resultantes dos íons metálicos foram padronizadas utilizando um indicador metalocrômico apropriado, conforme descrito na literatura [128].

A solução do ligante foi preparada a partir de seu sal de sódio, que foi pesado e dissolvido em água destilada para a concentração de 0,200 mol/L.

### 4.2.2 Preparo da Solução Padrão de EDTA

Para preparar a solução padrão de sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) foram seguidos os métodos propostos na literatura por FLASCHKA. O EDTA foi mantido em estufa a 80°C por 2 horas e levado ao dessecador para resfriar. A seguir pesou-se a quantidade necessária do sal de sódio

de EDTA para preparar uma solução com a concentração de 0,0100 mol/L. Solubilizou-se o EDTA em água destilada previamente fervida, para que o  $\text{CO}_2$  fosse eliminado [129].

#### 4.2.3 Identificação de Íons Nitrato, Cloretos, Sulfatos e Amônio

Todos os íons foram identificados por meio de testes qualitativos, seguindo os métodos propostos por Vogel [130].

A solução de difenilamina é utilizada para determinar a presença de íons nitrato nas soluções de lavagem dos complexos sintetizados com os nitratos dos íons metálicos, pois forma um composto azul. No entanto, a difenilamina pode reagir com outros compostos oxidantes, como cloratos ( $\text{ClO}_3^-$ ), permanganatos ( $\text{MnO}_4^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), etc.

O íon amônio (cátion do grupo V) foi identificado pela reação com hidróxido de sódio e aquecimento, com conseqüente desprendimento de  $\text{NH}_{3(g)}$ . Este cátion também pode ser identificado pelo uso do reativo de Nessler, que forma um precipitado marrom ou coloração marrom, dependendo da quantidade de amônio presente na solução.

O íon cloreto foi identificado, com o auxílio de solução de nitrato de prata. A reação de cloreto com íon prata forma um composto branco pouco solúvel,  $\text{AgCl}$ .

O íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) foi identificado com o auxílio de cloreto de bário; formação de precipitado branco,  $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ .



## 4.3 SÍNTESE DO LIGANTE E PREPARO DOS COMPOSTOS METÁLICOS

### 4.3.1 Síntese do Ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio

A síntese do ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio foi realizada segundo o procedimento descrito por Reimer e Howard [12].

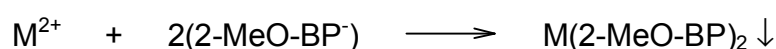
Para o preparo do ligante, foram pesados em uma balança analítica as massas necessárias de hidróxido de sódio 0,400 mol/L (NaOH) e piruvato de sódio. O NaOH foi dissolvido com água destilada em um béquer de 500 mL e posteriormente foi adicionado o piruvato de sódio lentamente sobre o NaOH, mantendo-se o sistema sob agitação continua. Depois de dissolvido todo o piruvato de sódio, submeteu-se este sistema a um banho de gelo. O 2-anisaldeído (2-metoxibenzaldeído), no estado líquido, foi adicionado lentamente no béquer, sob agitação constante, formando uma emulsão. O sistema formado foi mantido sob agitação durante 1 hora, e ao final deste tempo a emulsão desapareceu se apresentando como uma solução de aspecto marrom e límpida. Ao término desta etapa, o produto foi mantido sob agitação e também a baixa temperatura, com a adição de mais gelo no recipiente. Na seqüência, adicionou-se lentamente uma solução de ácido clorídrico 6 mol/L (HCl) (que estava na temperatura ambiente e não gelado como citado por Reimer e Howard) até não ocorrer mais a precipitação do composto amarelo brilhante, que é o 2-metoxibenzalpiruvato de sódio. Após ocorrer a precipitação, este composto foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 43 e mantido em repouso durante 24 horas. Posteriormente a este período, se dissolveu uma determinada quantidade do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio em água destilada e em seguida procedeu-se a adição

lenta de solução de HCl 6 mol/L sob a emulsão. Logo se observou a formação de um precipitado de cor alaranjada. O pH do sistema formado foi acompanhado pelo uso de papel indicador, mantendo-se em torno de 3,0.

O composto sólido (ácido 2-metoxibenzalpirúvico) foi seco em temperatura ambiente e ausência de luz durante 10 dias e após, foi triturado e mantido sob pressão reduzida em dessecador com cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ) até apresentar massa constante. Este composto foi analisado pelo seu ponto de fusão, que se apresentou em  $136^\circ\text{C}$ , o qual corresponde ao produto obtido por Reimer e Howard [12].

#### 4.3.2 Preparo dos Compostos entre o Ligante e os Íons Metálicos

O ácido 2-metoxibenzalpirúvico foi pesado e dissolvido em água destilada adicionado-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,00 mol/L para elevar o pH até próximo de 5,0. Cada complexo, com exceção do composto de ferro (II), foi preparado em temperatura ambiente e em meio aquoso sob agitação com ajuste de pH, quando necessário. Para todos os compostos, exceto para o de Manganês (II) que permaneceu em repouso durante três dias, houve a formação imediata de precipitado com a adição de dos íons metálicos na solução do ligante. A reação que caracteriza, de maneira generalizada, a formação dos complexos é dada pela equação:



onde:  $M^{2+}$  = íons metálicos estudados, 2-MeO-BP<sup>-</sup> é o 2-metoxibenzalpirúvico na forma deprotonada.

Após a formação dos complexos, estes foram deixados em repouso por 24 horas para que ocorresse a cristalização dos mesmos, com exceção para os complexos formados com Mn (II) e Fe (II) que necessitaram de um período maior para a precipitação (cerca de três dias), sendo mantidos na geladeira ( $\approx 5^{\circ}\text{C}$ ). Após o período de cristalização cada composto foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 43 e excessivamente lavados com água destilada resfriada para se retirar todo o nitrato, cloreto ou sulfato livre e/ou excesso de ligante presente. A presença do ânion era verificada na coleta de água de lavagem do precipitado, com o teste qualitativo adequado, como citado anteriormente. Os complexos obtidos foram secos à temperatura ambiente, posteriormente triturados e então mantidos em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ), onde permaneceram até massa constante.

#### 4.3.3 Complexo de Ferro (II)

Devido ao ferro possuir estado de oxidação II, o mesmo é facilmente convertido ao estado de oxidação III somente em contato com o ar atmosférico ou mesmo em solução aquosa.

Para se evitar tal oxidação, uma solução 0,1 mol/L de ferro (II) foi preparada a partir do sal de ferro amoniacal  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . A água e o ligante 2-metoxibenzalpiruvato de sódio (2-MeO-BP<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) foram mantidos, previamente, sob fluxo de nitrogênio. À água foi adicionada uma “ponta de espátula” de ácido ascórbico,

que foi dissolvido e em seguida adicionado o sal de ferro (II), que foi dissolvido com o auxílio do fluxo contínuo de nitrogênio. A solução resultante foi ajustada para pH 4 e a do ligante para pH 6. Então, a solução de ferro (II) foi adicionada lentamente sobre a solução do ligante. O béquer foi tampado e levado à geladeira onde permaneceu durante cinco dias para que houvesse a precipitação do composto  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Após este período, o precipitado foi filtrado em papel de filtro Whatman nº 43. O precipitado foi seco em temperatura ambiente e levado ao dessecador contendo cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) anidro, até massa constante.

#### 4.4 TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA DOS COMPLEXOS PREPARADOS

Para cada complexo formado, foi determinado o teor de íons metálicos por titulação complexométrica com EDTA e com o uso de indicador adequado [131,132].

As soluções contendo os íons metálicos a serem determinados foram preparadas a partir de massa de amostra de 0,1 g, utilizando-se balança analítica com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas em cadinho de porcelana em atmosfera de ar estática a 700°C em uma mufla, modelo EDGCON 3P. Os óxidos dos metais foram tratados com ácido clorídrico e a solução obtida foi devidamente diluída para uma solução de 0,100 mol/L, aproximadamente. As soluções resultantes foram tituladas em alíquotas de 10 mL e em triplicata.

A Tabela 4 apresenta o tipo de titulação complexométrica, com o respectivo tampão, indicador utilizado para cada íon metálico e também a viragem de cor no ponto final.

**Tabela 4:** Titulação complexométrica de cada íons metálico estudados.

| metal    | titulação | pH    | tampão <sup>a</sup>                          | indicador <sup>b</sup> | viragem de cor      |
|----------|-----------|-------|----------------------------------------------|------------------------|---------------------|
| Mn (II)  | retorno   | 5 – 6 | NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> Ac <sup>-</sup> | alar. de xilenol       | amarelo p/ rosa     |
| Fe (III) | direta    | 2 – 3 | HCl                                          | tioc. de potássio      | vermelho p/ incolor |
| Co (II)  | retorno   | 5 – 6 | NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> Ac              | alar. xilenol          | amarelo p/ rosa     |
| Ni (II)  | retorno   | 5 – 6 | NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> Ac              | alar. xilenol          | amarelo p/ rosa     |
| Cu (II)  | retorno   | 5 – 6 | NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> Ac              | alar. xilenol          | amarelo p/ rosa     |
| Zn (II)  | direta    | 5 – 6 | NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> Ac              | alar. xilenol          | rosa p/ amarelo     |

<sup>a</sup> NH<sup>+</sup><sub>4</sub>Ac = acetato de amônio; <sup>b</sup> alar. xilenol = alaranjado de xilenol e tioc. de potássio = tiocianato de potássio.

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA - SEM

No presente trabalho as imagens foram obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM, as quais foram realizadas num microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva de raios X - EDX e a uma câmara fotográfica. As amostras, em pó, foram recobertas com ouro depositado por “sputtering”, através de um metalizador EDWARDS 150B.

#### 4.6 CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS PARA O USO DA TERMOGRAVIMETRIA (TG), ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os experimentos TG-DTA e DSC foram realizadas nos equipamentos, TG-DTA simultâneo e DSC, modelos SDT 2960 e DSCQ 10, respectivamente, ambos da TA Instruments Co.. Estes aparelhos foram previamente aferidos de acordo com os procedimentos sugeridos pelo fabricante do equipamento antes de se realizar as análises referentes ao comportamento térmico dos complexos no estado sólido entre a temperatura ambiente e 1000°C para TG-DTA e até 600°C para DSC.

O aparelho SDT 2960 é equipado com uma termobalança horizontal, capaz de operar simultaneamente nos modos TG-DTA ou TG-DSC, acoplado a um forno que pode ser programado da temperatura ambiente até 1500°C. As curvas DSC foram feitas em um equipamento com calorímetro capaz de operar entre -150 °C até 600°C.

As curvas TG-DTA foram feitas em ar sintético, com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, sendo obtidas com razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e com massa em torno de 7mg em cadinho de amostra de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O cadinho de referência vazio foi similar ao utilizado para a amostra.

As curvas DSC foram obtidas em ar sintético, com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>, sendo obtidas utilizando-se uma massa da amostra da ordem de 3,5 mg em cadinho de alumínio com tampa perfurada e razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>. O cadinho de referência vazio foi similar ao utilizado para a amostra.

A avaliação cinética destes complexos foi realizada a partir das curvas TG, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C e atmosfera de nitrogênio com vazão de 100mL min<sup>-1</sup>. As massas utilizadas foram de 1 e 5mg em suporte da amostra de  $\alpha$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo que o cadinho de referência vazio era similar ao utilizado para a amostra.

#### 4.7 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados com o equipamento FTIR 8400 (Schimadzu Co.), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

As amostras foram preparadas em brometo de potássio (KBr) e posteriormente mantidas em dessecador sob pressão reduzida por um período de 72 horas para então serem prensadas para se obter as pastilhas. A análise de cada complexo foi realizada após a leitura de  $\text{CO}_2$  do ar.

#### 4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, foram obtidos em um Difratorômetro Siemens D 5000. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 20 KV, 20 mA, filtro de níquel, com radiação de  $\text{Cu K } \alpha$ ;  $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ . A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta a radiação entre  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

## **CAPITULO V**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**



## 5.1 ESTEQUIOMETRIA DOS COMPOSTOS

A estequiometria dos complexos foi estabelecida a partir dos resultados experimentais (%H<sub>2</sub>O e % ligante) obtidos pelas curvas TG e dos teores de metais obtidos por complexometria por EDTA e curvas TG, os quais foram comparados aos valores teóricos obtidos. Estas porcentagens são apresentadas na Tabela 5 .

**Tabela 5:** Dados analíticos e termoanalíticos dos complexos estudados.

| Compostos *                            | Metal (%) |       |       | Ligante (% perda) |       | H <sub>2</sub> O (%) |      |
|----------------------------------------|-----------|-------|-------|-------------------|-------|----------------------|------|
|                                        | Calc.     | TG    | EDTA  | Calc.             | TG    | Calc.                | TG   |
| Mn(L) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O | 11,16     | 11,27 | 11,51 | 79,01             | 78,79 | 5,49                 | 5,50 |
| Fe(L) <sub>2</sub> 1H <sub>2</sub> O   | 11,53     | 11,45 | 11,44 | 79,79             | 79,86 | 3,72                 | 3,68 |
| Co(L) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O | 11,46     | 11,42 | 11,52 | 75,64             | 75,83 | 8,76                 | 8,62 |
| Ni(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 11,62     | 11,94 | 11,60 | 76,50             | 76,35 | 7,13                 | 7,09 |
| Cu(L) <sub>2</sub> .1H <sub>2</sub> O  | 12,92     | 12,99 | 13,00 | 80,18             | 79,92 | 3,65                 | 3,81 |
| Zn(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 12,78     | 13,02 | 13,05 | 77,06             | 76,76 | 7,04                 | 7,09 |

\* L = 2-metoxibenzalpiruvato

Os resultados obtidos permitiram estabelecer a fórmula geral mínima para os complexos: M(2-MeO-BP)<sub>2</sub> nH<sub>2</sub>O, em que M = Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II); 2-MeO-BP<sup>-</sup> = 2-metoxibenzalpiruvato; e n = 1,5 (Mn), 1 (Fe), 2,5 (Co), 2 (Ni), 1 (Cu) e 2 (Zn).

Cada composto apresentou uma cor característica:

Mn(2-MeO-BP)<sub>2</sub> 1,5H<sub>2</sub>O = amarelo

Fe(2-MeO-BP)<sub>2</sub> 1H<sub>2</sub>O = verde escuro

|                                                     |   |                 |
|-----------------------------------------------------|---|-----------------|
| $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ | = | vermelho tijolo |
| $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | = | verde claro     |
| $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$   | = | amarelo         |
| $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | = | amarelo         |

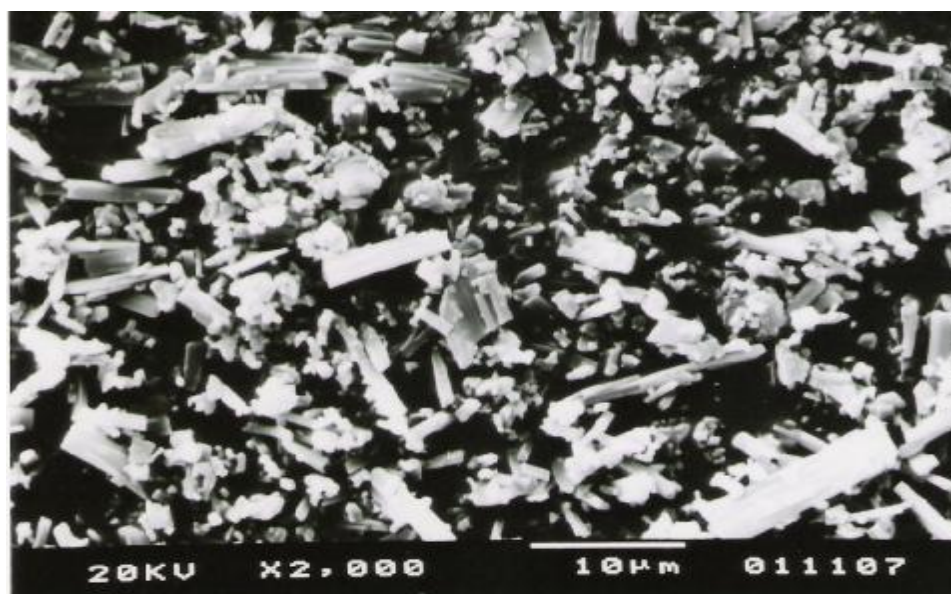
## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), e os difratogramas de raios X pelo método do pó dos compostos são apresentados a seguir, das Figuras 9 a 32.

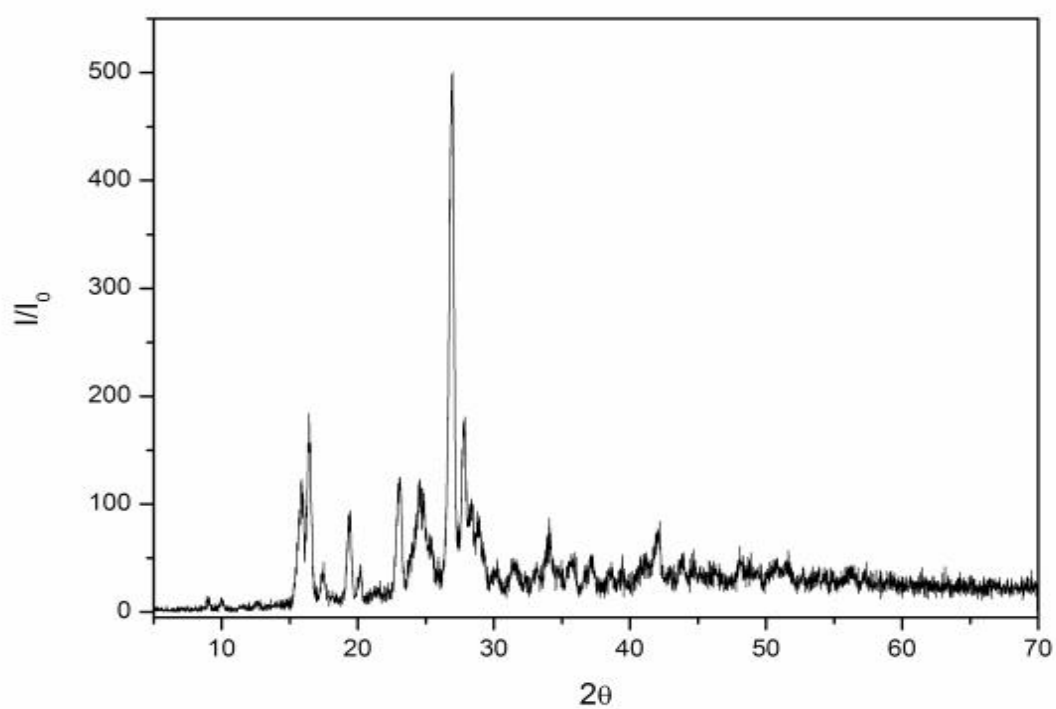
A microscopia eletrônica de varredura apresenta a morfologia do ácido 2-metoxibenzalpirúvico ( $\text{2-MeO-BP}^-\text{H}^+$ ), na Figura 9.

Observa-se que o mesmo é formado, predominantemente por cristais pequenos, sem uma morfologia definida, mas com diversos tamanhos, apresentando pequenas partículas que estão aglomeradas.

O difratograma de raios X mostra que o composto possui linhas de difração, indicando que o mesmo é cristalino. Ionashiro [85] preparou o mesmo ligante e também obteve um produto cristalino, com linhas de difração bem definidas.



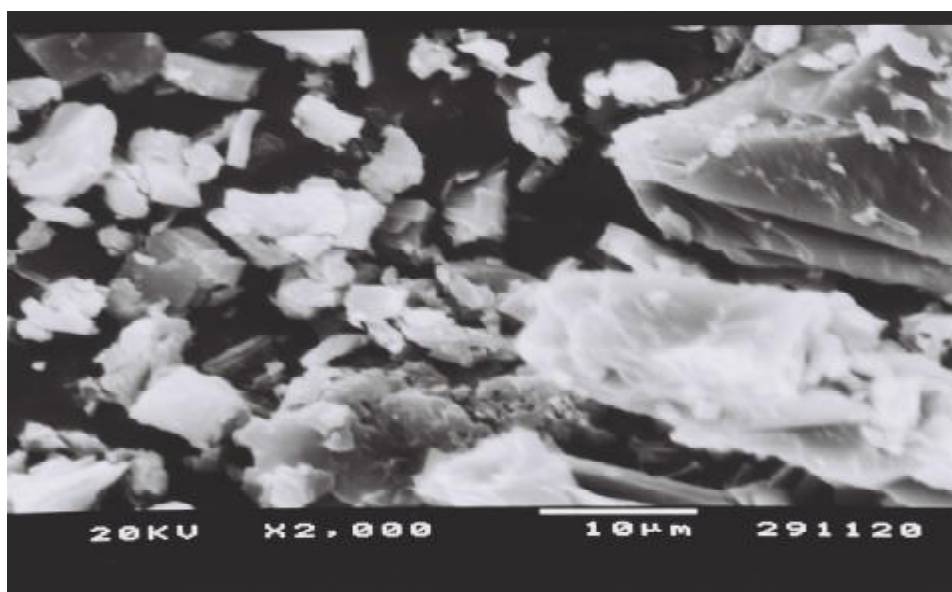
**Figura 9:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP·H<sup>+</sup>.



**Figura 10:** Difratoograma de raios X do 2-MeO-BP·H<sup>+</sup>.

A microscopia eletrônica de varredura, apresenta a morfologia para o sal de sódio 2-metoxibenzalpiruvato ( $2\text{-MeO-BP}^-\text{Na}^+$ ) na forma hidratada e anidra, como apresentado nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Observa-se que o sal hidratado é formado por cristais grandes e pequenos sem um hábito cristalino definido, com a presença de pequenos aglomerados. Para o sal de sódio, na forma anidra, observa-se que há cristais sem forma definida, os quais agem como núcleos de agregação de partículas menores.

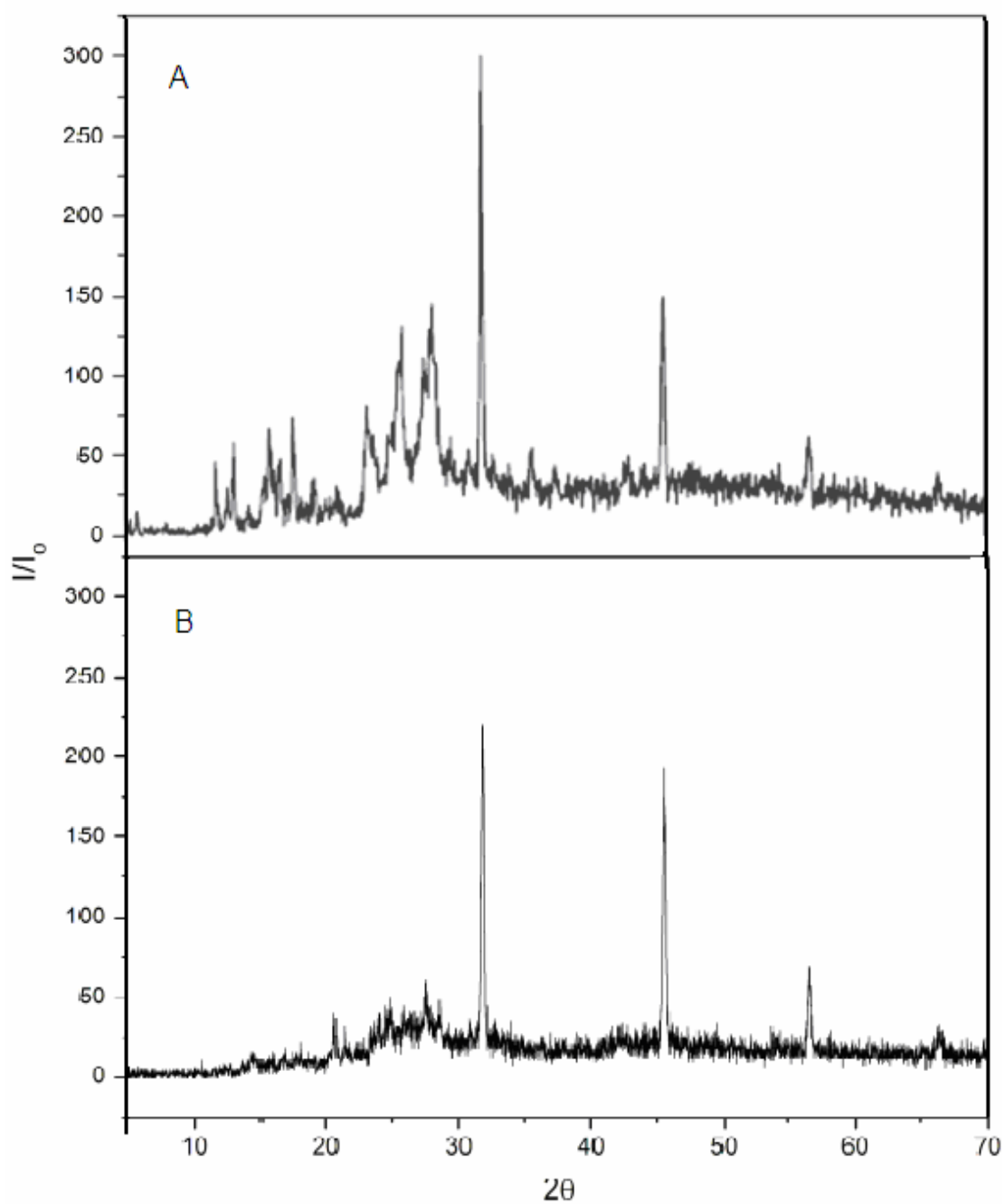
O difratograma de raios X, Figuras 13 A e B, revelaram que o sal de sódio na forma anidra possui três linhas de difração características e em comum com o sal na forma hidratada. Portanto, mesmo depois da desidratação, há a presença de cristais, o que demonstra que o processo de desidratação não destruiu os cristais em sua totalidade.



**Figura 11:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> hidratado.



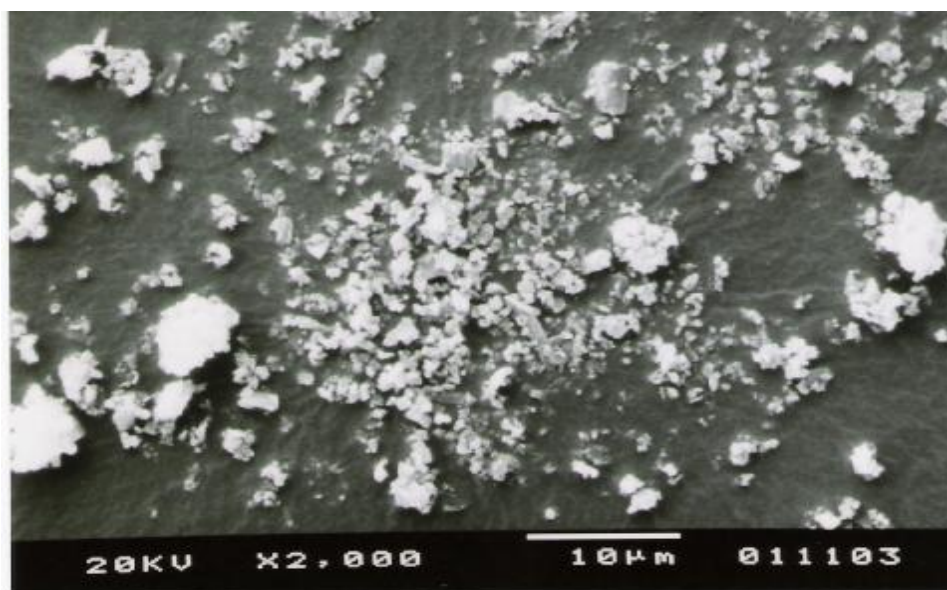
**Figura 12:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do 2-MeO-BP<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> anidro



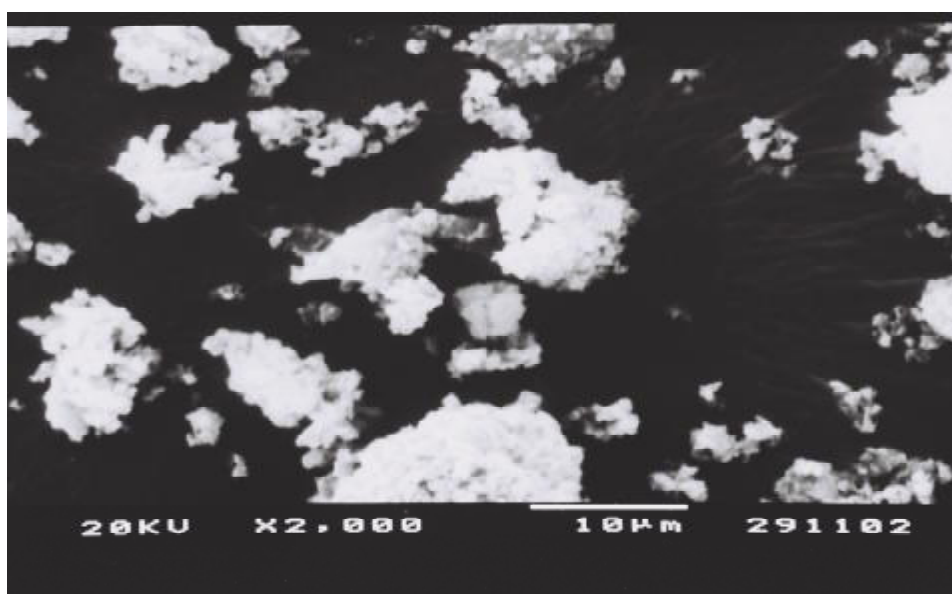
**Figura 13:** Difratoograma de raios X do composto de 2-MeO-BP<sup>+</sup>Na<sup>+</sup>: (A) sal hidratado e (B) sal anidro.

A microscopia eletrônica de varredura para o complexo 2-metoxibenzalpiruvato de manganês ( $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Observa-se que na forma hidratada há a presença de alguns pequenos cristais, mas sem hábito cristalino definido; nota-se que há predominantemente a presença de partículas aglomeradas. Para o complexo na forma anidra, observa-se que há a formação de aglomerados grandes devido ao chamado efeito de crescimento e nucleação, quando comparados ao complexo hidratado.

Os difratogramas de raios X, Figuras 16 A e B, revelaram que o complexo hidratado (A) apresenta linhas de difração, indicando que o composto apresenta cristalinidade. Após a desidratação (B) este complexo apresenta-se como não-cristalino.

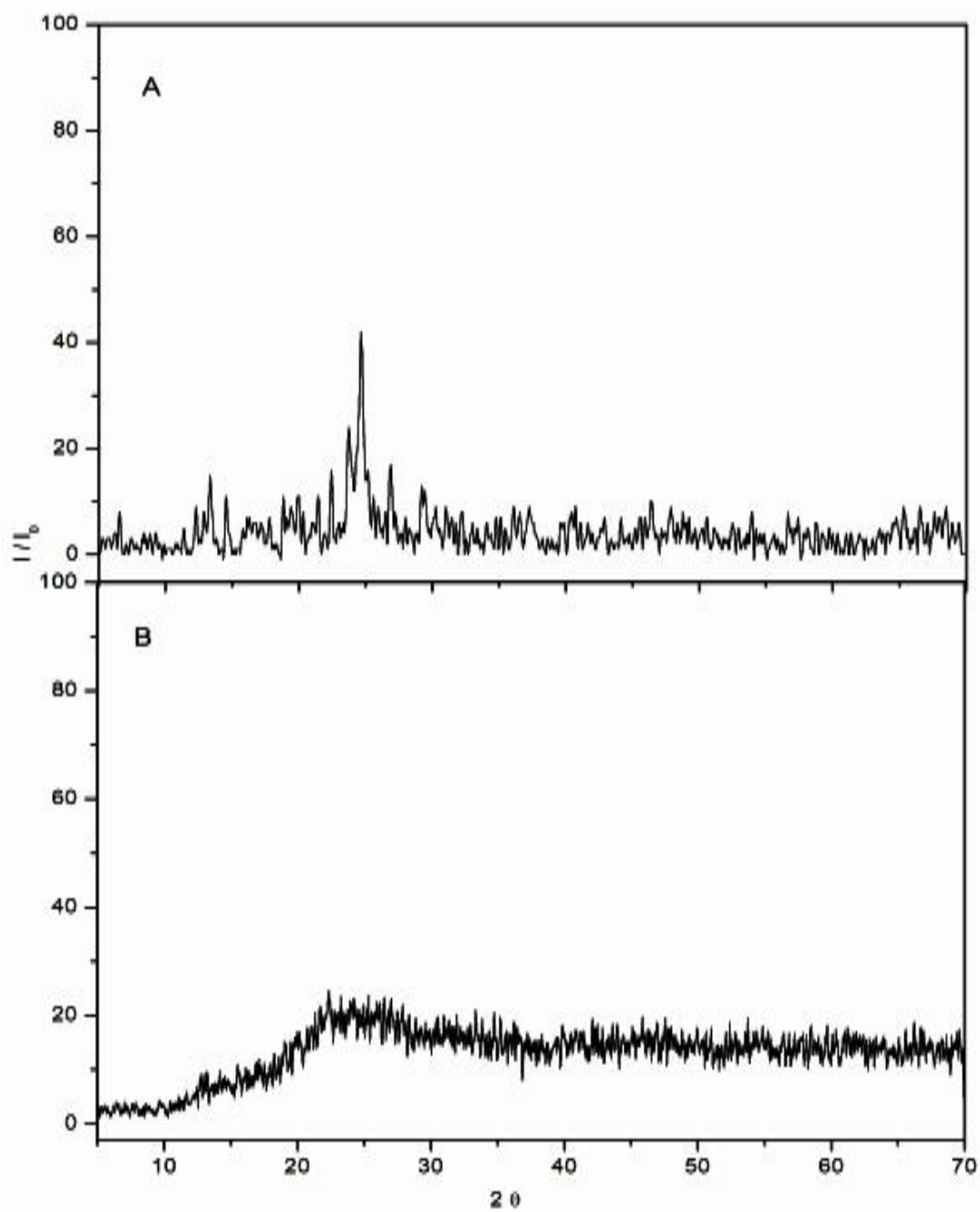


**Figura 14:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 15:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2$  anidro.

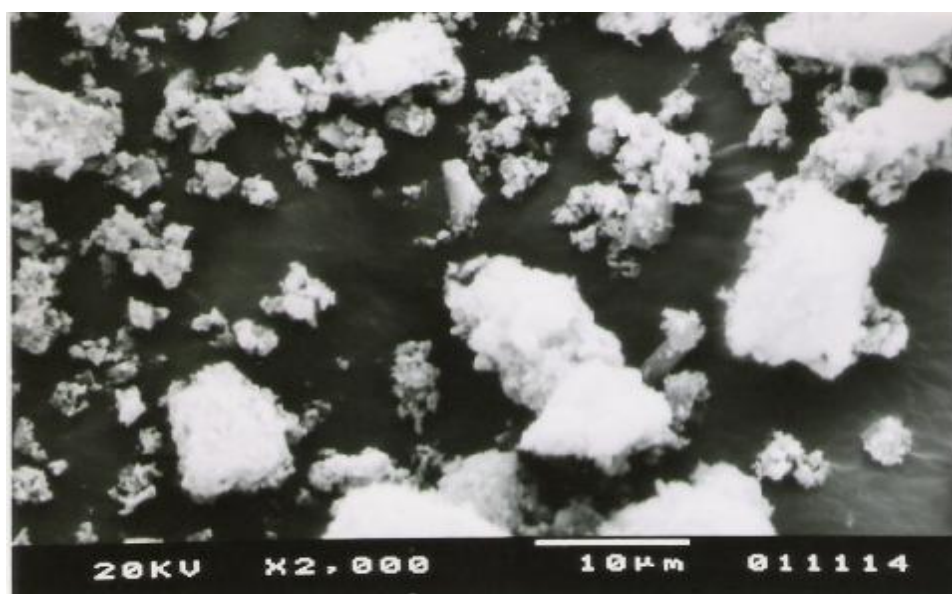




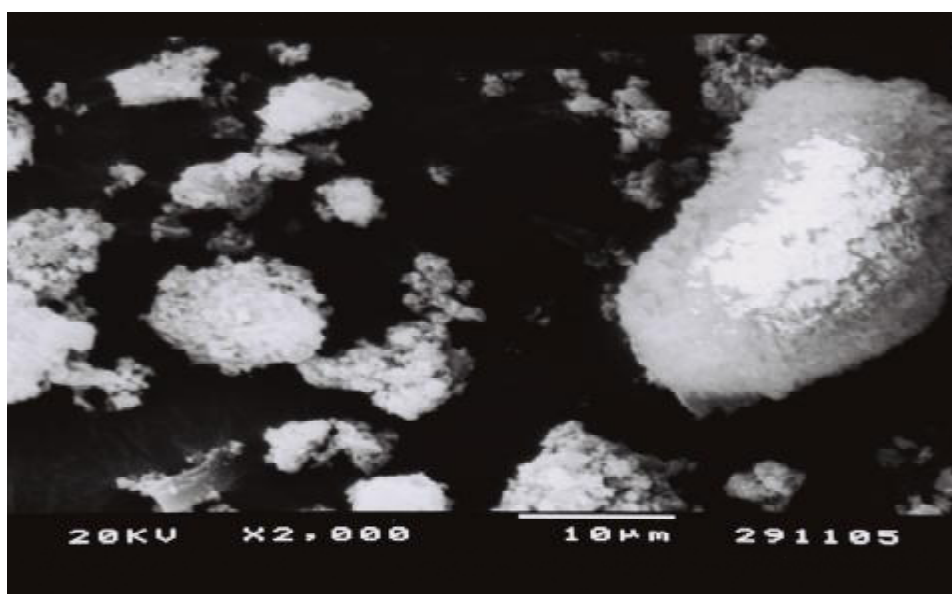
**Figura 16:** Difratoograma de raios X do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.

A microscopia eletrônica de varredura para o complexo 2-metoxibenzalpiruvato de ferro (II) ( $\text{Fe}(\text{2-MeO-BP})_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente. É importante destacar que este composto não foi macerado previamente antes da análise de raios X ou de microscopia e, portanto, foi analisado em sua condição original. Assim, observa-se que o composto hidratado não tem hábito cristalino definido, mas há a presença de pequenos aglomerados. Para o complexo na forma anidra, observa-se que houve a formação de aglomerados maiores, quando comparados ao hidratado. Isto é atribuído ao crescimento e nucleação das partículas durante a desidratação.

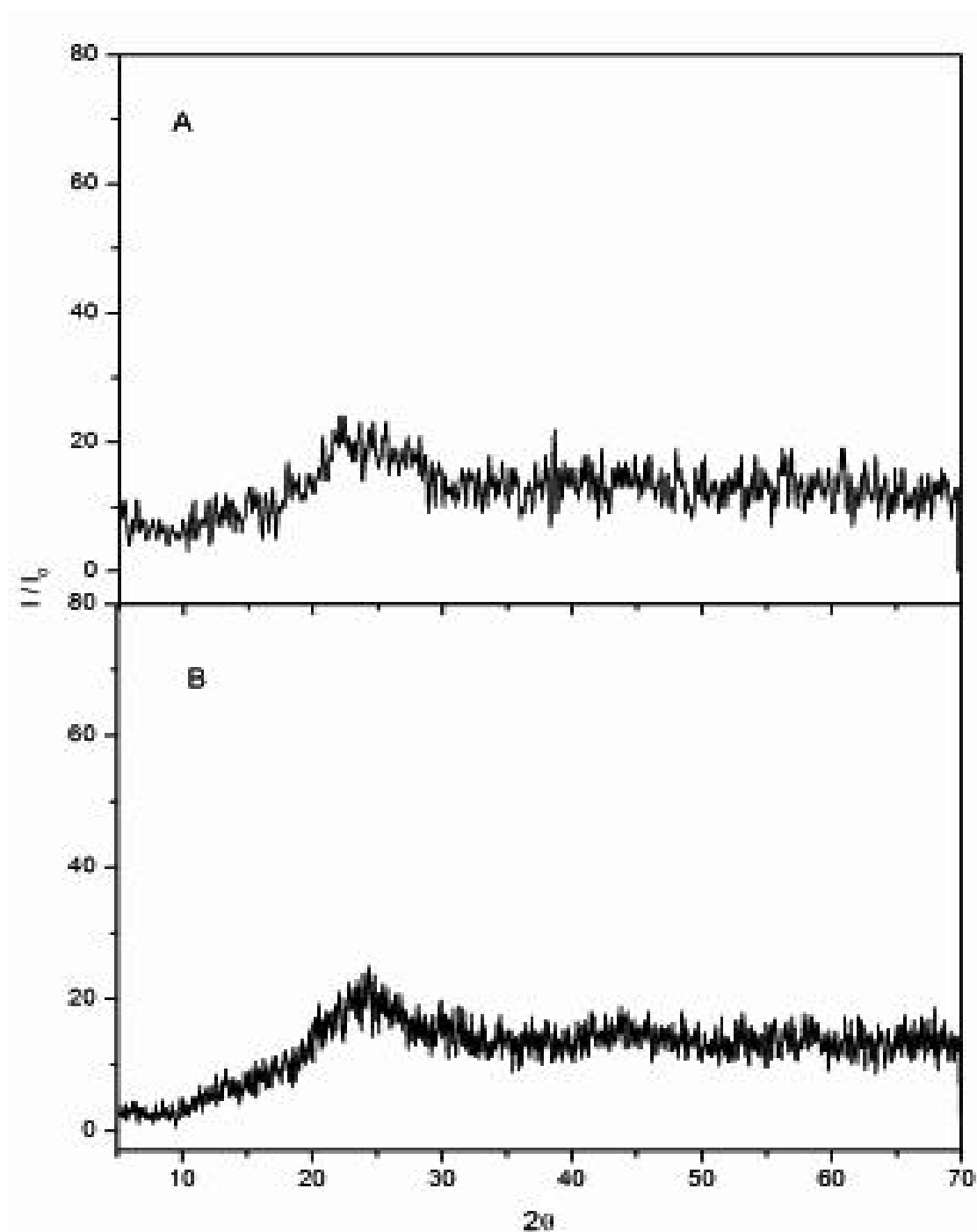
A Figura 19 A e B apresentam os difratogramas de raios X deste composto, os quais não possuem linhas de difração, indicando que o composto é não-cristalino em ambas as condições (hidratado e anidro).



**Figura 17:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Fe(2-MeO-BP)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O.



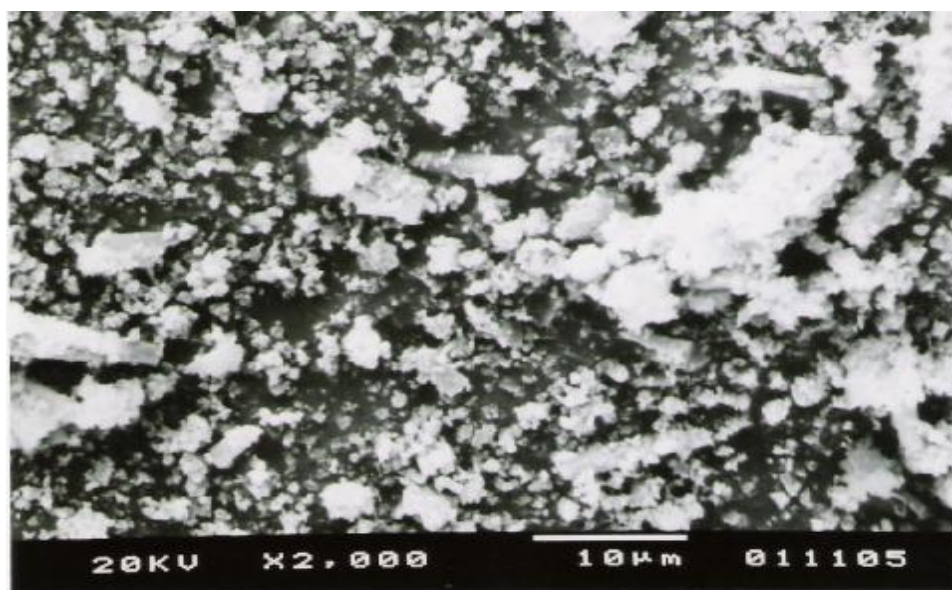
**Figura 18:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do Fe(2-MeO-BP)<sub>2</sub> anidro.



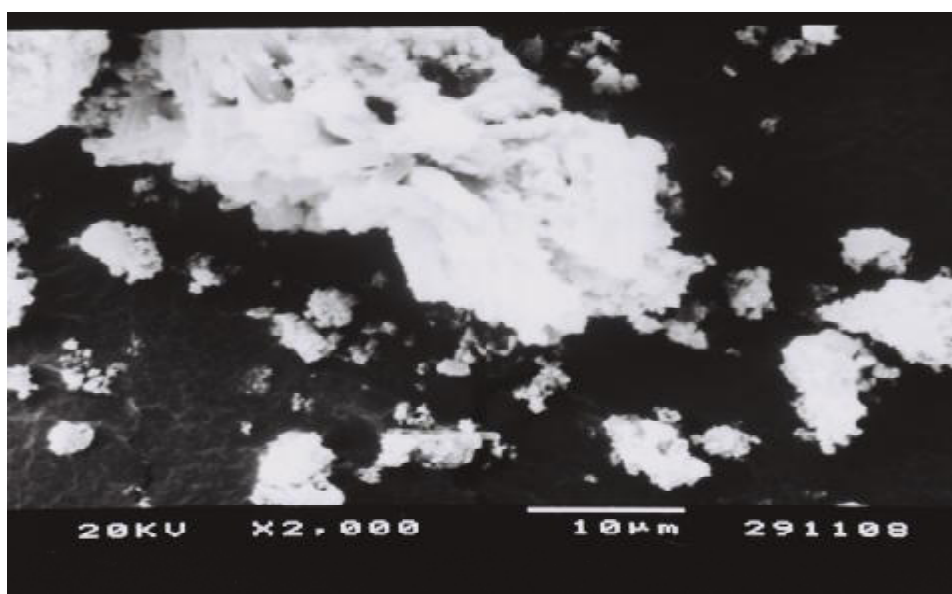
**Figura 19:** Difratoograma de raios X do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.

A microscopia eletrônica de varredura para o complexo 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto ( $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Observa-se que a forma hidratada, Figura 20, possui alguns cristais de diferentes tamanhos e hábitos cristalinos, mas tem predominantemente partículas pequenas, as quais também estão agregadas aos cristais. Para o complexo na forma anidra, Figura 21, nota-se que não há cristais, mas há a formação de aglomerados de diversos tamanhos. Isto é atribuída a nucleação e crescimento e das partículas durante a desidratação.

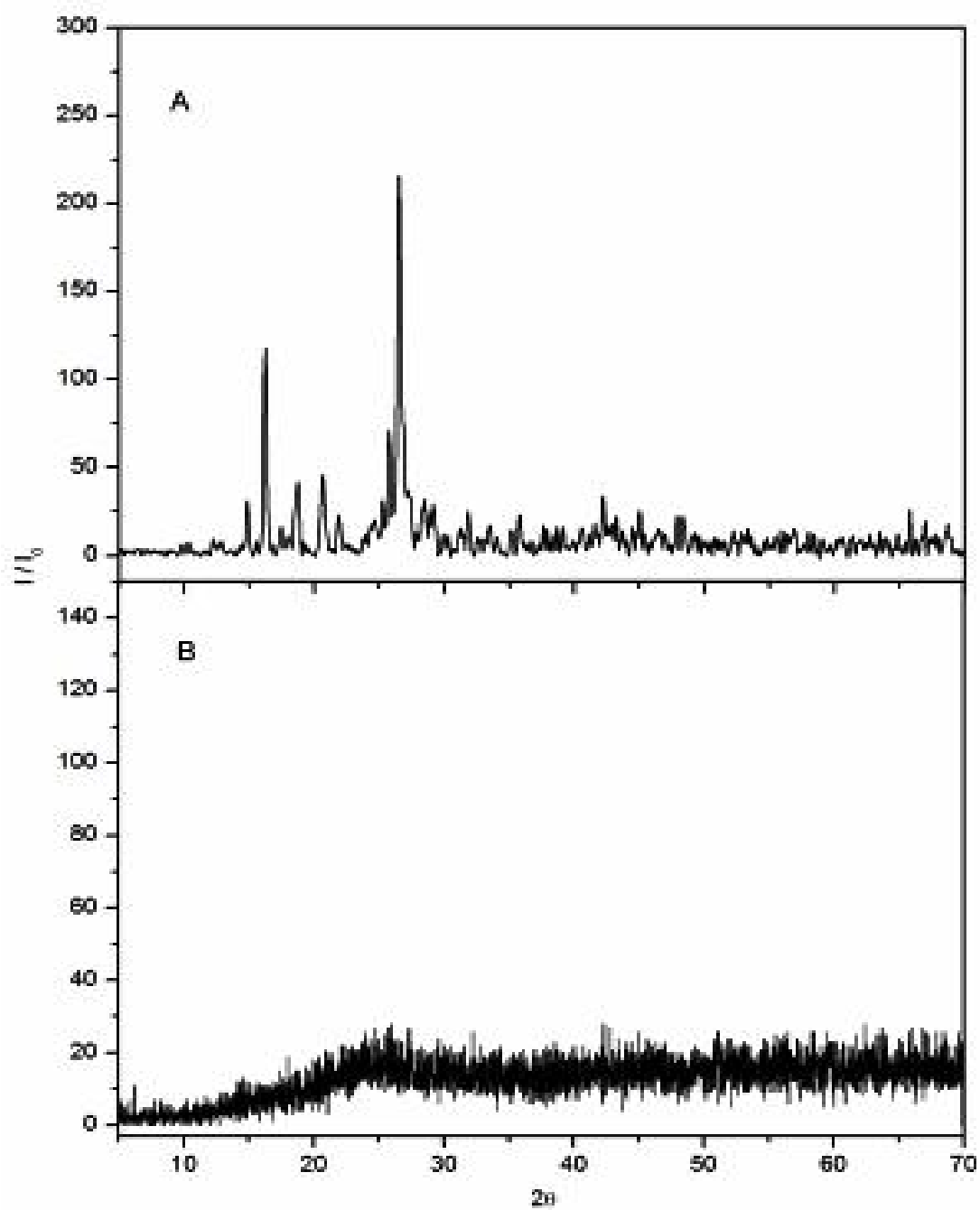
A Figura 22 A e B apresentam os difratogramas de raios X deste complexo e mostra que o mesmo apresenta linhas de difração, indicando que o composto é cristalino na forma hidratada. Na forma anidra este composto não apresenta linhas de difração, indicando que o mesmo é não-cristalino.



**Figura 20:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 21:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$  anidra.

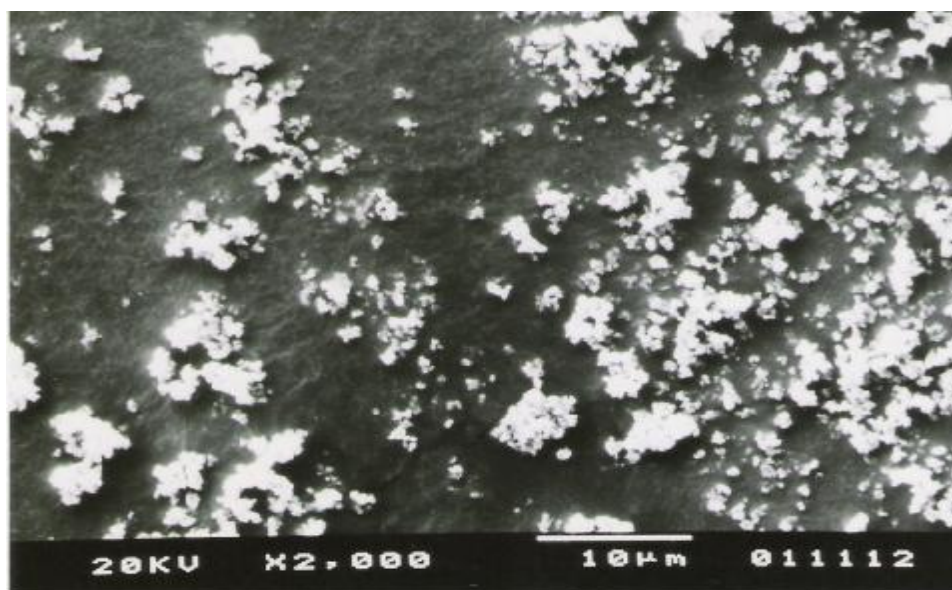


**Figura 22:** Difratograma de raios X do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.

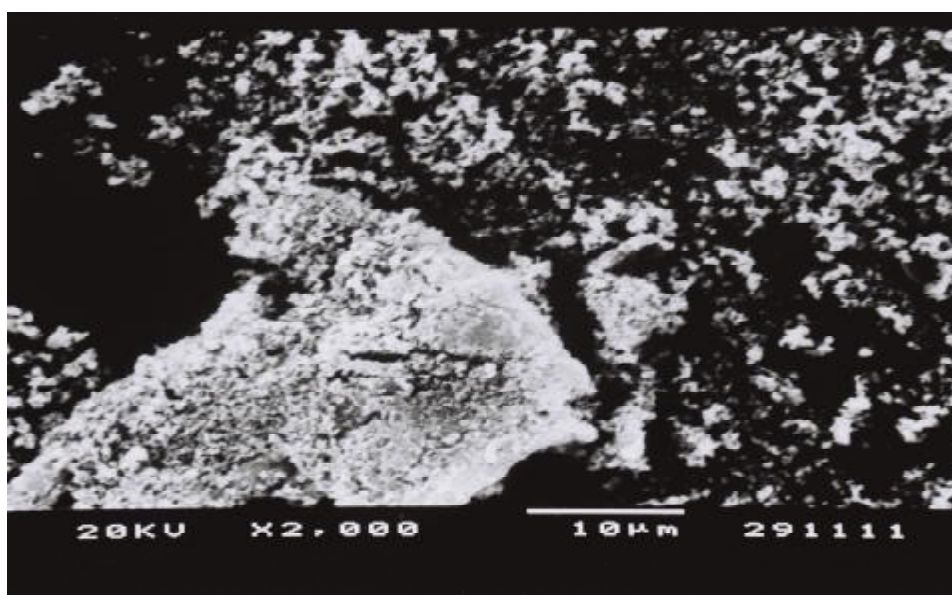
A microscopia eletrônica de varredura para o complexo 2-metoxibenzalpiruvato de níquel ( $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Para ambas as análises, o composto foi previamente preparado com a maceração dos mesmos. Observa-se que a forma hidratada, Figura 23, não possui nenhum cristal, mas é formado predominantemente de pequenas partículas, as quais estão agregadas entre si. Para o complexo na forma anidra, Figura 24, nota-se que não há cristais, mas houve maior aproximação das partículas e a formação de aglomerados maiores, que foram atribuído ao crescimento e nucleação das partículas durante a desidratação.

A Figura 25 A e B, apresentam os difratogramas de raios X deste complexo na forma hidratada e na forma anidra, onde se observa que não há linhas de difração, indicando que este composto é não-cristalino em ambas as condições.

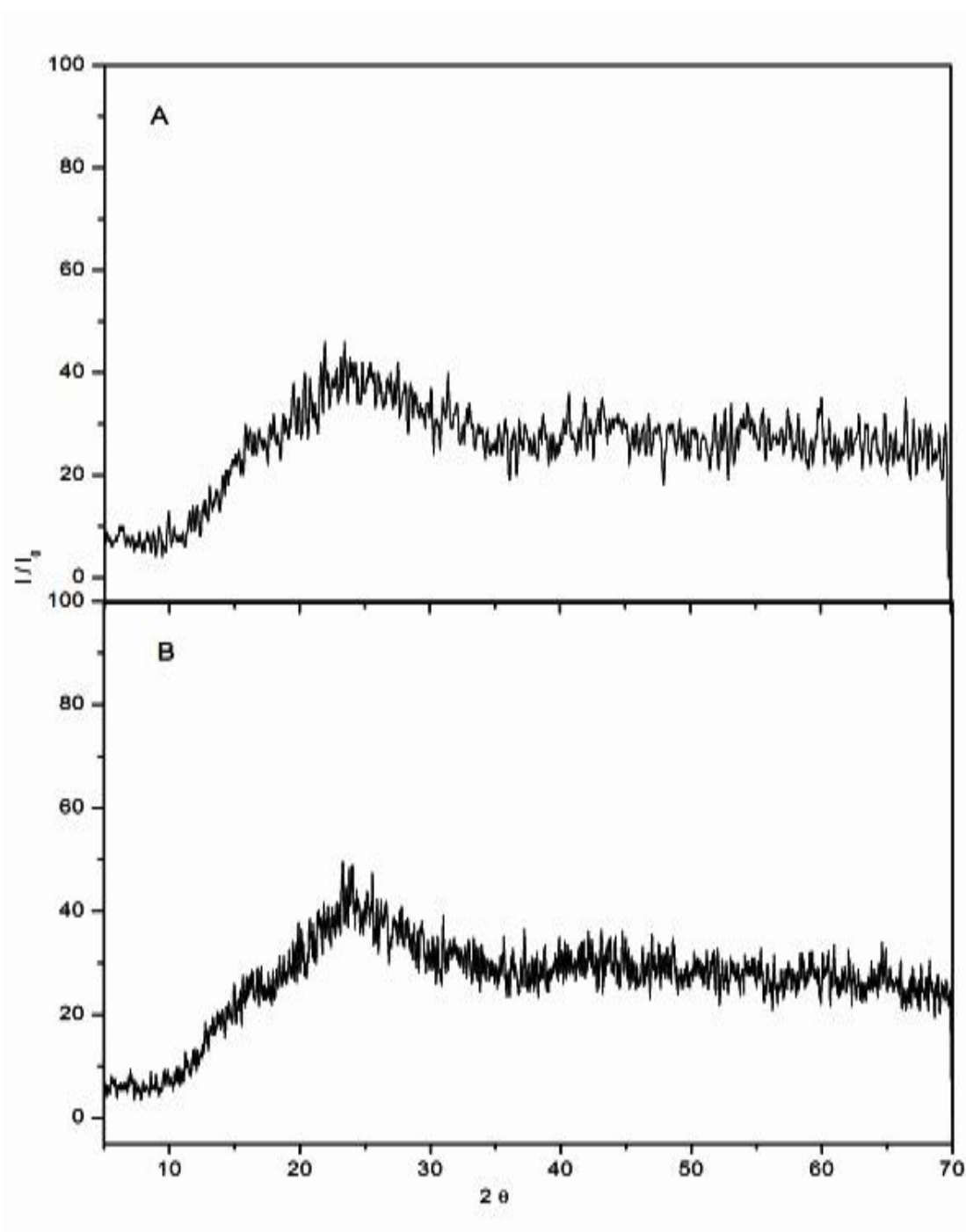




**Figura 23:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hidratado.



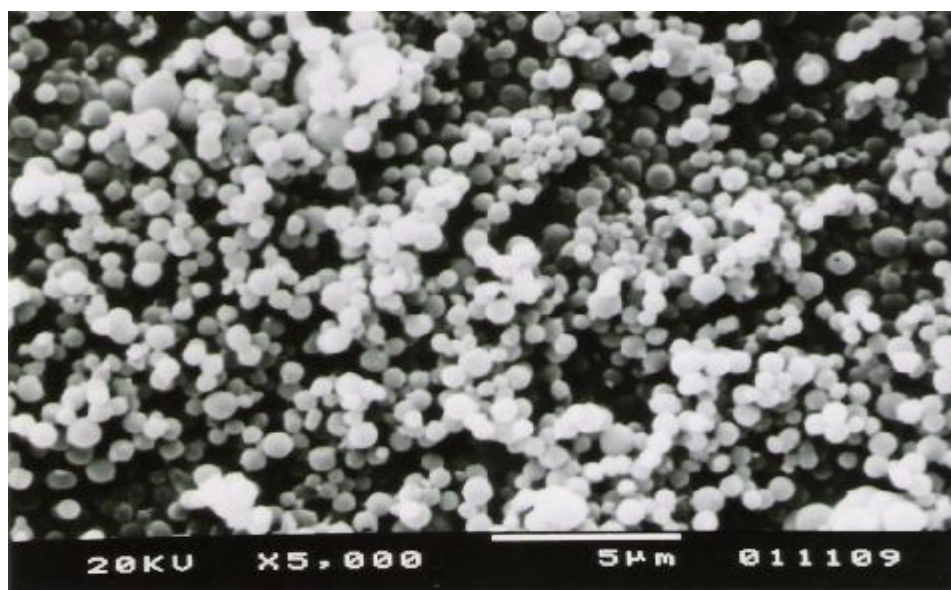
**Figura 24:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2$  anidro.



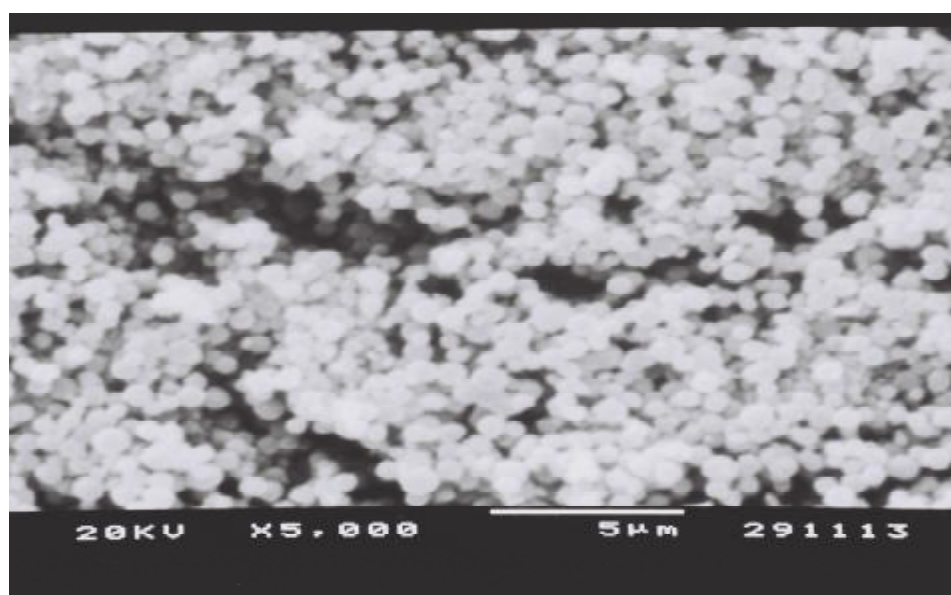
**Figura 25:** Difratoograma de raios X do  $\text{Ni}(2\text{-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.

A microscopia eletrônica de varredura para o complexo de 2-metoxibenzalpiruvato de cobre ( $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Para ambas as análises, o complexo foi previamente preparado com a maceração dos mesmos. Observa-se que a forma hidratada, Figura 26, não possui nenhum cristal, mas é formado predominantemente de pequenas partículas esféricas. Para o complexo na forma anidra, Figura 27, nota-se que não há alteração na forma, isto é, ainda há partículas esféricas. No entanto, com a desidratação houve maior aproximação (efeito de nucleação) dessas esferas, e então a formação de aglomerados maiores.

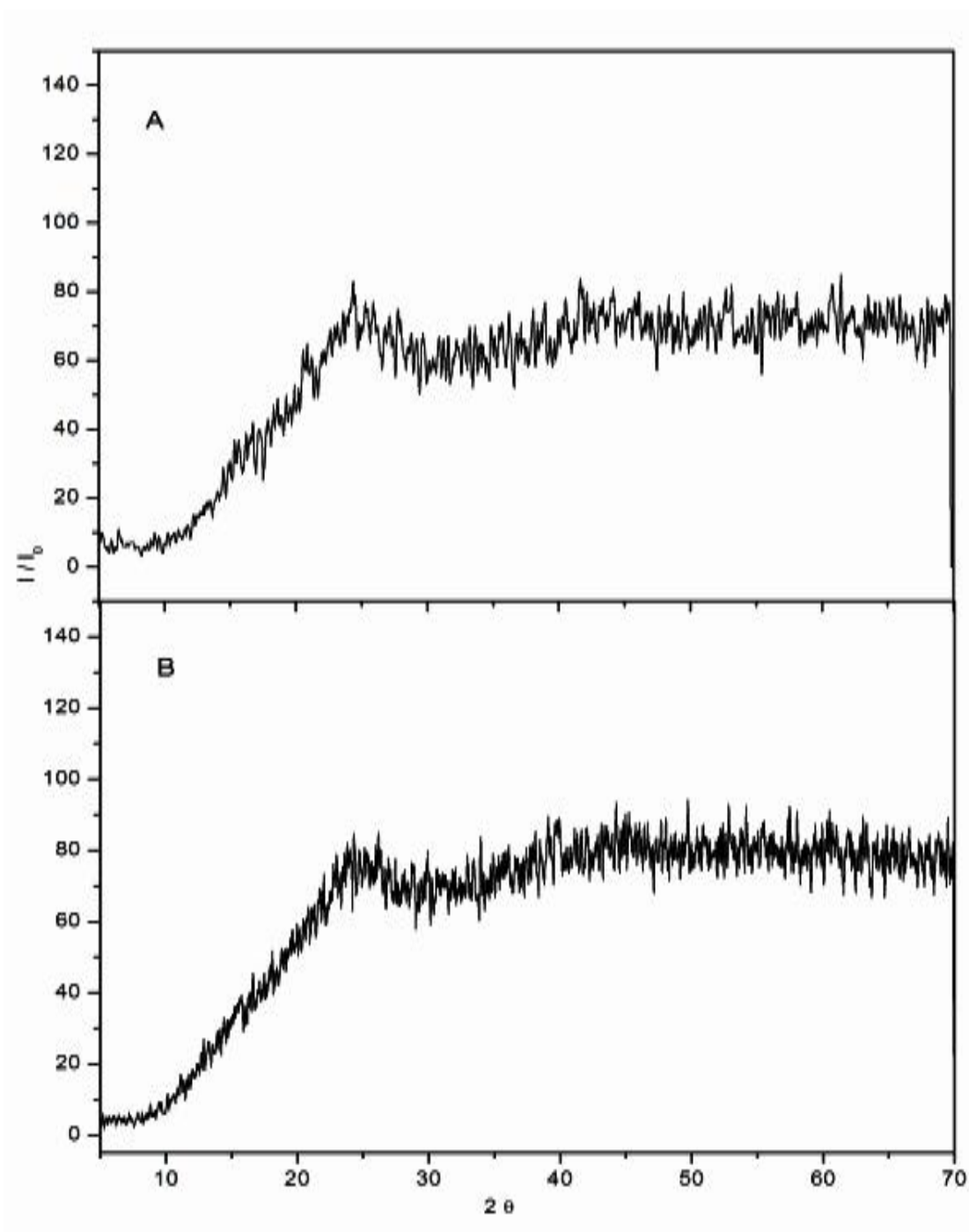
A Figura 28 A e B apresentam os difratogramas de raios X, e revelam que não há linhas de difração, indicando que este complexo é não-cristalino em ambas as condições (hidratado e anidro).



**Figura 26:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Cu}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hidratado.



**Figura 27:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Cu}(\text{2-MeO-BP})_2$  anidro.



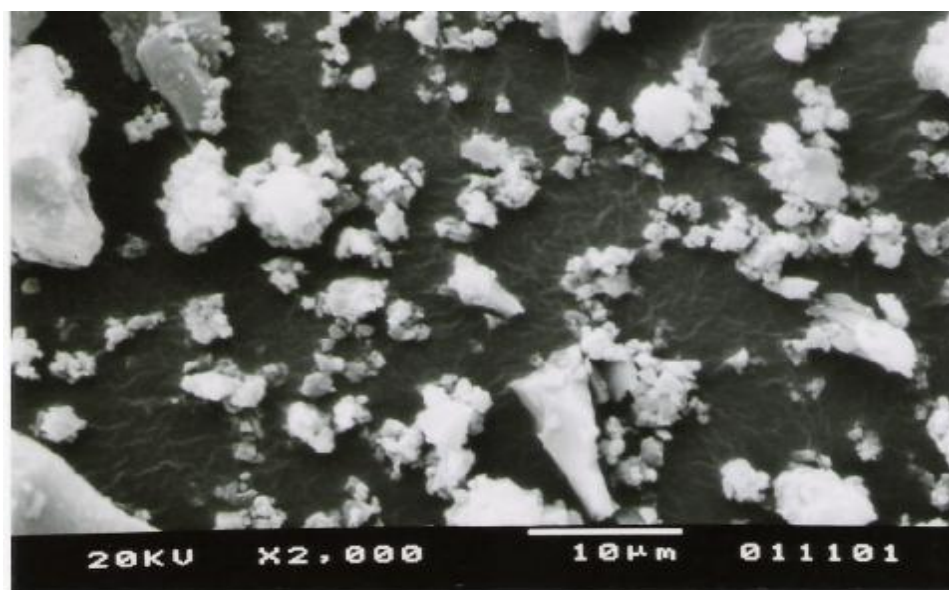
**Figura 28:** Difratoograma de raios X do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.

A microscopia eletrônica de varredura para o complexo 2-metoxibenzalpiruvato de zinco ( $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$ ) na forma hidratada e anidra, são apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente. Para ambas as análises, o complexo não foi macerado previamente.

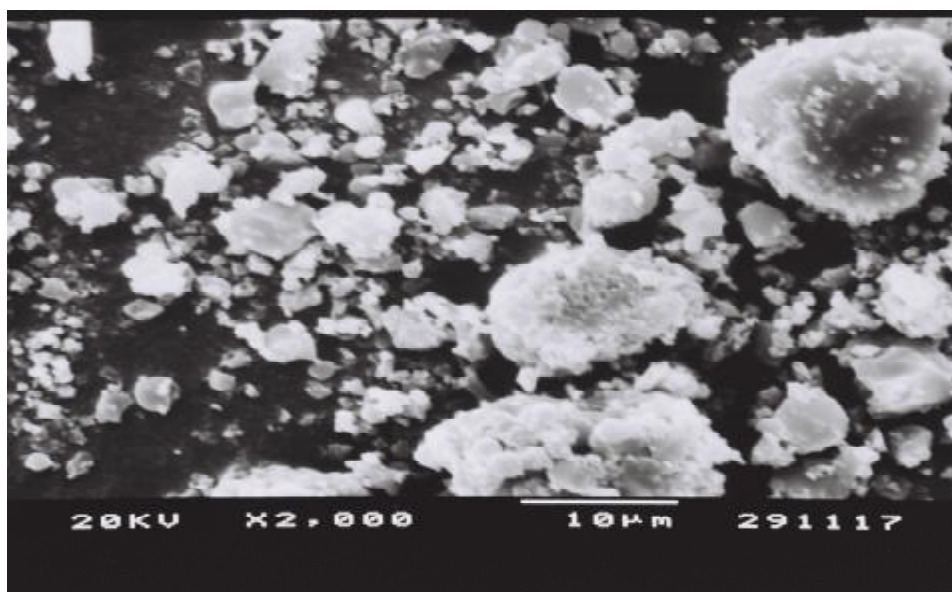
Observa-se que a forma hidratada, Figura 29, possui alguns cristais sem hábito cristalino definido, mas formado predominantemente de pequenas partículas. Para o complexo na forma anidra, Figura 30, nota-se que houve nucleação e crescimento das partículas, com a formação de aglomerados.

A Figura 31 A e B, apresentam os difratogramas de raios X e revelam que não há linhas de difração, indicando que este complexo é não-cristalino em ambas as condições (hidratado e anidro).

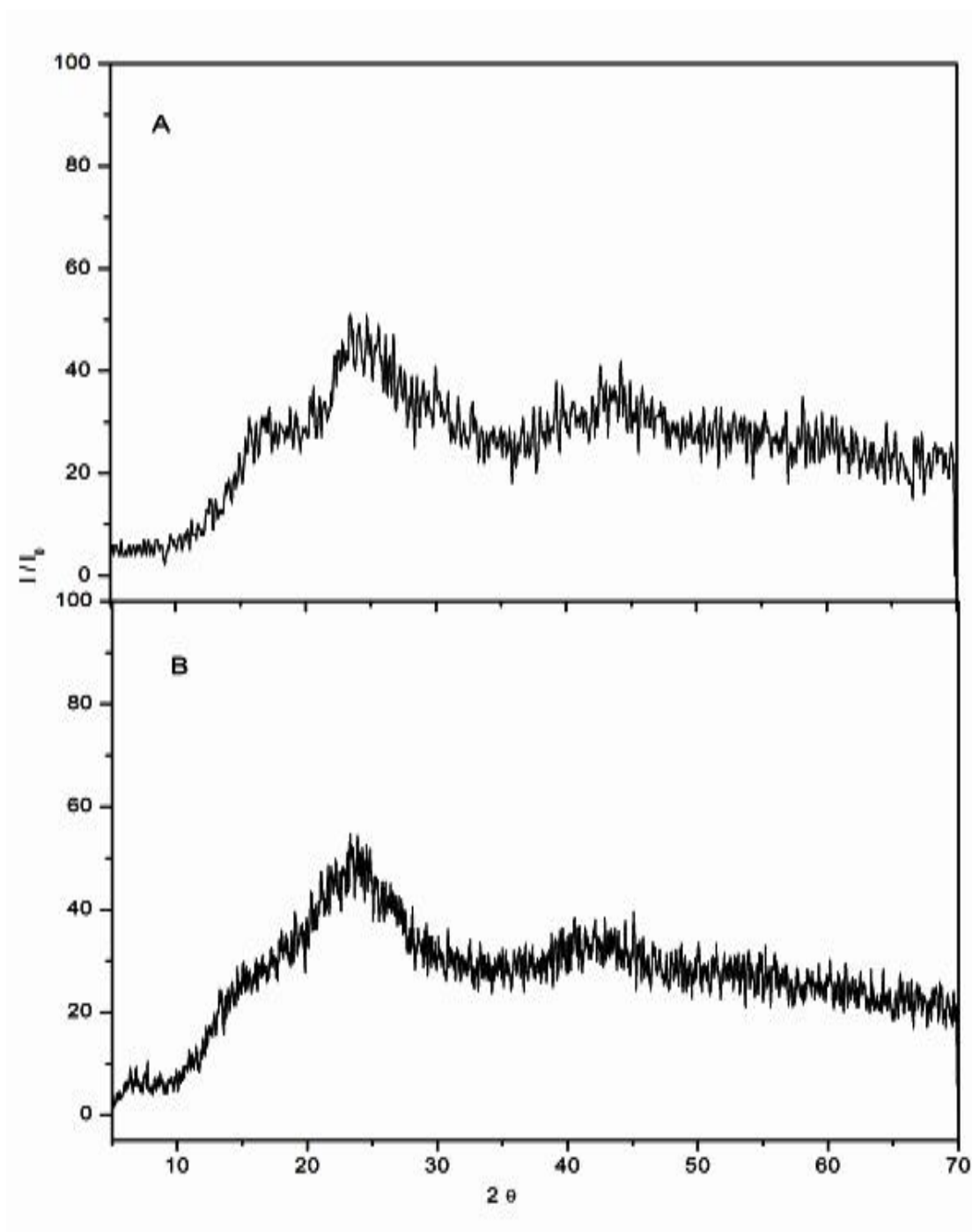




**Figura 29:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 30:** Microscopia eletrônica de varredura (2000X) do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$  anidro.



**Figura 31:** Difratoograma de raios X do  $\text{Zn}(\text{2-MeO-BP})_2$ : (A) complexo hidratado e (B) complexo anidro.



### 5.3 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS COMPLEXOS ESTUDADOS

As bandas de absorção na região do infravermelho, para o sal de sódio, ácido 2-metoxibenzalpirúvico e os complexos, formados com os íons metálicos manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II), foram avaliadas principalmente nas regiões acima de  $1200\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 6 apresenta as referidas atribuições para as bandas de absorção dos referidos complexos. Os espectros na região do infravermelho são apresentados nas Figuras de 32 a 39, em transmitância (%) e número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) [92,133,134,135].

Observa-se na Figura 32 que o ácido 2-metoxibenzalpirúvico não apresenta evidência de moléculas de água ou mesmo de pontes de hidrogênio entre suas moléculas. Se isso ocorresse, seria esperado a formação de uma banda de absorção larga. Nota-se que as duas bandas nas regiões de  $3319$  e  $3369\text{ cm}^{-1}$  são bem definidos e, portanto, atribuídos ao grupamento  $\text{--OH}$  (livre) do ácido carboxílico [134]. Sugere-se que o hidrogênio, do grupo  $\text{--OH}$ , liga-se ao grupamento  $\text{C=O}$  cetônico, fazendo assim uma ponte de hidrogênio intramolecular (entre a carbonila cetônica e o hidrogênio do grupo carboxílico), explicando a ausência de uma banda de absorção larga. No entanto, uma segunda hipótese pode ser feita a estas bandas, os quais seriam atribuídos ao estiramento de  $\text{C--H}$  do anel aromático. Na literatura, muitos compostos que possuem anel aromático apresentam este estiramento na região de absorção entre  $3000$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Como no ligante há a presença de um grupo  $\text{O--CH}_3$ , este causaria um efeito doador de elétrons, e devido a isto, o efeito de estiramento entre as ligações  $\text{C--H}$  do anel seriam mais intensa.

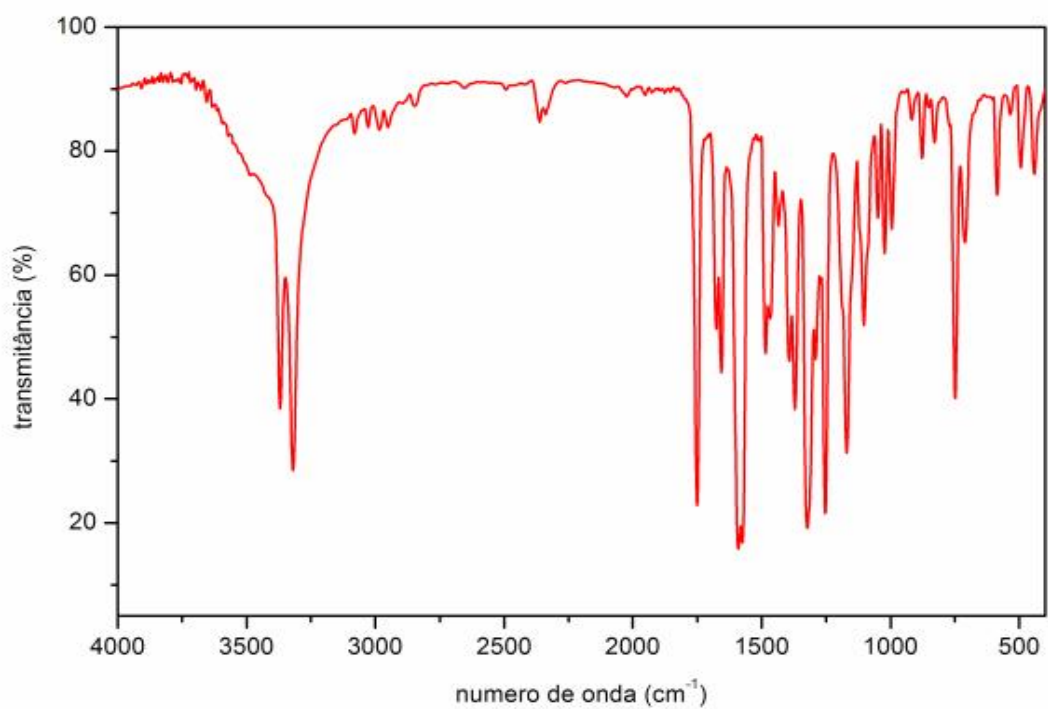
A atribuição dos modos vibracionais, principalmente dos grupos carboxilato e cetônico, foi feita em função dos possíveis deslocamentos das bandas de absorção dos complexos metálicos em relação às observadas no sal de sódio do 2-metoxibenzalpiruvato, pois as vibrações simétricas ou assimétricas do grupo carboxilato estão presentes no sal de sódio, enquanto que o grupo COOH, na forma ácida do ligante, pode ser considerado formado de C = O e O–H.

Para os complexos dos 2-metoxibenzalpiruvatos estudados, as bandas de absorção observadas entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento do grupo OH<sup>-</sup> de moléculas de água.

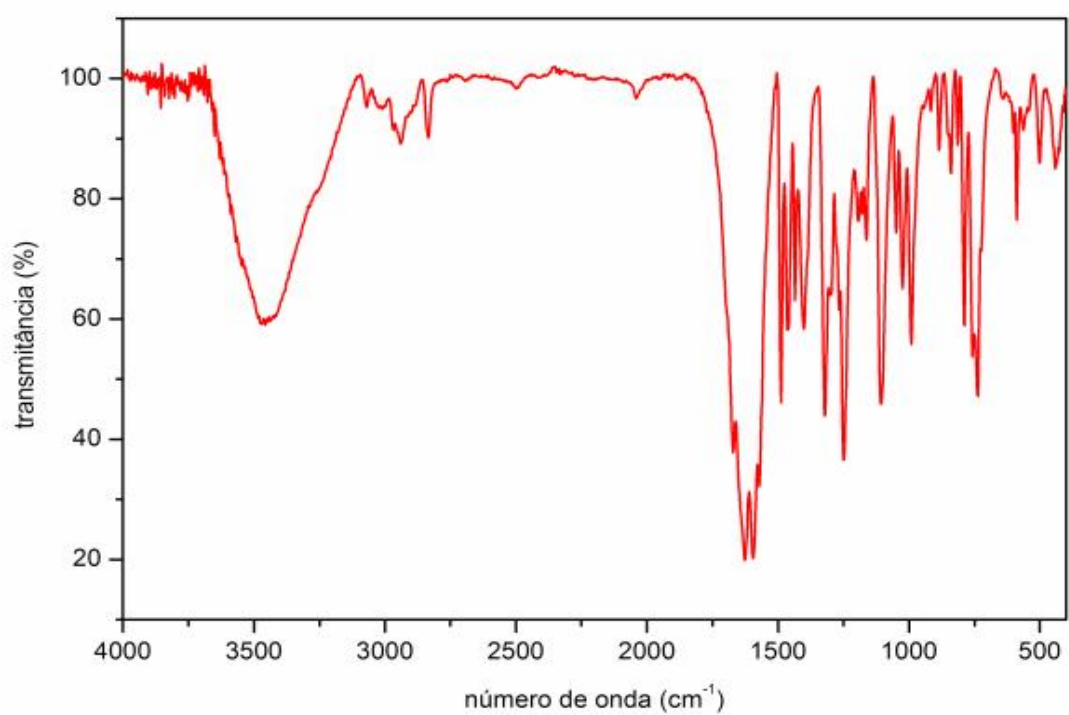
As bandas de absorção, do grupo carboxilato, referentes à vibração do estiramento simétrico foram observadas na região de 1385  $\text{cm}^{-1}$  a 1405  $\text{cm}^{-1}$  e as do grupo assimétrico, na forma de bandas duplas, foram observadas entre 1550  $\text{cm}^{-1}$  a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Para a carbonila cetônica foi observado um deslocamento para número de onda menor para os compostos em relação ao sal de sódio. Também se verifica que a banda de absorção do estiramento assimétrico do grupo carboxilato sofreu deslocamento. Estes fatos sugerem que a coordenação dos íons metálicos ocorre através do grupo carboxilato, com participação da carbonila cetônica na coordenação com o metal [135].

**Tabela 6:** Principais bandas de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos complexos estudados.

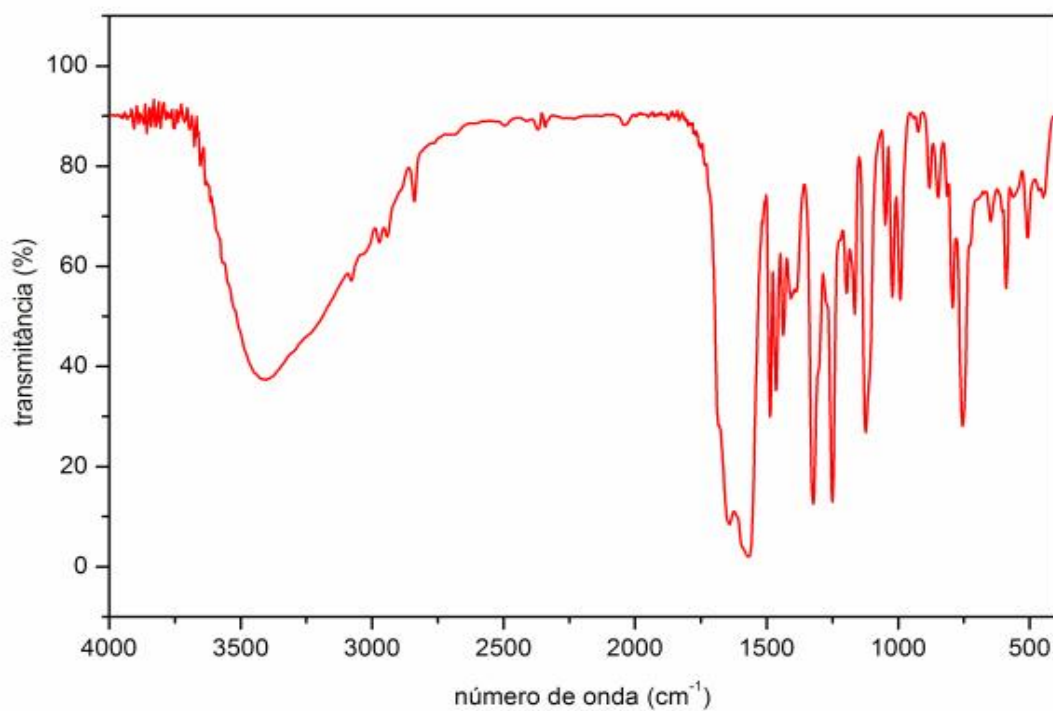
| grupos                   | C = O       | –COO <sup>–</sup>     | –COO <sup>–</sup>   | O–CH <sub>3</sub>      | O–CH <sub>3</sub>      | C – O  | OH        |
|--------------------------|-------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------|-----------|
| compostos                | (cetona)    | $\nu_{\text{assim.}}$ | $\nu_{\text{sim.}}$ | $\delta_{\text{ass.}}$ | $\delta_{\text{sim.}}$ | (anel) |           |
| 2-MeO-BP·H <sup>+</sup>  | 1751        | -                     |                     | 1485                   | 1467                   | 1253   | -         |
| 2-MeO-BP·Na <sup>+</sup> | 1690        | 1625 – 1589           | 1398                | 1487                   | 1465                   | 1253   | 3250-3570 |
| Mn(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1682(ombro) | 1641 – 1568           | 1408                | 1487                   | 1465                   | 1250   | 3220-3520 |
| Fe(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1655(ombro) | 1595 – 1548           | 1401                | 1485                   | 1464                   | 1250   | 3250-3550 |
| Co(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1651        | 1591 – 1566           | 1398                | 1485                   | 1465                   | 1251   | 3184-3423 |
| Ni(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1669        | 1637 – 1562           | 1396                | 1487                   | 1463                   | 1250   | 3250-3520 |
| Cu(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1640        | 1596 – 1552           | 1387                | 1487                   | 1463                   | 1250   | 3320-3570 |
| Zn(2MeO-BP) <sub>2</sub> | 1671(ombro) | 1645– 1566            | 1396                | 1487                   | 1463                   | 1248   | 3170-3480 |



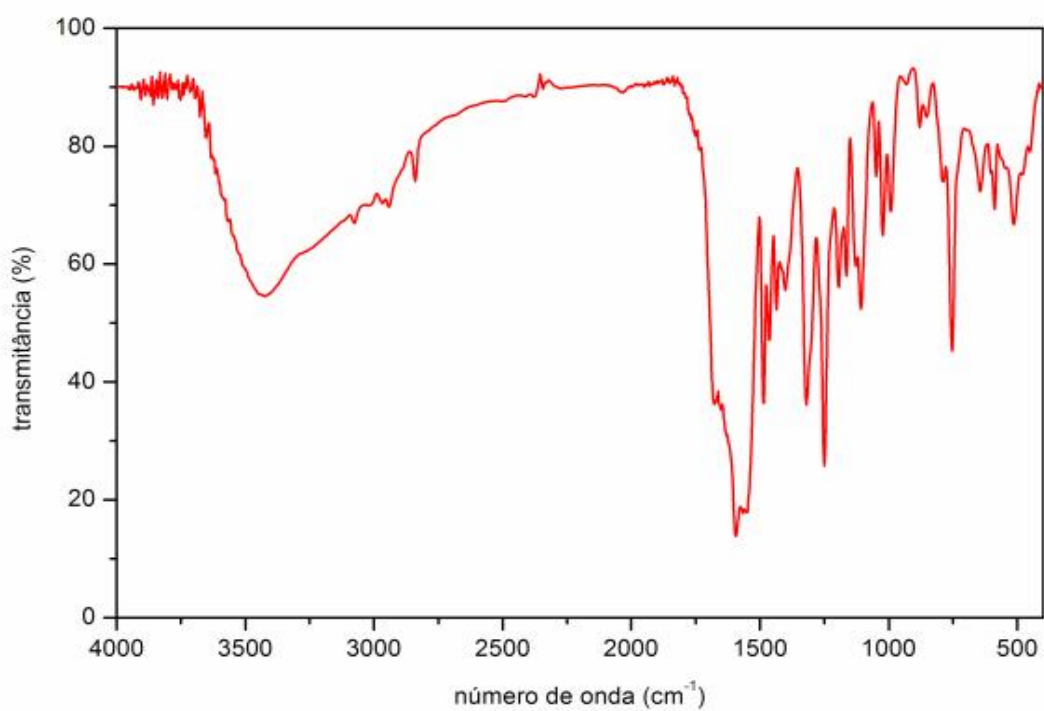
**Figura 32:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do 2-MeO-BP<sup>+</sup>H<sup>+</sup>.



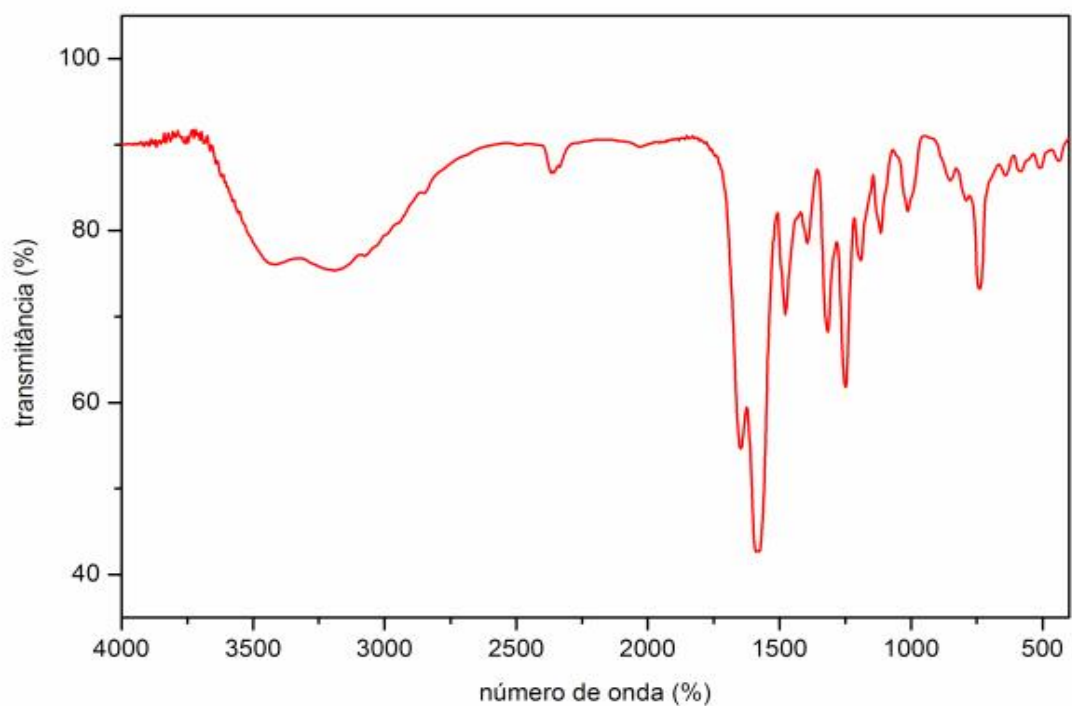
**Figura 33:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do 2-MeO-BP<sup>+</sup>Na<sup>+</sup>.



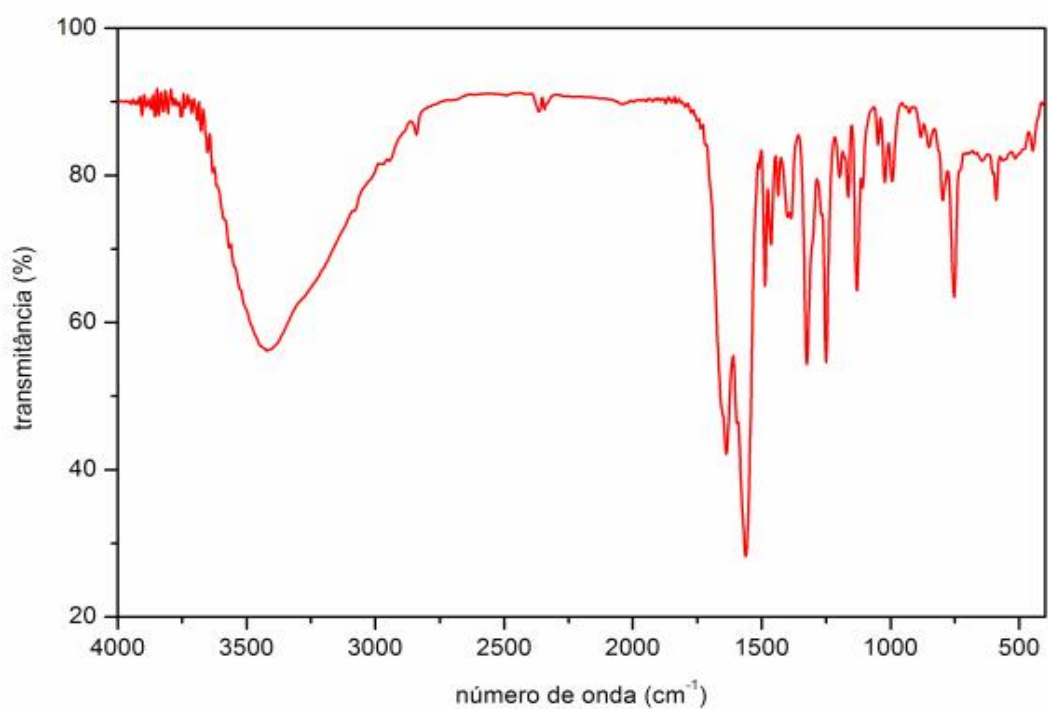
**Figura 34:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Mn(2-MeO-BP)<sub>2</sub> 1,5H<sub>2</sub>O.



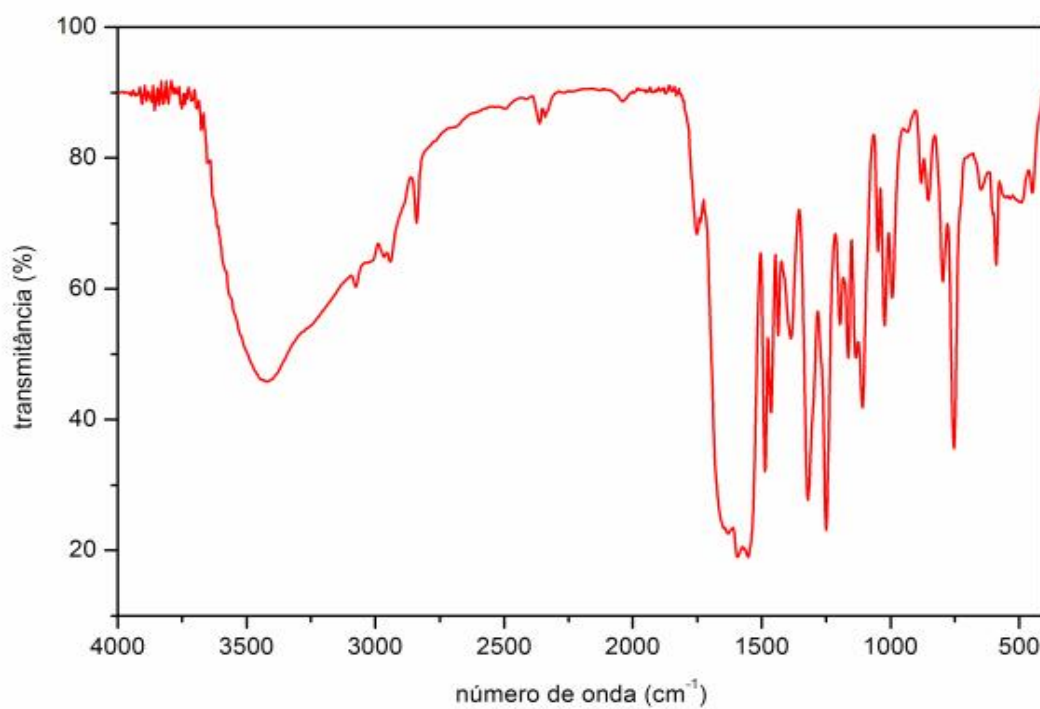
**Figura 35:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Fe(2-MeO-BP)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O.



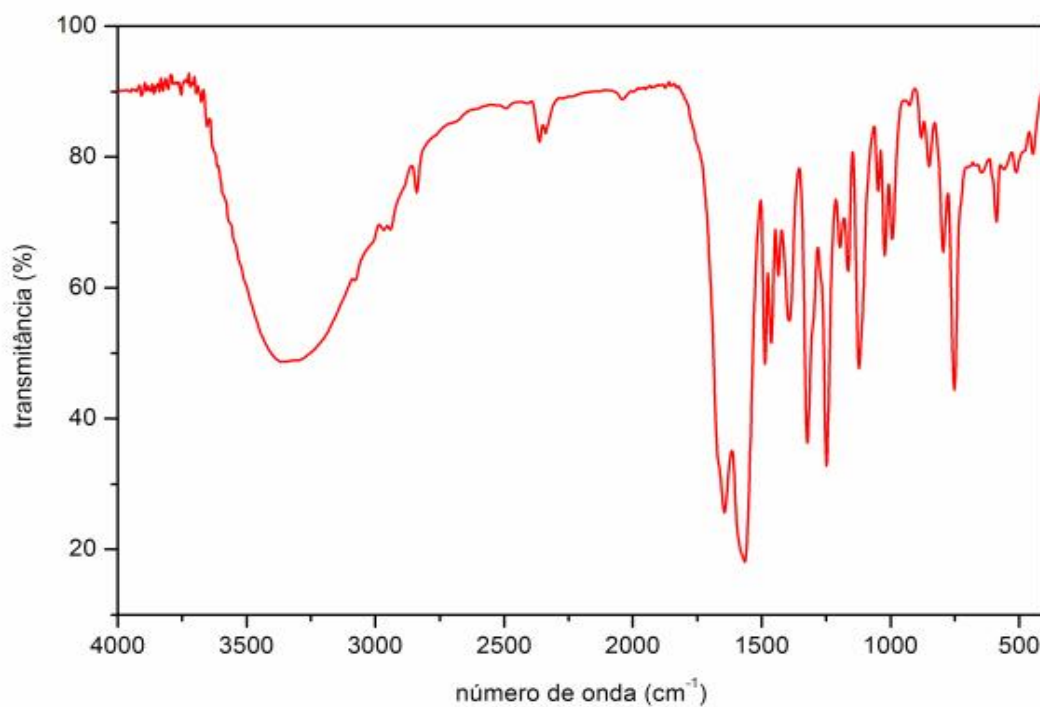
**Figura 36:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do  $\text{Co}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 37:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do  $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 38:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Cu(2-MeO-BP)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O.



**Figura 39:** Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Zn(2-MeO-BP)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O.

#### 5.4 CURVAS TERMOANALITICAS EM AR SINTÉTICO E EM NITROGÊNIO DOS COMPLEXOS METALICOS ESTUDADOS

As curvas TG/DTG, TG-DTA simultâneo e DSC do ácido 2-metoxibenzalpirúvico ( $2\text{-MeO-BP}^-\text{H}^+$ ), do sal de sódio 2-metoxibenzalpiruvato ( $2\text{-MeO-BP}^-\text{Na}^+$ ) e dos complexos,  $\text{M}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , onde M = manganês (II), ferro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II);  $2\text{-MeO-BP}^-$  = 2-metoxibenzalpiruvato; e n = número de mols de água presente no complexo, são apresentados a seguir.

Nesta seção também será tratado da avaliação cinética a partir do método isoconversional proposto por Flynn-Wall-Ozawa, partindo das curvas TG utilizando três razões de aquecimento, os quais permitiram estudar o comportamento observado nos valores da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) em função do grau de conversão ( $\alpha$ ), das etapas de desidratação e decomposição térmica dos referidos complexos. O Efeito de Compensação Cinética (KCE) e a avaliação dos modelos cinéticos mais adequados serão tratados, para uma melhor organização das informações obtidas, nas seções 5.5 e 5.6, respectivamente.

Para uma melhor compreensão da avaliação cinética, a seguir estão destacadas algumas considerações feitas para o comportamento da energia de ativação:

- Cada complexo foi avaliado de forma individual, de acordo com as características e observações feitas a partir das imagens fornecidas pela microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- A reação de crescimento e nucleação cristalina é baseada, de maneira generalizada, no conceito de que o processo se inicia com vários



núcleos que se aproximam entre si e assim ocorre a aglomeração dos mesmos;

- Devido a dificuldade em identificar qual o produto formado após a primeira etapa de decomposição térmica, a segunda etapa de decomposição não teve seu comportamento cinético avaliado;
- De um modo geral, visto que não há uma regra específica, para a avaliação cinética a partir de curvas termogravimétricas, é sugerido o uso de massa de amostra mínima, isto é, uma quantidade suficiente para cobrir apenas o fundo do cadinho de maneira homogênea. Contudo, o uso de massas de amostras maiores auxilia na compreensão e interpretação da ocorrência de reações paralelas entre o produto formado (gases) e a massa do composto que ainda não reagiu.
- Finalmente, a avaliação cinética proposta neste trabalho foi propor uma avaliação do comportamento de desidratação e de decomposição de alguns compostos, sem ser conclusiva, pois tem em vista uma colaboração, pois não há na literatura nenhuma teoria satisfatória para a interpretação cinética.

#### 5.4.1 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do ácido 2-metoxibenzalpirúvico

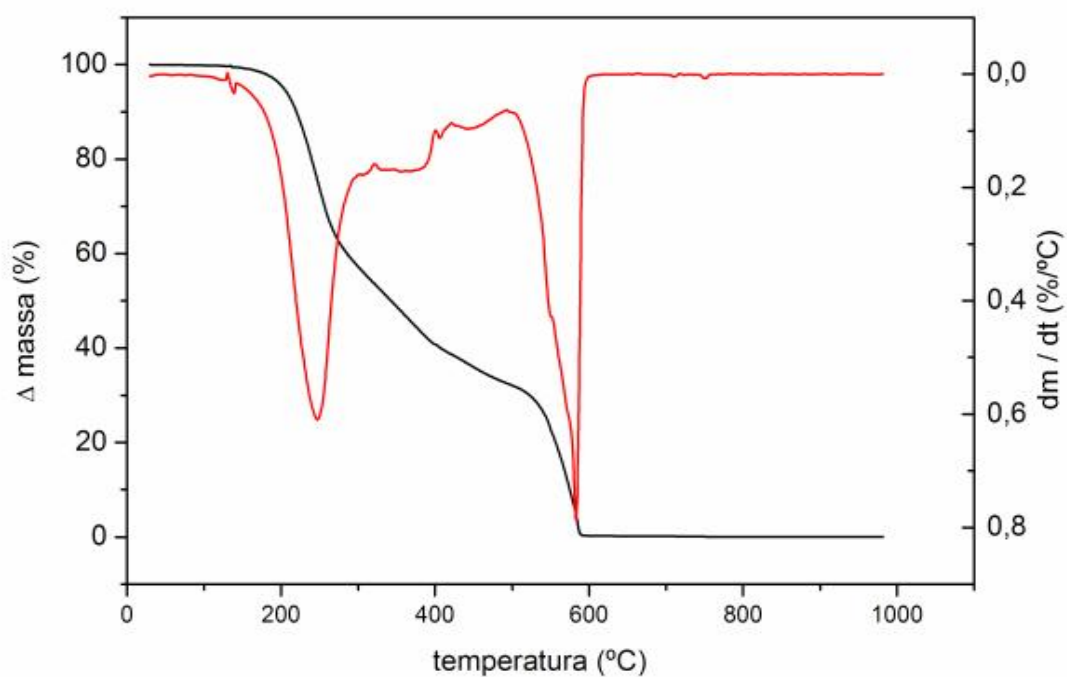
As Figuras 40 a 42 apresentam as curvas TG/DTG, TG-DTA simultânea e DSC do 2-MeO-BP<sup>-</sup>H<sup>+</sup>, na forma ácida, e nas condições previamente estabelecidas.

Observa-se pelas curvas TG/DTG, em atmosfera de ar sintético, que o ácido é anidro, pois não apresenta nenhuma evidência de perda de massa entre a temperatura inicial e 140°C. A decomposição térmica do ácido ocorre em duas etapas, observadas entre 140°C e 295°C e 295°C a 610°C, com perdas de 67,25% e 32,20%, respectivamente. No entanto, a curva DTG apresenta quatro etapas de decomposição térmica, sendo que as três primeiras etapas são reações sobrepostas, podendo ser observadas entre 140°C e 495°C, as quais são atribuídas à formação de resíduo carbonizado. A quarta etapa de perda de massa ocorrendo entre 495°C e 610°C é atribuída à decomposição térmica do resíduo carbonizado. Ao final da decomposição térmica não restou qualquer resíduo, ou seja, a perda de massa foi total.

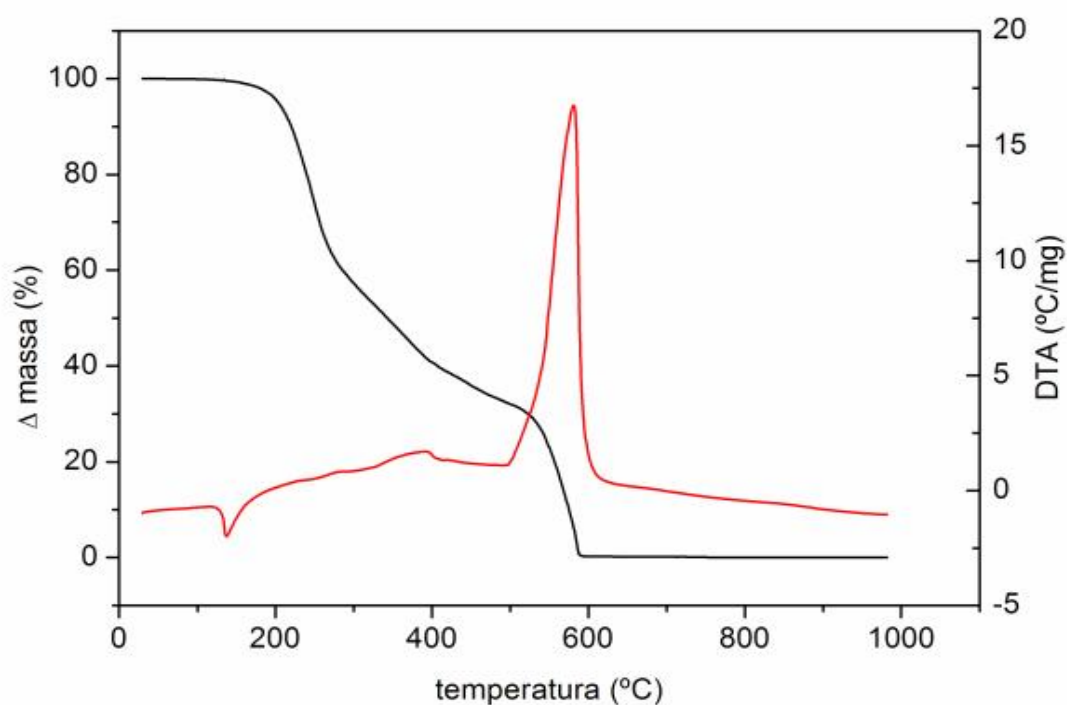
Na curva TG-DTA observa-se um pico endotérmico em 136°C que não é acompanhado por alteração de massa, e é atribuída a fusão deste ligante. Entre 140°C e 496°C, a degradação do composto é acompanhada de um evento exotérmico pouco pronunciado entre 302°C e 477°C, indicando que ocorrem dois eventos térmicos simultâneos, isto é, a decomposição térmica (reação endotérmica) e reações de oxidação da matéria orgânica (reação exotérmica), tendo como saldo o evento exotérmico observado. A partir de 496°C há a formação de um pico exotérmico que atinge seu ponto máximo em 580°C e é atribuído à oxidação do resíduo carbonizado.

Na curva DSC o pico endotérmico em 136°C é atribuído à fusão deste ligante e esta em concordância com o observado na curva DTA. Entre 140°C e 460 °C observa-

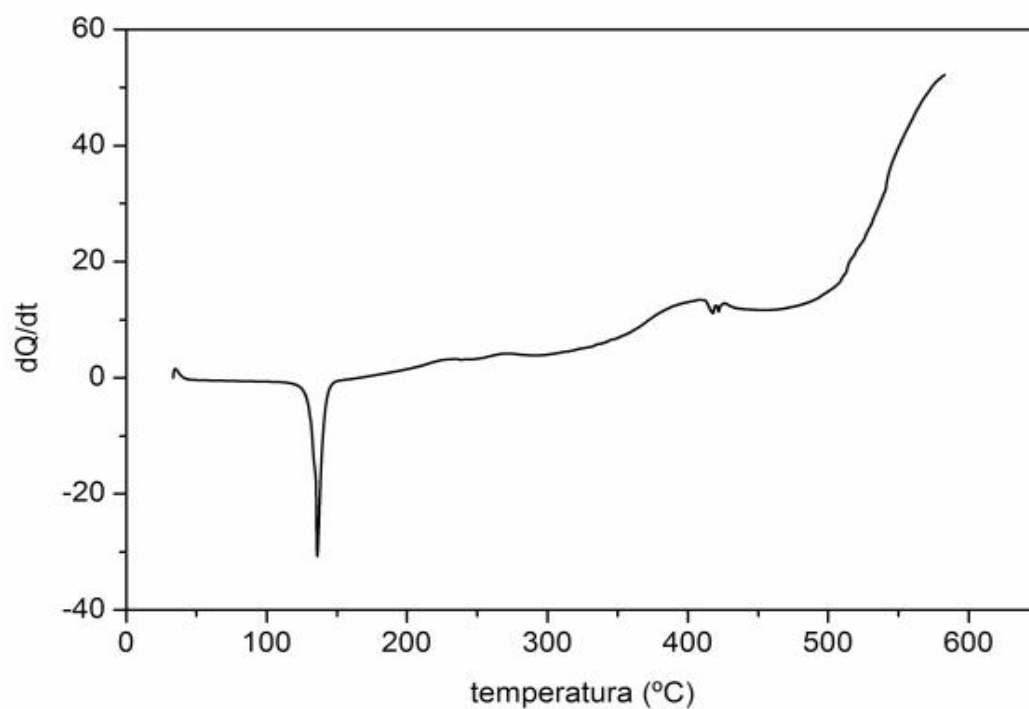
se que não há a formação de nenhum pico exotérmico ou endotérmico, indicando que o saldo da reação foi um evento exotérmico entre 300 e 460°C, estando conformidade com a curva DTA. A partir de 460°C há a formação de uma exoterma que é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado.



**Figura 40:** Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP·H<sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/ min em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa de 7,470mg.



**Figura 41:** Curvas TG-DTA do 2-MeO-BP·H<sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/ min em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa de 7,470mg.



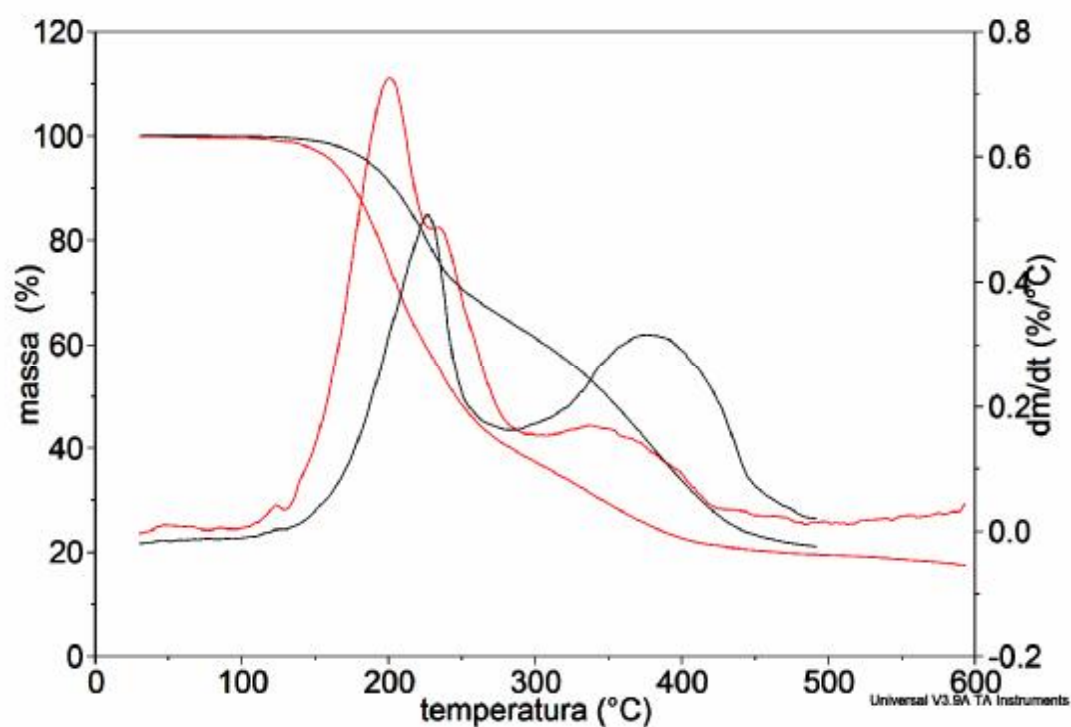
**Figura 42:** Curva DSC do 2-MeO-BP'H<sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,235mg.

#### 5.4.1.1 Energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol<sup>-1</sup>) do ácido 2-metoxibenzalpirúvico

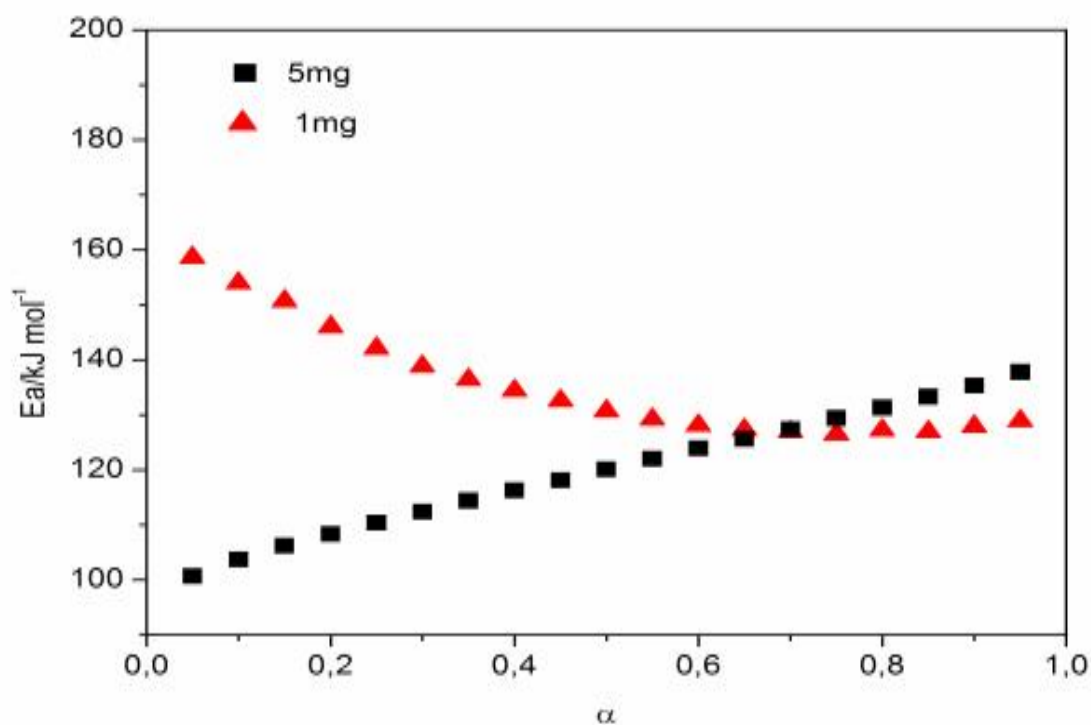
As curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio, do ácido 2-MeO-BP<sup>-</sup>H<sup>+</sup>, são apresentadas na Figura 43. Observa-se que a estabilidade térmica deste composto é de 137 e 153°C para as massas de 1 e 5mg, respectivamente. A curva DTG, para a massa de 1mg, apresenta que a decomposição térmica deste ligante ocorre em três etapas principais, observadas entre 137°C e 400°C, com perdas de 40,25% e 20,20% e 16,05%, respectivamente. Para a massa de 5mg, a curva DTG apresenta duas etapas de perda de massa entre 153 e 400°C, com perdas de 29,03% e 47,69%, respectivamente.

A energia de ativação versus grau de conversão ( $\alpha$ ) obtidas para as massas de 1 e 5mg são apresentadas na Figura 44. Os valores da energia de ativação variam para cada massa, o que indica que a decomposição não ocorre da mesma maneira em toda extensão do grau de conversão ( $\alpha$ ).

Para este ligante, deve-se considerar que o seu ponto de fusão está em torno de 135°C, o que o torna um produto homogêneo. Assim, considerando a diferença nas perdas de massa, como observado nas curvas TG, o aumento gradativo da energia de ativação para a massa de 5mg é sugerido como a possível formação de um composto intermediário durante a decomposição, que é, evidentemente, diferente do produto inicial. Para a massa de 1mg, verifica-se que a perda de massa é maior e, portanto, foi atribuído há baixa ou não formação de produto intermediário, o que faz com que a energia de ativação diminua, pois o produto inicialmente formado vai se consumindo.



**Figura 43:** Curvas TG/DTG do 2-MeO-BP<sup>H</sup><sup>+</sup> em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 44:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do 2-MeO-BP<sup>H</sup><sup>+</sup> para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.2 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio

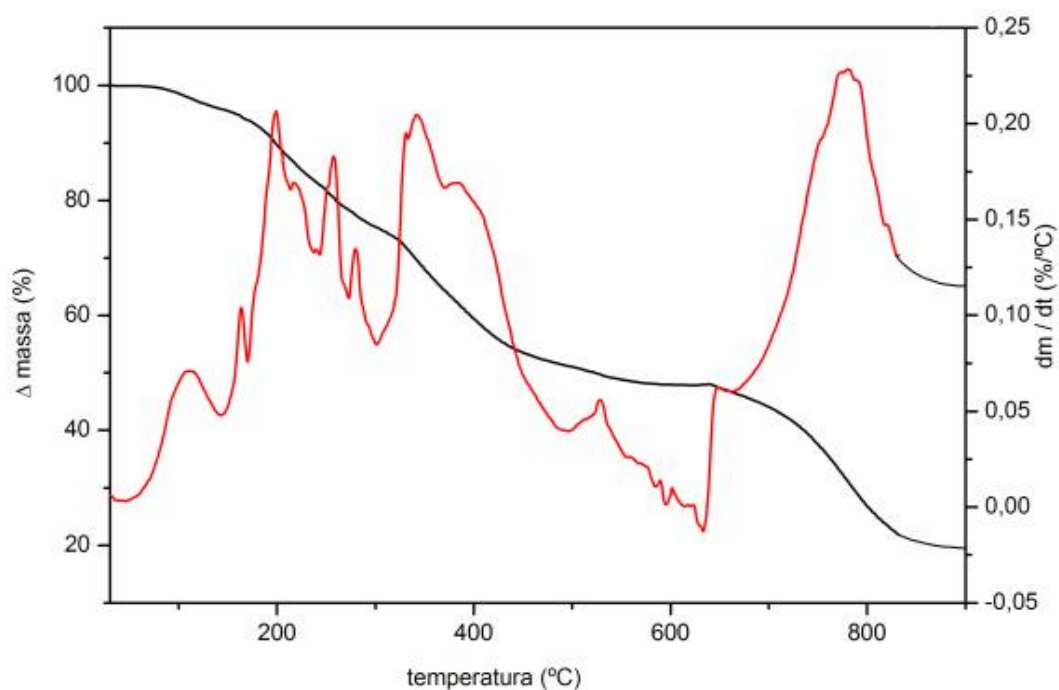
As Figuras 45, 46 e 47 apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA simultânea e DSC do sal de sódio (2-MeO-BP<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) e nas condições previamente estabelecidas.

As curvas TG/DTG mostram que o processo de decomposição térmica deste sal ocorre em 4 etapas, entre 60 a 853 °C. A primeira etapa de decomposição térmica apresenta perda de massa de 3,19% e ocorre entre o intervalo de 60 a 132 °C, que corresponde a perda de 0,35 molécula de água de hidratação do composto. Logo após o término da primeira etapa de decomposição térmica ocorrem, consecutivamente, a segunda e a terceira etapa de decomposição térmica. A segunda e terceira etapa de decomposição entre 132 à 325°C e 325 a 579°C, são referentes decomposição, com a formação de um composto intermediário carbonizado. Após a terceira etapa, o composto se mantém estável até a temperatura de 641°C, onde ocorre a decomposição do intermediário com a formação de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

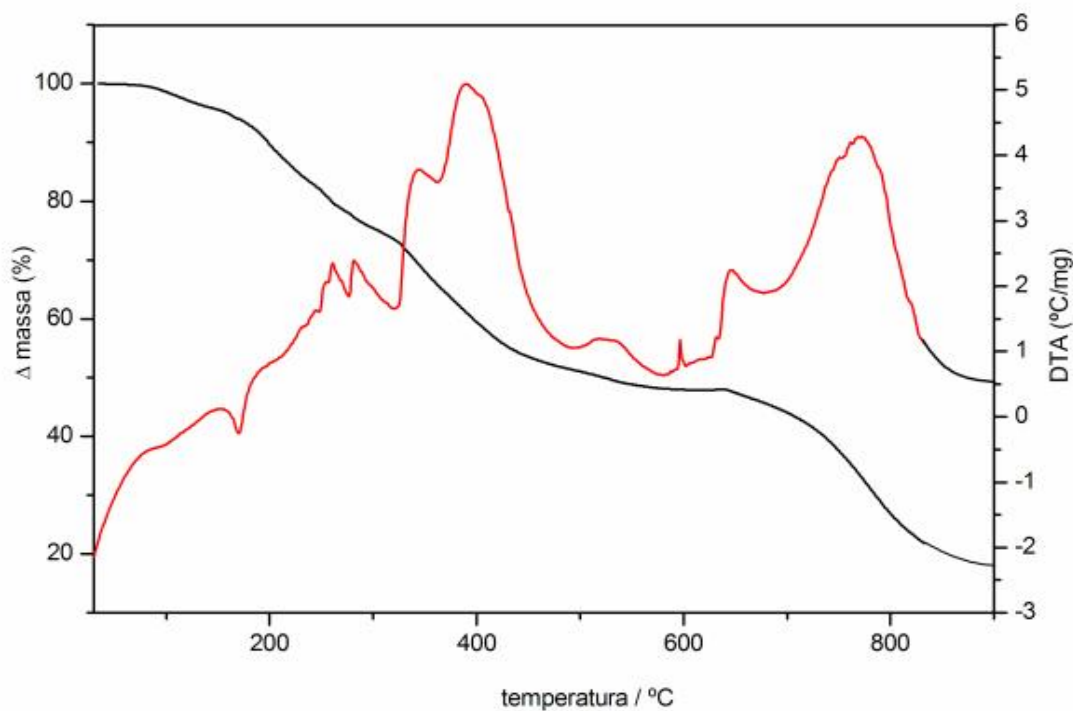
Na curva DTA o pico endotérmico em 169°C foi atribuído à perda de água deste sal. Os eventos térmicos observados entre as temperaturas de 191 a 900°C são todos de natureza exotérmica e são referentes a decomposição do ligante e a queima do resíduo carbonizado, e estão em correspondência com as perdas de massa observadas na curva TG.

Na curva DSC deste composto se observa um evento endotérmico pouco destacado (devido a escala do gráfico) entre a temperatura inicial e 150°C, que é devido a desidratação deste composto. Todos os eventos (endotérmicos e exotérmicos) são atribuídos a decomposição do sal e estão em correspondência com a curva TG.

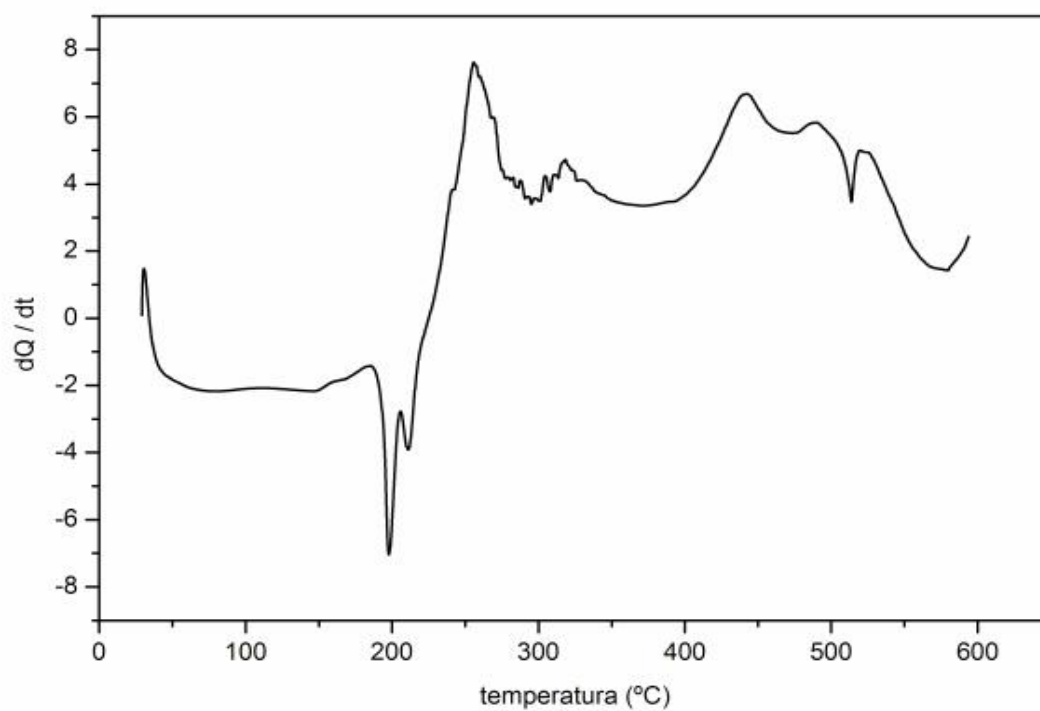




**Figura 45:** Curvas TG/DTG do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa de 7,070mg.



**Figura 46:** Curvas TG-DTA do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa de 7,070mg.



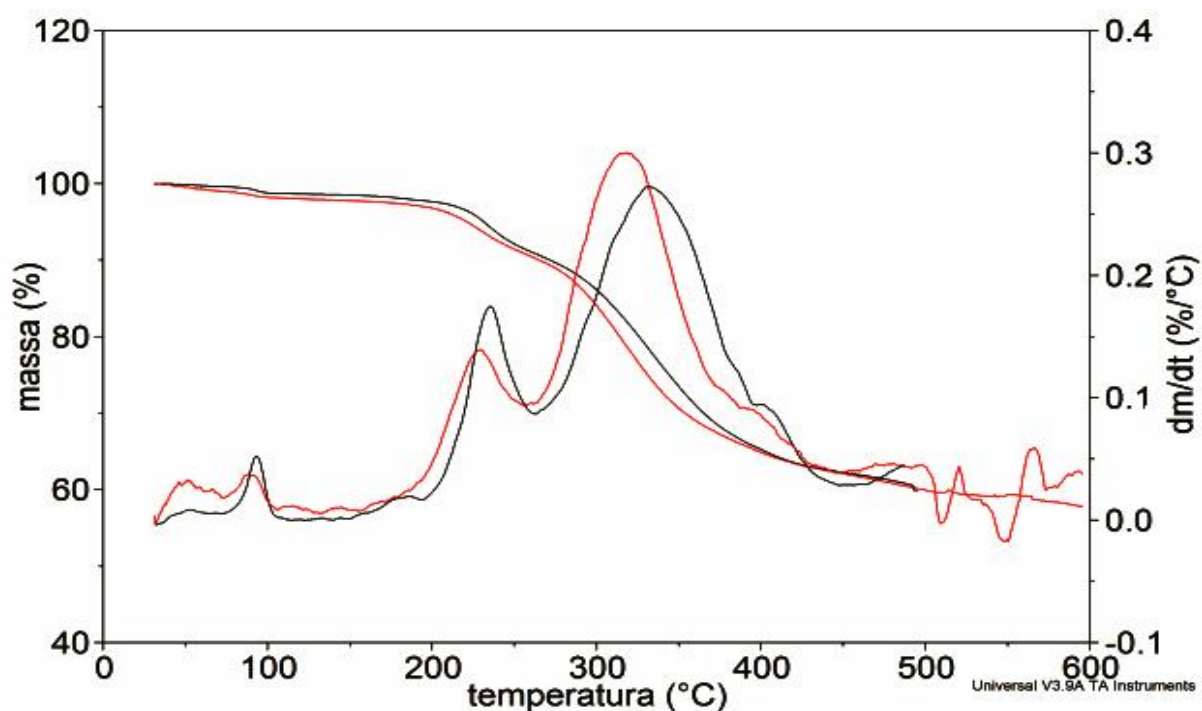
**Figura 47:** Curva DSC do 2-MeO-BP<sup>Na+</sup> em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,235 mg.

#### 5.4.2.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de sódio

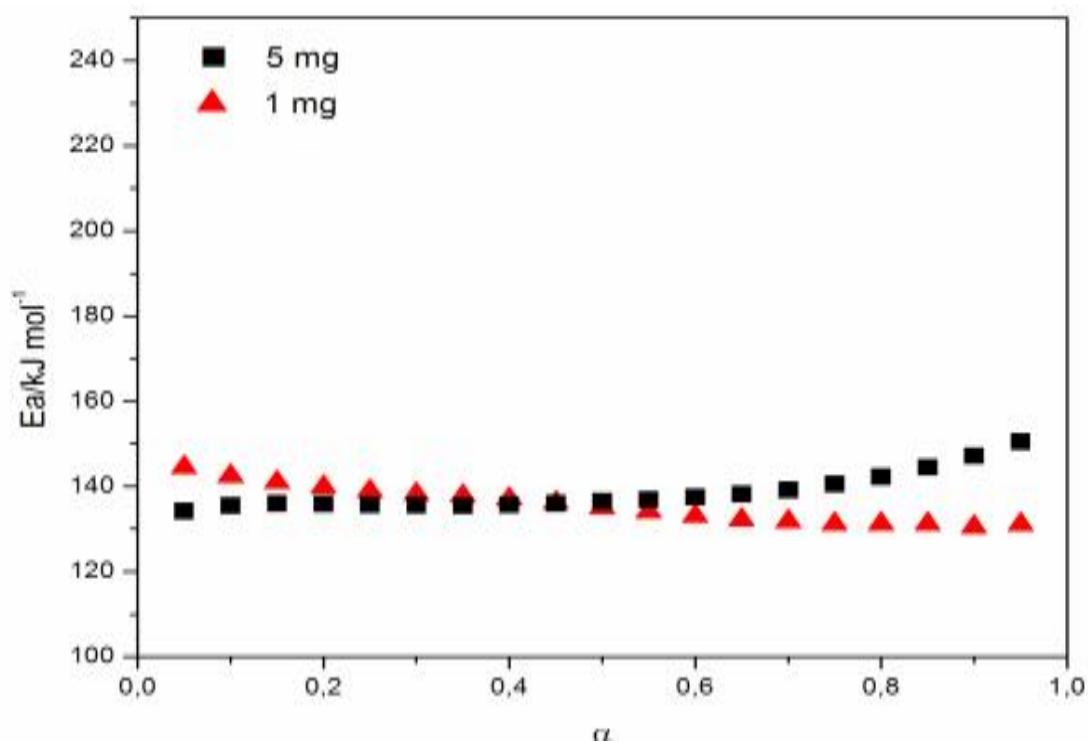
As curvas TG/DTG do sal de sódio (2-MeO-BP $\text{Na}^+$ ), em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 48. Observa-se que a estabilidade térmica desde sal esta entre de 188 e 191°C para as massas de 1 e 5mg, respectivamente. Na curva DTG, para a massa de 1mg e 5mg, observa-se que a decomposição térmica ocorre em duas etapas principais, observadas entre 188°C e 500°C e entre 191 e 400°C, respectivamente. O perfil das duas curvas é muito semelhante para a primeira etapa de decomposição nas três razões de aquecimento, o que indica que a amostra não teve alteração de comportamento, como a formação de algum produto intermediário, para ambas as massas.

A energia de ativação versus grau de conversão ( $\alpha$ ) obtidas para as massas de 1 e 5mg são apresentadas na Figura 49. Os valores da energia de ativação não variam significativamente para cada massa, o que indica que a decomposição ocorre da mesma maneira em toda extensão do grau de conversão ( $\alpha$ ).

Para o sal de sódio, não é observado ponto de fusão, e, portanto, a baixa variação é atribuída a uma reação de decomposição homogênea em toda a amostra, para ambas as massas, provavelmente em virtude da mesma dimensão das partículas, assim como a ausência de reações entre os produtos gerados (gases) com o restante do produto que ainda permanece. Ao final do grau de conversão ( $\alpha$ ), observa-se que há uma tendência em diminuir (1mg) ou elevar (5mg) a energia de ativação, o que é atribuído ao efeito da próxima etapa de decomposição.



**Figura 48:** Curvas TG/DTG do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de 10°C/min massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 49:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.3 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de manganês

As Figuras 50, 51 e 52, apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Mn}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  nas condições previamente estabelecidas.

A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG entre 70°C e 140°C, é atribuída à perda de água do complexo.

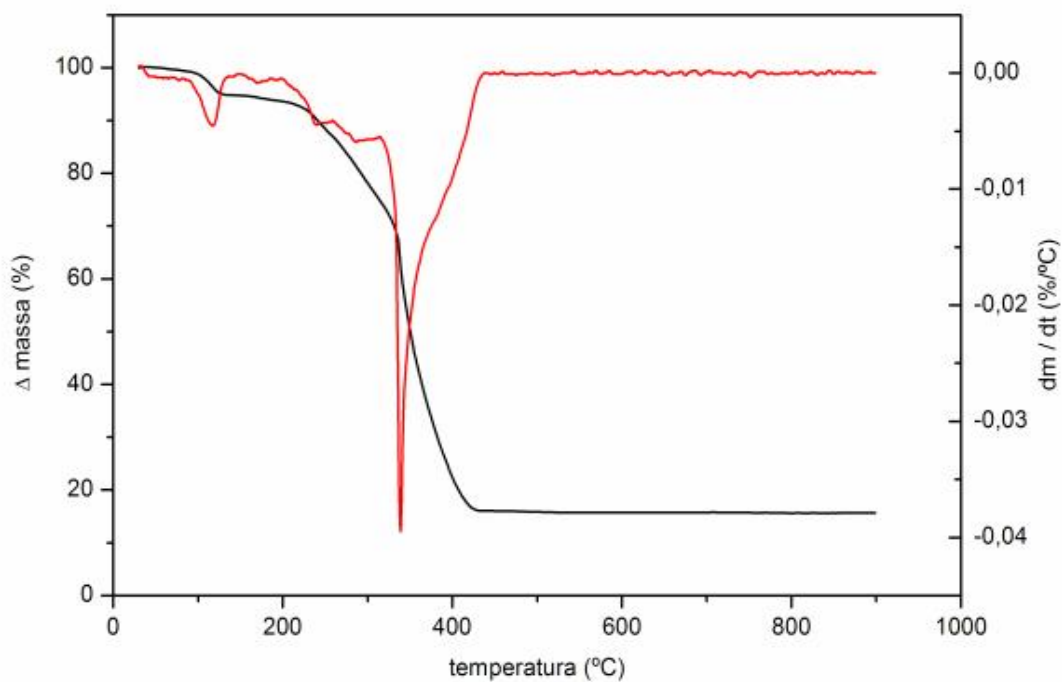
A decomposição térmica do complexo anidro ocorre em duas etapas, observadas entre 170°C-313°C e 313°C-440°C, com perdas de 20,90% e 57,89%, respectivamente. Na primeira etapa, a curva DTG apresenta reações de decomposição sobrepostas e na segunda etapa, a perda de massa se inicia de maneira rápida diminuindo gradativamente, indicando que a decomposição da matéria orgânica foi mais lenta.

O resíduo final, segundo os cálculos teóricos e também os difratogramas de raios X, foi o óxido de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com coloração marrom tijolo. Estes resultados estão em concordância com Duval [136].

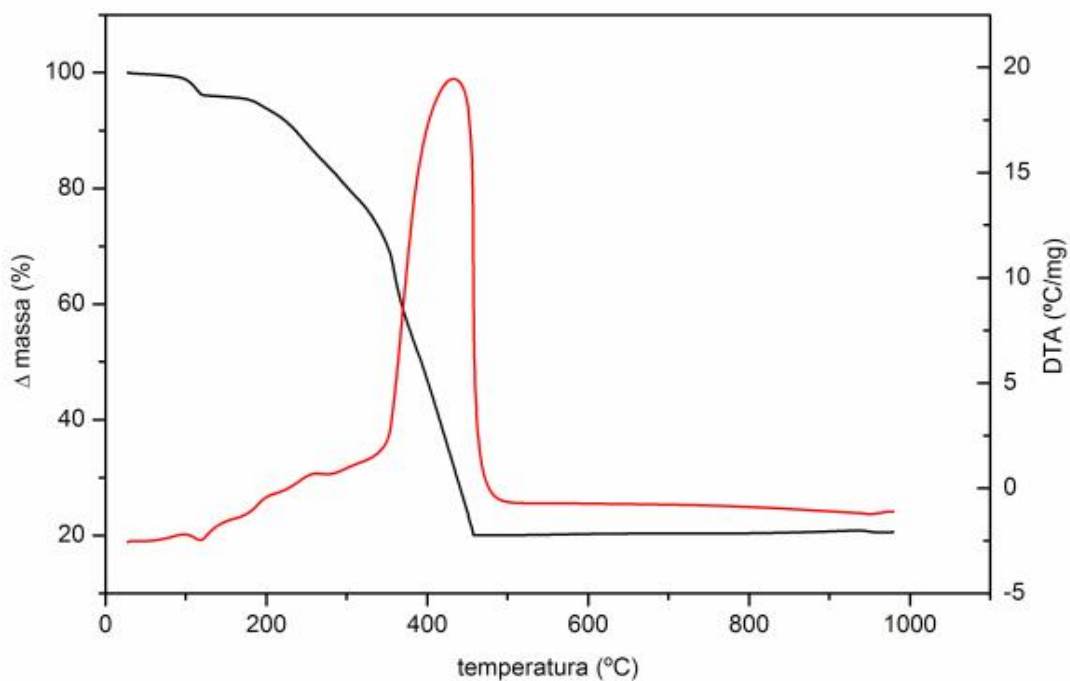
Na curva DTA observa-se, entre a temperatura de 70°C à 140°C, um evento endotérmico com pico em 132°C, que é atribuído a desidratação do complexo. A partir de 170°C, observa-se que há dois eventos exotérmicos pouco pronunciados, o primeiro entre 170°C e 217°C e o segundo entre 217°C e 280°C e a partir desta temperatura há o início da formação de um pico exotérmico que atinge seu máximo em 410°C, os quais são atribuídos a oxidação do composto.

Na curva DSC observa-se um pico endotérmico em 132°C, que é atribuído a desidratação e esta em concordância com a curva DTA. Entre 140 e 328°C se

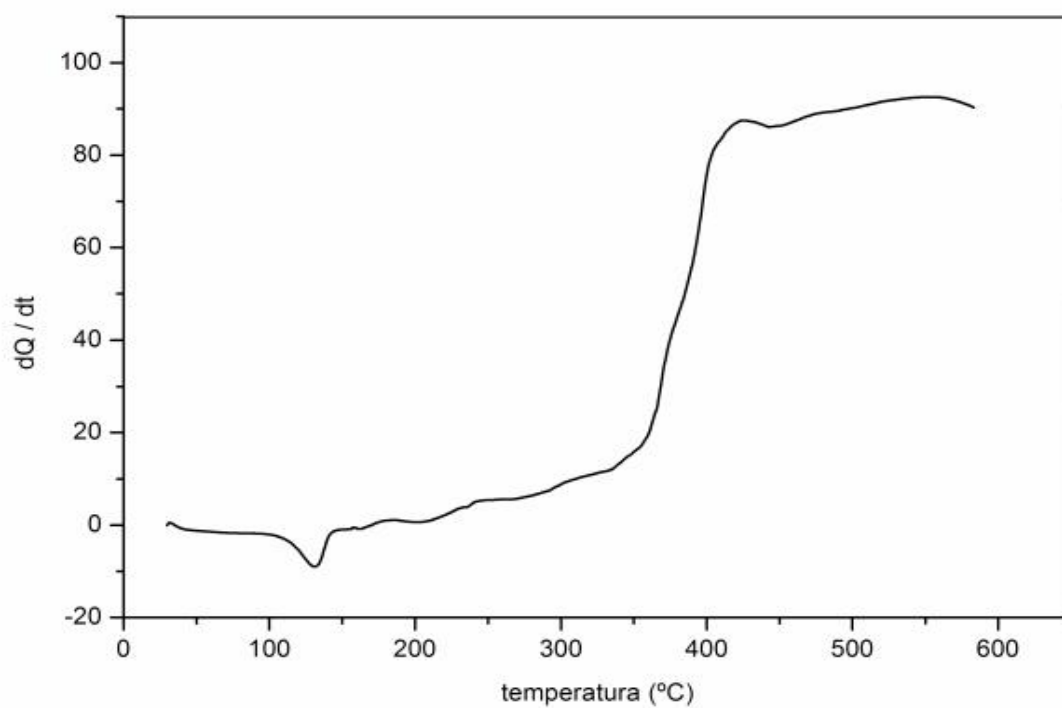
observa um desvio da linha base, indicando que a reação tende a ser exotérmica. Esta diferença, em relação ao observado na curva DTA, é atribuída a pequena massa de amostra e também devido a tampa sobre o cadinho. A partir de 328°C inicia-se uma reação exotérmica, que foi atribuída à oxidação do restante do composto.



**Figura 50:** Curvas TG/DTG do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,410mg.



**Figura 51:** Curvas TG-DTA do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,410mg.



**Figura 52:** Curva DSC do Mn(2-MeO-BP)  $1,5H_2O$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}C/min$  em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,581 mg.



#### 5.4.3.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de manganês

As curvas TG/DTG do complexo de  $\text{Mn}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 53.

Como observado na curva DTG para ambas as massas, a desidratação deste complexo, para ambas as massas, ocorrem em duas etapas: para a massa de 1mg entre 35-77°C e 77-107°C e para a massa de 5mg entre 38-86°C e 86-120°C.

A primeira etapa de decomposição térmica ocorre entre 190-270°C. O perfil de ambas as curvas, de acordo com as curvas DTG, são semelhantes. No entanto, para a massa de 1mg nota-se a presença de pequenos picos, o que aparentemente seria devido a ruídos, mas ocorre da mesma maneira nas curvas de 5°C e 20°C (não apresentadas) o que indica que a decomposição ocorreu de maneira heterogênea. A segunda etapa de decomposição térmica ocorre entre 270°C-500°C, com formação de resíduo carbonizado.

A variação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 54 e 55, respectivamente.

A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste complexo foi feita no intervalo em torno de 60 e 120°C. Para a massa de 1mg, há uma pequena variação da energia de ativação, mas para a massa de 5mg há uma diminuição entre  $0 > \alpha < 0,50$  seguido de baixa variação no restante do grau de conversão. É interessante notar que na imagem fornecida por SEM foi observado que o complexo possui pequenos cristais, os quais podem variar em quantidade (Fig. 14, pág. 104), pois deveria ser esperado que o comportamento cinético fosse semelhante entre ambas as

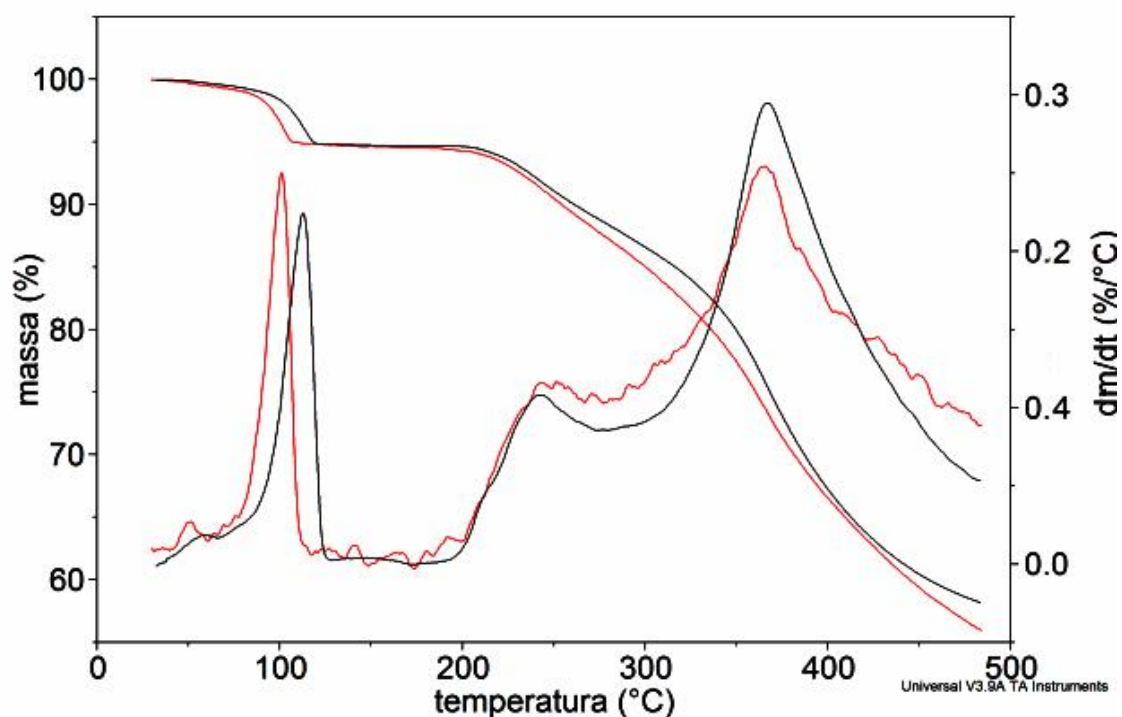
massas, isto é, valores de energia de ativação maiores para a massa de 5mg e menores para a massa de 1mg. No entanto, isto somente foi observado até  $\alpha < 0,55$ . Este fato demonstra que nesta situação, o comportamento cinético sofre influência do efeito de condutividade térmica (menor) sobre a amostra de 5mg, a qual também apresentaria maior quantidade de cristais.

Se considerarmos que para a massa de 1mg o efeito de condutividade térmica sobre a amostra é maior, pois há uma massa menor e melhor distribuída no fundo do cadinho, é de se esperar que não haja variação na energia de ativação da amostra em toda extensão no grau de conversão, como foi observado para esta massa.

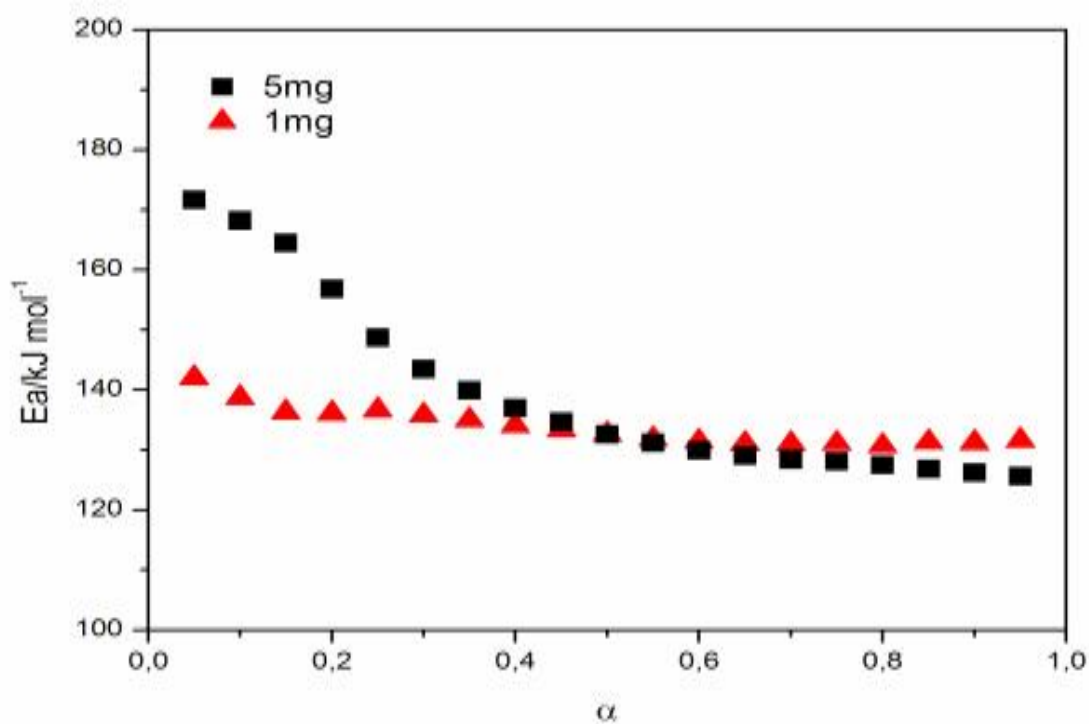
Para a etapa de decomposição térmica, o comportamento cinético para ambas as massas não possui perfil semelhante em todo o intervalo do grau de conversão. A avaliação cinética para esta etapa foi feita no intervalo em torno de 190-260°C.

Para a massa de 1mg, há baixa variação na energia de ativação, sem evidência de alteração significativa devido a reações sobrepostas, mesmo se a curva DTG apresenta tal situação. Além do mais, com boa distribuição da massa no cadinho há uma melhor condutividade térmica sobre a amostra o que permite um efeito de crescimento e nucleação da amostra eficiente, causando um comportamento de decomposição homogêneo. Além do mais, como suas partículas estariam mais distantes umas das outras, haveria dificuldade em aproximação das mesmas, o que causa variação no crescimento dos cristais, e assim irá favorecer o surgimento de pequenos picos na curva DTG. Assim, o produto de decomposição seria facilmente arrastado pelo gás nitrogênio, o que causaria uma diminuição na energia de ativação ou baixa variação da mesma.

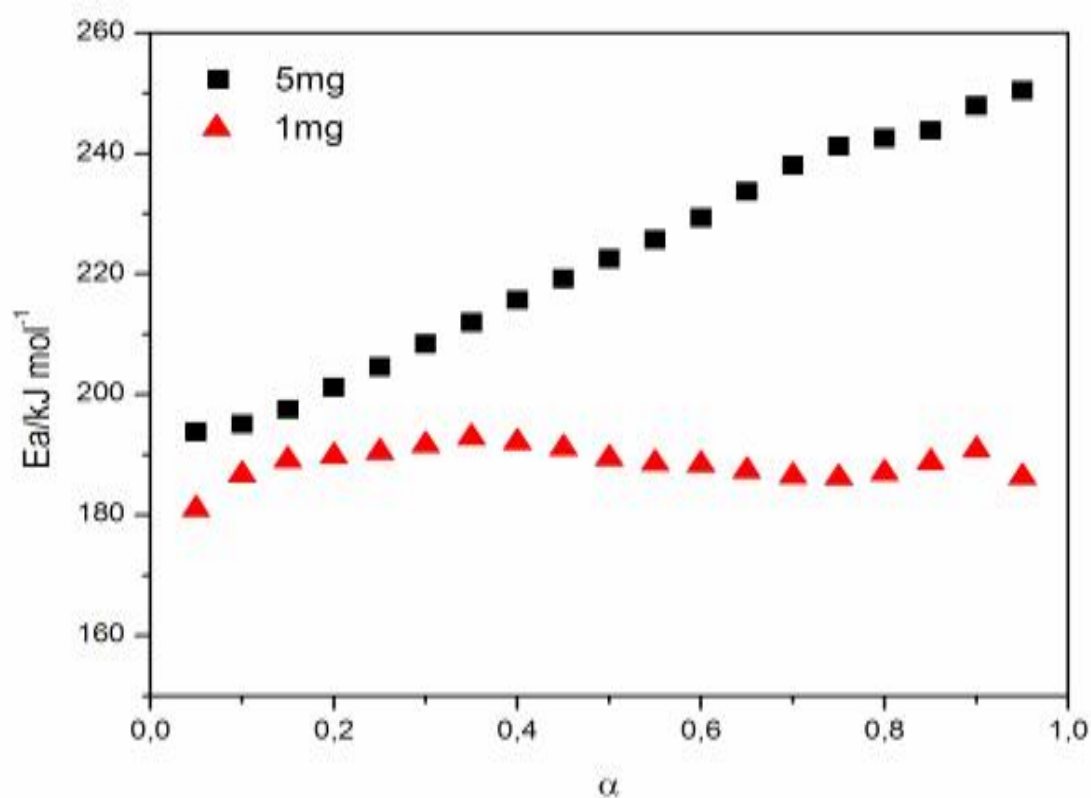
Para a massa de 5mg se observa que a tendência da energia de ativação é aumentar gradativamente em relação a massa de 1mg, o que é atribuído a maior massa de amostra. No entanto, se observarmos as curvas DTG, não serão verificados alterações no comportamento de decomposição, como por exemplo, o surgimento de reações sobrepostas ou a presença de pequenos picos. Portanto, se não há reações sobrepostas em ambas as massas, isso demonstra que a maior quantidade de produtos (gases) formados durante a decomposição altera o comportamento da cinética de decomposição. Além do mais, a presença desses gases sobre a amostra, provavelmente formam uma camada protetora, impedindo uma eficiente condutividade térmica sobre amostra (ou mesmo a partir da própria amostra), causando a elevação da energia de ativação.



**Figura 53:** Curvas TG/DTG do  $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 54:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 55:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Mn(2-MeO-BP)}_2$  para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.4 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de ferro (II).

As Figuras 56, 57 e 58, apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nas condições previamente estabelecidas.

A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG, entre 60°C e 130°C foi atribuída à desidratação do complexo.

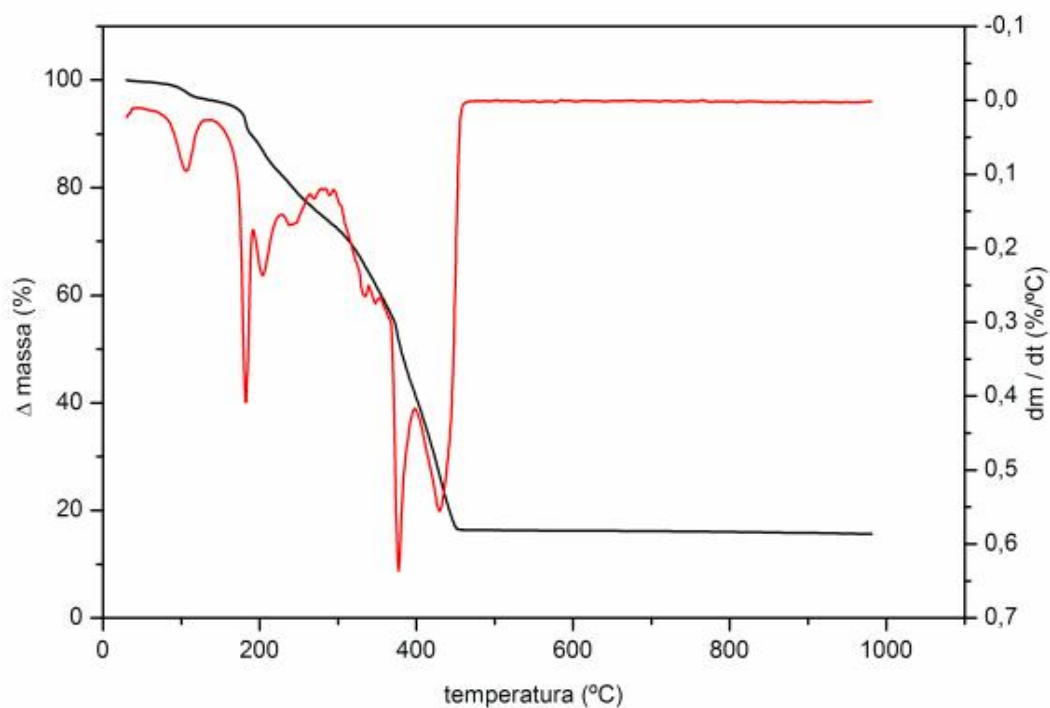
Pela curva DTG, pode-se sugerir que a decomposição térmica do complexo anidro ocorre em três etapas, a primeira entre 130°C e 295°C (24,09%), a segunda entre 295°C e 397°C (30,44%) e a terceira entre 397°C e 475°C (25,33%). Observa-se que nos dois primeiros intervalos de temperatura as perdas de massa são sobrepostas.

O resíduo final, segundo os cálculos teóricos e o difratograma de raios X (não apresentado), foi o óxido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que possui cor vermelha. Estes resultados estão em concordância com Duval [136].

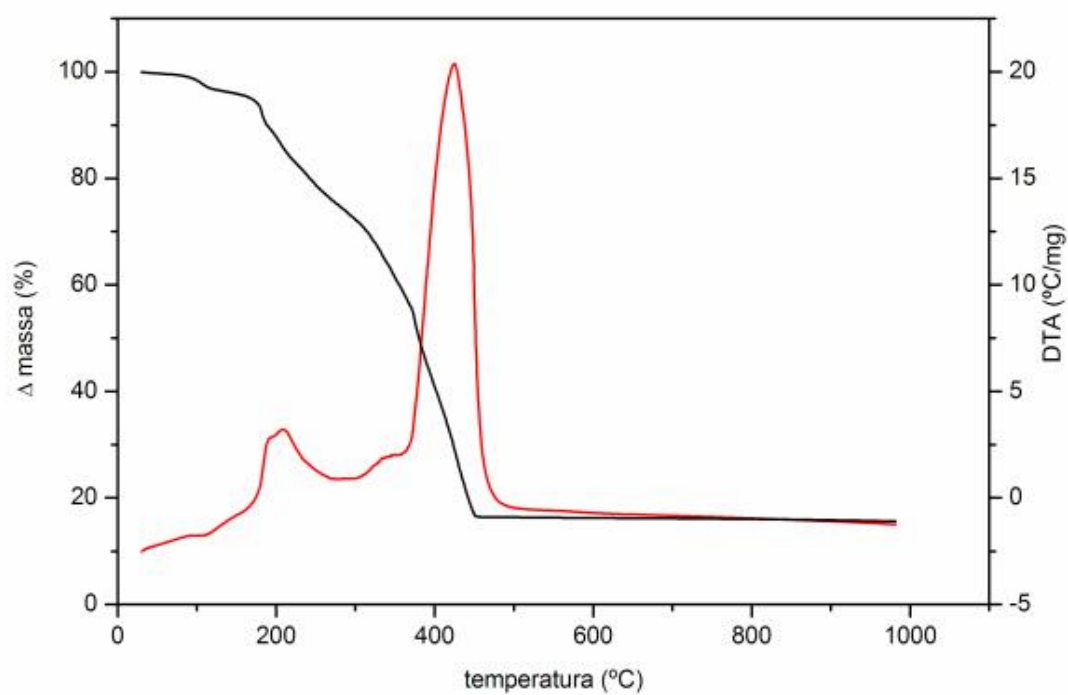
Na curva DTA observa-se, entre 60°C e 130°C há um evento endotérmico em 115°C que é atribuído a desidratação do complexo. Na primeira etapa de decomposição do complexo anidro se observa que, a partir de 150°C, o início da formação de um pico exotérmico, que atinge sua temperatura máxima em 207°C. Nota-se que ao retornar a linha base o pico da curva DTA sofre um alargamento, indicando que esta reação exotérmica ocorreu de maneira contínua até 270°C. A esta etapa da decomposição sugere-se estar associada à perda do grupo  $\text{CH}_3\text{O}-$  do ligante.

A partir de 357°C há a formação de um pico exotérmico em 425°C, que é atribuído a oxidação do restante do composto.

Na curva DSC não se observa nenhum evento endotérmico destacado (devido à perda de água) entre a temperatura inicial e 120°C, devido provavelmente a tampa do cadinho. A partir de 120°C há a formação de um pico exotérmico que atinge sua temperatura máxima em torno de 200°C, que foi associado há perda do grupo  $\text{CH}_3\text{O}-$ . A partir de 365°C, se observa a formação de uma exoterma que é atribuída a oxidação do restante do composto.

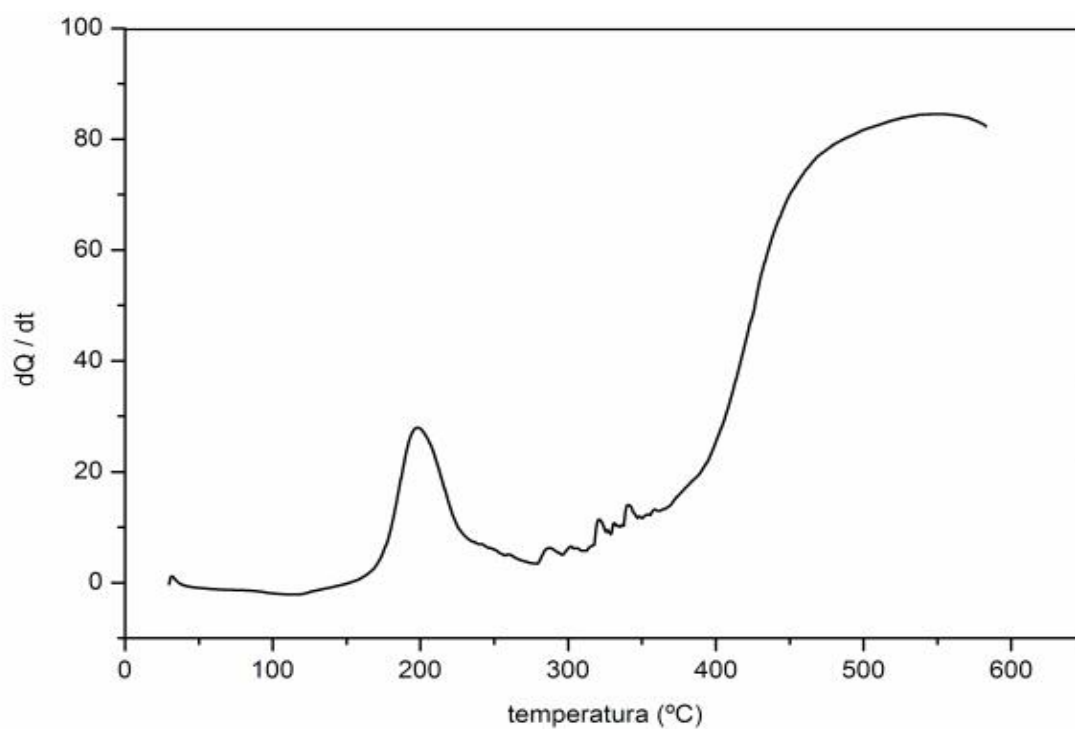


**Figura 56:** Curvas TG/DTG do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,092 mg.



**Figura 57:** Curvas TG-DTA do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,092 mg.





**Figura 58:** Curva DSC do  $\text{Fe(2-MeO-BP) H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,810 mg.

#### 5.4.4.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de ferro (II)

As curvas TG/DTG do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 59.

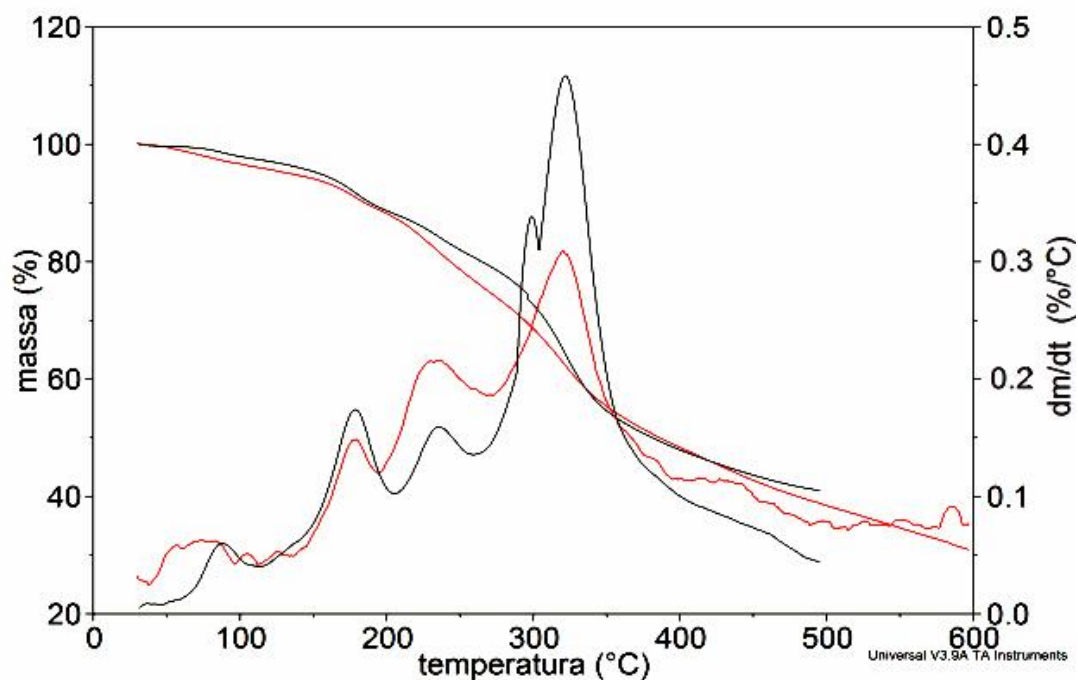
A primeira perda de massa, entre 40 e 120°C, foi atribuída à perda de água do complexo. Observa-se que as curvas TG-DTG, para ambas as massas, que o perfil das duas curvas é muito semelhante para a desidratação e também para a primeira etapa de decomposição, o que indica que a massa da amostra não influenciou a formação de produto intermediário de decomposição. A partir de 200°C houve alteração de comportamento da decomposição para ambas as curvas TG, o que é atribuído a ocorrência de reações paralelas. Para o complexo anidro, para ambas as massas, as curvas DTG apresentam que a decomposição térmica ocorre em três etapas, observadas em torno de 140-200°C, 200-265°C e entre 265-400°C. O resíduo final foi um material carbonizado. Observa-se que para a massa de 5mg, em 296°C há uma queda brusca na curva TG, o que atribuído a um ruído durante a análise.

A avaliação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 60 e 61, respectivamente.

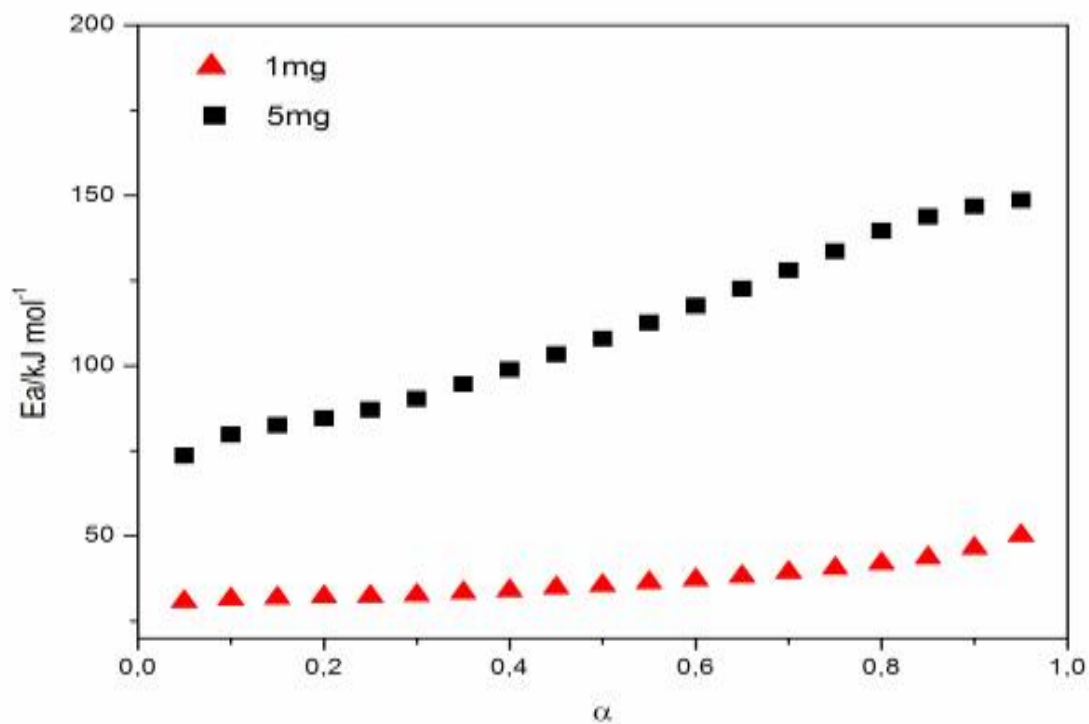
Para a etapa de desidratação deste composto verifica-se que há uma elevação continua para a massa de 5mg e uma baixa variação para a massa de 1mg. Deve-se destacar, que como observado na imagem fornecida por SEM, este complexo não possui partículas homogêneas. É conveniente lembrar que no estudo da energia de ativação o uso de massas pequenas é utilizado para evitar reações paralelas ou a inibição das mesmas, os quais são devido ao efeito de condutividade térmica devido a

massa da amostra. Assim, para a massa de 1mg, verifica-se que a baixa variação é devido a baixa quantidade de amostra e que para a massa de 5mg o aumento é atribuído a dificuldade de difusão de vapor d'água entre as partículas da amostra, as quais formam aglomerados devido ao efeito de nucleação e crescimento das partículas devido a perda da água, o que causa uma elevação da energia de ativação.

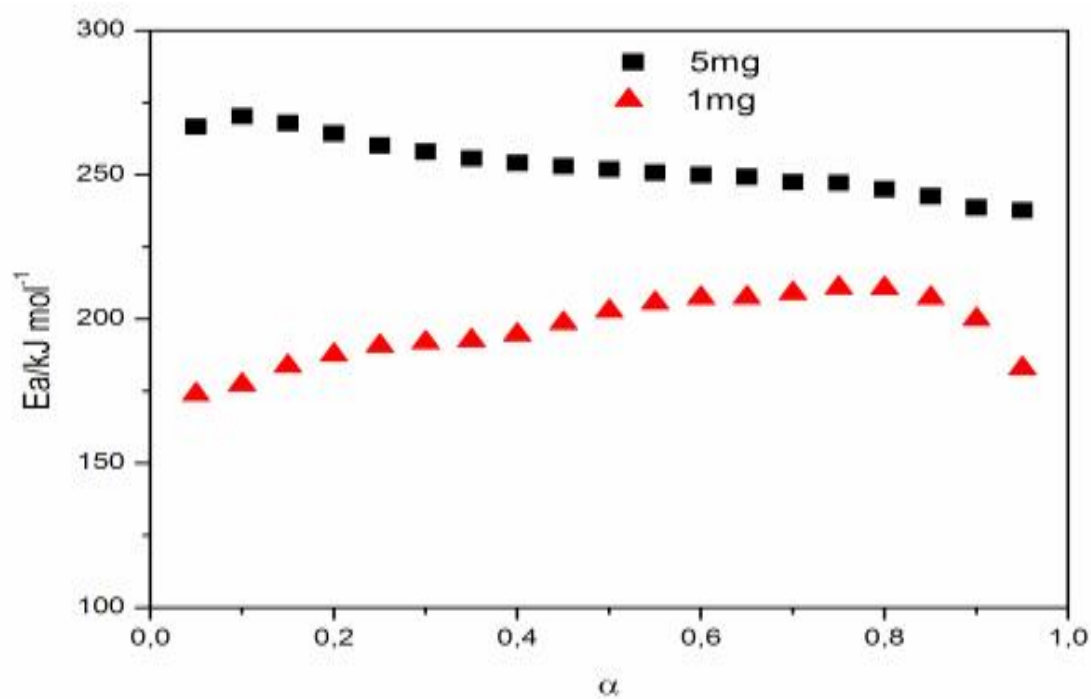
Para a etapa de decomposição, observamos que para a massa de 1mg há um aumento gradativo da energia de ativação, o que é atribuído a dificuldade de difusão do produto (gás) produzido durante a decomposição, visto que não se observa na curva DTG a ocorrência de reações paralelas. No entanto, para a massa de 5mg, a energia de ativação é mais elevada e, o que é atribuído a maior massa de amostra. Além do mais, devido a maior densidade do gás desprendido (que provavelmente não reage com o composto) e que permanece sobre a amostra, causa um aumento da energia de ativação, visto que o gás forma uma camada protetora sobre a amostra e assim age como um isolante.



**Figura 59:** Curvas TG/DTG do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 60:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 61:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2$  para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.5 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  nas condições previamente estabelecidas.

A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG, entre 40°C e 130°C foi atribuída à desidratação do complexo.

Como observado na curva DTG, o complexo anidro começa a decomposição a partir de 180°C em três etapas (sobrepostas) até 465°C. Ao final da decomposição do composto, observa-se que a curva TG sofre um pequeno recuo na temperatura e o pico da curva DTG é mais agudo. Este comportamento é atribuído à grande quantidade de calor liberada nesta etapa, que causa um desvio da rampa de aquecimento da curva TG (temperatura vs tempo). Este fato permite sugerir que esta última etapa da oxidação do material orgânico é acompanhada de combustão.

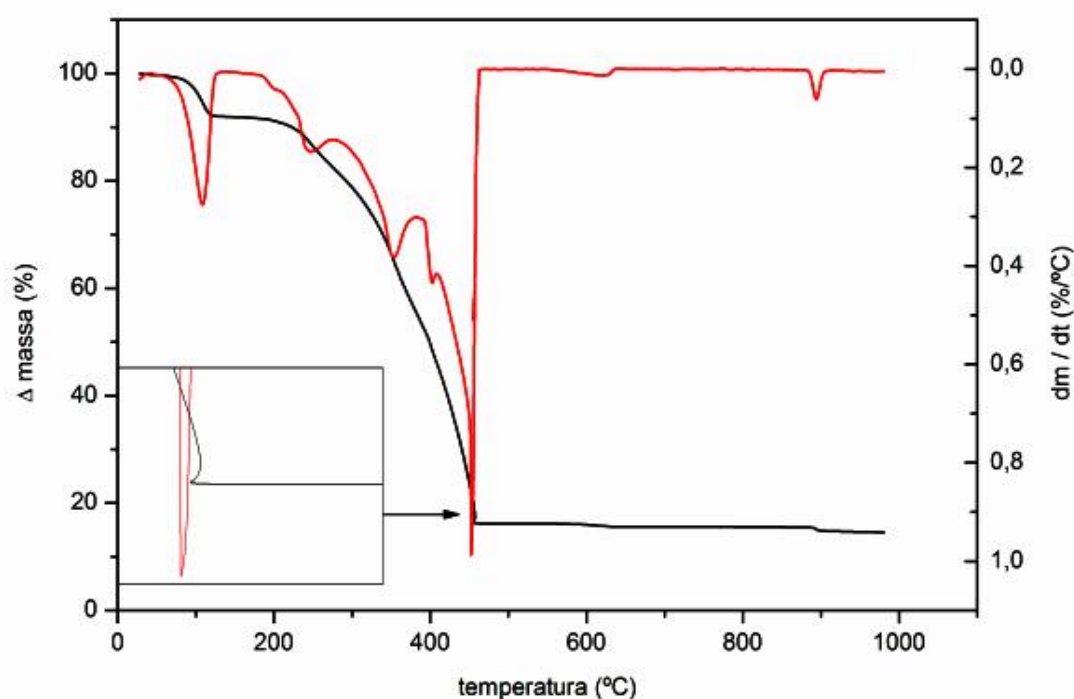
O resíduo final em 465°C, segundo os cálculos teóricos, foi o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cor preta). Estes resultados estão em concordância com Duval [136]. Com a continuidade do aquecimento, observa-se que há mais uma perda de massa a partir de 885°C, que é atribuído a redução de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}$  [137,73].

Na curva DTA observa-se um pico endotérmico em 115°C, que é atribuído a desidratação do complexo. Nenhuma reação endotérmica ou exotérmica expressiva é observada entre 150°C e 310°C, sugerindo-se que o saldo destas reações foi de intensidade semelhante, não sendo suficiente para o surgimento de nenhum evento. A partir de 310°C há a formação de um pico exotérmico que atinge seu ponto máximo em 447°C que foi atribuído a oxidação do restante do composto. Este pico possui um

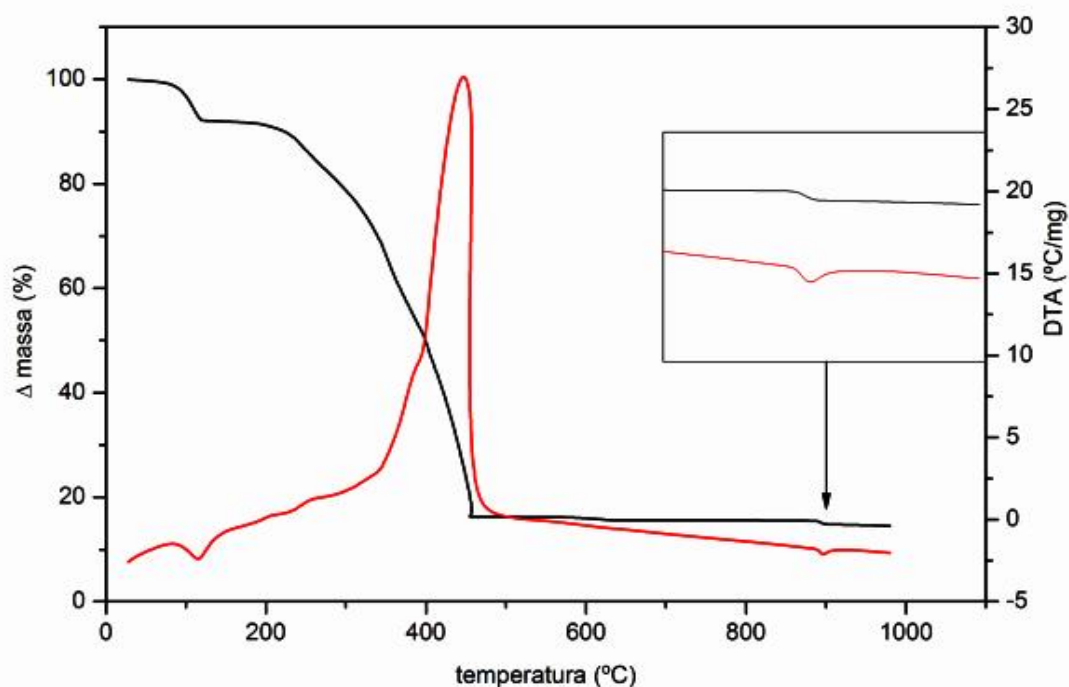
“ombro”, antes de atingir sua temperatura máxima, fornecendo indicio de uma reação exotérmica sobreposta.

Com a continuidade do aquecimento, e em concordância com o pico da curva DTG, há a formação de um pico endotérmico em 895°C, referente a formação de CoO.

Na curva DSC observa-se um pico endotérmico em 126°C, que é atribuído ao processo de desidratação. A partir de 170°C não se observa nenhum pico endotérmico ou exotérmico em destaque, indicando que estas reações ocorrem simultaneamente até 410°C. A partir desta temperatura, observa-se a formação de dois picos exotérmicos: o primeiro em 443°C e o segundo em 512°C os quais são atribuídos a uma combustão rápida e do processo de oxidação do composto resultante, respectivamente. Nota-se que a reação continua até o limite de aquecimento estipulado.

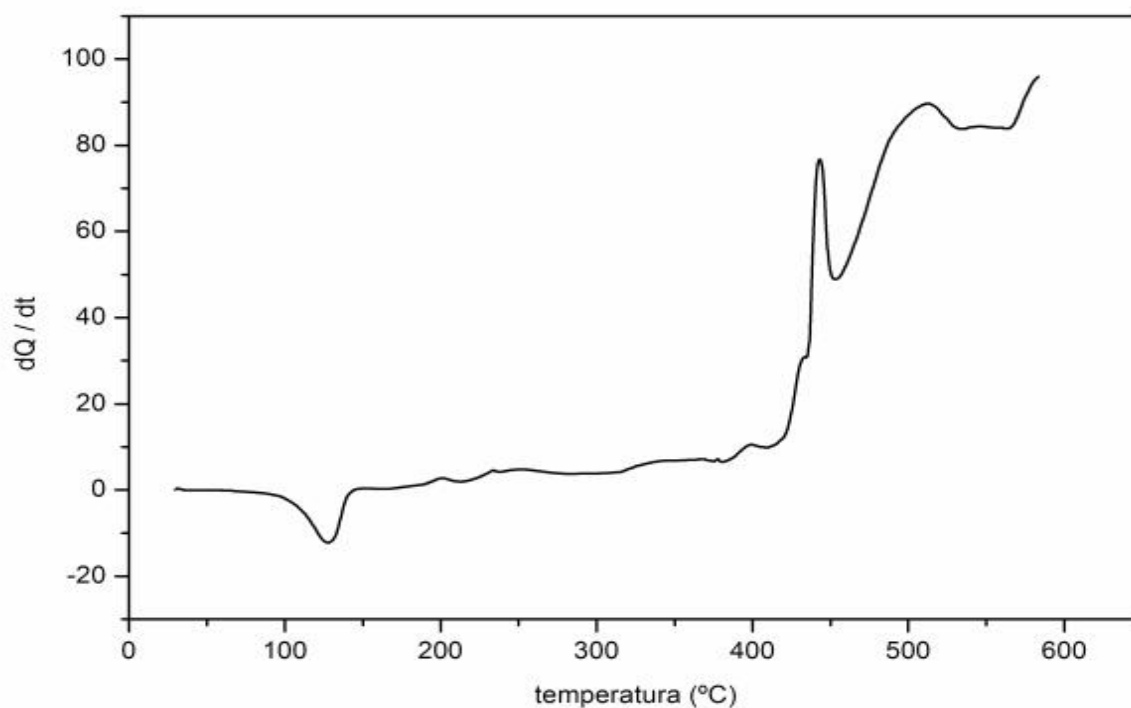


**Figura 62:** Curvas TG/DTG do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,115 mg.



**Figura 63:** Curvas TG-DTA do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,115 mg.





**Figura 64:** Curva DSC do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,560 mg.

#### 5.4.5.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto

As curvas TG/DTG do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 65.

A primeira perda de massa, entre 38 e 96°C e entre 45 a 106°C, é atribuída a perda de água do complexo. Também se observa que a desidratação para ambas as massas tem comportamento semelhante.

Observa-se para a primeira etapa de decomposição térmica entre 200-280°C, que o perfil das curvas TG para ambas as massas é semelhante, mas se observar ambas as curvas DTG, nota-se que houve uma alteração no comportamento da decomposição a partir de 250°C (massa de 1mg), o que indica que o uso de massas de amostra diferentes altera o comportamento de decomposição, ocorrendo reações que ocasionam o surgimento de um produto intermediário diferente para ambas as massas.

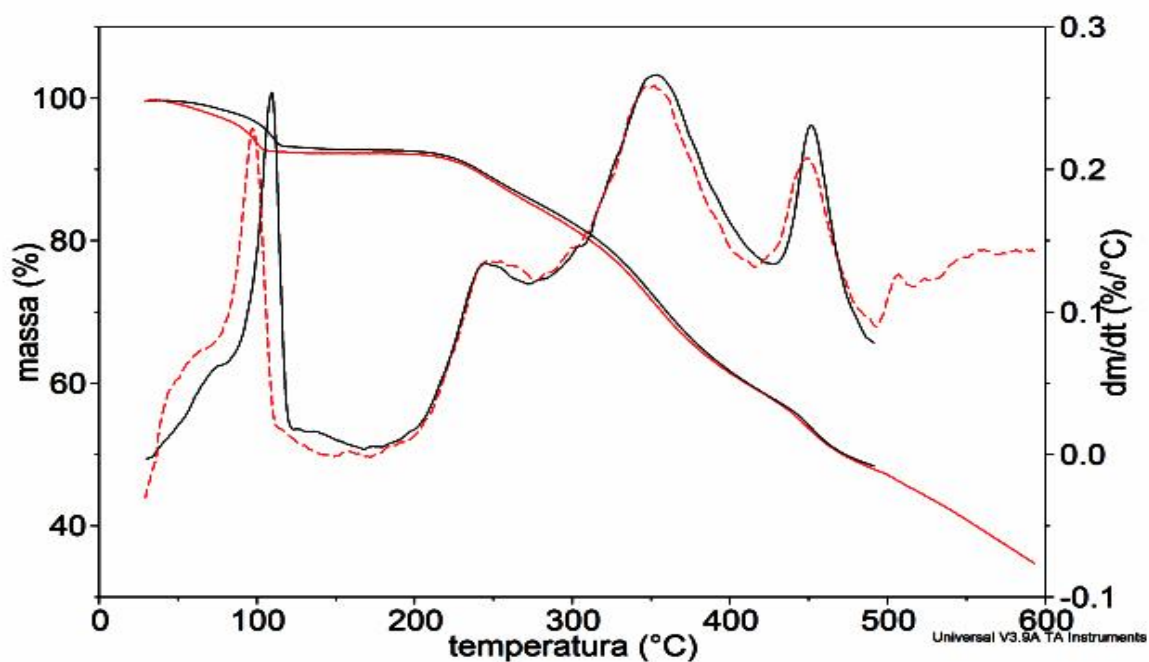
As demais etapas de decomposição ocorrem em outras duas etapas observadas em torno de 280-420°C e 420-500°C. O resíduo final foi um material carbonizado.

A avaliação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 66 e 67, respectivamente.

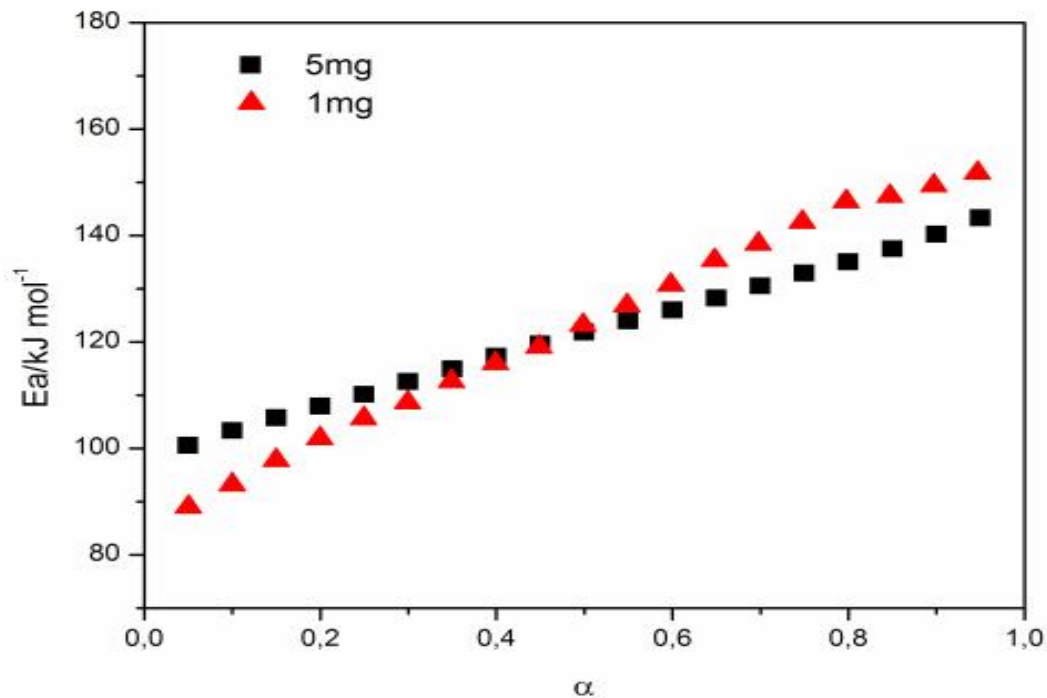
A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste composto foi feita em torno de 45 e 110°C, visto que o comportamento de desidratação é semelhante para ambas as massas. Como observado na imagem fornecida por SEM, página 110, nota-se que o composto é formado de pequenos cristais, mas sem habito cristalino ou

tamanho definido. Assim, o comportamento de desidratação observado demonstra que a massa não altera o comportamento cinético, e portanto, o efeito de condutividade térmica pouco influenciou para esta desidratação.

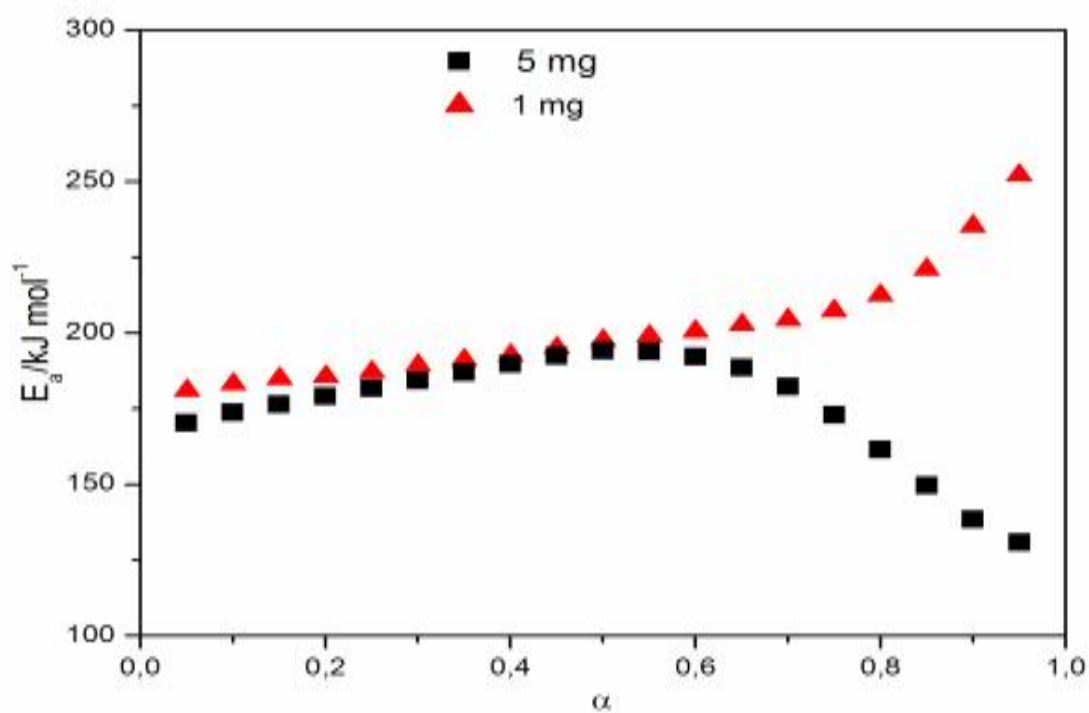
Para a etapa de decomposição, observa-se que para as duas massas não há alteração entre  $0 < 0,60$ , indicando que há o mesmo comportamento de decomposição. No entanto, como observado pelas curvas DTG, há um aumento para a massa de 1mg e uma diminuição para a massa de 5mg. Este fato demonstra que a ocorrência de reações paralelas altera o comportamento da energia de ativação. Assim, se considerarmos que para a massa de 1mg há a formação de um produto intermediário, pois nota-se que houve alteração nas curvas DTG (também para as razões de aquecimento de 5 e 20°C) e, portanto, a energia cinética de decomposição tende a aumentar. Agora, para a massa de 5mg, que apresenta um comportamento de decomposição térmica homogênea, como observado na curva DTG, há uma diminuição da energia de ativação, que é atribuído ao consumo do produto formado. Portanto, próximo ao término da reação haverá a diminuição da energia de ativação.



**Figura 65:** Curvas TG/DTG do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 66:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 67:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$  para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.6 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de níquel

As Figuras 68, 69 e 70 apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nas condições previamente estabelecidas.

A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG, entre 45°C e 155°C foi atribuída à perda de água do complexo.

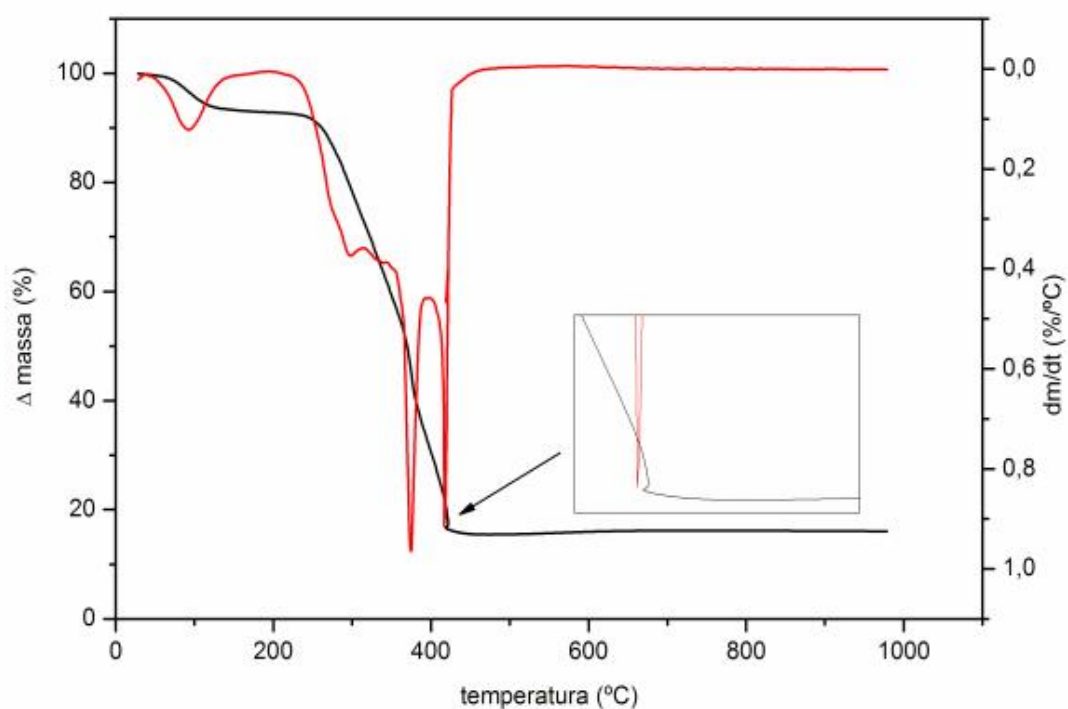
O complexo anidro é estável até 200°C e sua decomposição térmica ocorre em três etapas até 450°C, como sugerido pela curva DTG. A primeira entre 200°C-313°C com reações sobrepostas e perda de 18,69%; a segunda entre 313°C-396°C com perda de 40,68% e a terceira entre 396°C-450°C com perda de 16,98%. É interessante notar que o último pico da curva DTG é bem agudo, o que indica que esta etapa de perda de massa foi rápida e com alta quantidade de calor, causando um desvio da rampa de aquecimento da curva TG. Este fato sugere que houve combustão do material.

O resíduo final em 490°C, segundo os cálculos teóricos, foi o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , mas por difratometria de raios X (não apresentadas), se constatou que este resíduo era composto de uma mistura de níquel metálico e óxido de níquel (NiO).

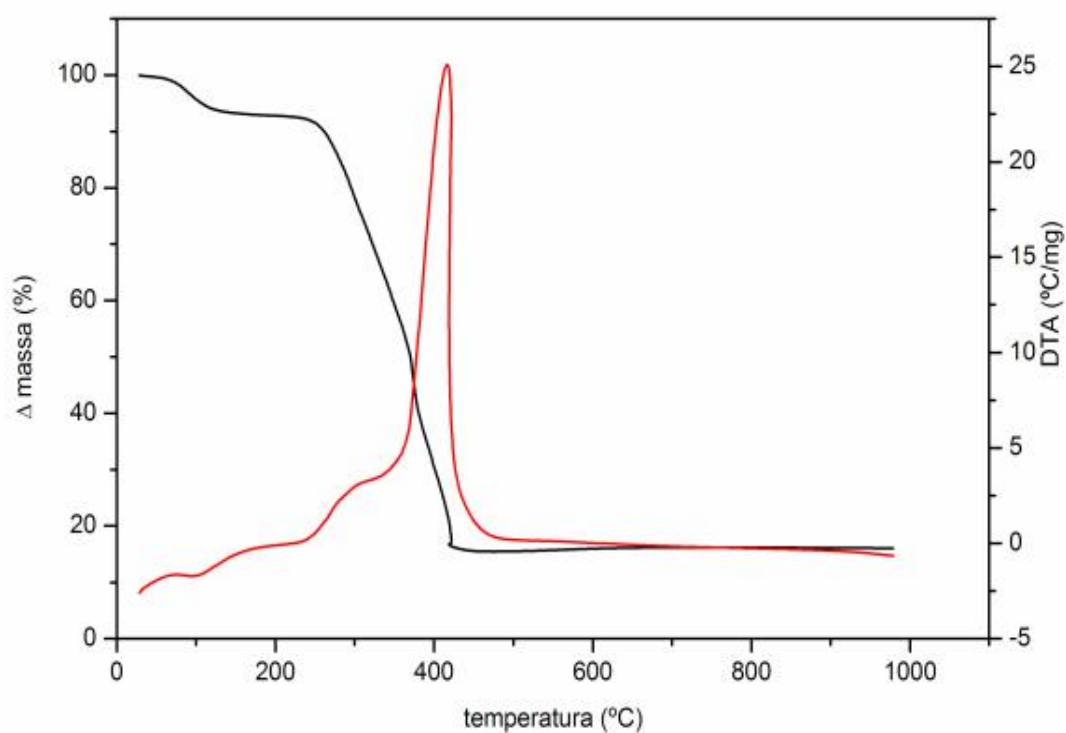
Na curva DTA observa-se um evento endotérmico entre 70°C-140°C, que é atribuído a desidratação do complexo. No início da decomposição se observa a formação de um pico endotérmico entre 200°C e 265°C. A partir de 265°C há o início de um pico exotérmico que atinge seu ponto máximo em 417°C. Este pico é “levemente” inclinado, o que é atribuído, inicialmente a uma reação de oxidação do

composto e posteriormente a uma combustão rápida do resíduo final, como sugerido pela curva DTG.

Na curva DSC não se observa nenhum evento endotérmico destacado (devido à perda de água) entre a temperatura inicial e 160°C, mas apenas um desvio da linha base, o que é provavelmente devido baixa quantidade de massa e a presença da tampa no cadinho. Entre 160°C e 225°C não se observa nenhum fenômeno endotérmico ou exotérmico, pois estas reações devem ocorrer simultaneamente, cujo saldo de calor não foi suficiente para provocar o aparecimento de um evento exotérmico ou endotérmico. A partir de 225°C observa-se a formação de um evento exotérmico que atinge seu ponto máximo em 282°C. A partir desta temperatura há a formação de um pico exotérmico em 436°C. Quando a curva esta retornando a linha base, há a formação de um ombro, o que é atribuído a continuidade da reação anterior.

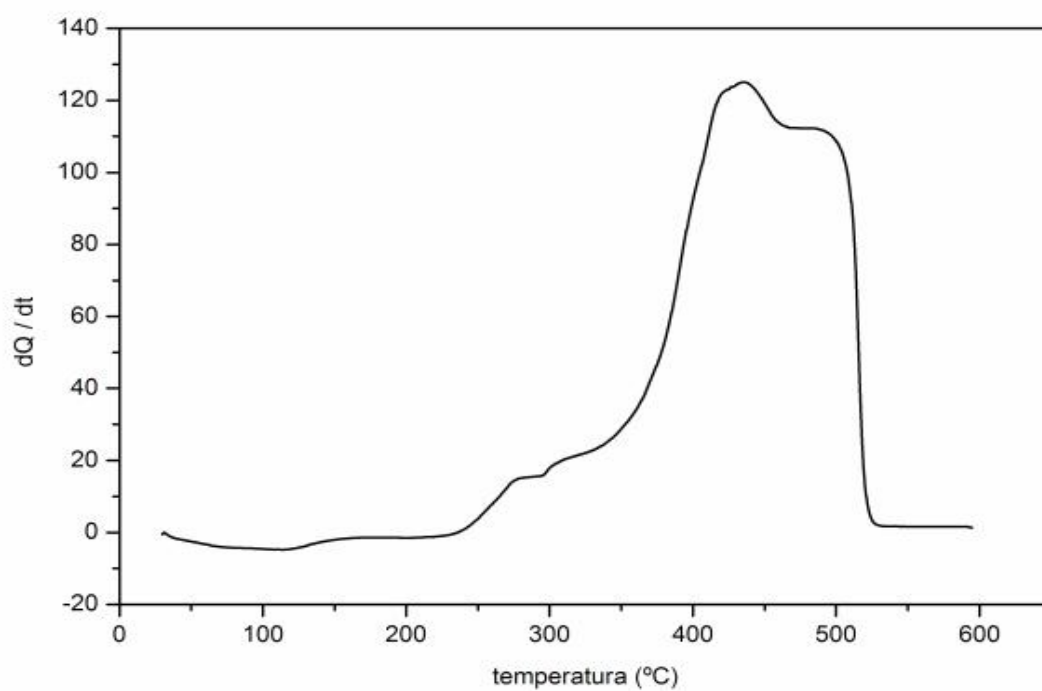


**Figura 68:** Curvas TG/DTG do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C/min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 6,926 mg.



**Figura 69:** Curvas TG-DTA do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C/min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 6,926 mg.





**Figura 70:** Curva DSC do  $\text{Ni}(2\text{-MeO-BP}) 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,70 mg.

#### 5.4.6.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de níquel

As curvas TG/DTG do  $\text{Ni}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 71.

A primeira perda de massa, entre 45 e 100°C é atribuída a perda de água do complexo. Também se observa que a desidratação para ambas as massas não tem comportamento semelhante, visto que para a massa de 1mg verifica-se que, na curva DTG, a desidratação ocorre em duas etapas.

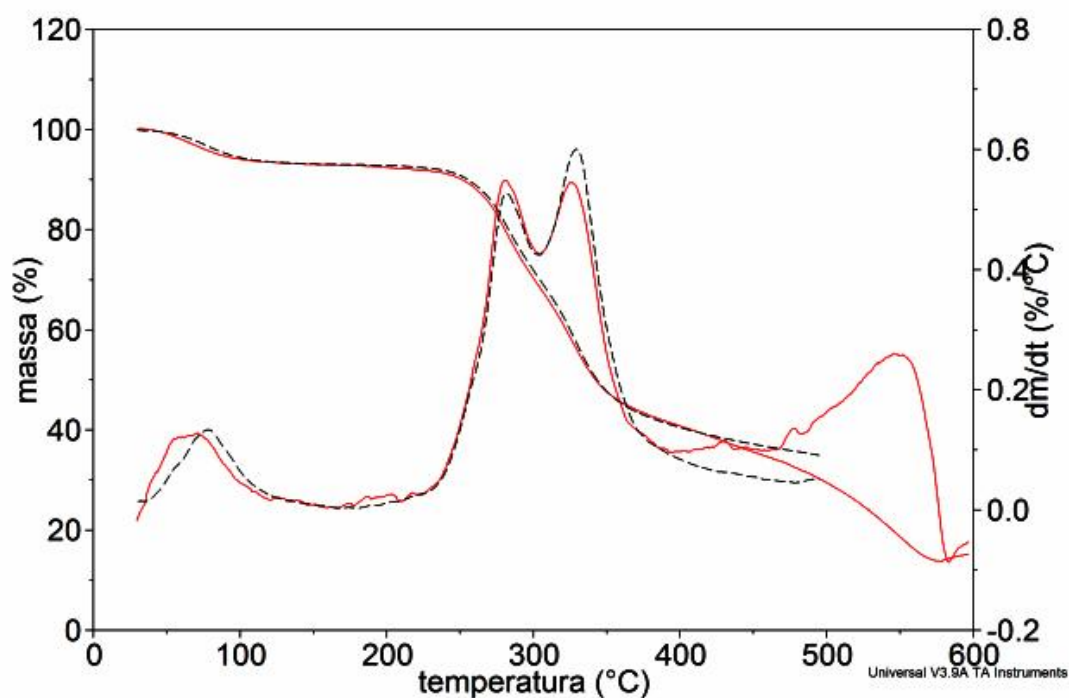
A primeira etapa de decomposição térmica ocorre entre 240 e 300°C. O perfil de ambas as curvas, de acordo com as curvas DTG, são semelhantes. A segunda etapa de decomposição térmica ocorre entre 300 e 370°C, com formação de resíduo carbonizado.

A avaliação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 72 e 73, respectivamente.

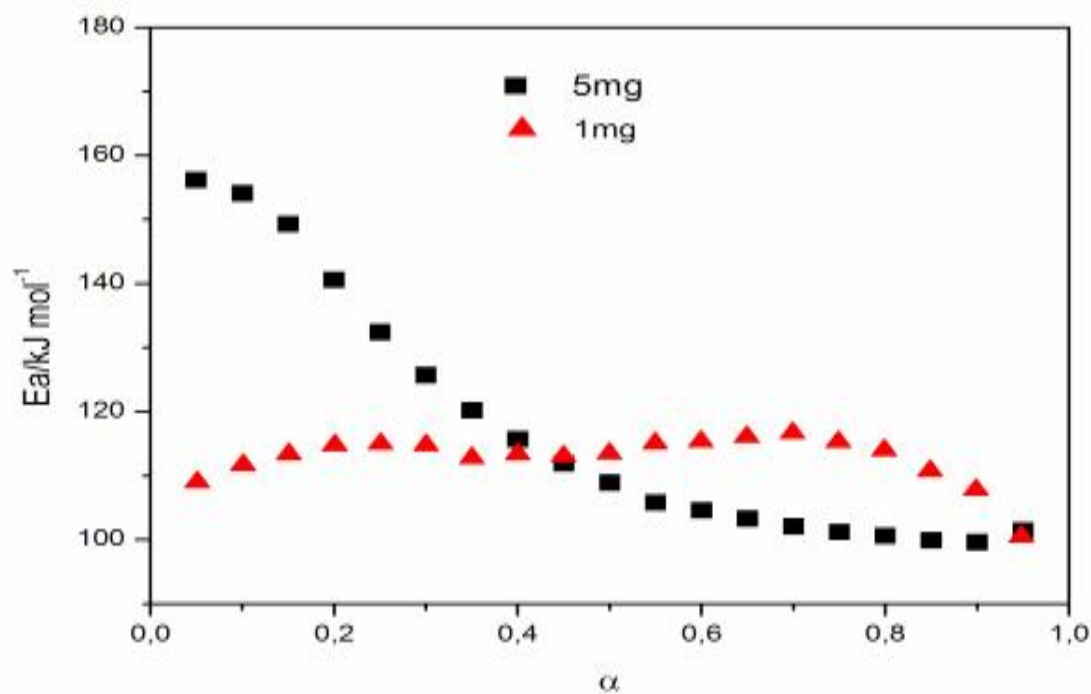
A avaliação cinética para a etapa de desidratação, deste complexo, foi feita em torno de 35 e 100°C, onde se observa que para ambas as massas há um comportamento diferente. Para a massa de 1mg não há variação apreciável na energia de ativação, mas nota-se que entre os valores de grau de conversão  $0,50 < \alpha < 0,50$  há dois comportamentos semelhantes, o que está em conformidade com o observado na curva DTG. Para a massa de 5mg verifica-se a diminuição contínua da energia de ativação. É interessante notar que a partir da imagem fornecida por SEM não se observa a presença de cristais, com a ampliação empregada (Fig. 23 e 24,

pág. 113), os quais poderiam dificultar a perda de água. Portanto, o comportamento cinético observado é atribuído a maior quantidade de massa.

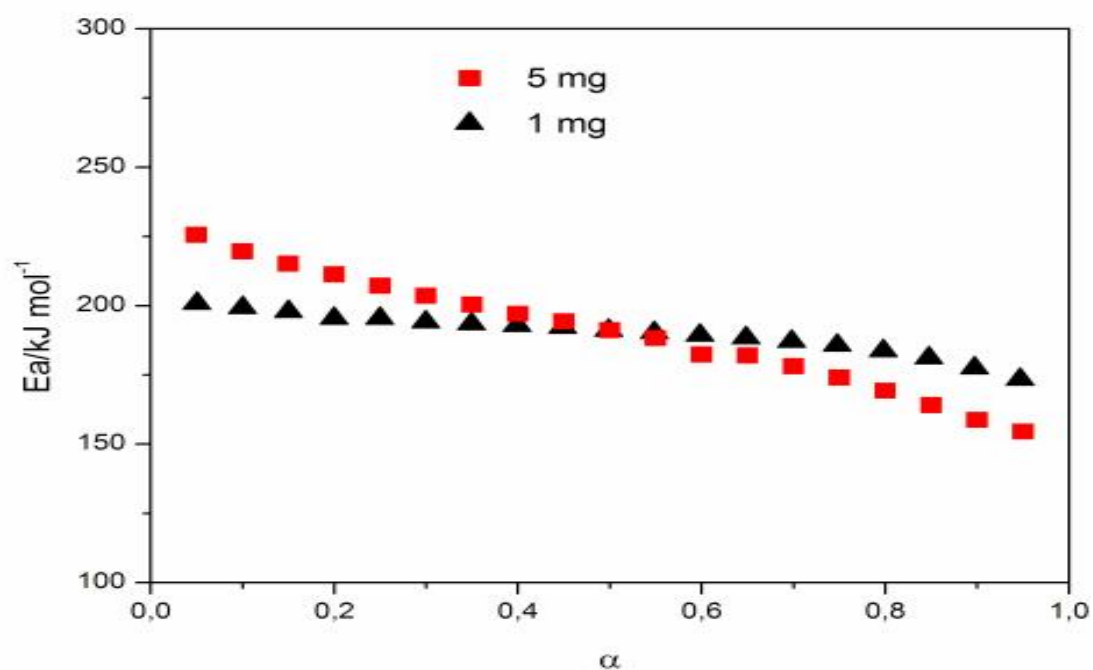
Para a etapa de decomposição, observamos que para ambas as massas não há a mesma tendência da energia de ativação. Para a massa de 5mg há uma maior inclinação em relação a massa de 1mg, que é atribuído a maior massa de amostra. No entanto, se forem novamente observadas as Figuras referentes (curvas DTG), não se observa alteração no comportamento de decomposição, como por exemplo, o surgimento de reações sobrepostas. Portanto, se não há estas reações, este comportamento distinto em ambas as massas, demonstra que a maior quantidade de produtos (gases) formados durante a decomposição altera o comportamento da cinética de decomposição.



**Figura 71:** Curvas TG/DTG do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 72:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 73:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$  para as massa de 1 e 5mg.

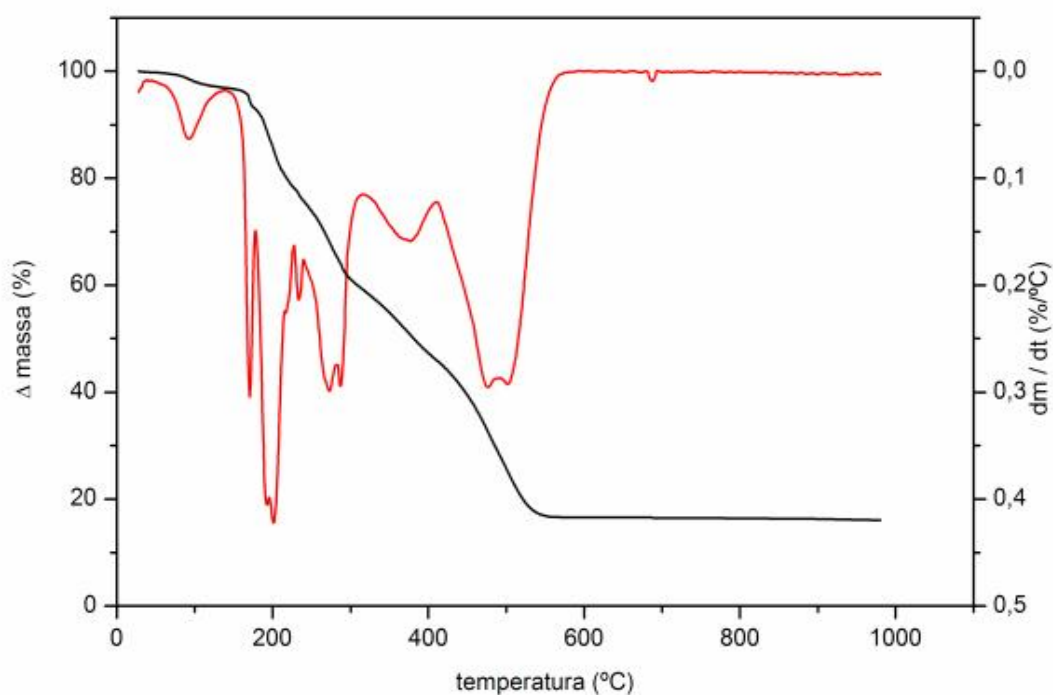
#### 5.4.7 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de cobre

As Figuras 74, 75 e 76 apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Cu}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nas condições estabelecidas.

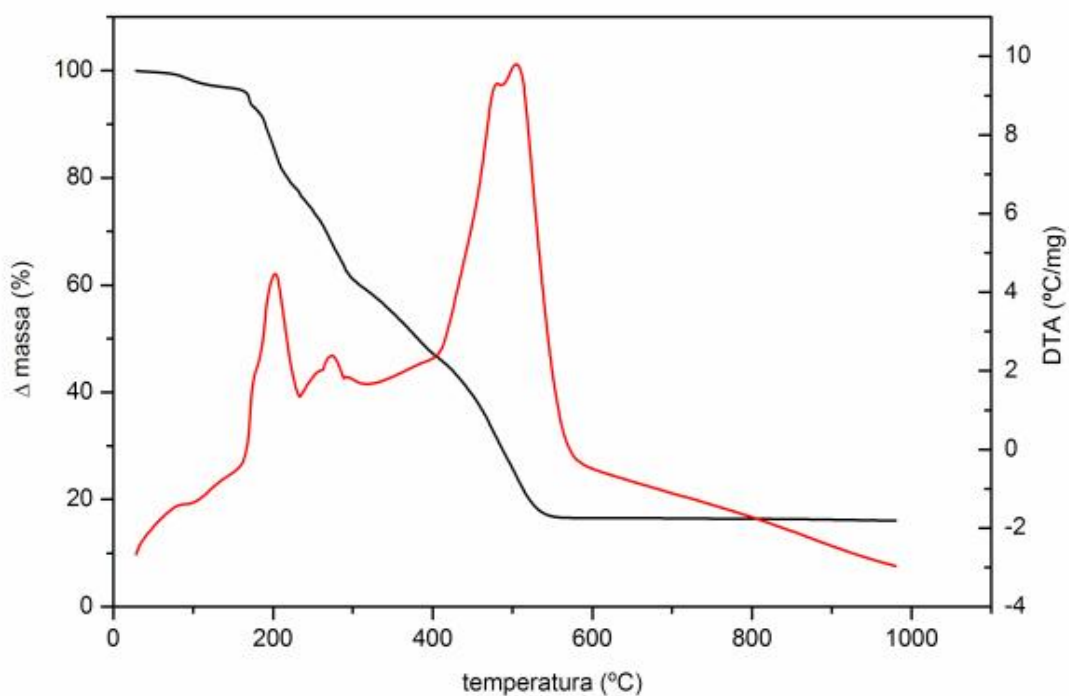
A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG entre 50°C e 125°C foi atribuído à desidratação do complexo. Observando a curva DTG, verifica-se que a decomposição térmica anidro ocorre em quatro principais etapas, com reações sobrepostas observadas entre 150°C-230°C (18,62%), 230°C-322°C (19,58%), 322°C-410°C (12,46%) e 410°C-550°C (29,26%). O resíduo final em 600°C, segundo os cálculos teóricos, foi óxido de cobre (CuO) que também foi constatado por difratometria de raios X.

Na curva DTA observa-se um evento endotérmico entre 50°C-100°C, devido a desidratação. Esta reação está pouco destacada, provavelmente devido a baixa condutividade térmica do cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pois o calor de reação necessário para retirá-la é pequeno, e portanto não seria suficiente para que o termopar registre este evento. Esta curva apresenta também três picos exotérmicos: em 200°C, 273°C e 500°C, os quais são sugeridos, respectivamente, a perda do grupo  $\text{CH}_3\text{O}-$  e ao processo de oxidação do composto.

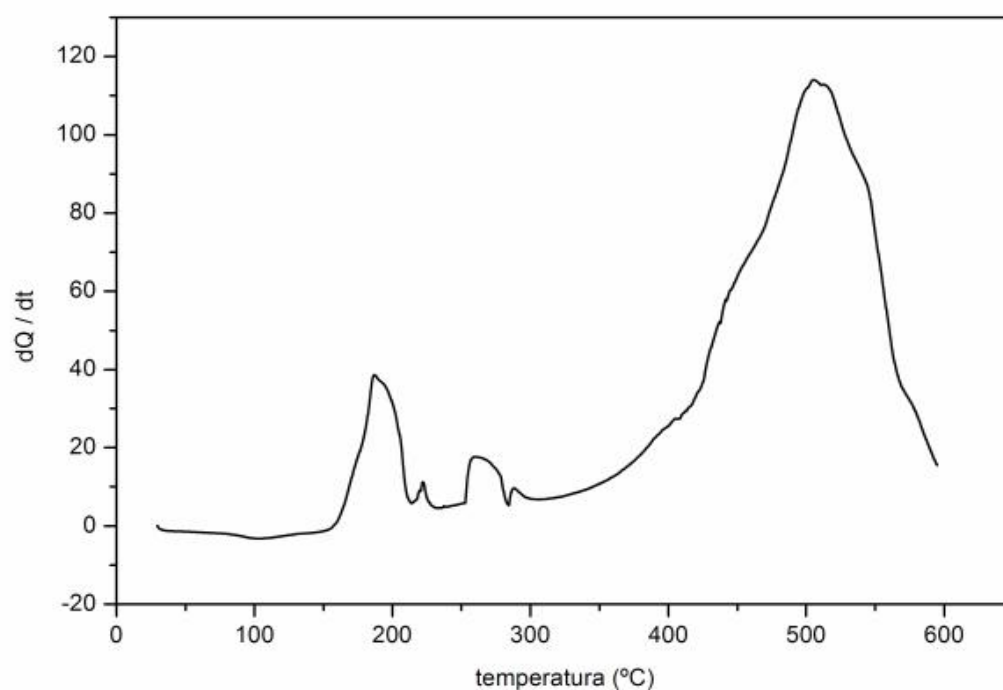
Na curva DSC, se observa apenas um desvio da linha base (evento endotérmico) pouco destacado entre 30°C e 150°C, o que está associado ao sugerido para a curva DTA. Em 187°C se observa um pico exotérmico, que é atribuído a perda do grupo  $\text{CH}_3\text{O}-$ . Entre 215°C e 320°C há evidência de que os eventos exotérmicos e endotérmicos ocorrem simultaneamente, evidenciando como saldo picos exotérmicos de baixa intensidade. A partir de 320°C observa-se a formação de uma exoterma que atinge seu ponto máximo em 505°C.



**Figura 74:** Curvas TG/DTG do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,060 mg.



**Figura 75:** Curvas TG-DTA do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 7,060 mg.



**Figura 76:** Curva DSC do Cu(2-MeO-BP) H<sub>2</sub>O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,720 mg.



#### 5.4.7.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de cobre

As curvas TG/DTG do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 77.

A primeira perda de massa, entre 35 e 100°C é atribuída a perda de água do complexo. Também se observa na curva DTG que a desidratação para ambas as massas não tem comportamento semelhante, visto que para a massa de 1mg a curva DTG evidência que a desidratação ocorre em mais que uma etapa enquanto que para a massa de 5mg ocorre em uma única etapa.

A primeira etapa de decomposição térmica ocorre entre 152 e 187°C. O perfil de ambas as curvas, de acordo com as curvas DTG, são semelhantes. A segunda e terceira etapas de decomposição térmica ocorrem em torno de 187-250°C e 250-450°C, com formação de resíduo carbonizado.

A avaliação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 78 e 79, respectivamente.

A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste complexo foi feita em torno de 48 e 100°C. Para o início da etapa de desidratação verifica-se que para ambas as massas, o comportamento é semelhante até  $\alpha < 0,20$ . No entanto, para o restante do intervalo de grau de conversão houve distinção nos valores de energia de ativação, indicando que as diferenças de reação observadas nas curvas DTG alteram o comportamento dos valores da energia de ativação. É interessante notar que na imagem fornecida por SEM foi observado que o complexo possui partículas com morfologia esférica definida (Fig. 26, pág. 116); então se esperaria que o

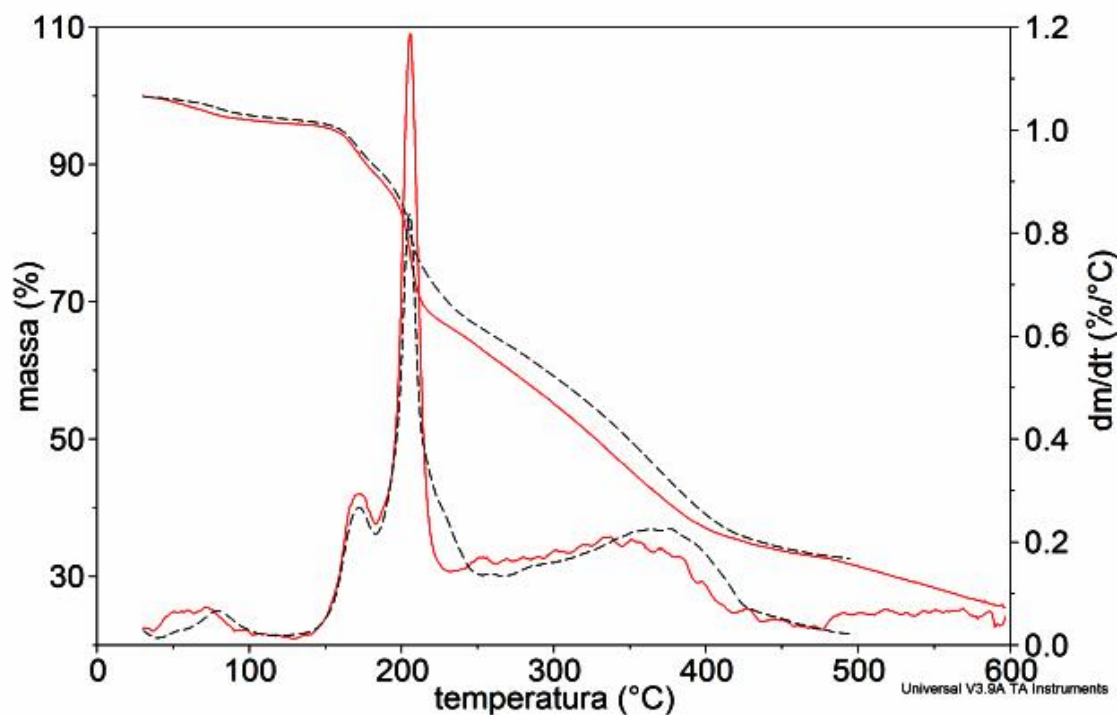
comportamento cinético fosse distinto entre as diferentes massas empregadas, isto é, valores de energia de ativação maiores para de 5mg e menores para a massa de 1mg (devido ao efeito de condutividade térmica).

Se considerarmos que para a massa de 1mg o efeito de condutividade térmica é maior, pois a massa de amostra é melhor distribuída no fundo do cadinho (recebe homogeneamente o calor do forno), isto deveria causar uma baixa variação na energia de ativação da amostra em toda extensão no grau de conversão. No entanto, isto não foi observado, pois para a massa de 5mg, a partir de  $\alpha > 0,55$ , há uma estabilização da energia de ativação. Isto demonstra que uma quantidade maior dessa amostra não tem variação apreciável na energia de ativação, ao contrario do observado para a massa de 1mg. Esta diferença é provavelmente devido ao efeito de nucleação e crescimento cristalino que são diferentes para ambas as massas, visto que para a massa de 1mg (bem distribuída no cadinho) possui suas partículas mais distantes umas das outras, tendo dificuldade em aproximação das mesmas, causando variação no crescimento dos cristais. Contudo, para a massa de 5mg isto não ocorreria, pois as partículas estão muito mais próximas umas das outras. Assim, isto demonstra que para a massa de 5mg a condutividade térmica favorece obter uma baixa variação da energia de ativação em relação a massa de 1mg.

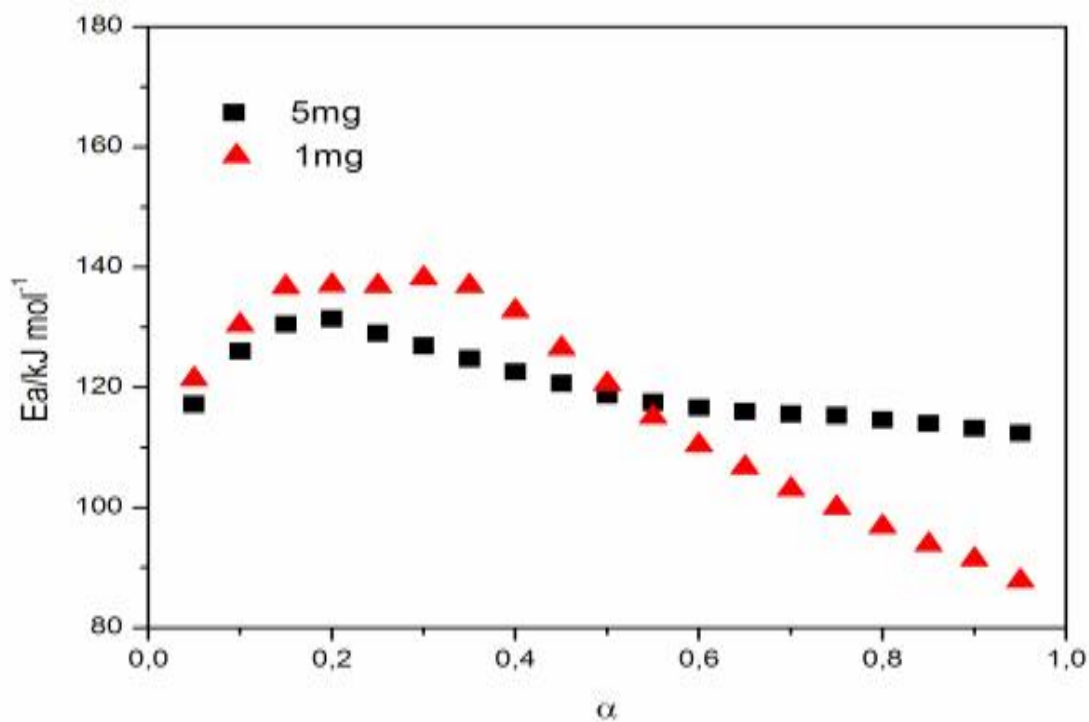
Para a etapa de decomposição térmica, observou-se que para ambas as massas não há o mesmo comportamento em todo o intervalo do grau de conversão ( $\alpha$ ). Para a massa de 5mg não há variação apreciável até  $\alpha < 0,60$ , o que demonstra um comportamento homogêneo de decomposição térmica. No entanto, para esta mesma massa, a partir de 0,60 observa-se um aumento da energia de ativação seguido de uma diminuição, o que pode ser causado devido a presença do produto de

decomposição sobre a amostra, visto que curva DTG não apresenta nenhuma alteração no comportamento de decomposição, como a presença de reação sobreposta.

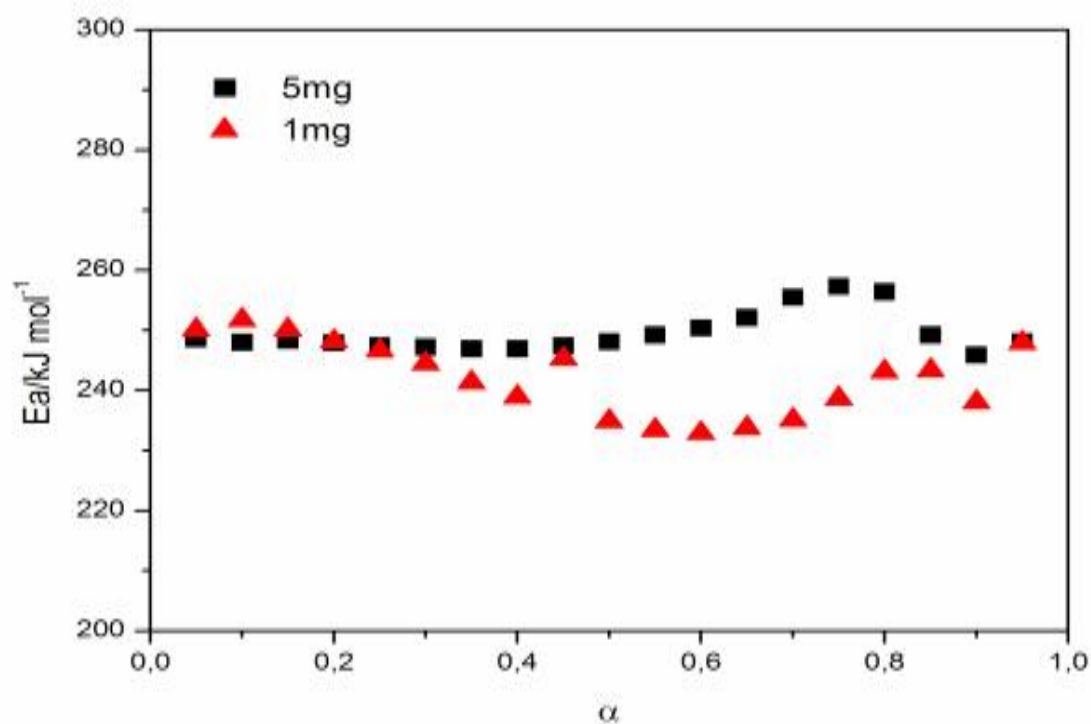
Para a massa de 1mg, há uma maior variação em toda extensão de grau de conversão. Do mesmo modo, não há nenhuma evidência de alteração no comportamento da decomposição. Então, o comportamento observado para a energia de ativação seria o mesmo observado para a desidratação, ou seja, é provavelmente devido às diferenças entre o efeito de nucleação e crescimento cristalino, visto que para a massa de 1mg tem mais dificuldade de aproximação entre as mesmas, o que causa variação no crescimento dos cristais. Além do mais, ainda permanecem com a mesma morfologia (esférica) e agregadas entre si. Assim, se considerarmos a presença de partículas isoladas (no cadinho) o comportamento de decomposição não seria homogêneo, pois cada grupo de partículas (com diferentes tamanhos) terão um tempo diferente de decomposição, resultando variação da energia de ativação. Portanto, para a massa de 5mg as partículas estão mais próximas devido a maior massa, o comportamento cristalino seria mais homogêneo.



**Figura 77:** Curvas TG/DTG do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C/min}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 78:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 79:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2$  para as massa de 1 e 5mg.

#### 5.4.8 Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do 2-metoxibenzalpiruvato de zinco

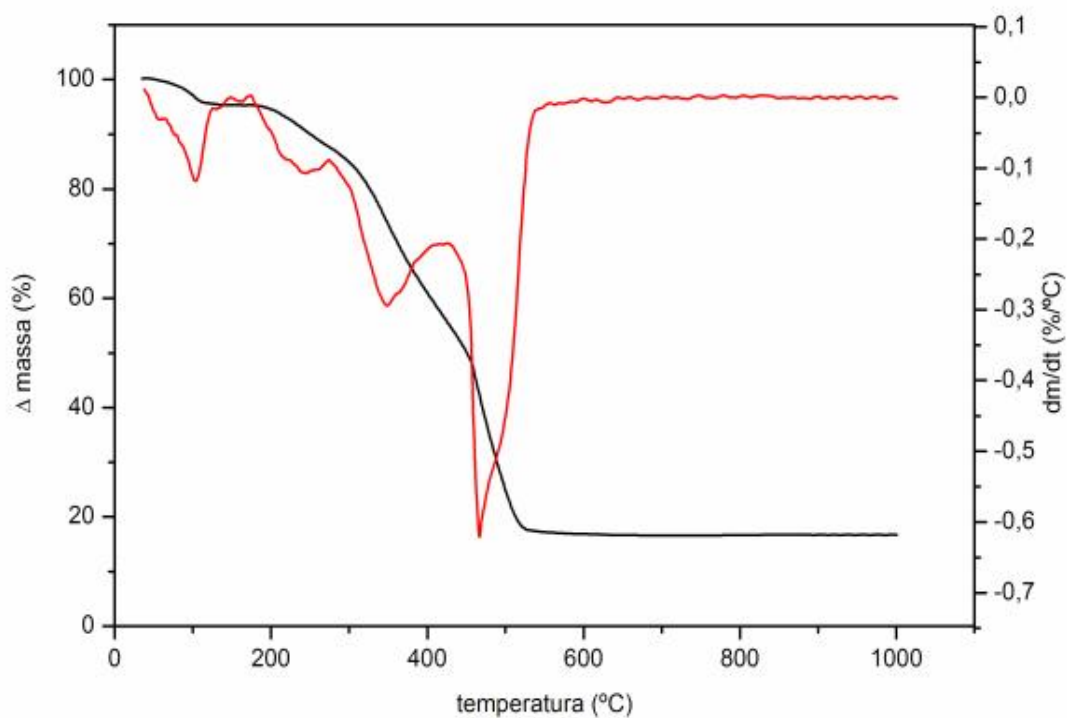
As Figuras 80, 81 e 82 apresentam, respectivamente, as curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do complexo  $\text{Zn}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nas condições previamente estabelecidas.

A primeira perda de massa, observada nas curvas TG/DTG, entre 50°C e 130°C foi atribuído à perda de água do complexo. A curva DTG mostra que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas, com reações sobrepostas: de 170°C a 270°C com perda de 10,70%, de 270°C a 412°C com perda de 34,63% e de 412°C a 550°C com perda de 31,43%.

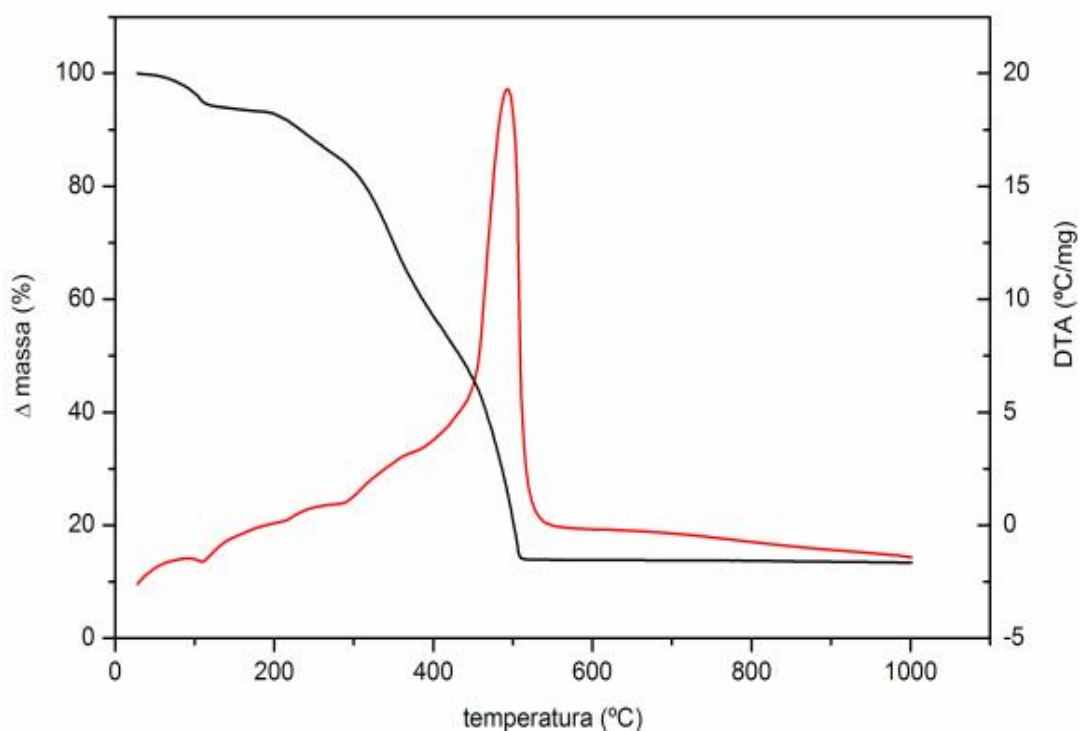
O resíduo final em 550°C, segundo os cálculos teóricos e também por difratometria de raios X, foi o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), com cor branca [100].

Na curva DTA observa-se um evento endotérmico com pico em 115°C que é atribuído a desidratação do complexo. A partir de 180°C não se observa nenhuma reação endotérmica ou exotérmica expressiva, indicando que o saldo resultante do calor envolvido foi suficiente para o surgimento de dois eventos endotérmico em torno de 230 e 300°C. Em 491°C há um pico exotérmico que é atribuído a oxidação do restante do composto.

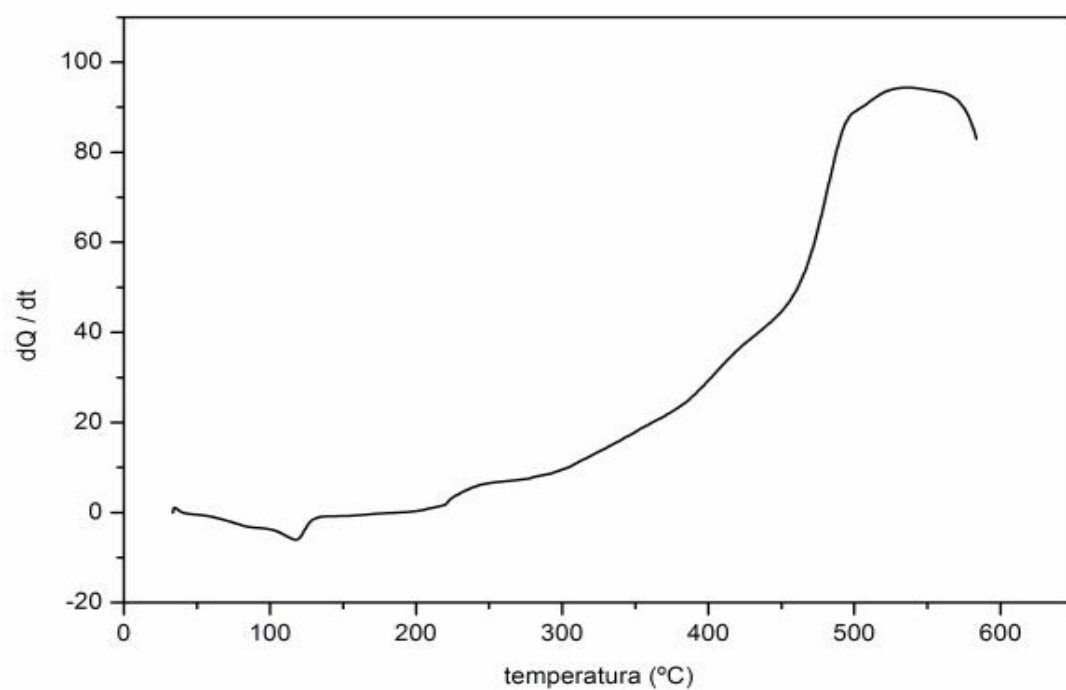
Na curva DSC deste composto, observa-se um pico endotérmico em 118°C, que é atribuído a desidratação. Entre 220°C e 277°C se observa um evento exotérmico pequeno, e a partir de 277°C a formação de uma exoterma que atinge seu ponto máximo em 540°C, que foi atribuído a oxidação do restante do composto.



**Figura 80:** Curvas TG/DTG do  $\text{Zn}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 6,9400 mg.



**Figura 81:** Curvas TG-DTA do  $\text{Zn}(\text{2-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e massa de 6,9400 mg.



**Figura 82:** Curva DSC do Zn(2-MeO-BP) 2H<sub>2</sub>O em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de alumínio com tampa perfurada e massa de 3,490 mg.



#### 5.4.8.1 Energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) do 2-metoxibenzalpiruvato de zinco

As curvas TG/DTG do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , em atmosfera de nitrogênio, são apresentadas na Figura 83.

A primeira perda de massa, entre 40 e 105°C é atribuída a perda de água do composto. Também se observa na curva DTG que a desidratação para ambas as massas possuem comportamento semelhante, visto que as curvas DTG apresentam a desidratação em duas etapas, isto é entre 40-75°C e 75-102°C.

A primeira etapa de decomposição térmica ocorre entre 185-290°C. O perfil de ambas as curvas, de acordo com as curvas DTG, são semelhantes, mas para a massa de 1mg nota-se a presença de pequenos eventos com picos de baixa intensidade, os quais são menos destacados na massa de 5mg, o que indica que a decomposição ocorreu de maneira heterogênea. Este comportamento também foi observado para as razões de aquecimento de 5 e 20°C. A segunda etapa de decomposição térmica ocorre entre 290°C-500°C, com formação de resíduo carbonizado.

A avaliação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição, são apresentadas nas Figuras 84 e 85, respectivamente.

A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste complexo foi feita em torno de 40 e 100°C. Para a massa de 1mg, há um aumento da energia de ativação até  $\alpha < 0,45$ , sendo que a partir deste valor há baixa variação. No entanto, se observa que para a massa de 5mg há variação entre 110 e 120  $\text{kJ mol}^{-1}$ , indicando que as diferenças de reação observadas nas curvas DTG não alteram o comportamento dos

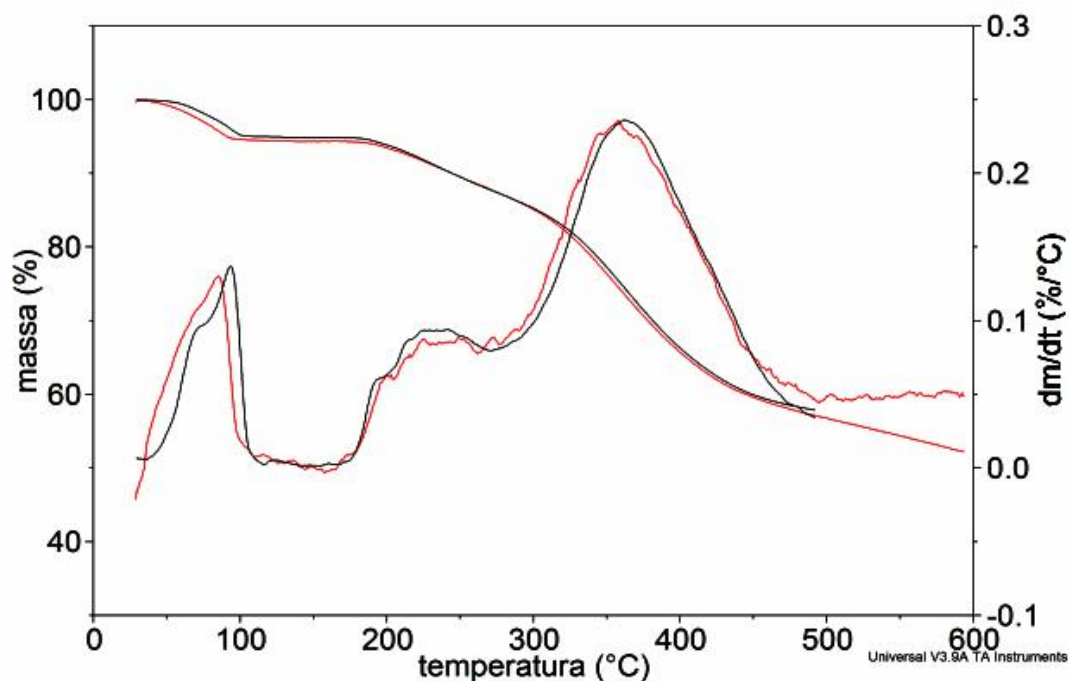
valores da energia de ativação, como ocorreu para a massa de 1mg. É interessante notar que na imagem fornecida por SEM foi observado que o composto possui alguns cristais (Fig. 29, pág. 119), de onde poderia se esperar que a variação no grau de conversão fosse semelhante entre as massas.

Se considerarmos que para a massa de 1mg, que é uma massa homogeneamente distribuída no fundo do cadinho, teríamos um efeito de condutividade térmica homogêneo sobre toda a amostra. Assim, isto não deveria causar variação na energia de ativação em toda extensão no grau de conversão. No entanto, esta diferença para a massa de 1mg no grau de conversão indica que houve dois tipos de comportamento cinético durante reação de desidratação. Isto provavelmente ocorreu devido a desidratação começar pelas bordas a amostra com progressão até a região central. Portanto, a condutividade térmica não foi homogênea para toda a amostra o que causaria um efeito de nucleação e crescimento cristalino diferentes para ambas as massas. No entanto, isto não foi observado para a massa de 5mg, onde houve pouca variação, pois o efeito sugerido para a massa de 1mg não teria efeito apreciável com uma massa maior.

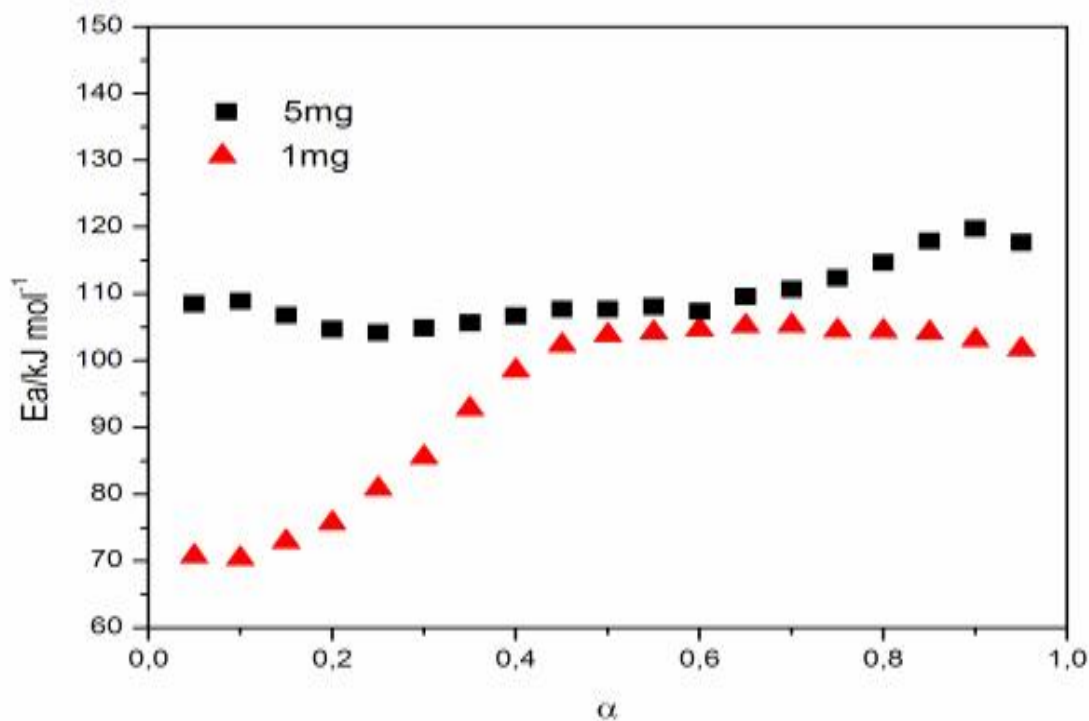
Para a etapa de decomposição, se observa que o comportamento cinético para ambas as massas possui perfil semelhante entre  $0,15 < \alpha < 0,55$ , sendo que no restante do intervalo do grau de conversão há diferenças.

Para a massa de 1mg há uma diminuição gradativa a partir de  $\alpha > 0,55$ . Como há evidência de alteração no comportamento de decomposição para esta massa, devido a reações sobrepostas, haverá diferença para a massa de 5mg. Este efeito seria o mesmo que o citado anteriormente, ou seja, é provavelmente devido as diferenças entre o efeito de nucleação e crescimento cristalino para ambas as

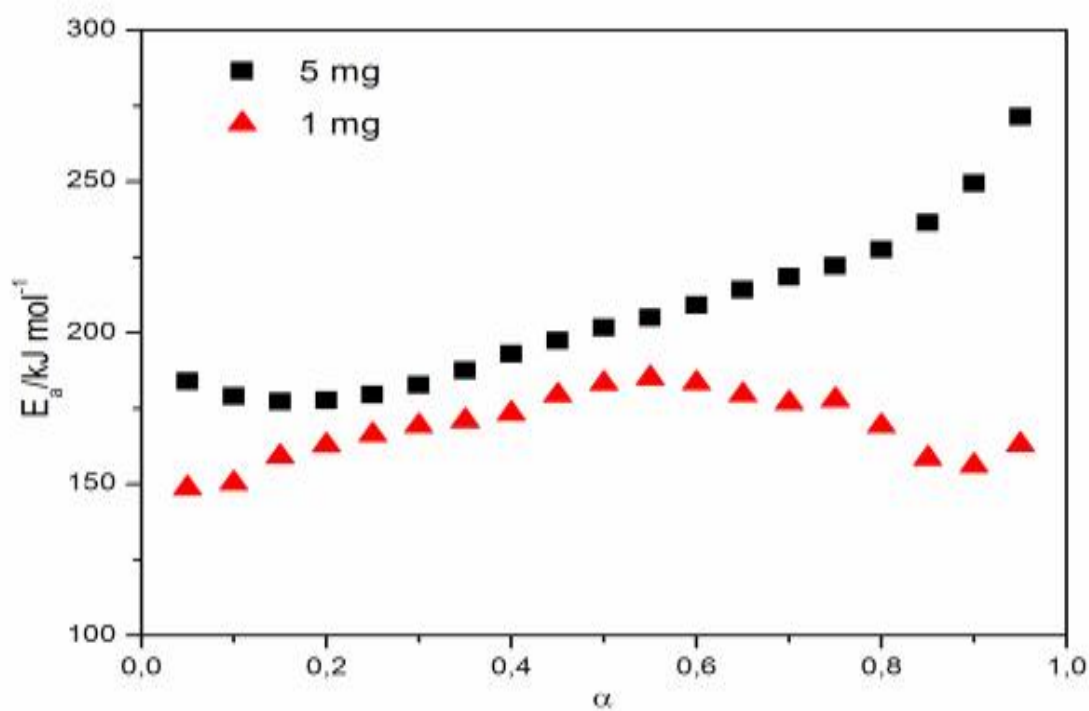
massas, visto que para a massa de 1mg, que é bem distribuída no fundo do cadinho, mas esta com suas partículas mais distantes umas das outras, e portanto haverá dificuldade em aproximação das partículas, o que causaria variação no crescimento dos cristais. Assim a o produto de decomposição seria facilmente arrastado pelo gás nitrogênio, causando uma diminuição na energia de ativação. No entanto, para a massa de 5mg, as partículas estão mais próximas devido a maior massa, e assim o comportamento dos cristais seria mais homogêneo. Neste caso, provavelmente seria gerado um produto de decomposição mais denso, o que dificultaria o arraste deste gás formado, causando uma proteção sobre a massa que ainda deve reagir, o que causando elevação da energia de ativação.



**Figura 83:** Curvas TG/DTG do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de nitrogênio, razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , massa da amostra em torno de 1mg (vermelho) e 5mg (preto) em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 84:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da desidratação do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  para as massa de 1 e 5mg.



**Figura 85:** Variação da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) vs grau de conversão ( $\alpha$ ) da decomposição do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2$  para as massa de 1 e 5mg.

## 5.5 EFEITO DE COMPENSAÇÃO CINÉTICA (KCE) DOS COMPLEXOS

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios da energia de ativação ( $E_a$ /kJ mol<sup>-1</sup>), do fator pré-exponencial (lnA) assim como os valores do desvio padrão (S) para as etapas de desidratação e de decomposição térmica.

**Figura 7:** Valores médios das energias de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial (lnA).

| Compostos                              | Massa | Desidratação                             |                                         | Decomposição                             |                                         |
|----------------------------------------|-------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                        |       | $E_a \pm S^*$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\ln A \pm S^*$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $E_a \pm S^*$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\ln A \pm S^*$<br>(min <sup>-1</sup> ) |
| ligante                                | 1mg   | -                                        | -                                       | 135,40 ± 10,20                           | 26,33 ± 3,75                            |
|                                        | 5mg   | -                                        | -                                       | 119,80 ± 11,10                           | 20,68 ± 1,83                            |
| sal de sódio                           | 1mg   | -                                        | -                                       | 135,60 ± 4,30                            | 22,61 ± 1,43                            |
|                                        | 5mg   | -                                        | -                                       | 138,60 ± 4,50                            | 23,42 ± 0,60                            |
| Mn(L) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O | 1mg   | 133,80 ± 3,20                            | 34,12 ± 1,83                            | 188,60 ± 2,80                            | 35,61 ± 1,15                            |
|                                        | 5mg   | 139,50 ± 15,20                           | 35,08 ± 5,99                            | 225,70 ± 17,10                           | 44,12 ± 3,02                            |
| Fe(L) <sub>2</sub> 1H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 35,30 ± 7,80                             | 0,77 ± 2,54                             | 196,60 ± 11,60                           | 42,52 ± 2,61                            |
|                                        | 5mg   | 110,30 ± 24,70                           | 26,67 ± 7,16                            | 253,20 ± 9,50                            | 56,53 ± 3,49                            |
| Co(L) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O | 1mg   | 122,70 ± 20,20                           | 29,55 ± 6,09                            | 200,80 ± 18,50                           | 37,05 ± 3,19                            |
|                                        | 5mg   | 121,60 ± 13,00                           | 28,24 ± 3,50                            | 175,80 ± 18,60                           | 31,09 ± 4,95                            |
| Ni(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 112,50 ± 3,80                            | 19,04 ± 1,54                            | 185,80 ± 7,10                            | 30,93 ± 2,18                            |
|                                        | 5mg   | 117,50 ± 19,70                           | 30,83 ± 8,13                            | 190,30 ± 20,70                           | 31,96 ± 5,37                            |
| Cu(L) <sub>2</sub> .1H <sub>2</sub> O  | 1mg   | 116,70 ± 17,80                           | 31,14 ± 7,29                            | 242,00 ± 6,20                            | 54,41 ± 2,08                            |
|                                        | 5mg   | 120,20 ± 6,20                            | 31,80 ± 3,33                            | 249,50 ± 3,40                            | 56,46 ± 1,00                            |
| Zn(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 94,30 ± 13,30                            | 22,20 ± 4,04                            | 169,10 ± 11,20                           | 30,99 ± 2,70                            |
|                                        | 5mg   | 109,60 ± 4,70                            | 26,91 ± 1,00                            | 206,00 ± 26,60                           | 40,35 ± 5,05                            |

\*S – desvio padrão

A relação linear entre a energia de ativação e o fator pré-exponencial para a desidratação e decomposição térmica, para ambas as massas, é chamado de “Efeito de Compensação Cinética” (KCE) e são apresentadas nas Figuras 86 a 89.

Assim, se um grupo de reações constituírem uma única série KCE, isto significa que estas possuem características de decomposição/desidratação comuns podendo associar às mesmas a um comportamento isocinético.

O KCE da etapa de desidratação, 1 e 5mg, são apresentados nas Figuras 86 e 87, respectivamente. Para a massa de 1mg, verifica-se que o composto de níquel apresenta maior deslocamento da linha de ajuste, o que indica um comportamento distinto, sendo que para os demais compostos nota-se que há a mesma tendência no comportamento de KCE para ambas as massas. Para a massa de 5mg, não há uma linearidade definida para as massas.

Para a etapa de decomposição térmica, compostos de níquel e cobre, em ambas as massas, há a mesma tendência linear, mas sem observar linearidade para os outros compostos. Isto indica que há um processo de degradação térmica do complexo, que foi comprovado pelo comportamento da energia de ativação, cuja existência de sucessivas etapas, é característica de um material com comportamento heterogêneo. Além do mais foi observado, anteriormente, que para todos os compostos foram obtidos diferentes comportamentos cinéticos, o que reforça o que foi sugerido a respeito da existência de outros tipos de reações.

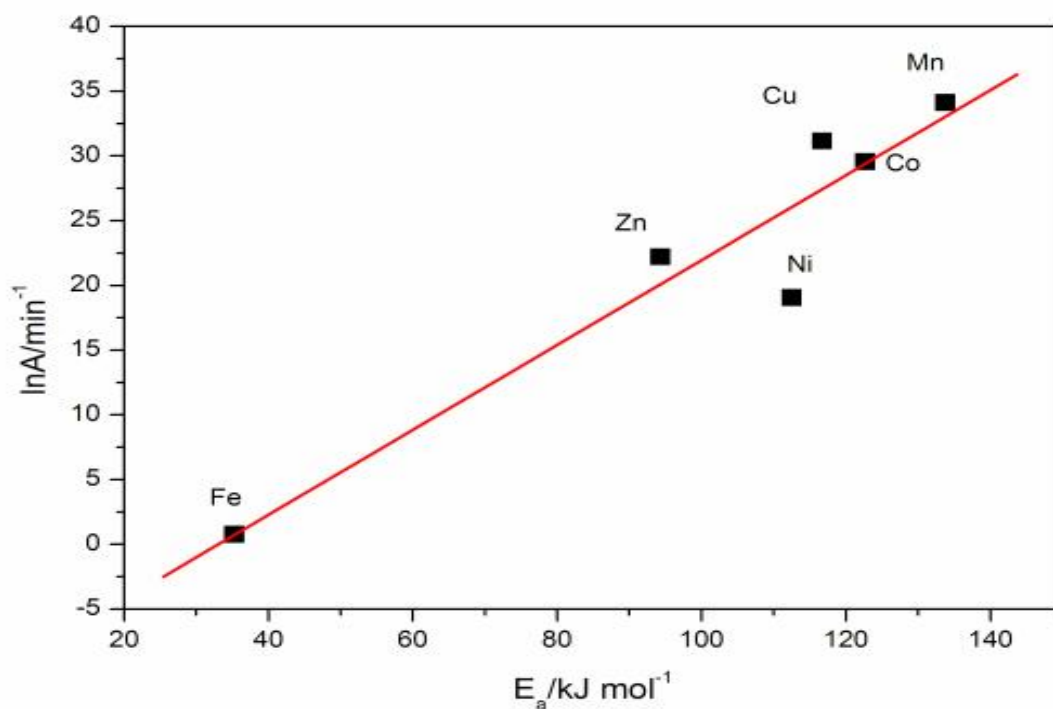
É importante destacar que o estudo de KCE parte dos valores médios de energia de ativação e do fator pré-exponencial, das reações de decomposição ou desidratação, sendo, portanto, “não representativo” para todo o intervalo das reações (grau de conversão) que realmente ocorrem durante o evento térmico.

Adicionalmente, se considerarmos a existência do KCE, devido a proximidade linear entre as amostras, nota-se que não há nenhuma relação com o aumento ou diminuição da energia de ativação devido a massa molecular ou ao raio iônico dos elementos químicos estudados.

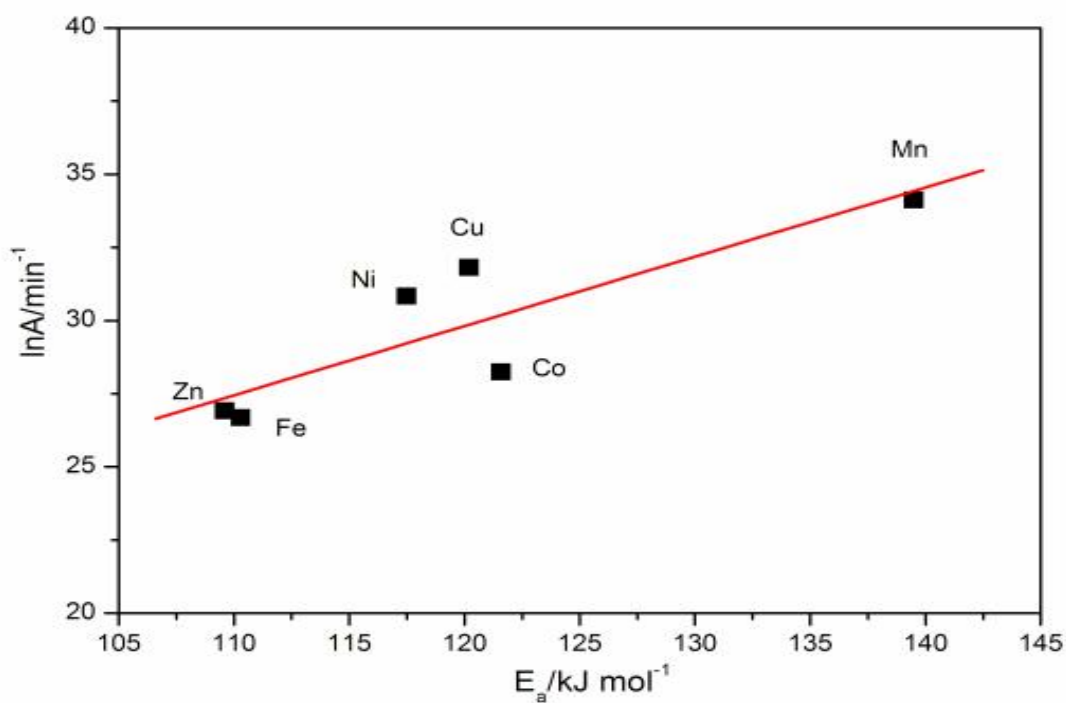
Se considerássemos que no início de cada reação de desidratação ou de decomposição que a reação seguisse o mesmo mecanismo, pode-se então ajustar o KCE a valores abaixo ou acima de 0,5 no grau de conversão ( $\alpha$ ) ( $0,5 < \alpha < 0,5$  ou  $0,5 > \alpha < 1$ ). Estas curvas em baixo e alto grau de conversão são apresentadas nas Figuras 90 a 97. No entanto, também veremos que há alteração na disposição do gráfico com uma ordem crescente de ajuste linear, especialmente para a desidratação da massa de 1mg em baixo e alto grau de conversão, mas isto não significaria verdadeiramente alguma dependência entre o raio iônico ou alguma conclusão final a respeito do mecanismo de desidratação ou decomposição.

O que foi observado na KCE é provavelmente devido ao fato de que numa reação de desidratação ou decomposição de materiais complexos, há uma tendência de ocorrer reações concorrentes e competitivas durante o evento térmico e que são caracterizadas por crescente dependência do valor aparente da energia de ativação com relação ao grau de conversão ( $\alpha$ ). As reações complexas, devido a presença de amostras sem reagir ou a diferentes tamanhos das partículas da amostra, comumente desviam do comportamento cinético de primeira ordem devido à distribuição de reatividade e/ou o comportamento cinético de nucleação.

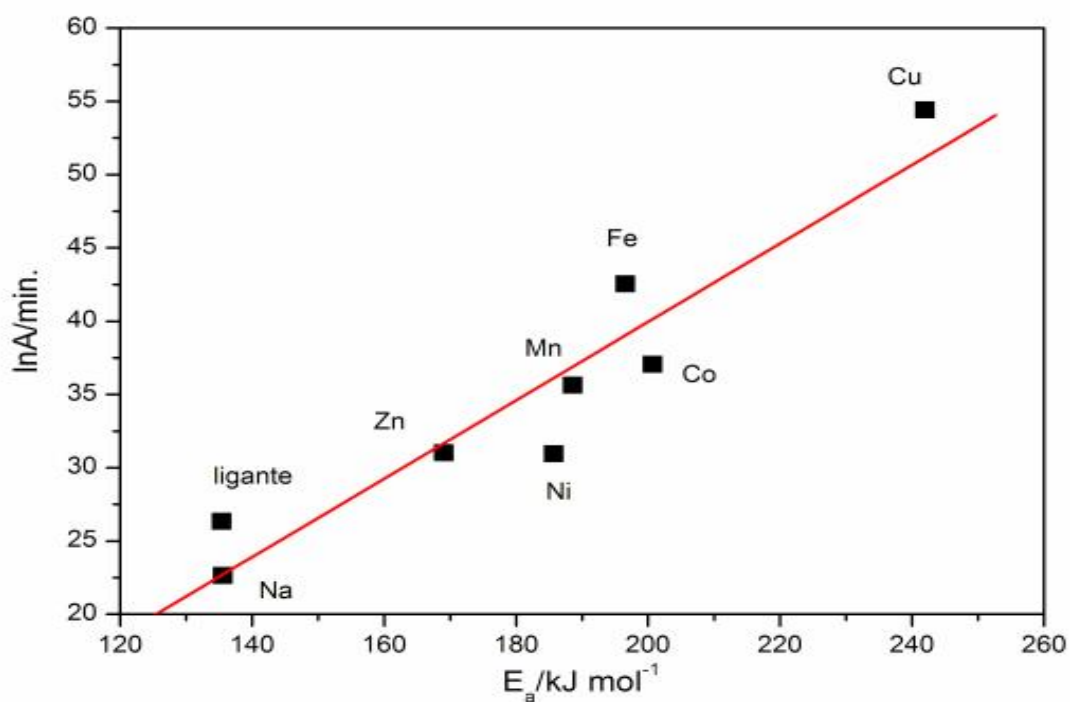




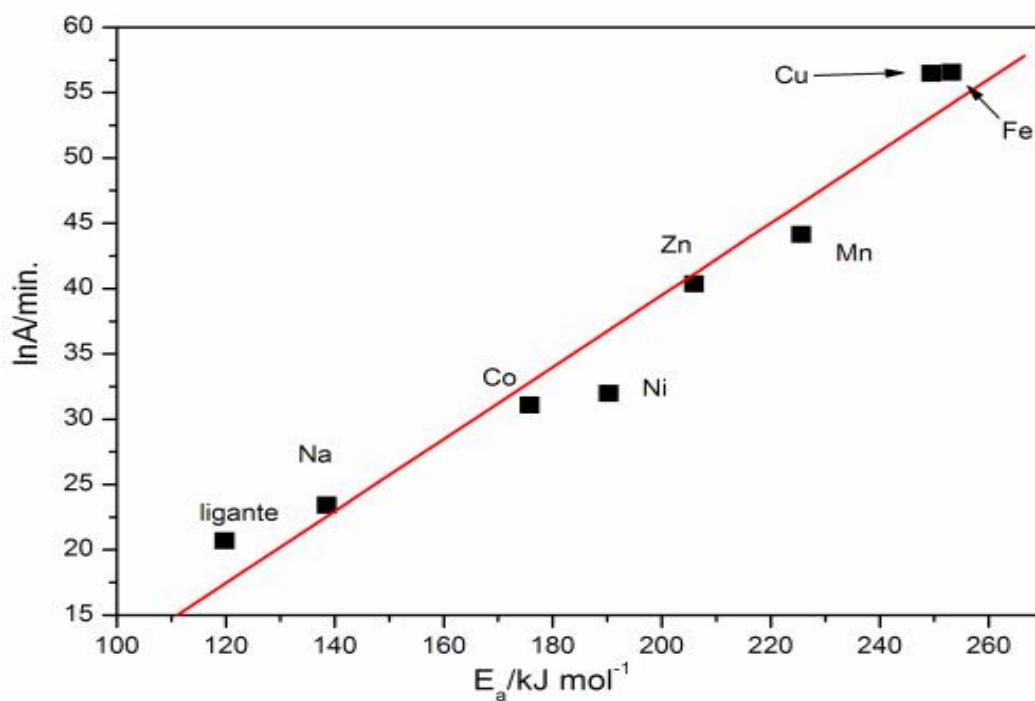
**Figura 86:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos com massa de 1mg.



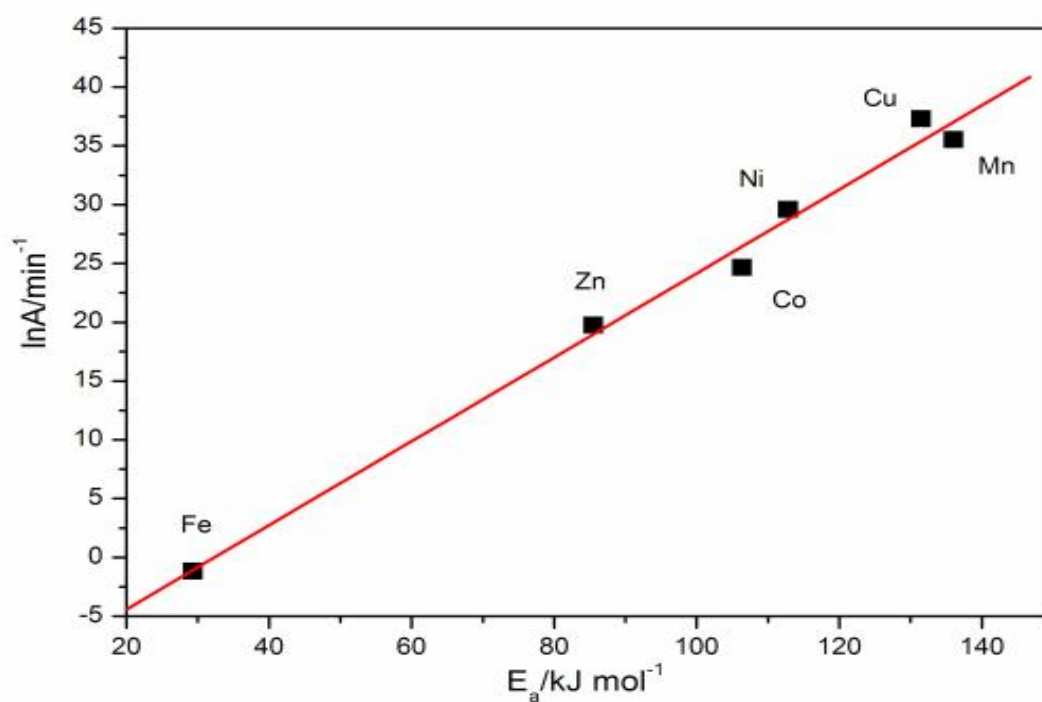
**Figura 87:** Dependência linear de fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos com massa de 5mg.



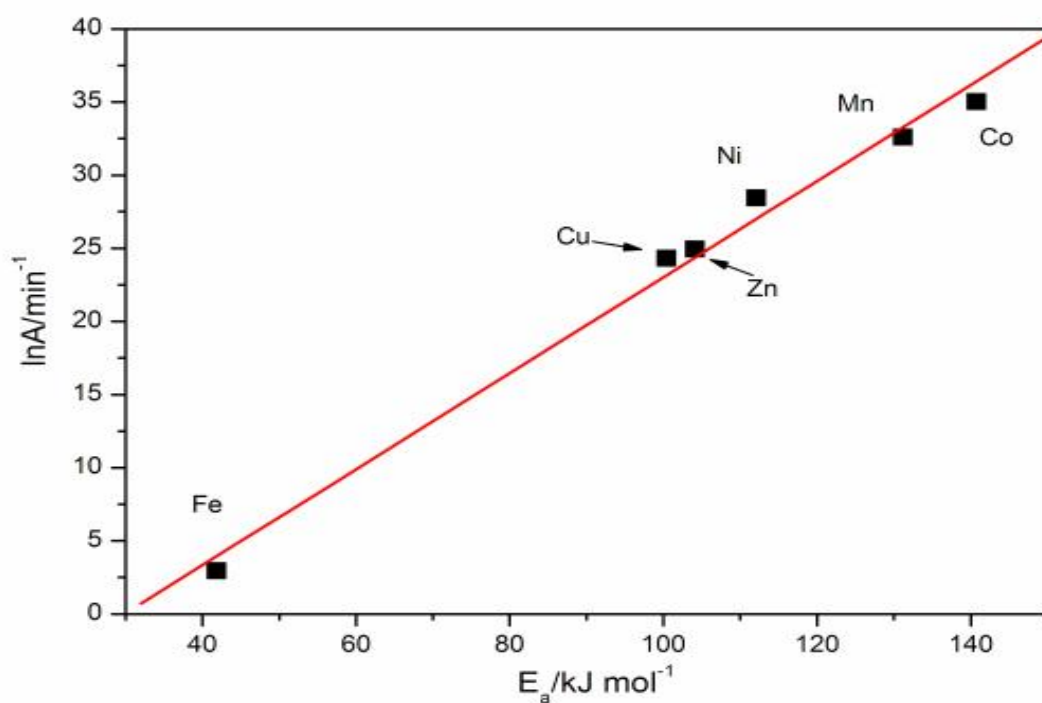
**Figura 88:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos para massa de 1mg.



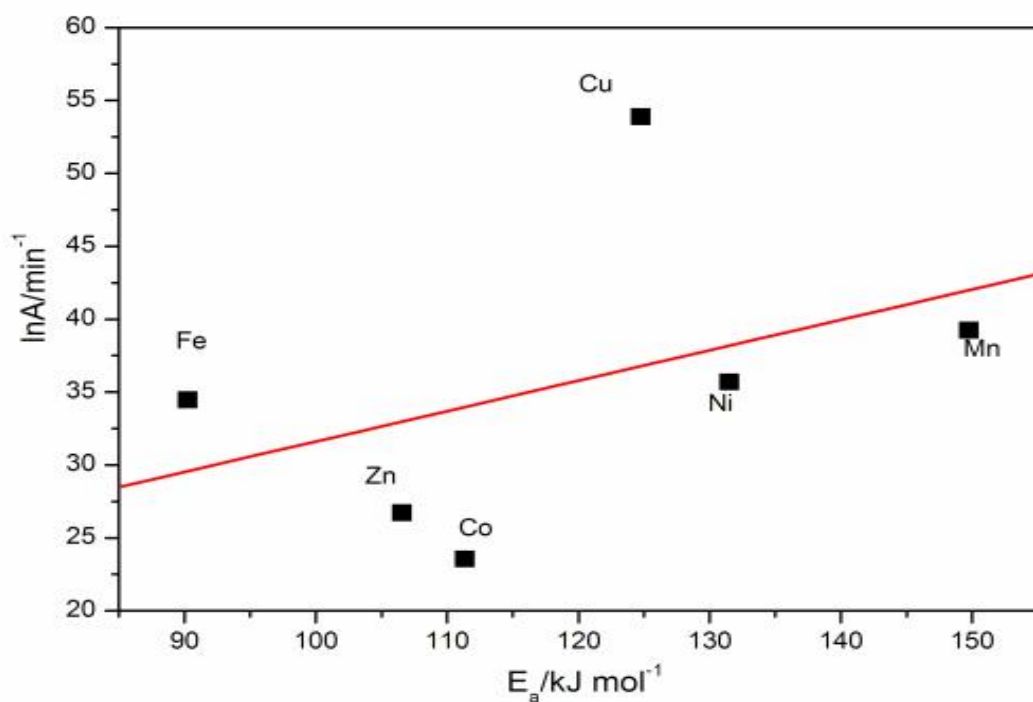
**Figura 89:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos para massa de 5mg.



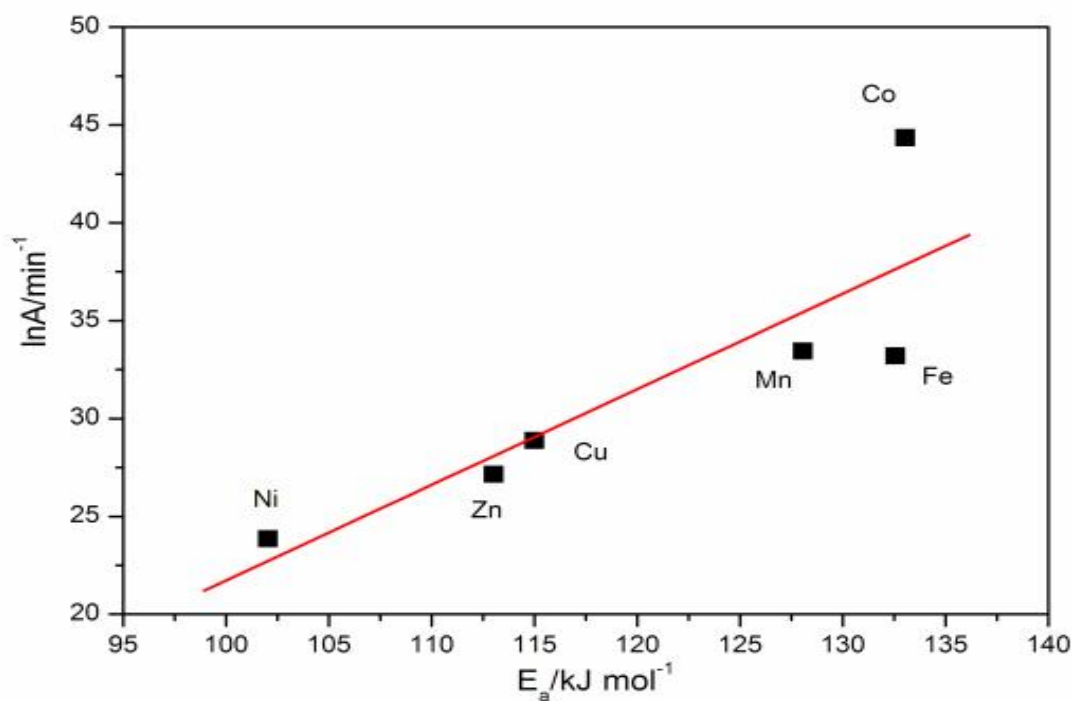
**Figura 90:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 1mg.



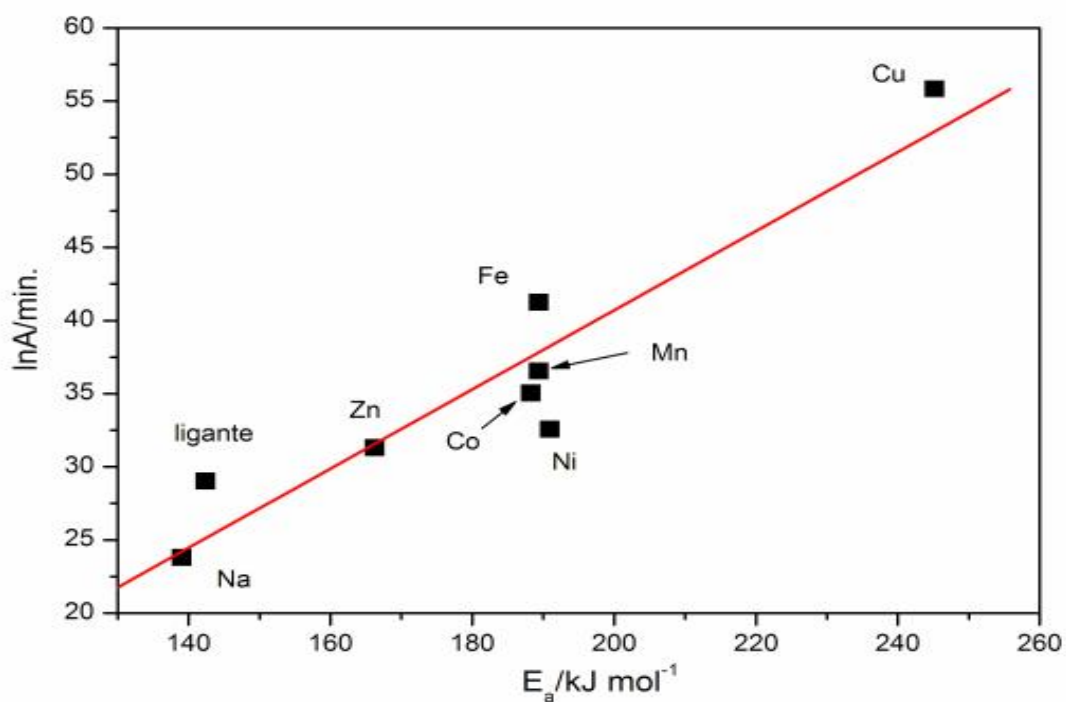
**Figura 91:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em alto grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 1$ ) para a massa de 1mg.



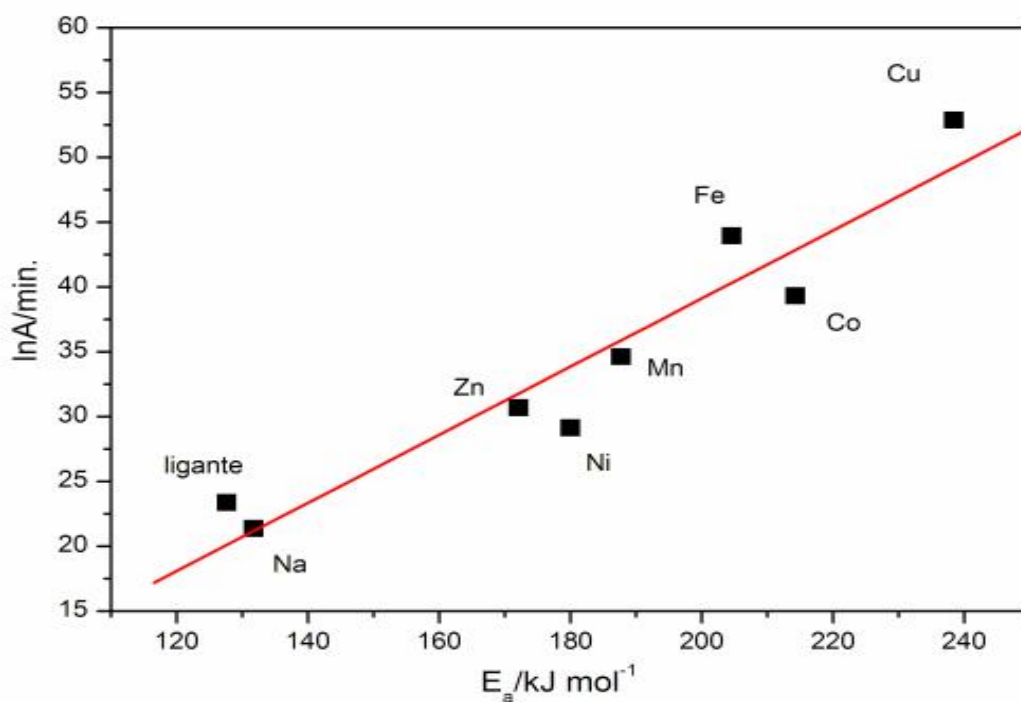
**Figura 92:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em baixo grau de conversão ( $0.05 > \alpha < 0.5$ ) para a massa de 5mg.



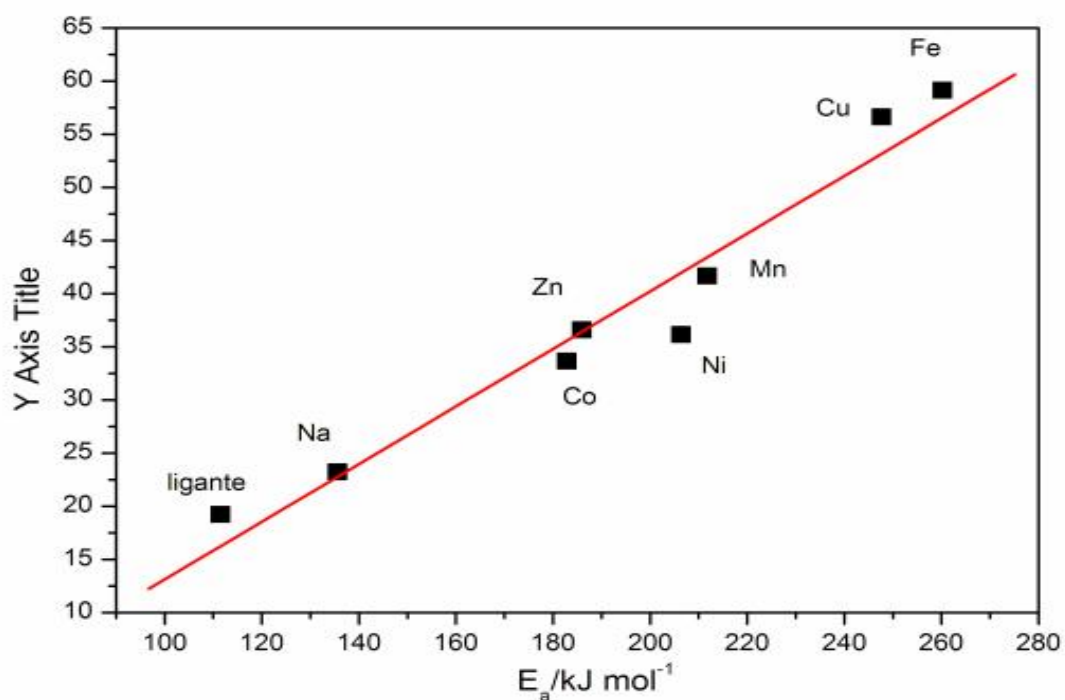
**Figura 93:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a desidratação dos compostos em alto grau de conversão ( $0.05 > \alpha < 1$ ) para a massa de 5mg.



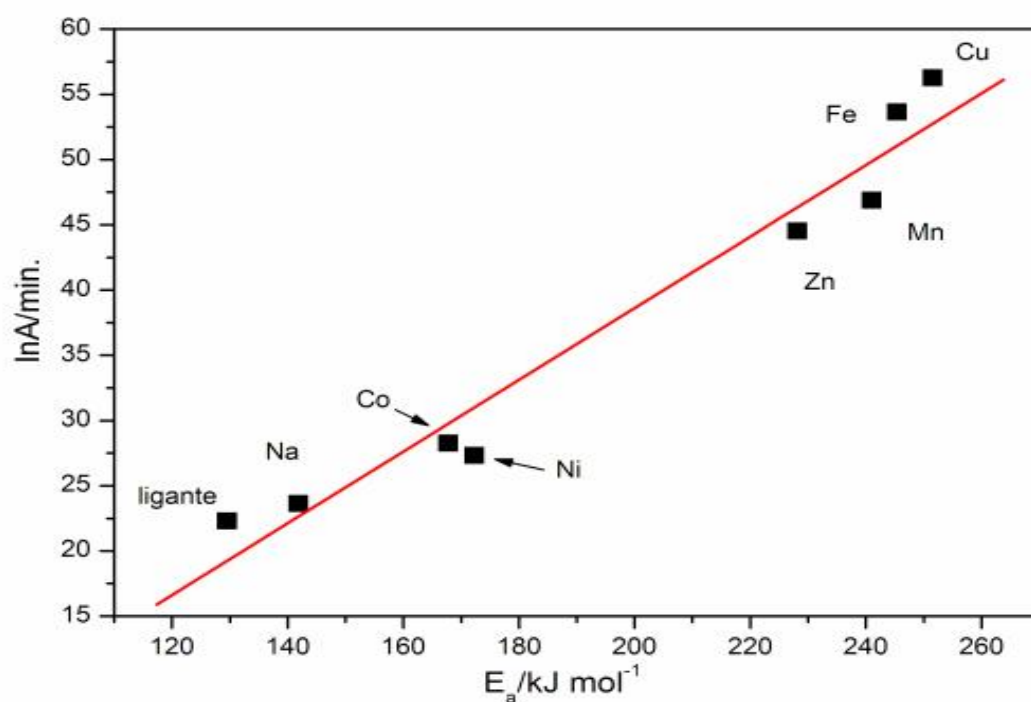
**Figura 94:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 1mg.



**Figura 95:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A/\text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em alto grau de conversão ( $0,5 > \alpha < 1$ ) para a massa de 1mg.



**Figura 96:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A / \text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em baixo grau de conversão ( $0,05 > \alpha < 0,5$ ) para a massa de 5mg.



**Figura 97:** Dependência linear do fator pré-exponencial ( $\ln A / \text{min}^{-1}$ ) vs energia de ativação ( $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ ) para a decomposição dos compostos em alto grau de conversão ( $0,5 > \alpha < 1$ ) para a massa de 5mg.

## 5.6 MODELOS CINÉTICOS DOS COMPLEXOS METÁLICOS

Uma vez determinado os parâmetros cinéticos de energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) e fator pré-exponencial ( $\ln A$ ), foi avaliado o modelo cinético mais adequado a cada composto. É importante destacar que a avaliação do modelo realizada neste trabalho foi definida a partir das curvas TG com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , sendo que para a obtenção da energia de ativação foram no mínimo três curvas TG (5, 10 e  $20^\circ\text{C/min.}$ ). Este fato denota a necessidade de mais estudos que permitissem a proposição de novos modelos cinéticos, os quais não eram objetos de estudo neste trabalho.

Neste trabalho foi utilizado o modelo cinético proposto por Málek [118-119], que é representado pela função  $f(\alpha)$  destas reações. Este método baseia-se no cálculo das funções de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  conforme as Equações 22 e 24, respectivamente, para cada uma das reações estudadas. Os gráficos de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  versus  $\alpha$  com eixos normalizados entre 0 e 1 apresentam seus máximos em  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  e estão apresentados nas Figuras 98 a 109 para as reações de desidratação e Figuras 110 a 125 para as reações de decomposição dos compostos estudados. Em cada Figura é apresentado os valores máximos das funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  para cada composto.

A partir do diagrama apresentado na Figura 8 (página 80), para  $0 < y(\alpha) < z(\alpha)$  com  $z(\alpha) \neq 0.633$ , permite sugerir que o modelo autocatalítico SB (Seták-Berggren), possui a função mais adequada, sendo descrita como  $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$ . Os expoentes cinéticos “ $n$ ” para as amostras foram obtidos a partir da inclinação do gráfico  $\ln[y(\alpha)]$  vs.  $\ln[\alpha^n (1 - \alpha)]$ , onde  $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$ . O segundo expoente cinético “ $m$ ” é calculado da

equação  $m = pn$ , onde  $p = \alpha_y / (1 - \alpha_y)$ . Os valores obtidos para os expoentes cinéticos “ $n$ ” e “ $m$ ” estão apresentados na Tabela 8.

Outro modelo foi encontrado para a reação de desidratação do composto de cobalto, foi obtido o modelo JMA ( $n < 1$ ). A função para este modelo é dada por  $f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1 - 1/n}$ , sendo que o expoente cinético “ $n$ ” foi obtido pelo método de Satava [120], empregando a seguinte equação:

$$\ln[- \ln(1 - a)] = \text{const} - \frac{nE}{RT} \quad (21)$$

O expoente “ $n$ ” na equação de JMA dependerá do mecanismo do processo de nucleação e crescimento que deveria permanecer constante durante a reação [112,114,118,138]. Portanto, o comportamento da energia de ativação de Co (II), verifica-se que para ambas as massas há semelhança, indicando que o mecanismo de reação JMA é o mais indicado. Os valores aceitáveis para o expoente “ $m$ ” estão limitados no intervalo de  $0 < m < 1$ , o que pode indicar a heterogeneidade das amostras [112,114,118].

Com os valores máximos de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  associados ao formato das curvas  $y(\alpha)$  foi sugerido um indicativo do modelo cinético. Assim foram obtidas as curvas DTG simuladas e experimentais, assim como a análise residual, sendo possível apresentá-las em um único gráfico. Os respectivos gráficos, para cada sistema investigado, são apresentados nas Figuras 126 a 137 para as reações de desidratação e Figuras 138 a 153 para as reações de decomposição dos compostos estudados. A sobreposição das



curvas DTG experimental e simulada permitem sugerir qual o modelo cinético é o que mais se aproxima do evento térmico sob análise.

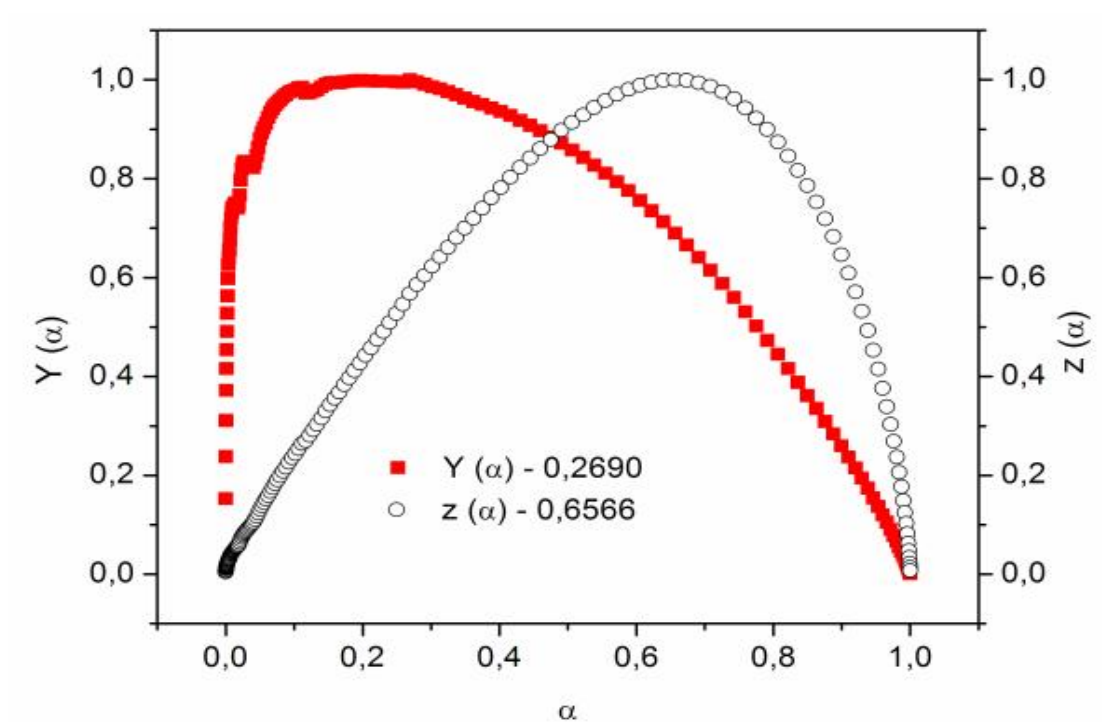
Portanto, para os compostos estudados houve predominância do modelo autocatalítico (SB) para as reações de desidratação e decomposição. Este modelo é usado para uma descrição de mais de um processo de cristalização envolvendo parcialmente fases de nucleação e crescimento sobrepostas durante as reações. Os expoentes cinéticos " $m$ " e " $n$ " são características de um processo de cristalização particular embora seja problemático encontrar o seu real significado físico [112,114,138]. Mediante este fato, os dois principais critérios para a seleção ou designação de um determinado modelo cinético neste trabalho, foi a observância da análise residual, que indica o índice de erro em um determinado modelo. Outro fator foi a obtenção de uma sobreposição entre as curvas experimentais e teórica do modelo cinético para cada composto. Portanto, os modelos apresentados foram aqueles que melhor atenderam aos critérios descritos anteriormente.

No entanto, para o composto de ferro, especialmente para a massa de 5mg, verificou-se que há um comportamento diferenciado dos demais compostos com modelo SB. No gráfico observa-se que o intervalo de temperatura para a avaliação cinética foi menor que aquele para a massa de 1mg. Os cálculos para o modelo cinético, para este intervalo, apresentaram alguma limitação, que não foi identificada, pois como visto no comportamento da energia de ativação, não houve a presença de reações paralelas.

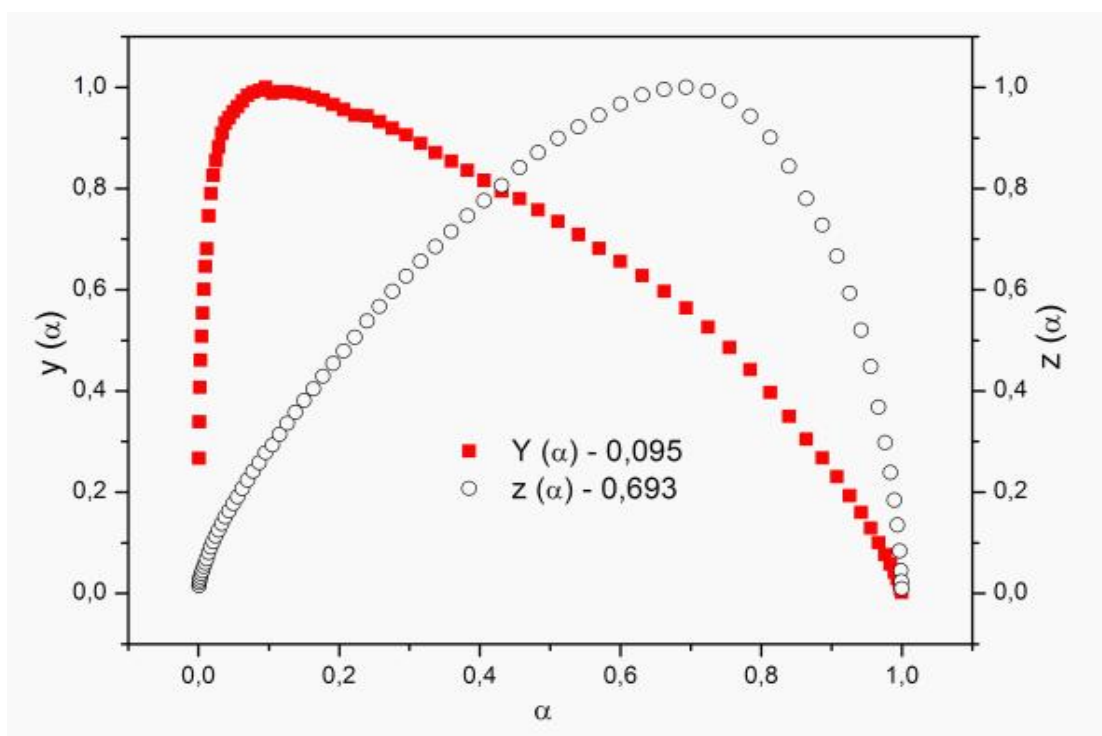
**Tabela 8:** Valores dos expoentes cinéticos (*m* e *n*).

| Compostos                              | Massa | Desidratação |          | Decomposição |          |
|----------------------------------------|-------|--------------|----------|--------------|----------|
|                                        |       | <i>n</i>     | <i>m</i> | <i>n</i>     | <i>m</i> |
| ligante                                | 1mg   | --           | --       | 1,10         | 0,09     |
|                                        | 5mg   | --           | --       | 1,15         | 0,26     |
| sal de sódio                           | 1mg   | --           | --       | 0,71         | 0,87     |
|                                        | 5mg   | --           | --       | 1,58         | 0,24     |
| Mn(L) <sub>2</sub> 1,5H <sub>2</sub> O | 1mg   | 0,84         | 0,31     | 1,38         | 0,30     |
|                                        | 5mg   | 0,64         | 0,06     | 0,45         | 0,39     |
| Fe(L) <sub>2</sub> 1H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 1,60         | 0,07     | 0,90         | 0,13     |
|                                        | 5mg   | 1,70         | 0,10     | 2,20         | 0,04     |
| Co(L) <sub>2</sub> 2,5H <sub>2</sub> O | 1mg   | 0,49         | --       | 1,191        | 0,19     |
|                                        | 5mg   | 0,50         | --       | 1,18         | 0,26     |
| Ni(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 1,95         | 0,02     | 1,21         | 0,52     |
|                                        | 5mg   | 1,97         | 0,17     | 1,08         | 0,25     |
| Cu(L) <sub>2</sub> .1H <sub>2</sub> O  | 1mg   | 1,56         | 0,02     | 1,02         | 0,16     |
|                                        | 5mg   | 0,68         | 0,04     | 0,87         | 0,25     |
| Zn(L) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O   | 1mg   | 2,07         | 0,03     | 1,57         | 0,22     |
|                                        | 5mg   | 1,37         | 0,08     | 1,28         | 0,49     |

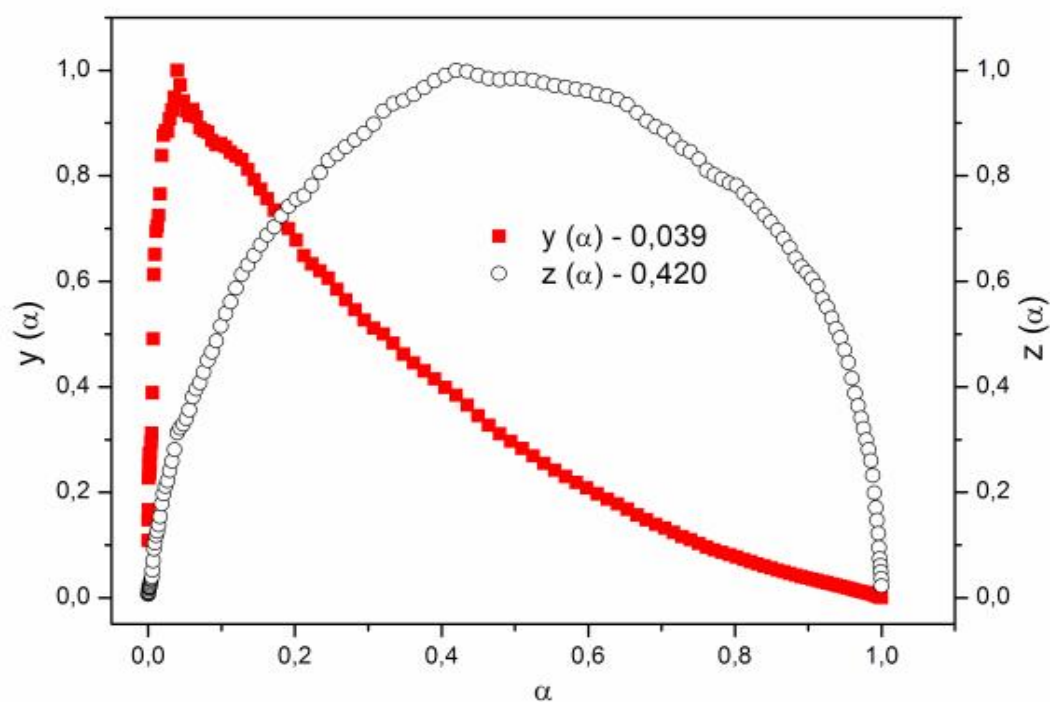
L = (2-MeOBP)



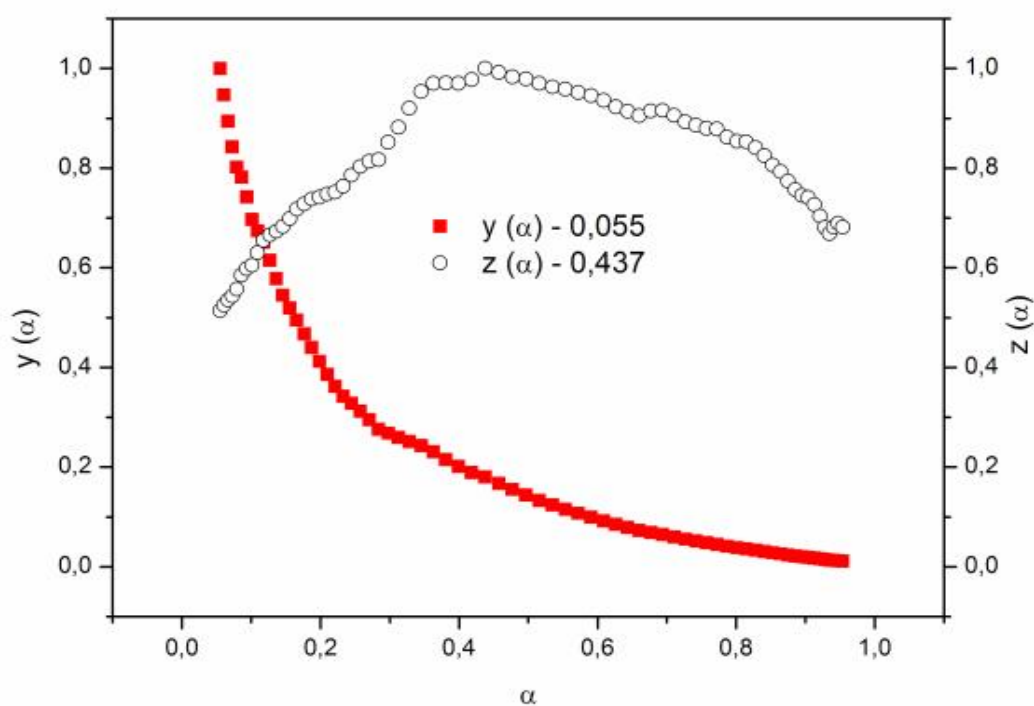
**Figura 98:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a desidratação do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1mg.



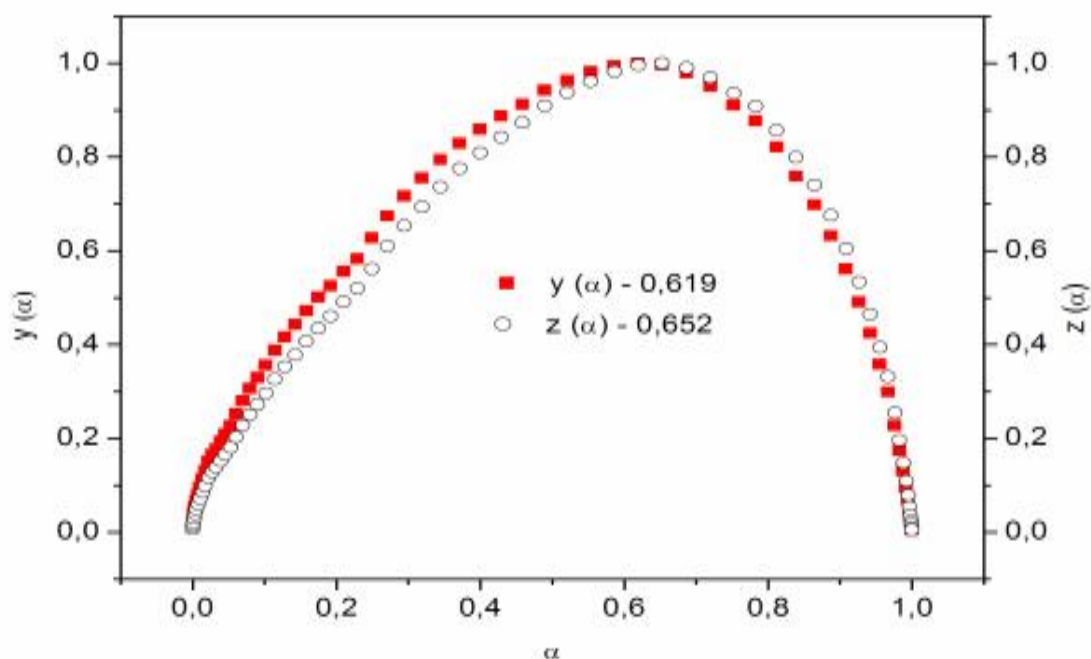
**Figura 99:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a desidratação do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5mg.



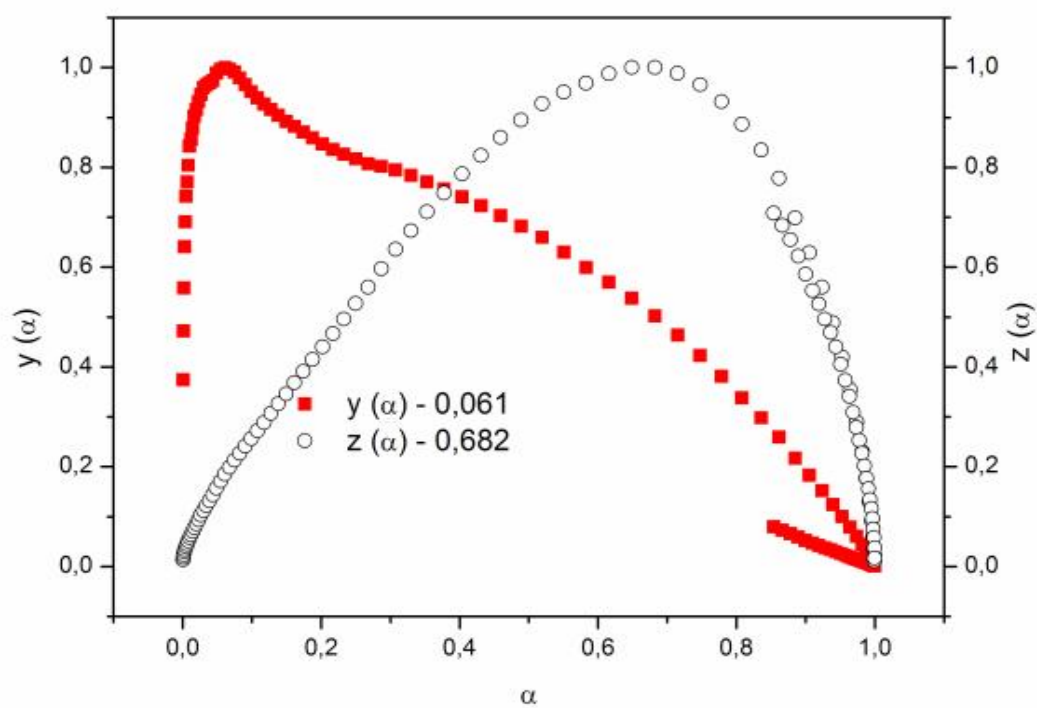
**Figura 100:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1mg.



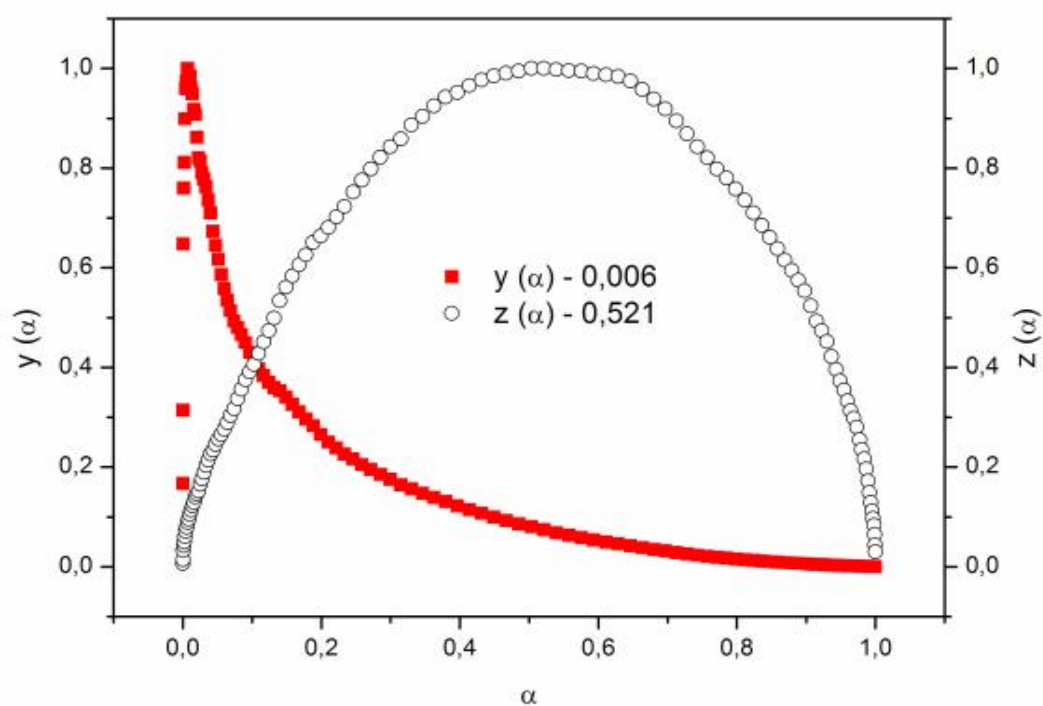
**Figura 101:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5mg.



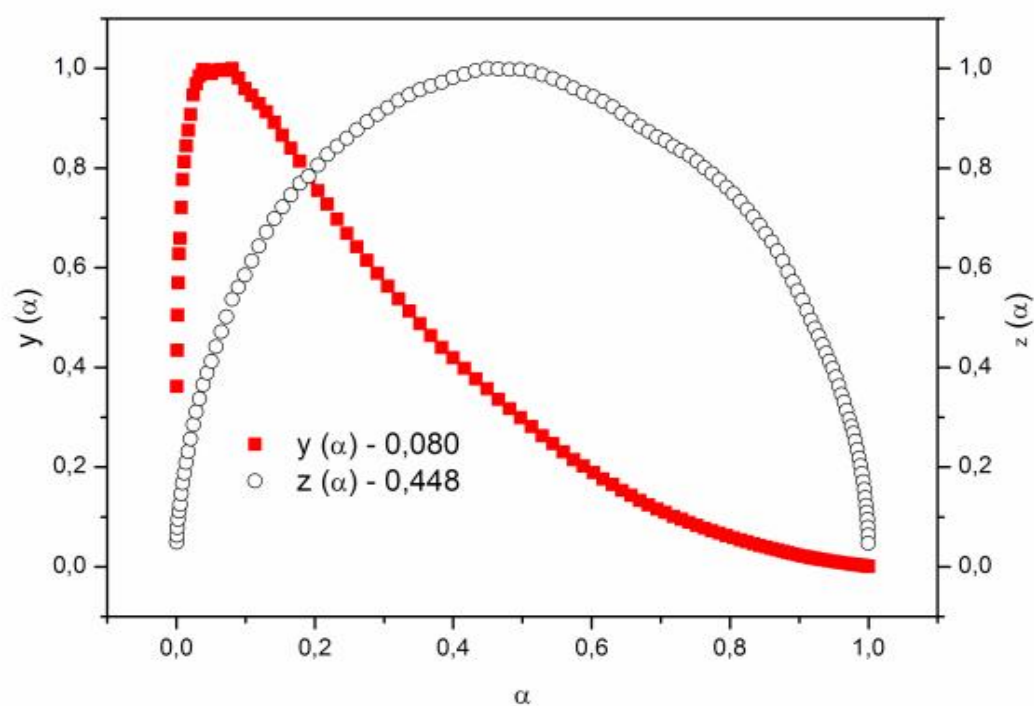
**Figura 102:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1mg.



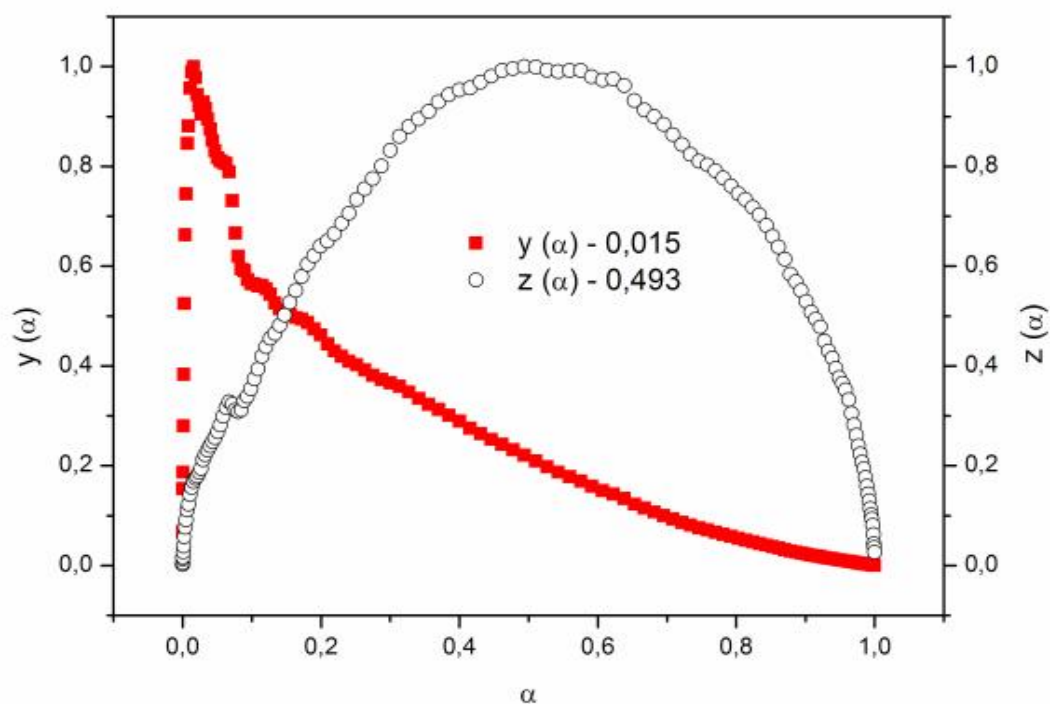
**Figura 103:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5mg.



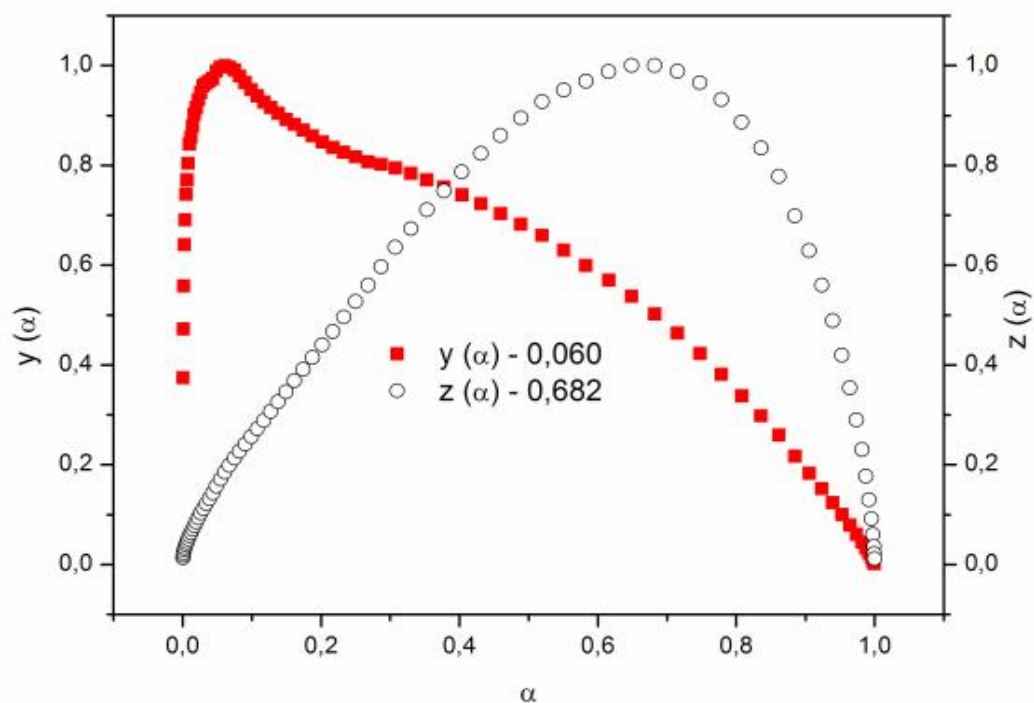
**Figura 104:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1mg.



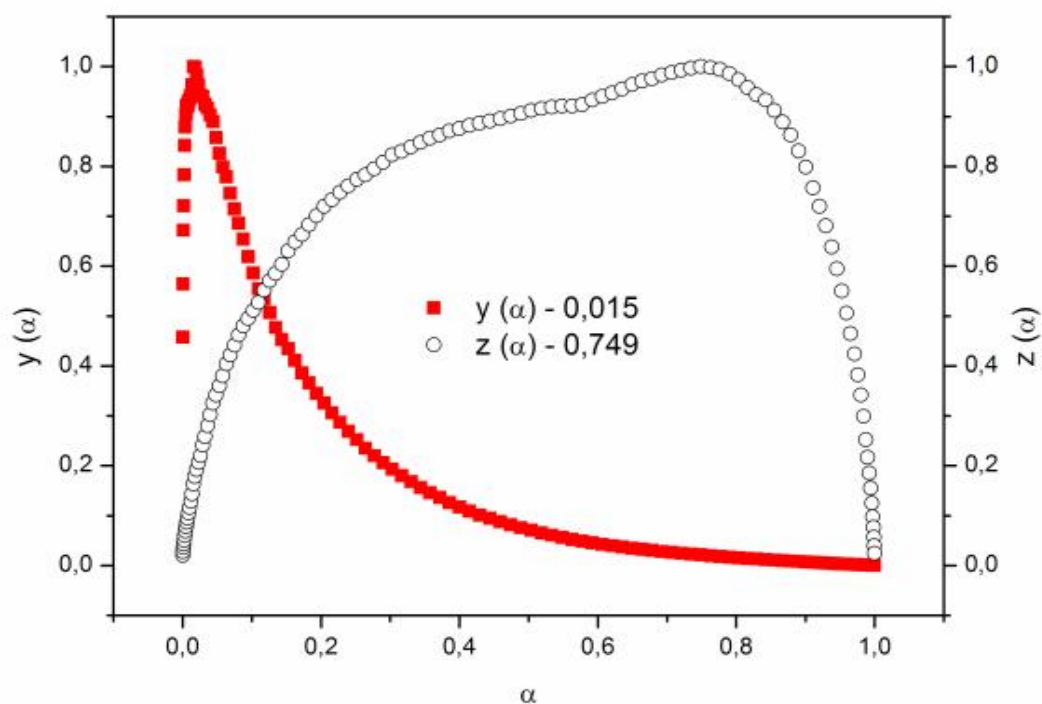
**Figura 105:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5mg.



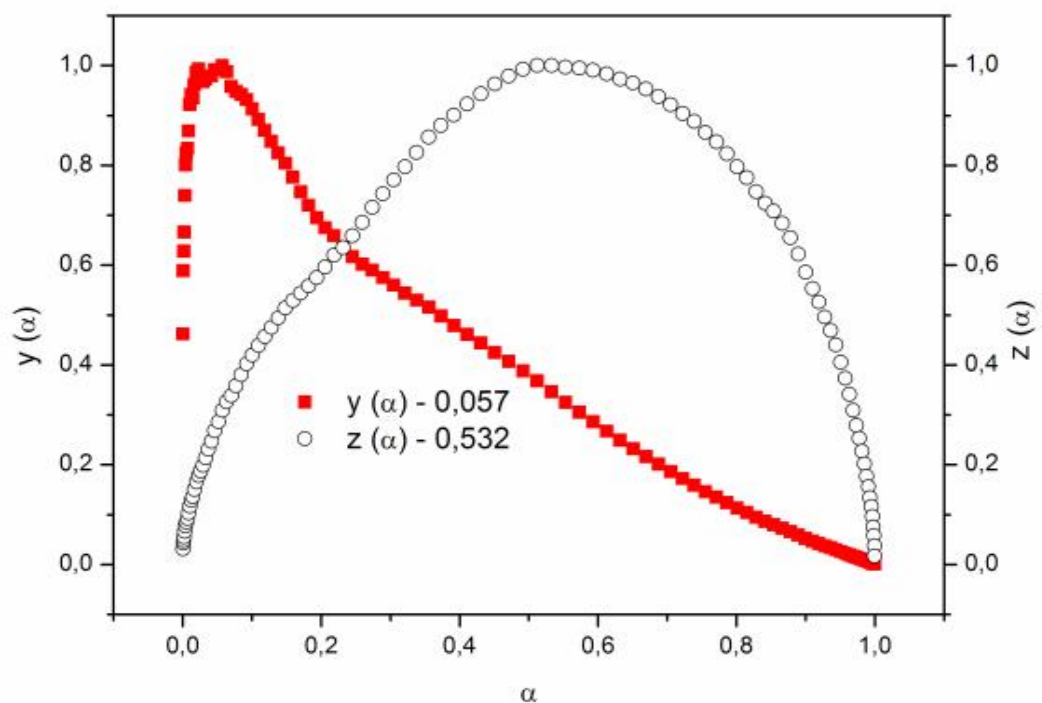
**Figura 106:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1 mg.



**Figura 107:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5 mg.

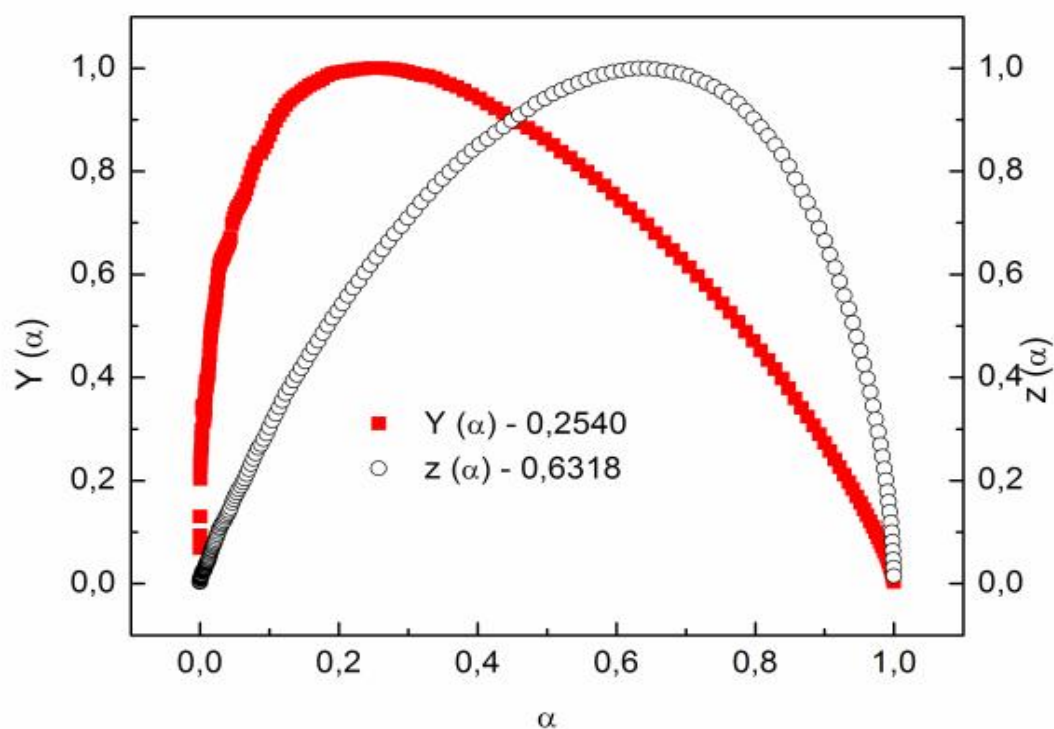


**Figura 108:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Zn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para a massa de 1mg.

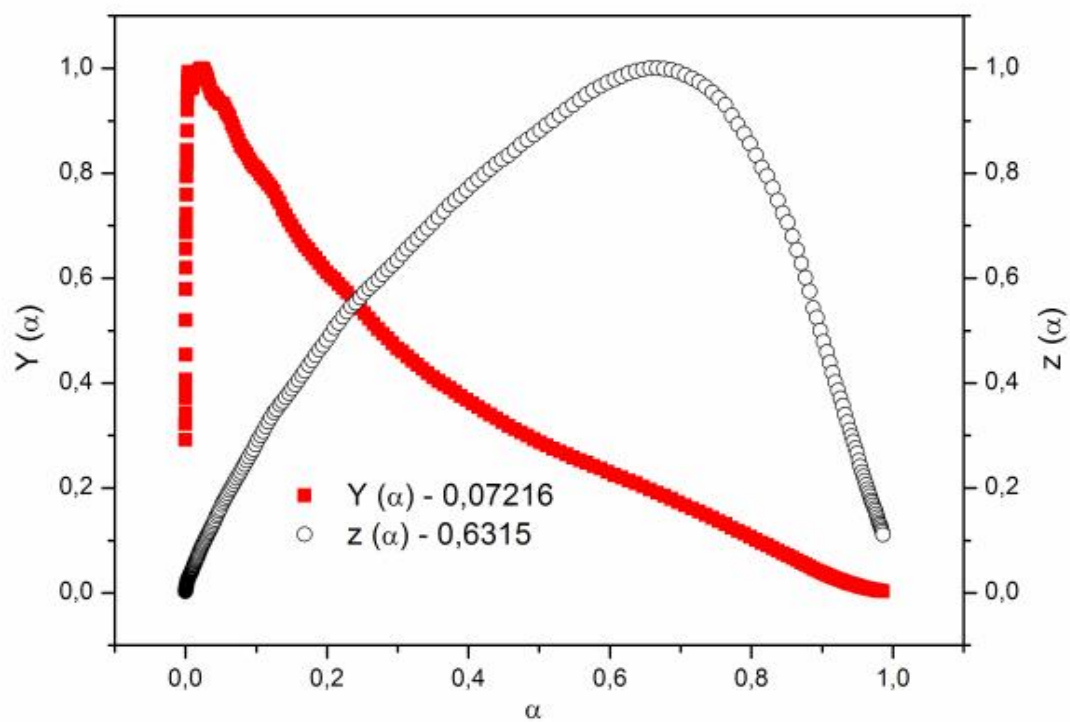


**Figura 109:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a desidratação do  $\text{Zn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para a massa de 5mg.

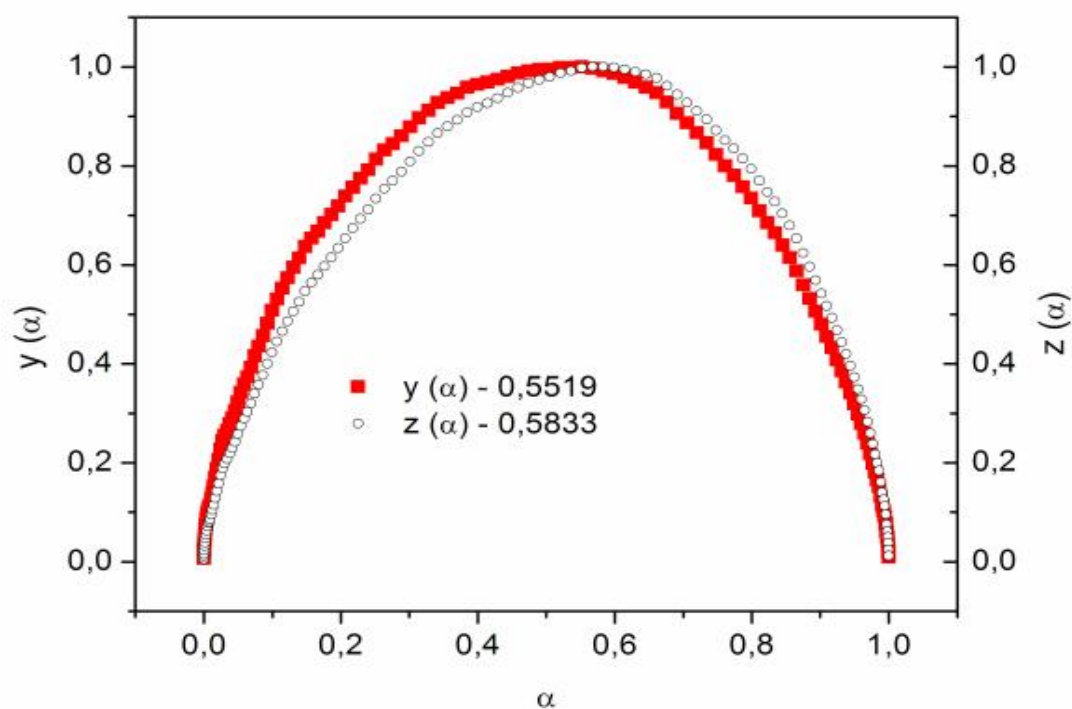




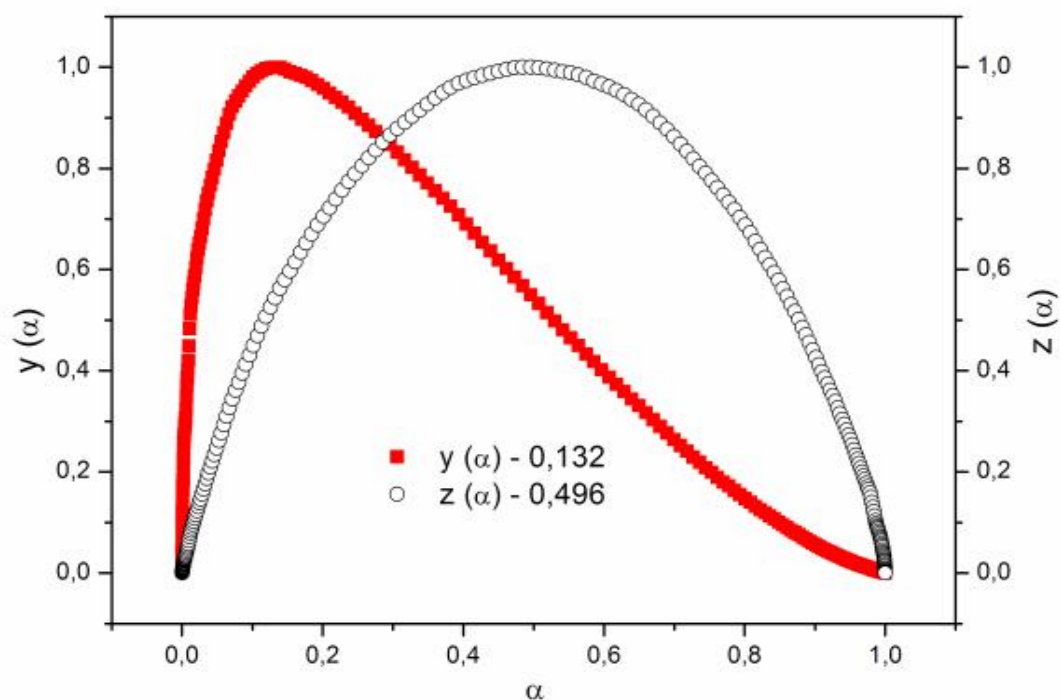
**Figura 110:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do 2-MeO-BP'H<sup>+</sup> para a massa de 1mg.



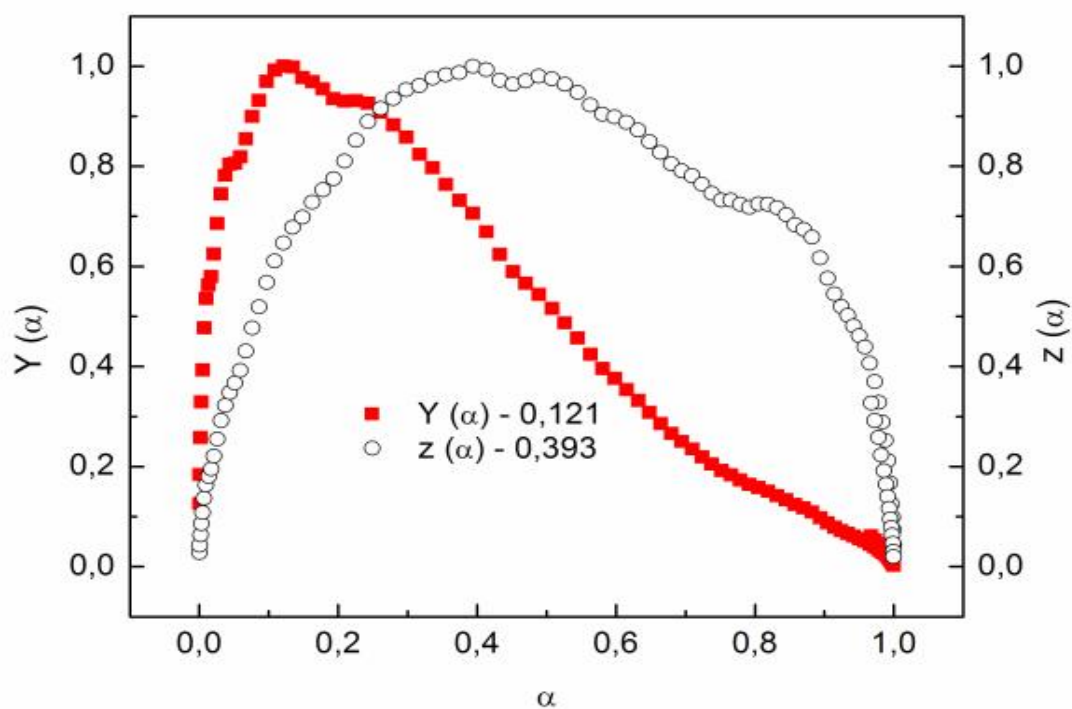
**Figura 111:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do 2-MeO-BP'H<sup>+</sup> para a massa de 5mg.



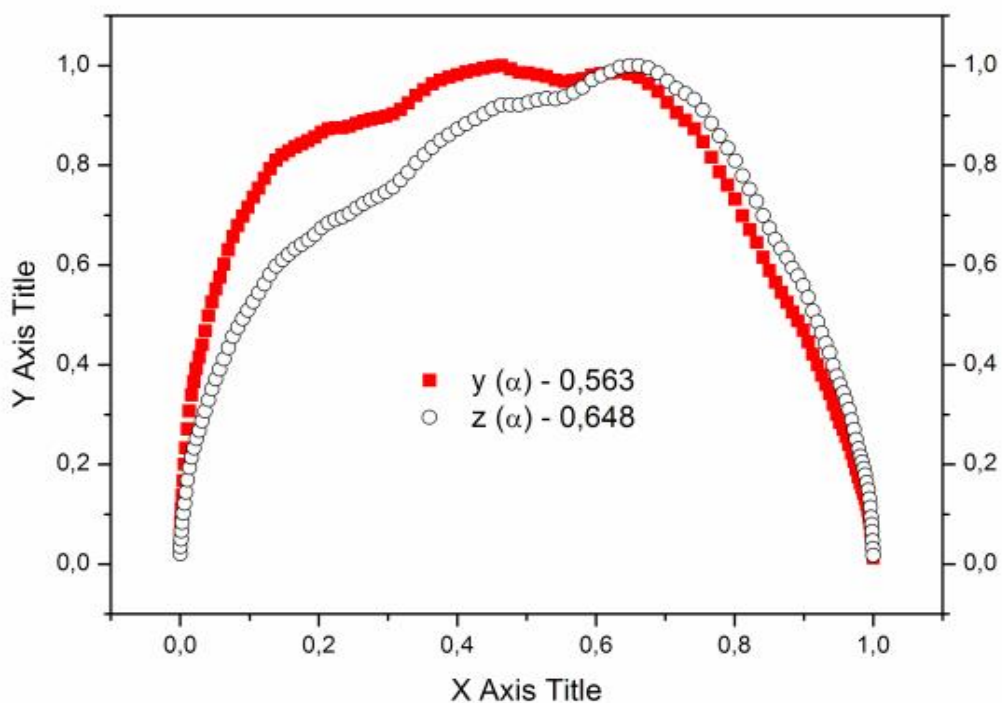
**Figura 112:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> para a massa de 1mg.



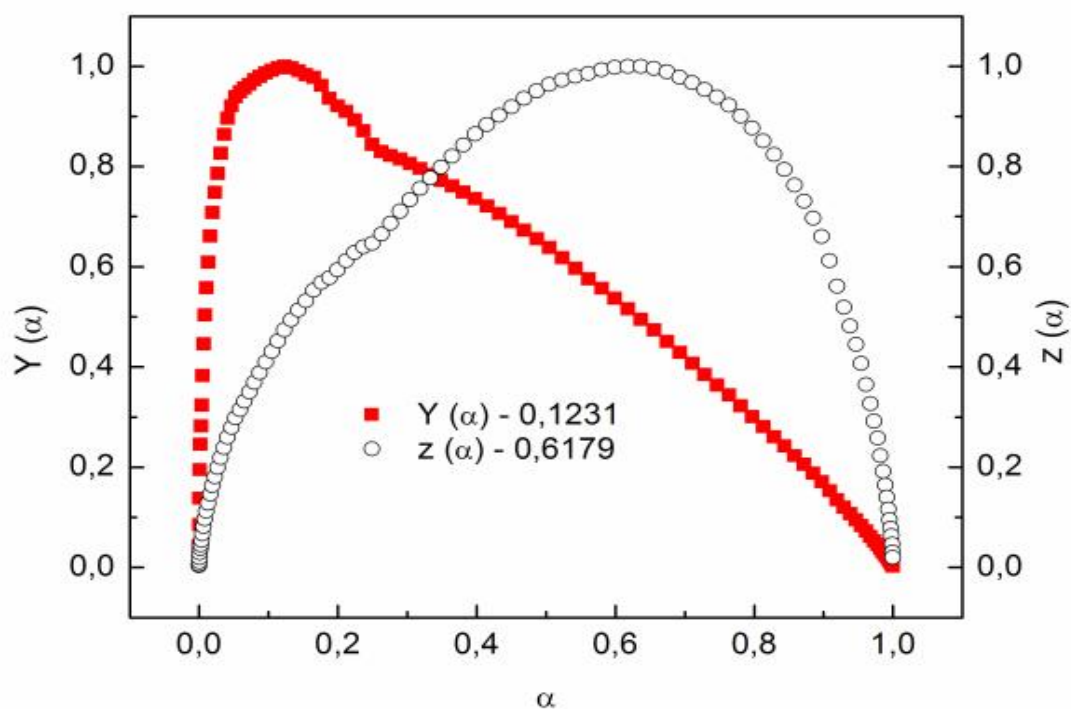
**Figura 113:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do 2-MeO-BPNa<sup>+</sup> para a massa de 5mg.



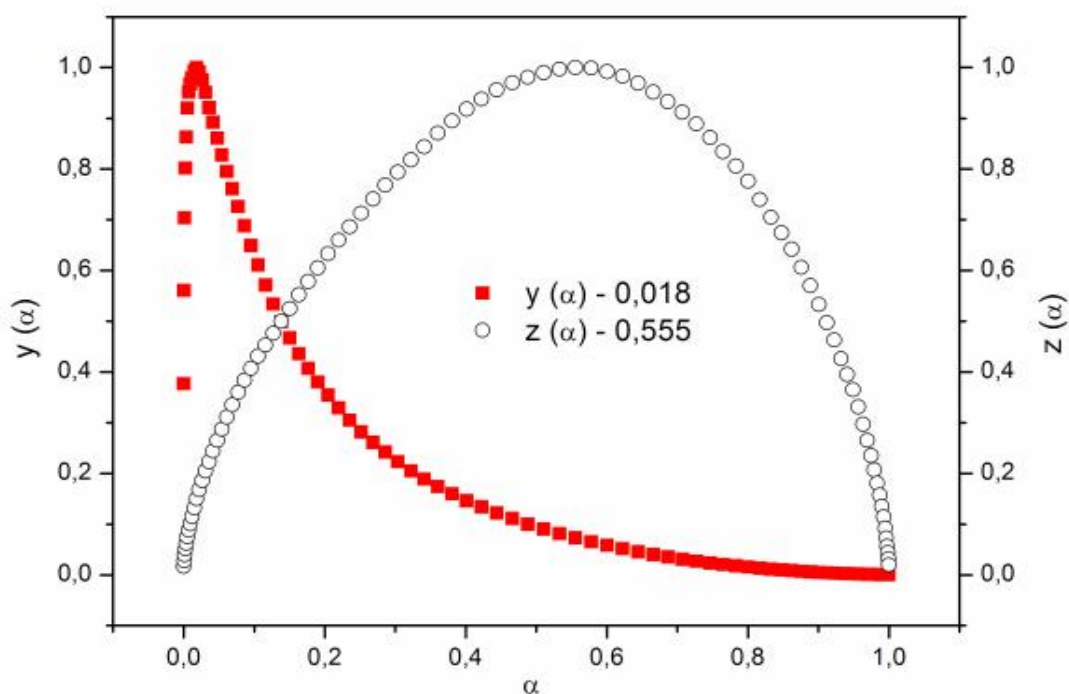
**Figura 114:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 1mg



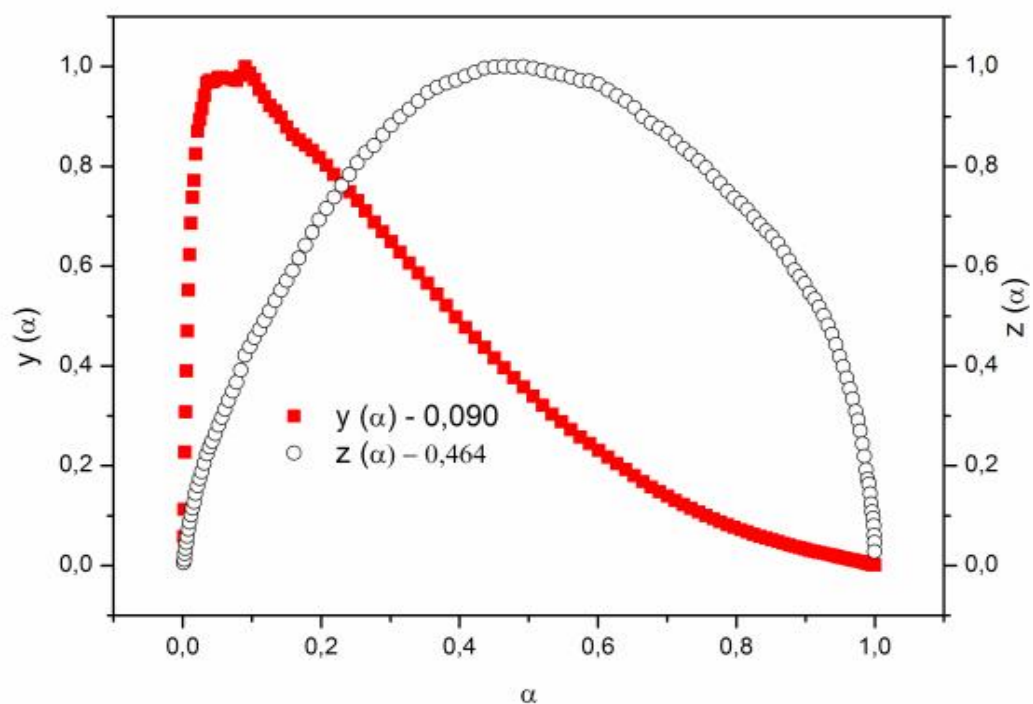
**Figura 115:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 5mg.



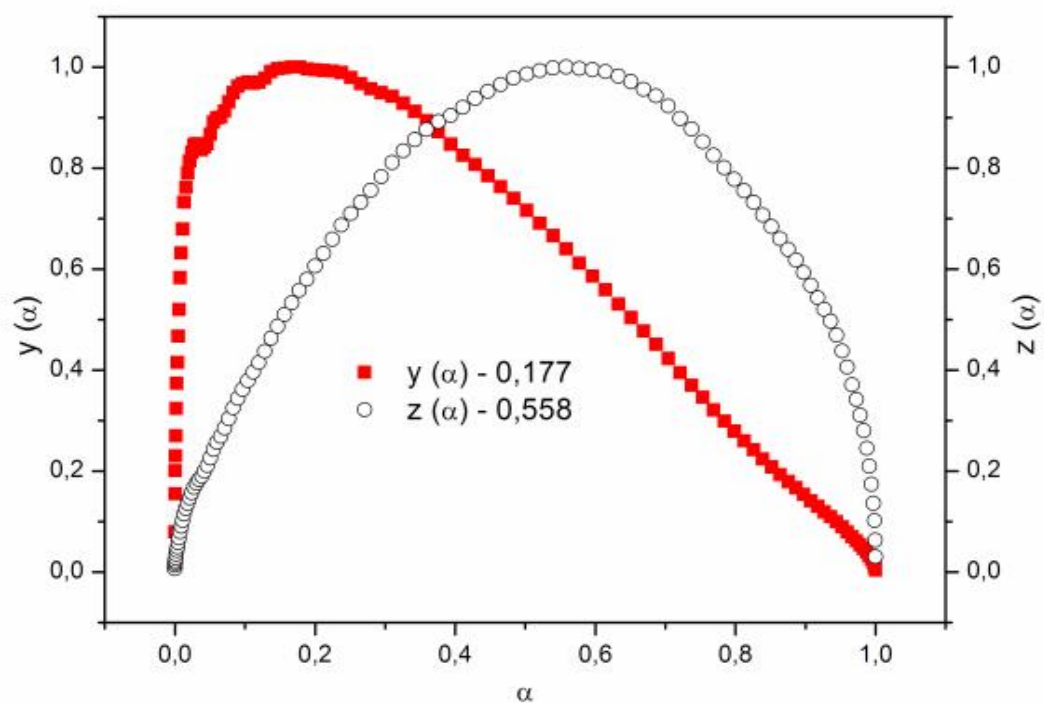
**Figura 116:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a decomposição do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 1mg.



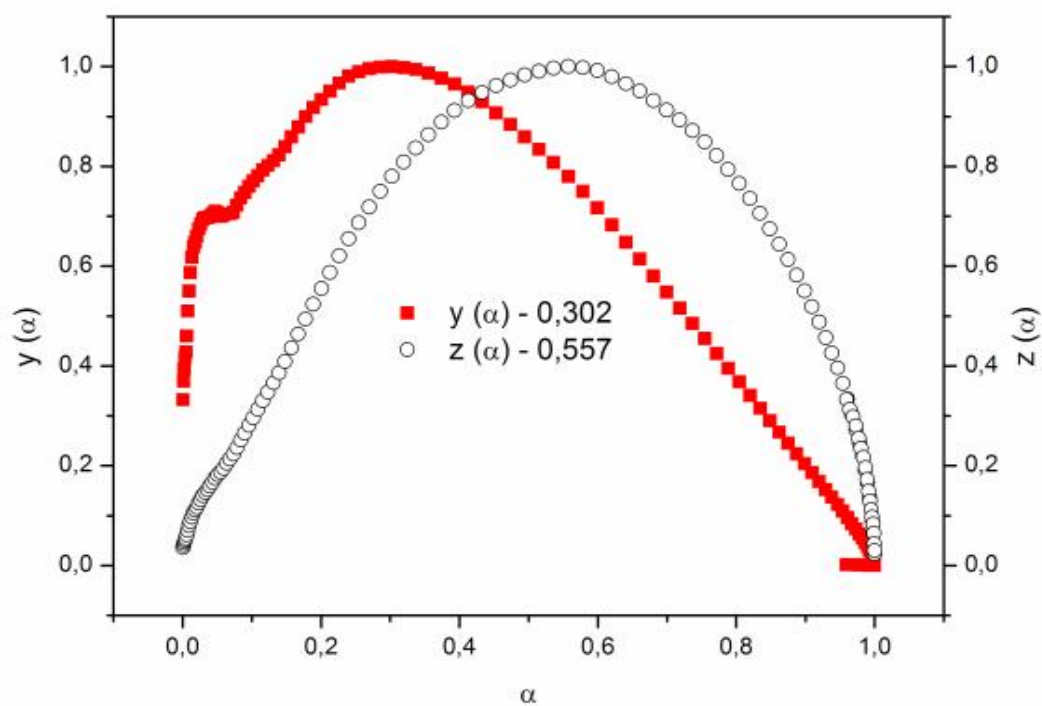
**Figura 117:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a decomposição do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 5mg.



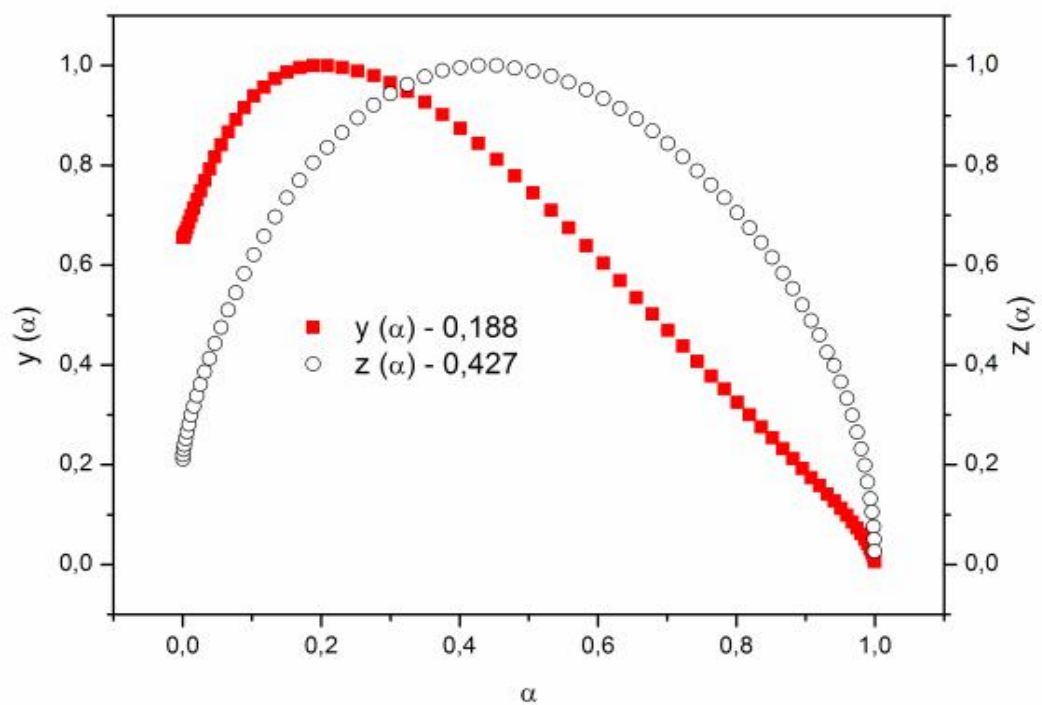
**Figura 118:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$  para a massa de 1mg.



**Figura 119:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2$  para a massa de 5mg.

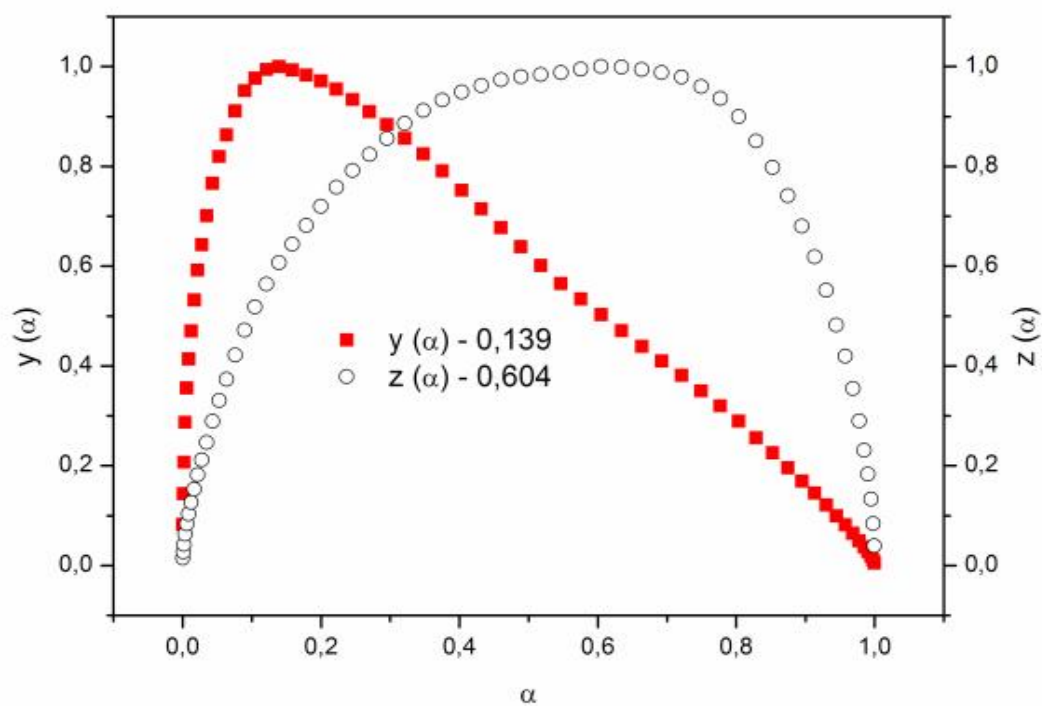


**Figura 120:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$  para a massa de 1mg.

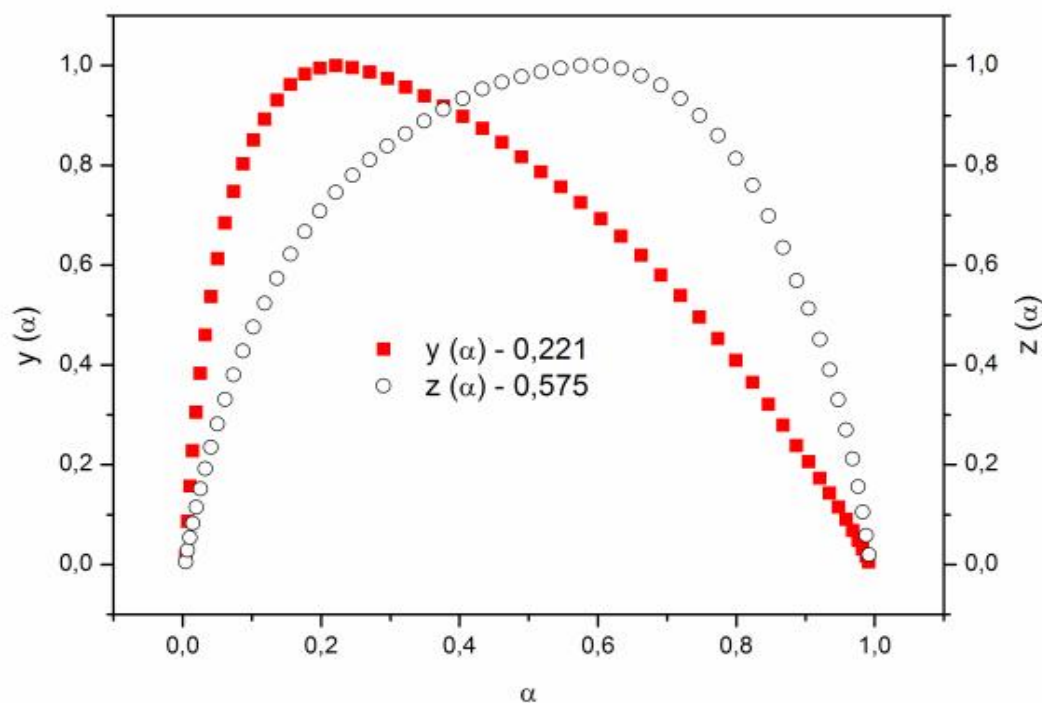


**Figura 121:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2$  para a massa de 5mg.

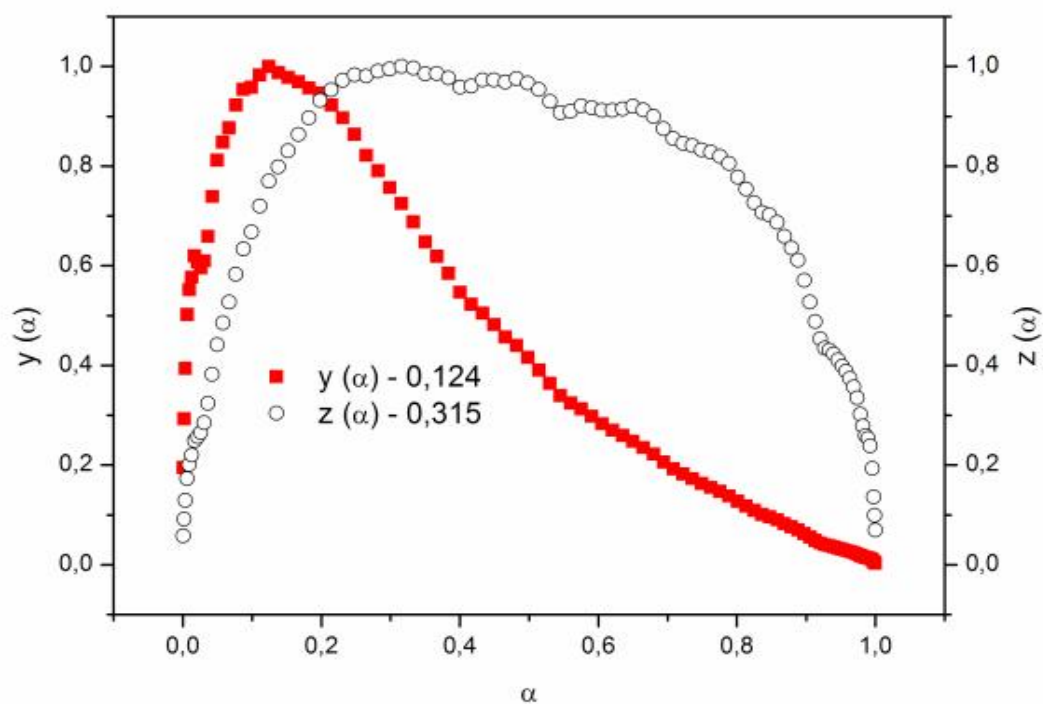




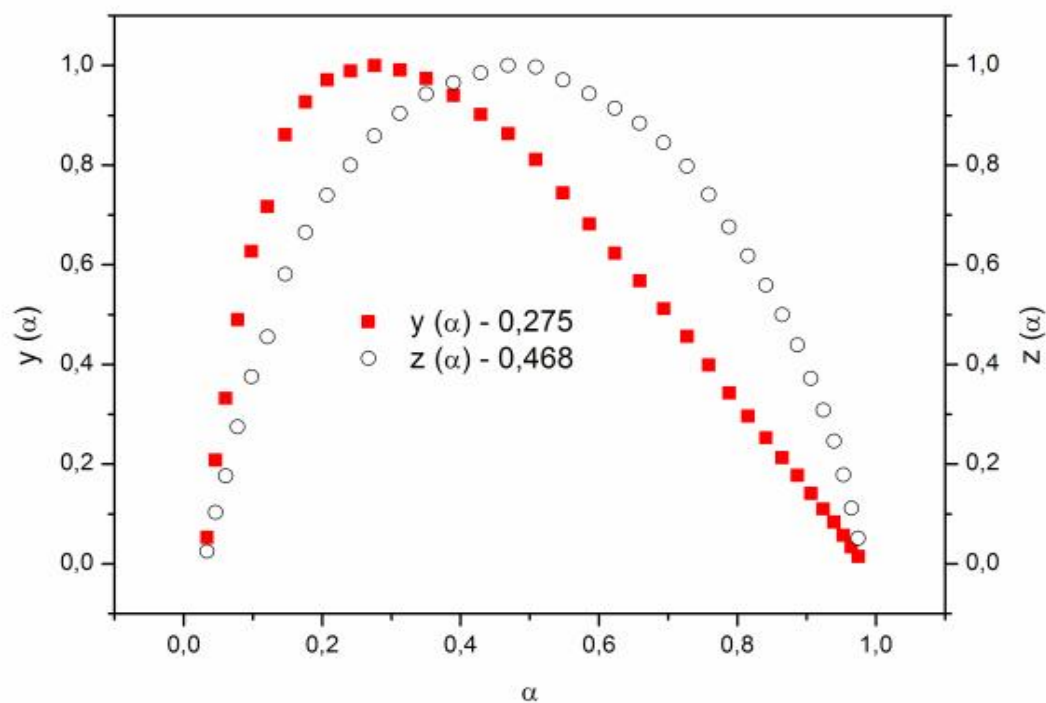
**Figura 122:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 1mg.



**Figura 123:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG (10°C/min) para a decomposição do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 5mg.

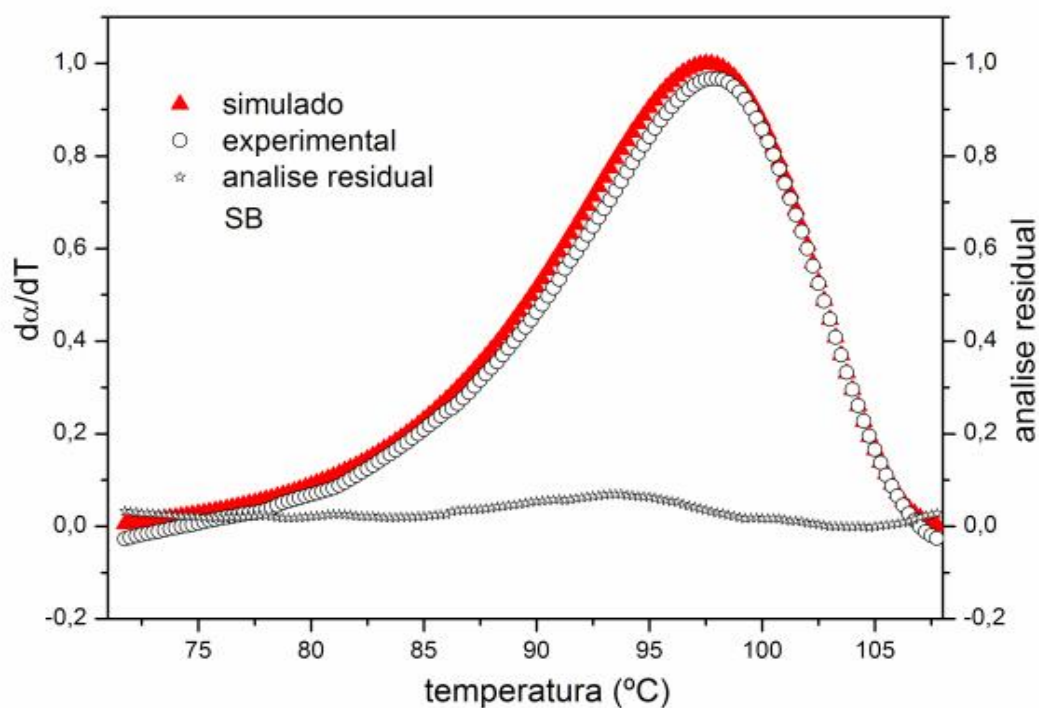


**Figura 124:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a decomposição do  $\text{Zn}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 1mg.

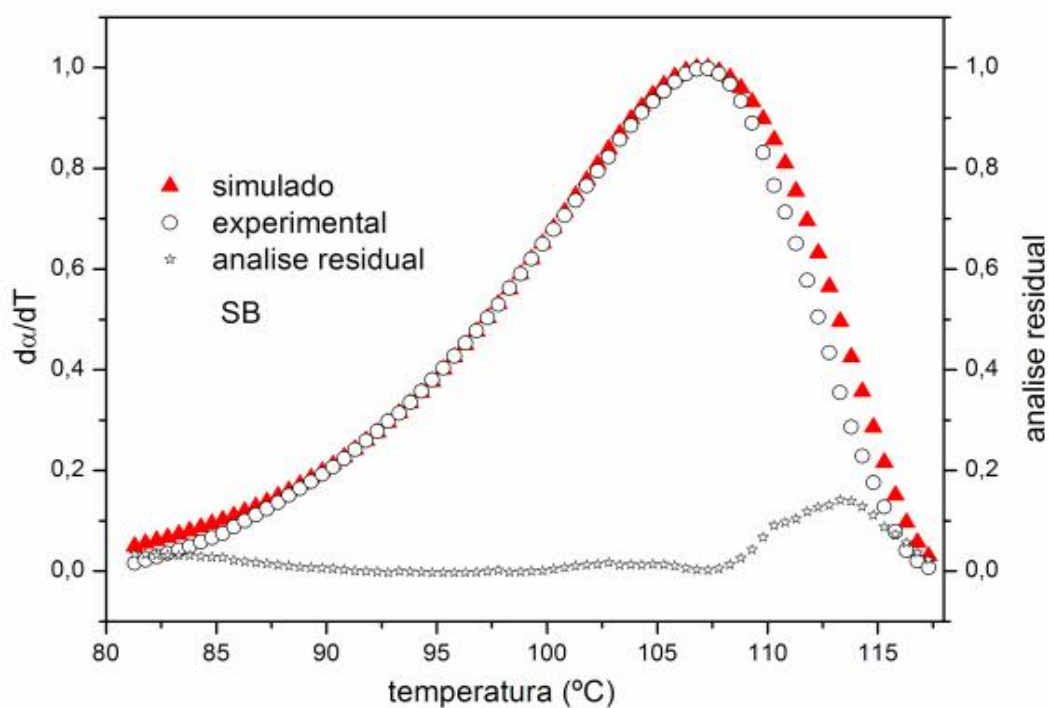


**Figura 125:** Funções  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  normalizadas para a obtenção de modelos cinéticos da curva TG ( $10^\circ\text{C/min}$ ) para a decomposição do  $\text{Zn}(2\text{-MeO-BP})_2$  para a massa de 5mg.

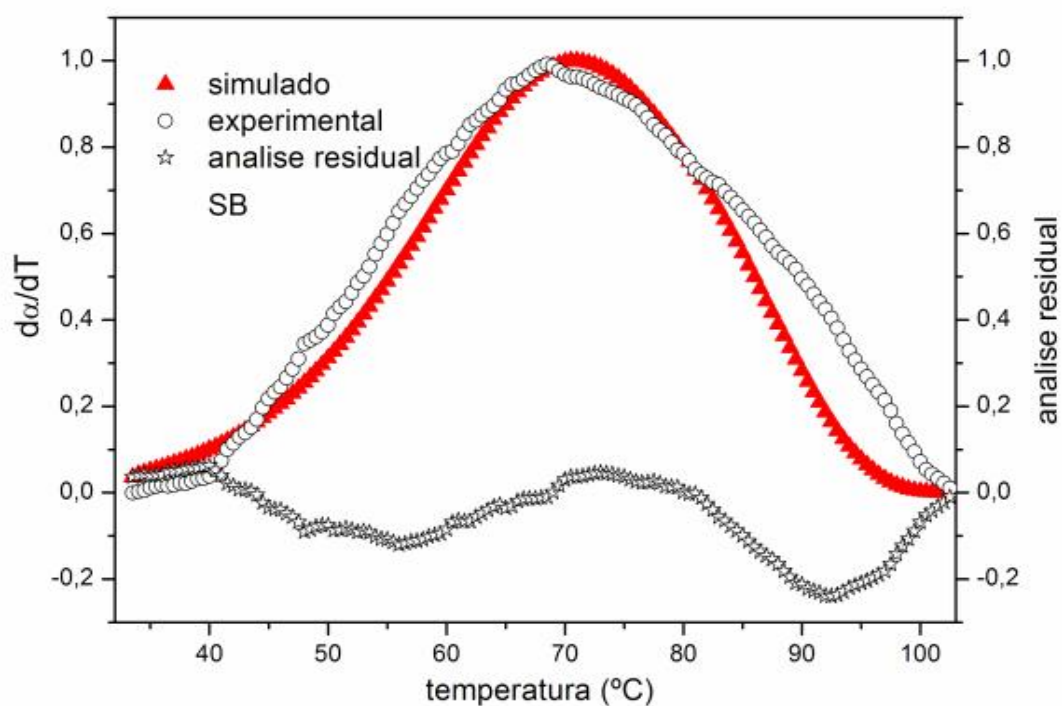




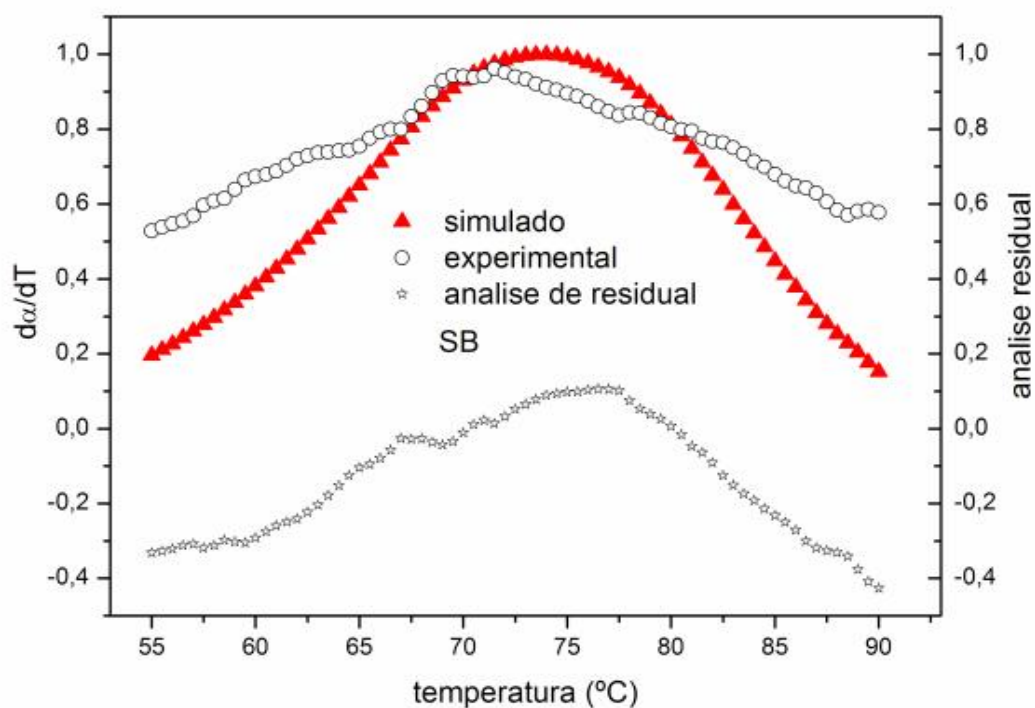
**Figura 126:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



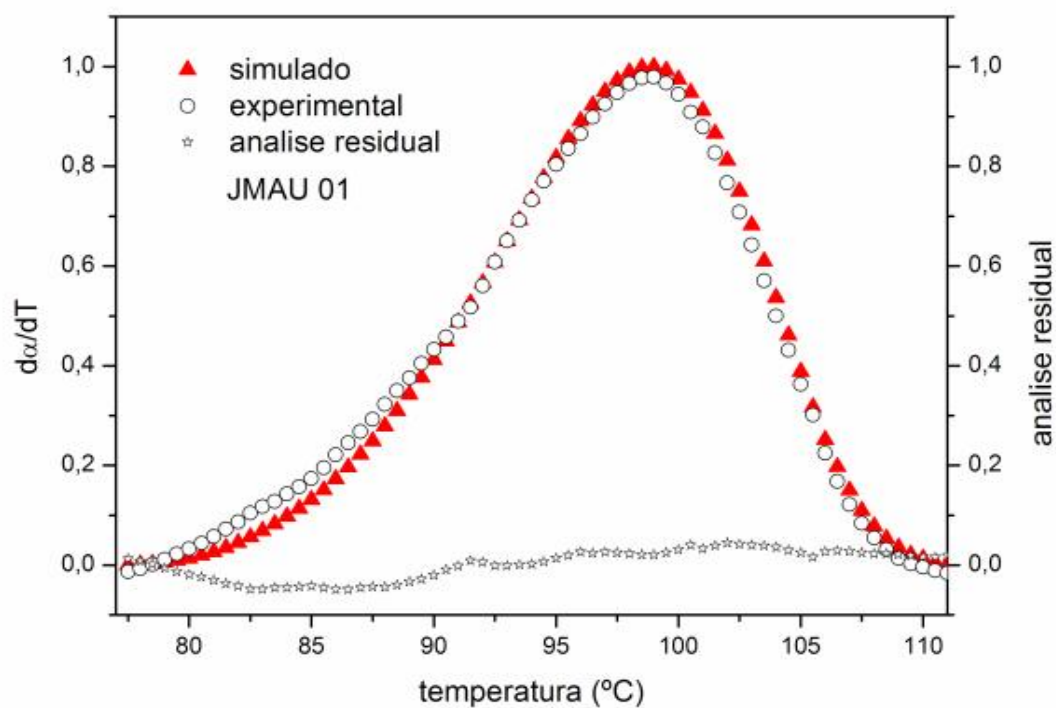
**Figura 127:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



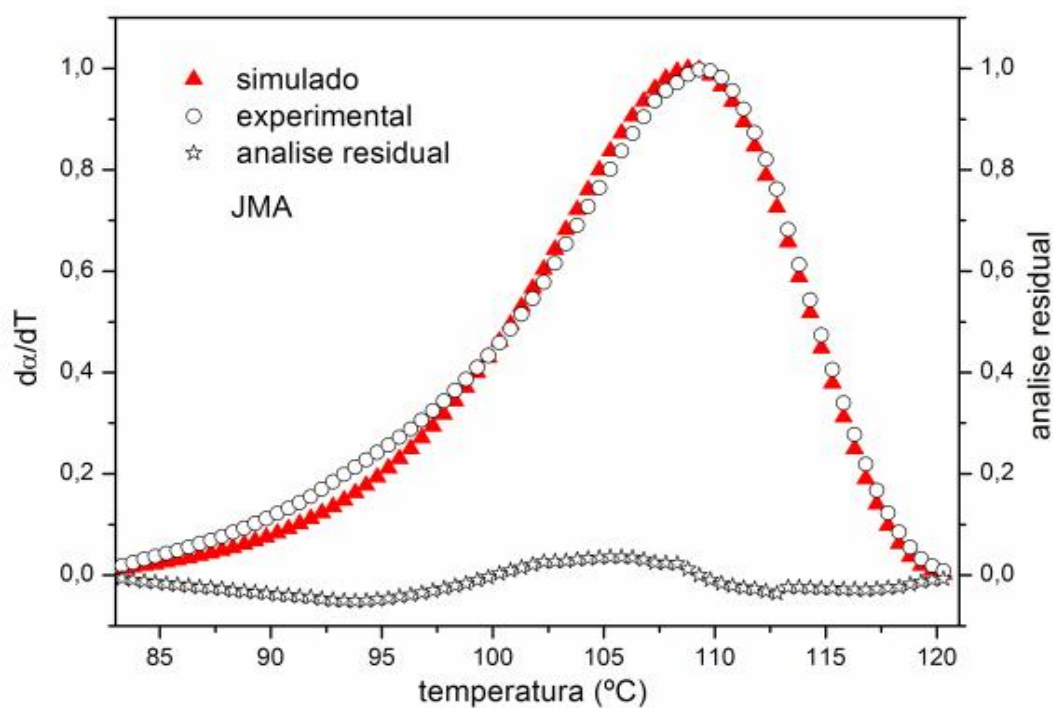
**Figura 128:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



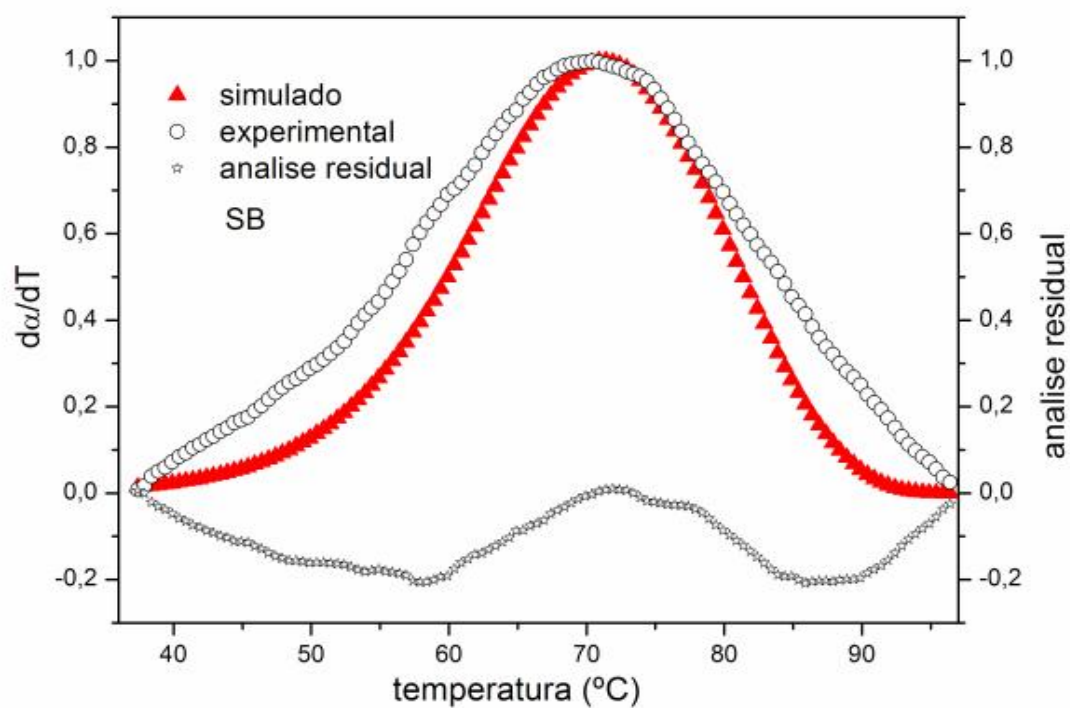
**Figura 129:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Fe(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



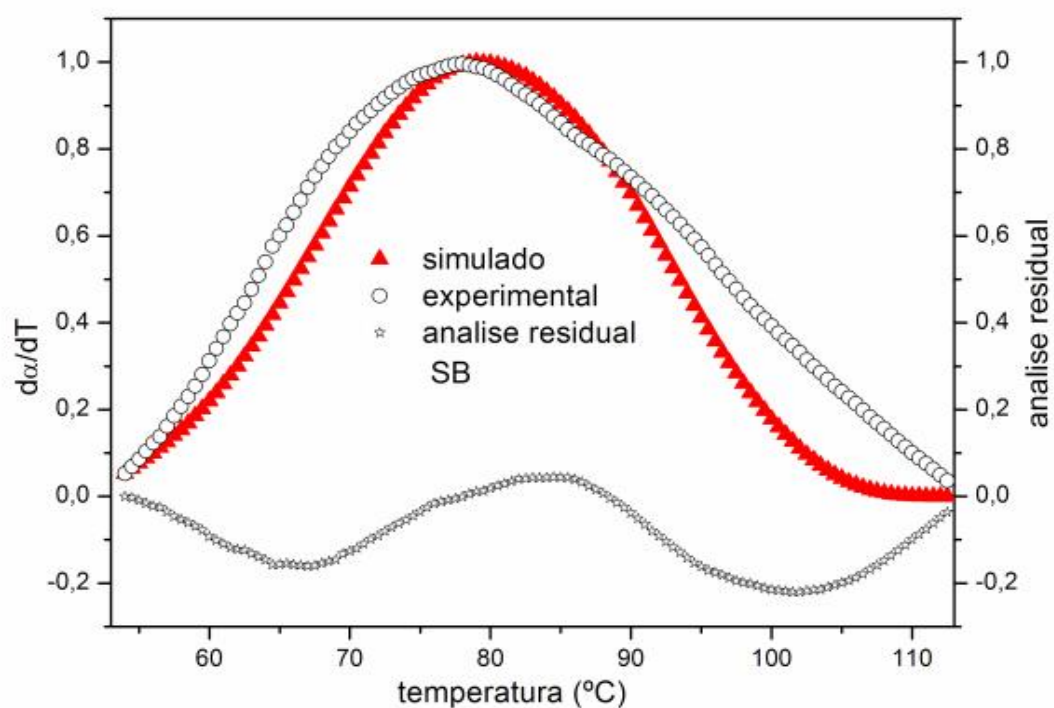
**Figura 130:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg



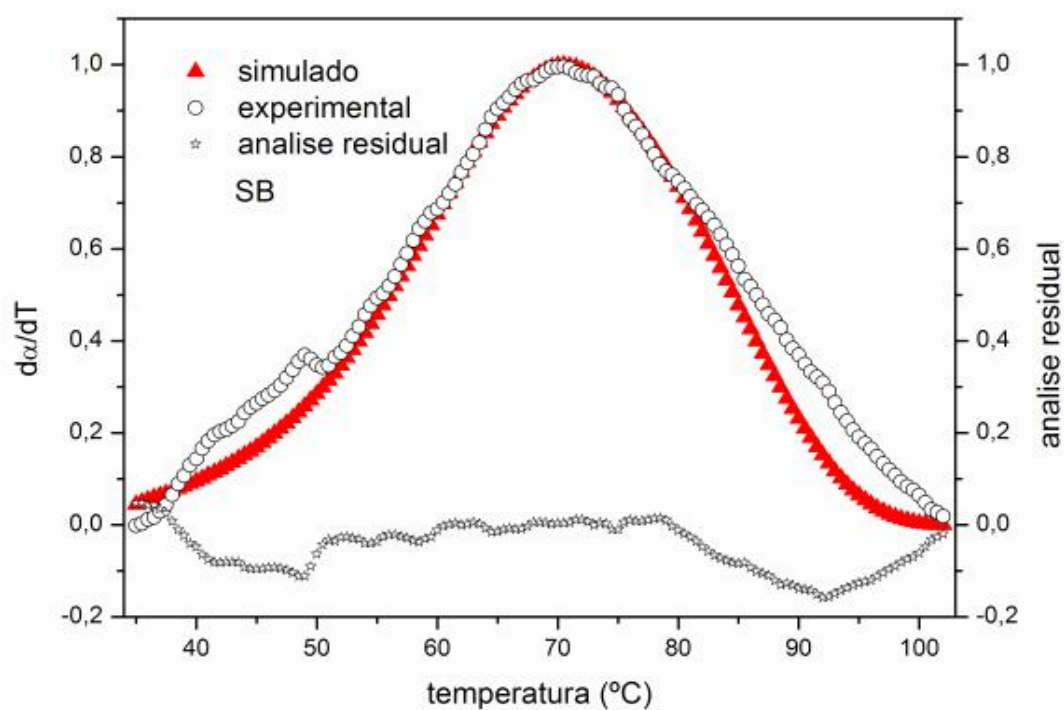
**Figura 131:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Co(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg



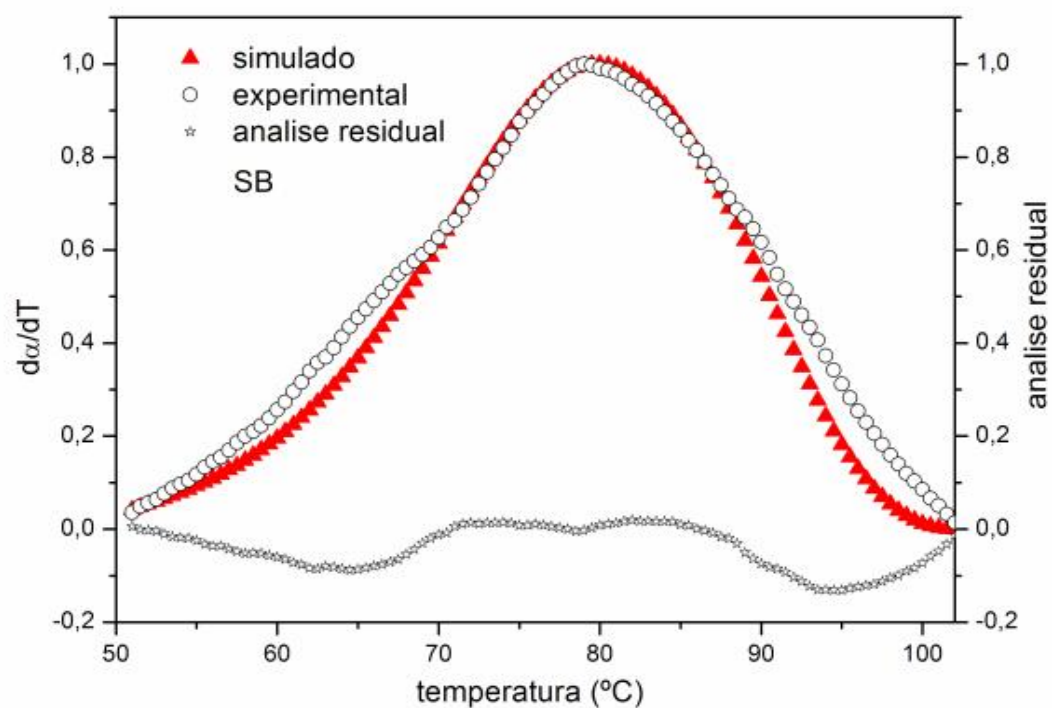
**Figura 132:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg



**Figura 133:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg

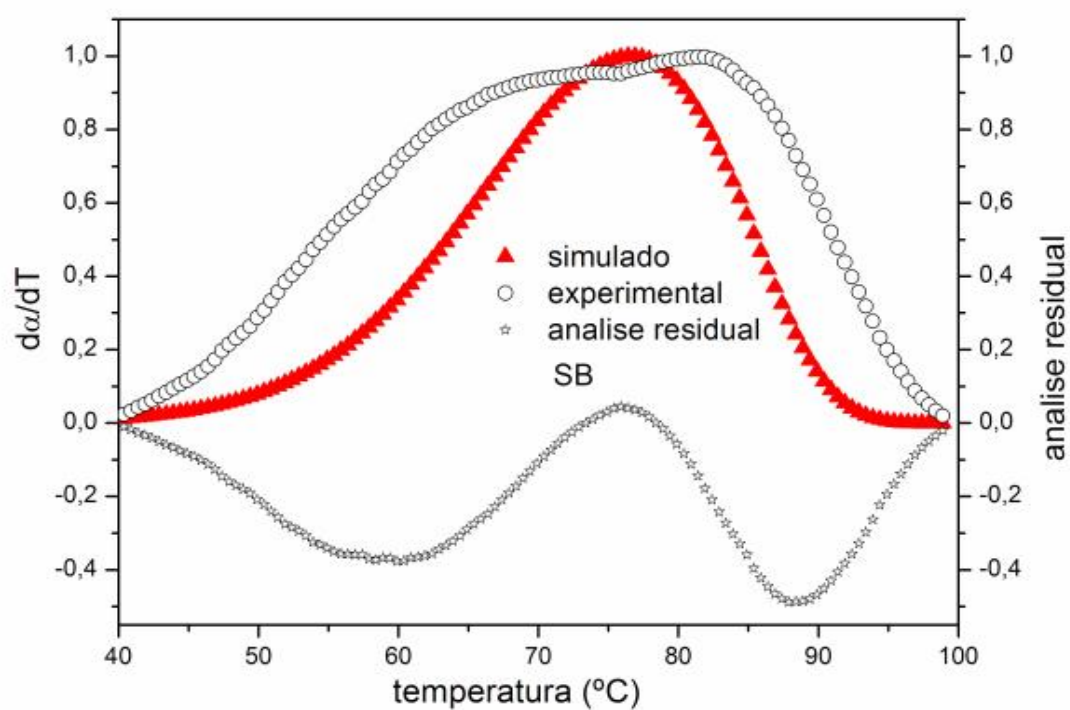


**Figura 134:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg

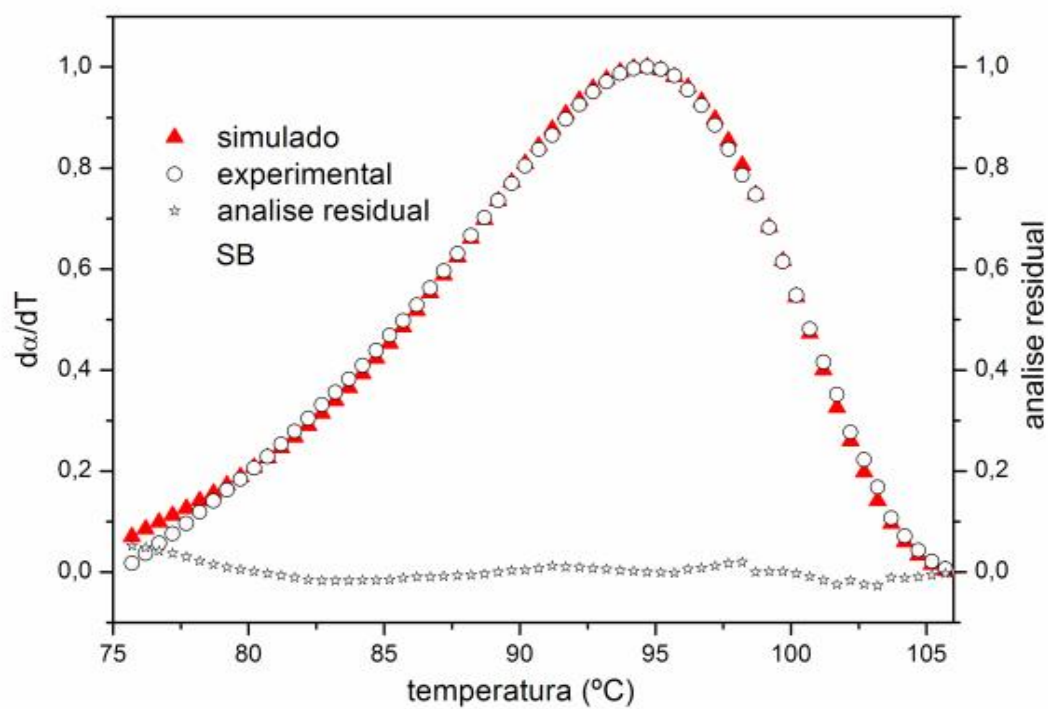


**Figura 135:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Cu(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg

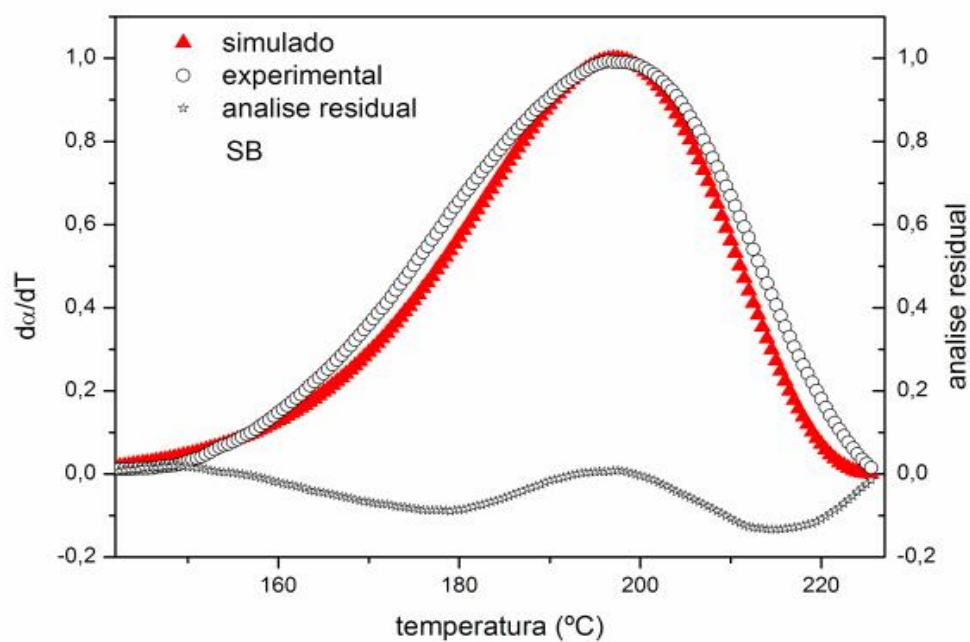




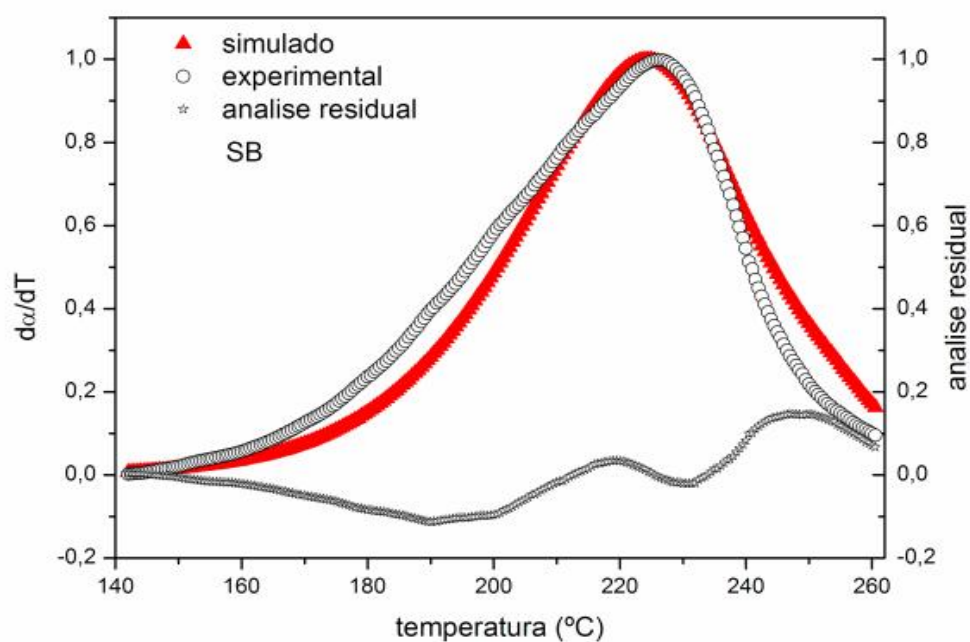
**Figura 136:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg



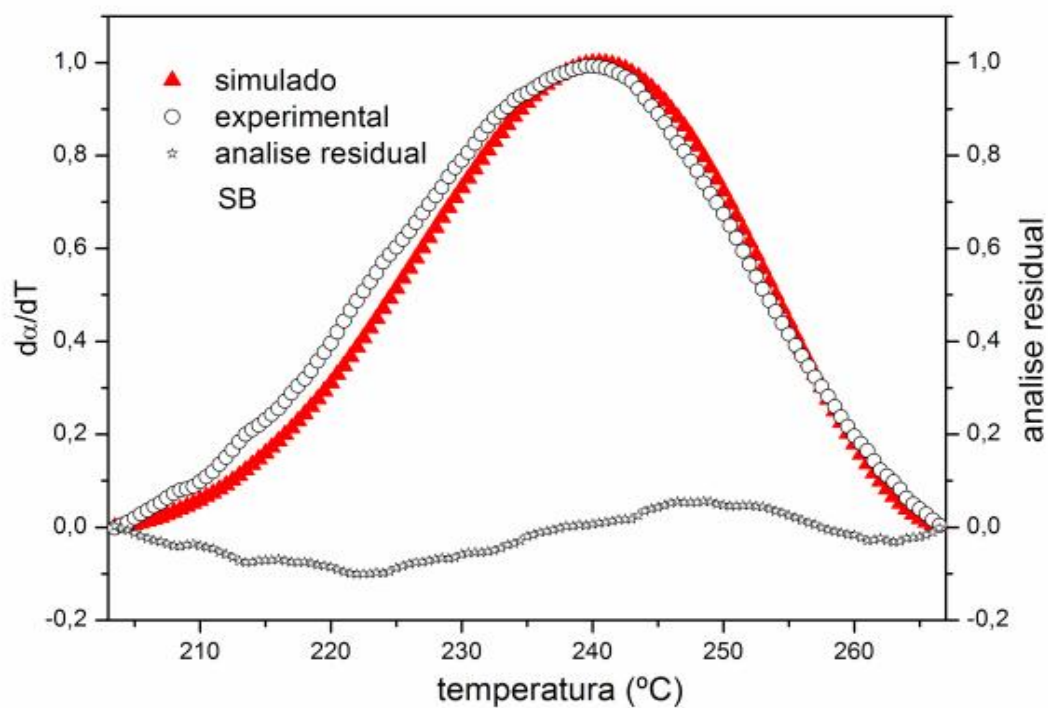
**Figura 137:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a desidratação do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



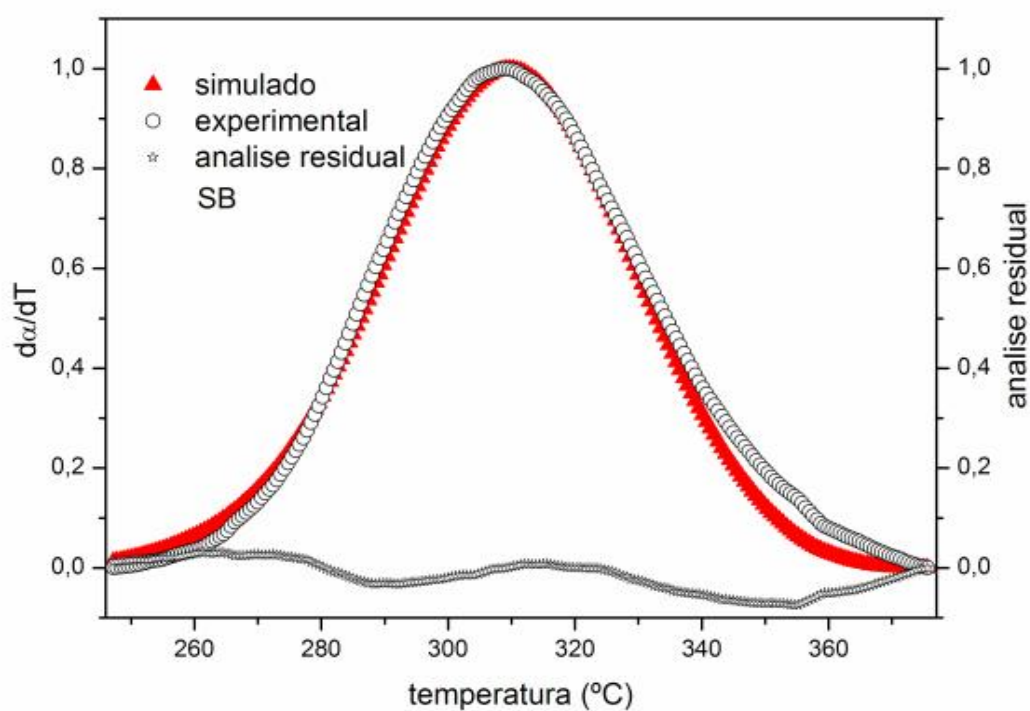
**Figura 138:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do 2-MeO-BP'H<sup>+</sup> para massa de 1mg.



**Figura 139:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do 2-MeO-BP'H<sup>+</sup> para massa de 5mg

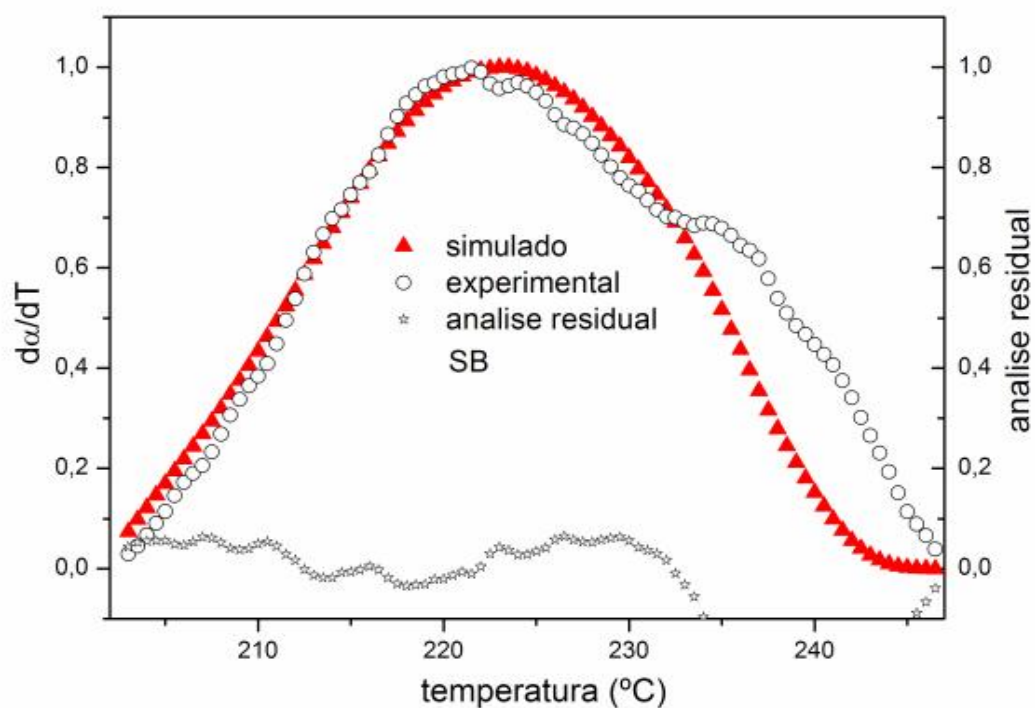


**Figura 140:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do 2-MeO-BP'Na<sup>+</sup> para massa de 1mg.

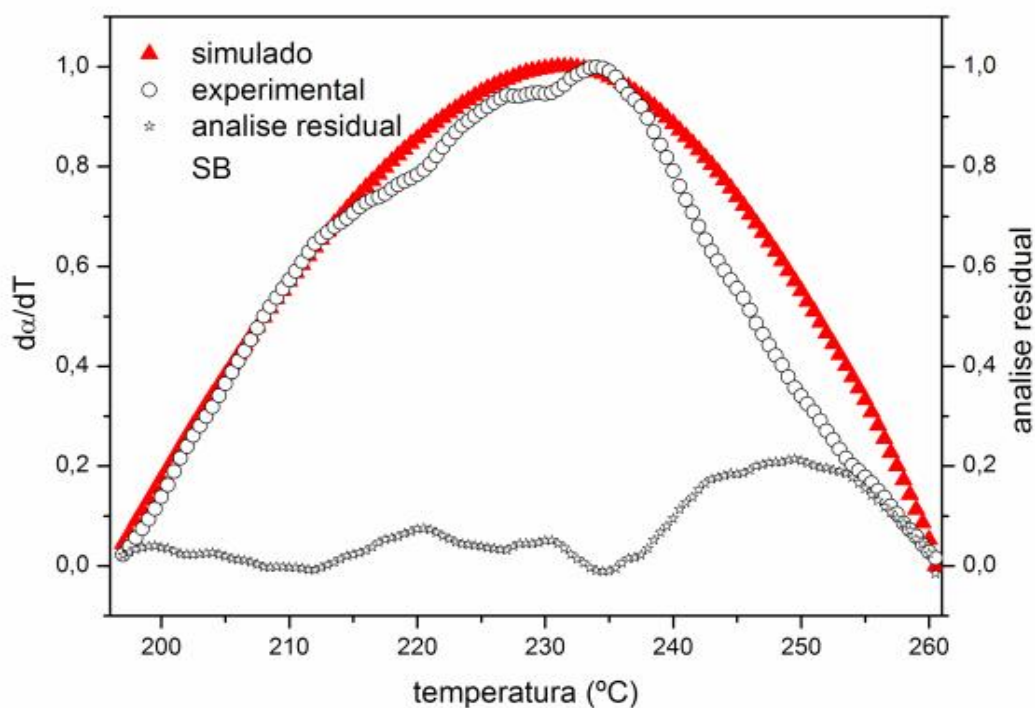


**Figura 141:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do 2-MeO-BP'Na<sup>+</sup> para massa de 5mg.

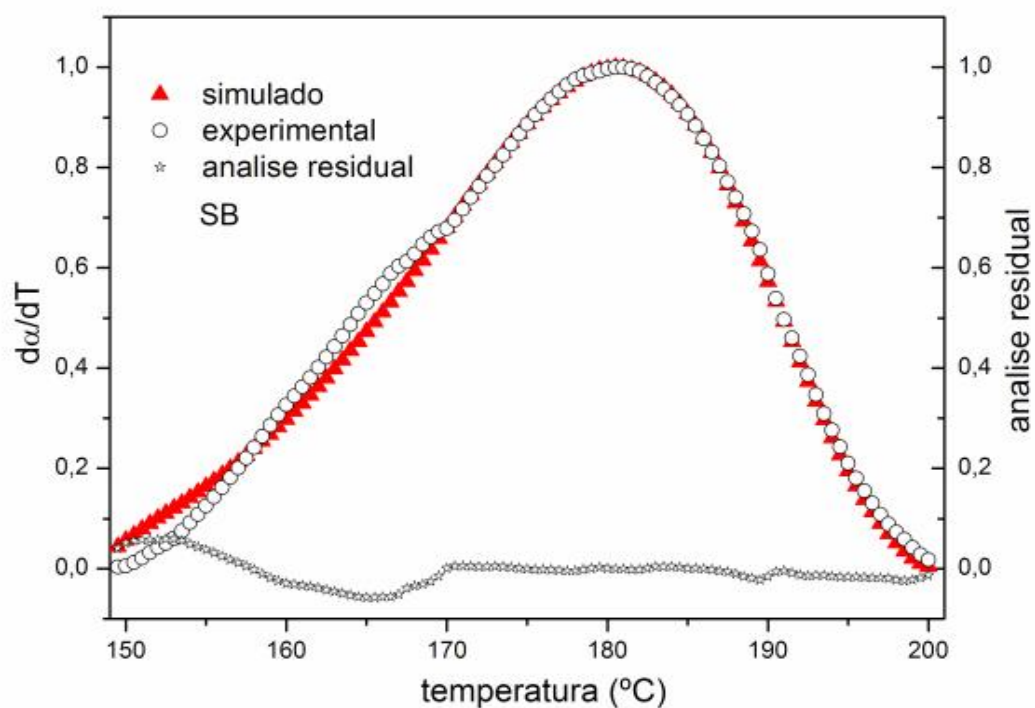




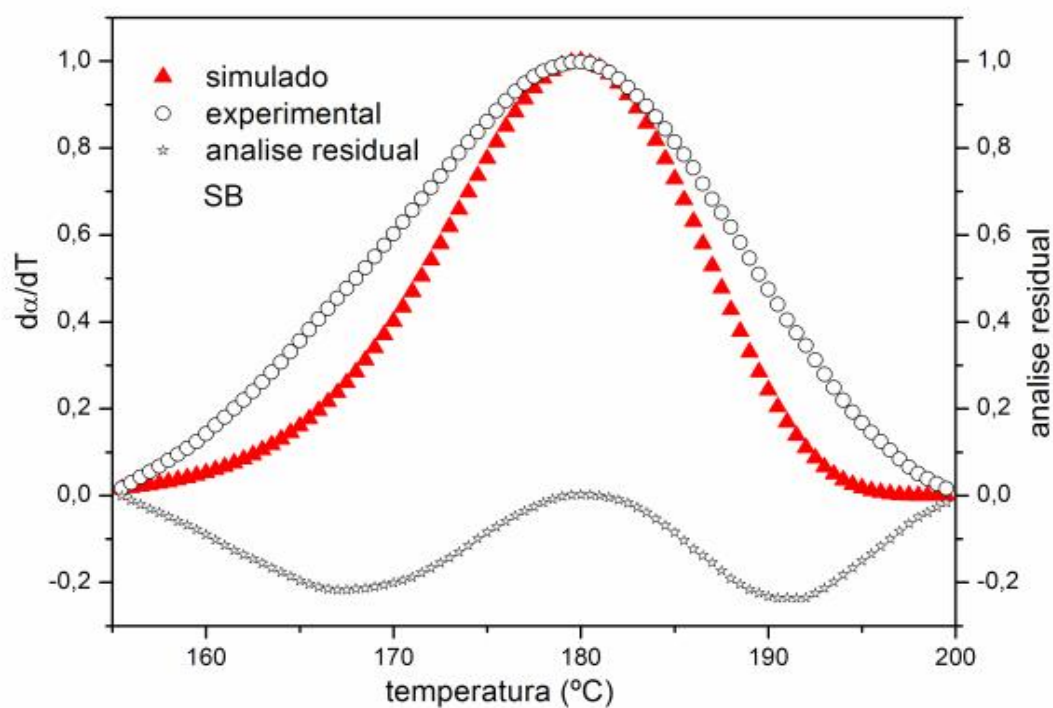
**Figura 142:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



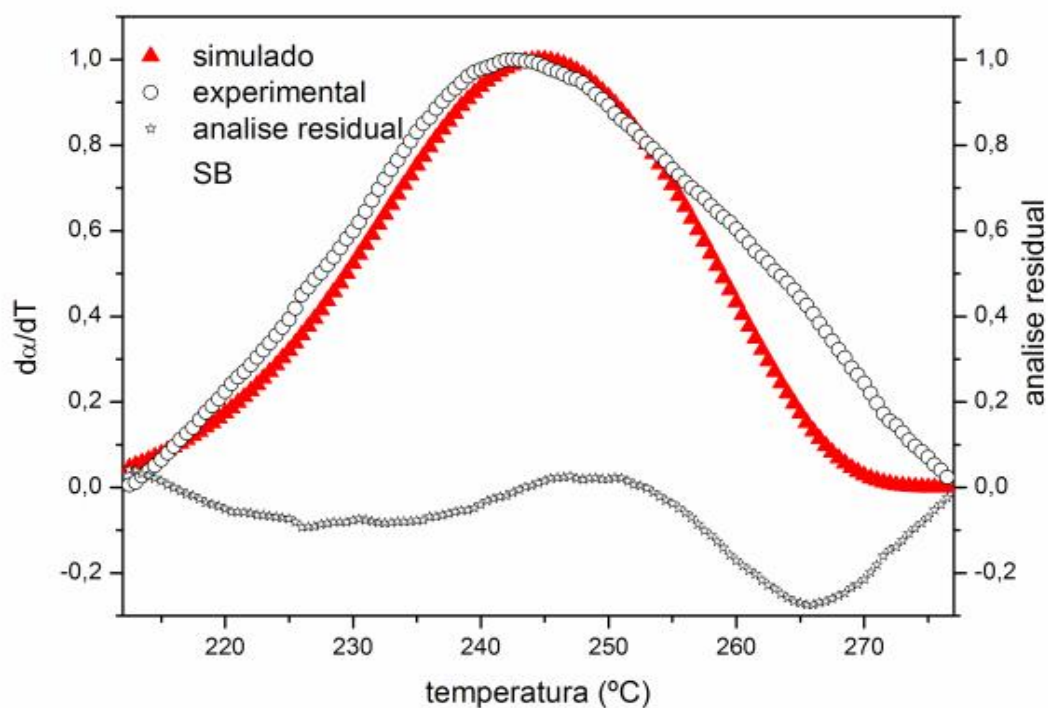
**Figura 143:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Mn}(2\text{-MeO-BP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



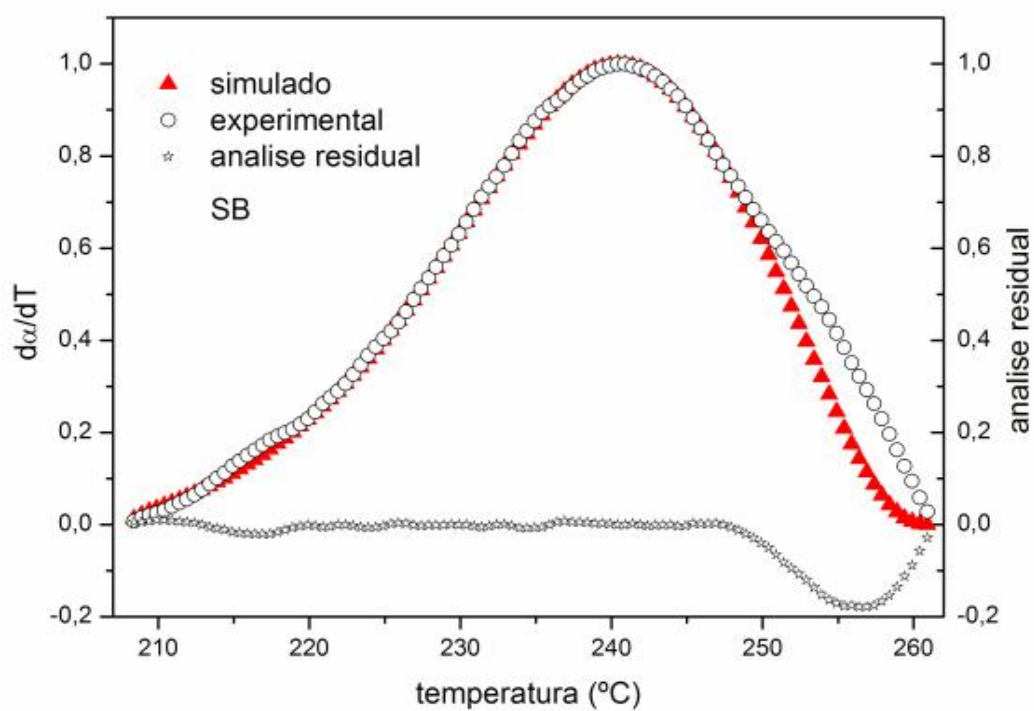
**Figura 144:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



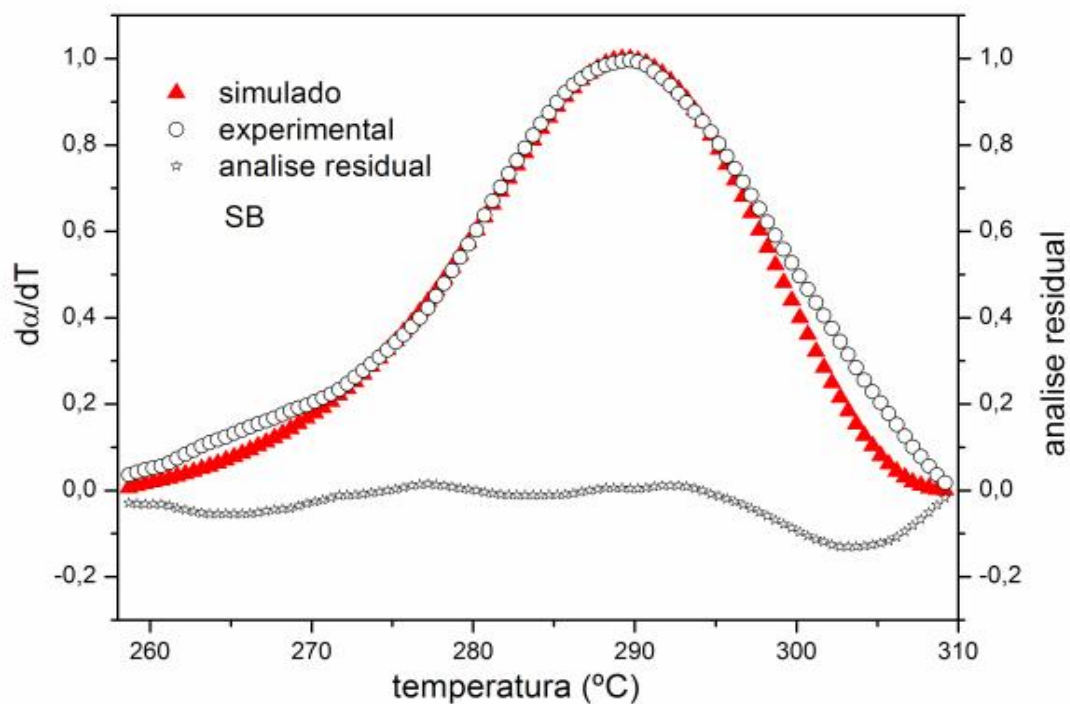
**Figura 145:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Fe}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



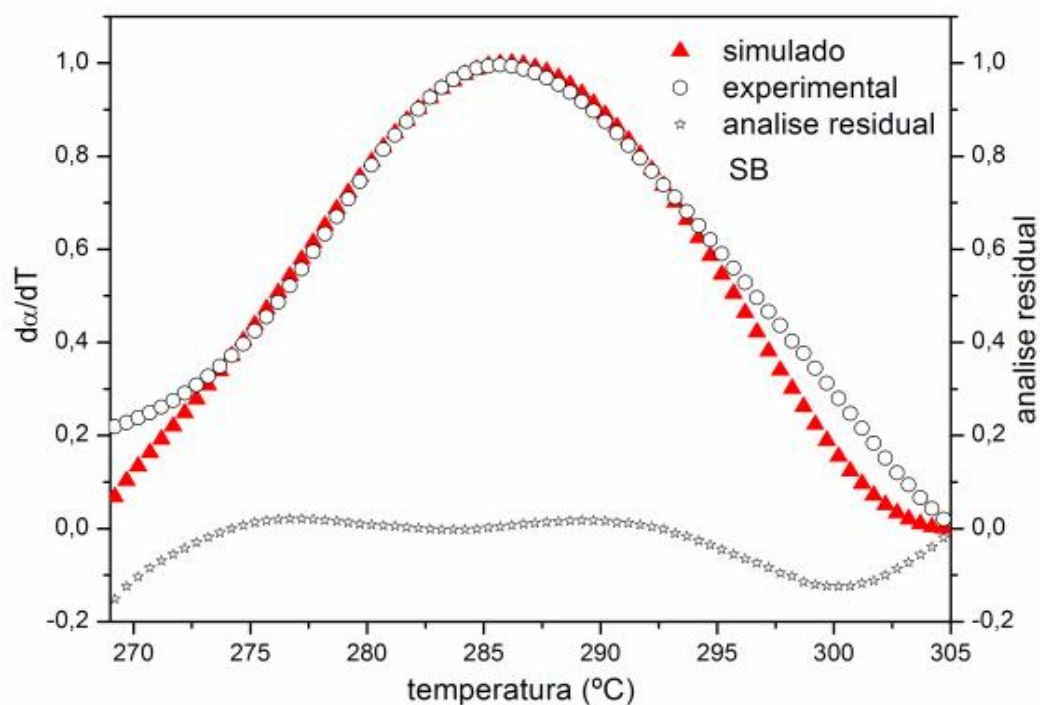
**Figura 146:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



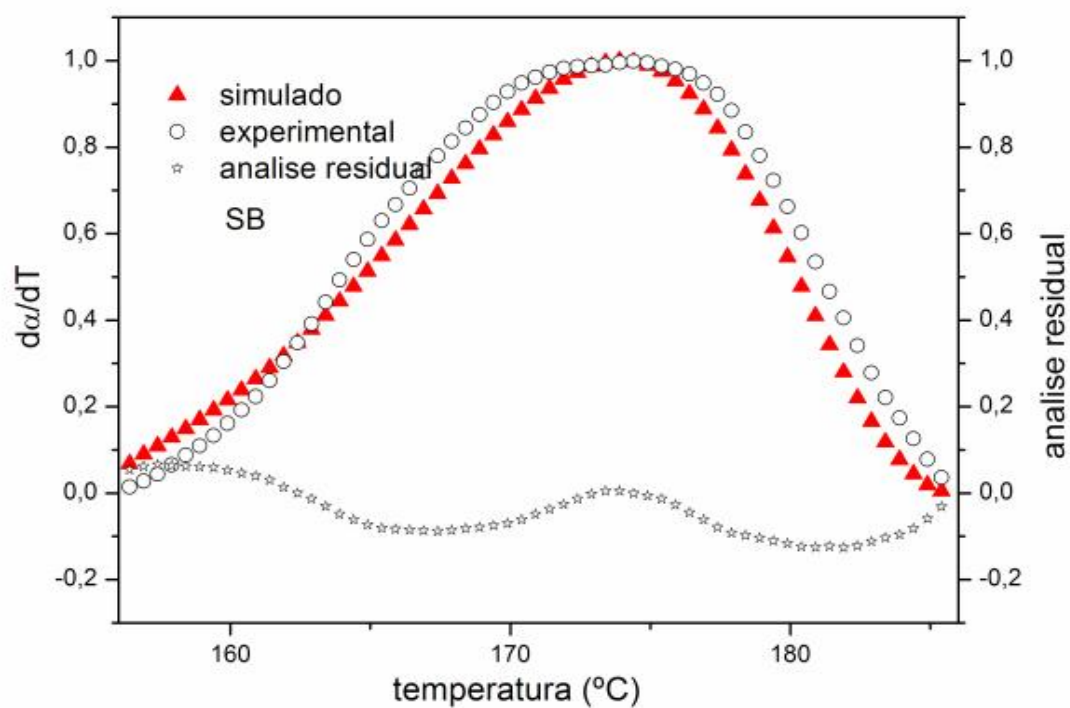
**Figura 147:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Co}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



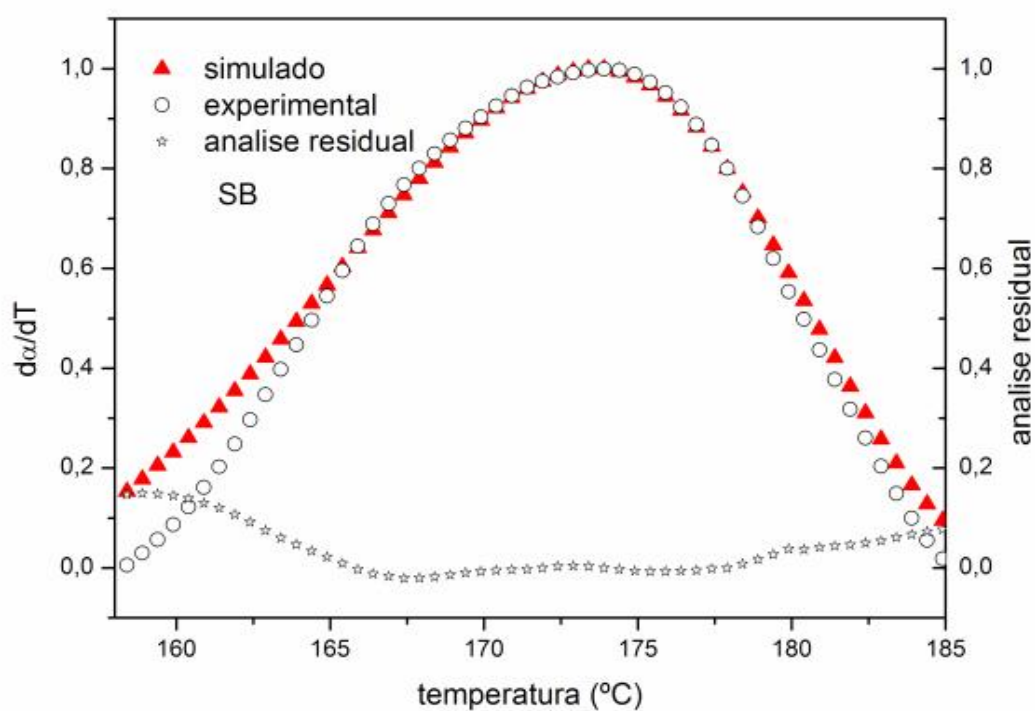
**Figura 148:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



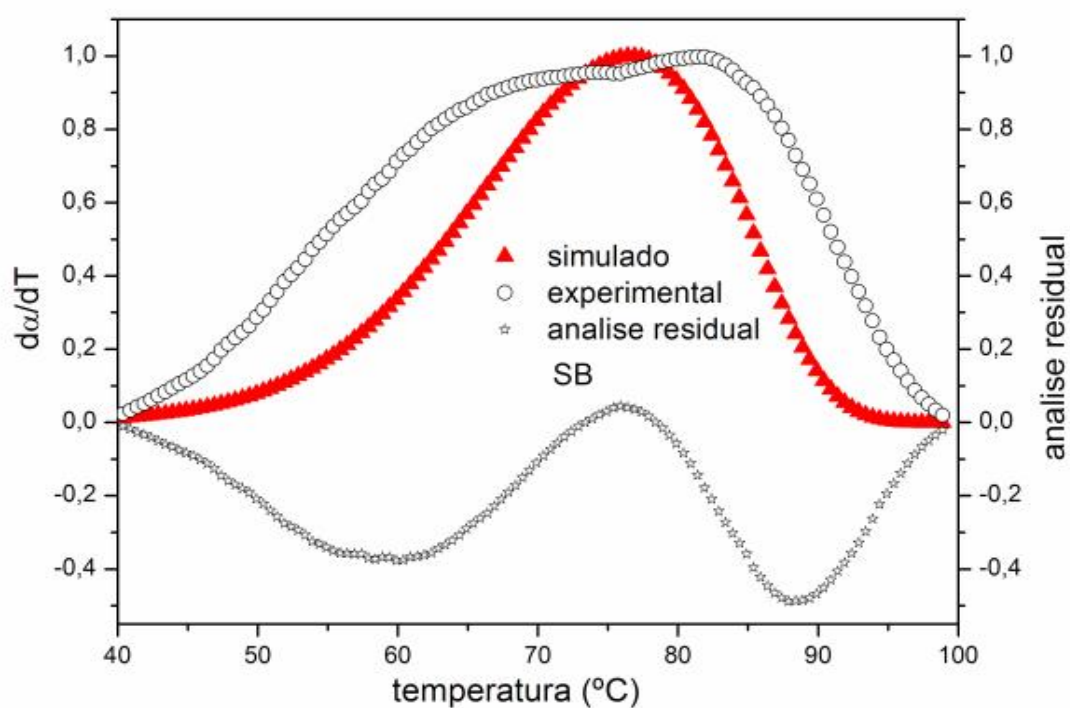
**Figura 149:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Ni(2-MeO-BP)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



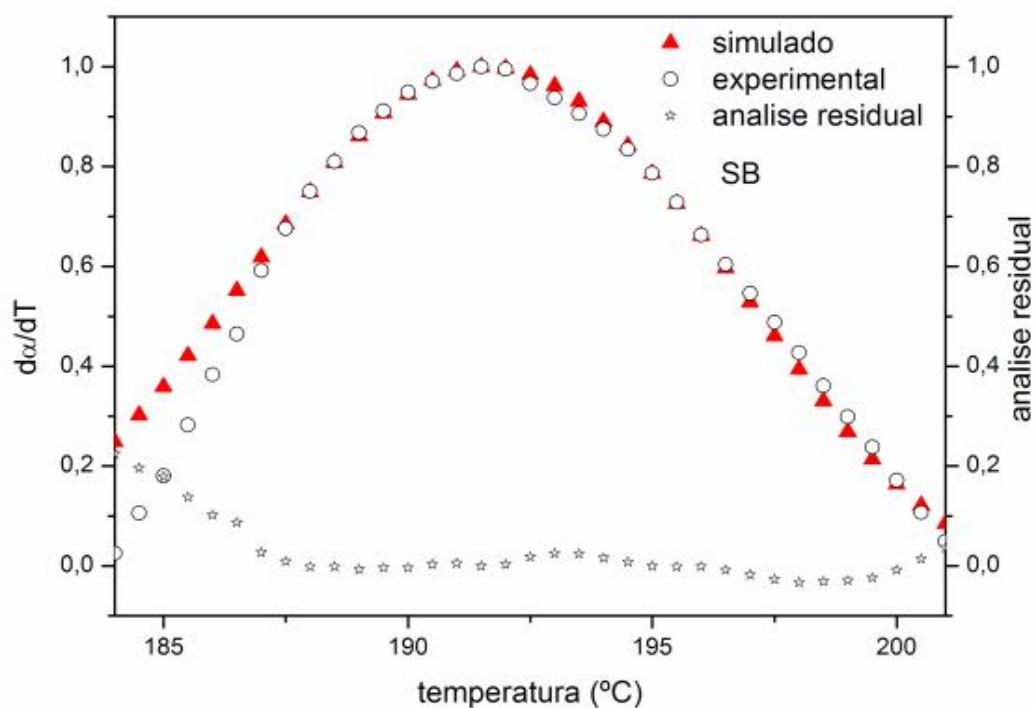
**Figura 150:** Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a decomposição do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



**Figura 151:** Curvas DTG simulada, experimental e análise residual para a decomposição do  $\text{Cu}(2\text{-MeO-BP})_2 \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



**Figura 152:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 1mg.



**Figura 153:** Curvas DTG simulada, experimental e analise residual para a decomposição do  $\text{Zn(2-MeO-BP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para massa de 5mg.



## **CAPÍTULO VI**

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO**

## 6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para a avaliação destes compostos foi considerado a presença de diferentes tipos de ligação entre os metais e o ligante, os quais são sugeridos pela participação da carbonila cetônica na coordenação com os íons metálicos. Estes sistemas provavelmente apresentam mudança de polarização entre as cargas (devido ao raio iônico) e assim apresenta uma ligação covalente entre o metal, grupo cetônico e oxigênio do grupo carboxílico distinto uns dos outros, que altera o comportamento térmico e consequentemente o cinético.

Considerando a avaliação cinética, percebe-se que há a necessidade de mais estudos, sobretudo a respeito do comportamento de novos materiais, preferencialmente de compostos com comportamento térmico definido e conhecido (materiais de referência), os quais poderiam dar mais subsídios para a avaliação dos compostos estudados neste trabalho.

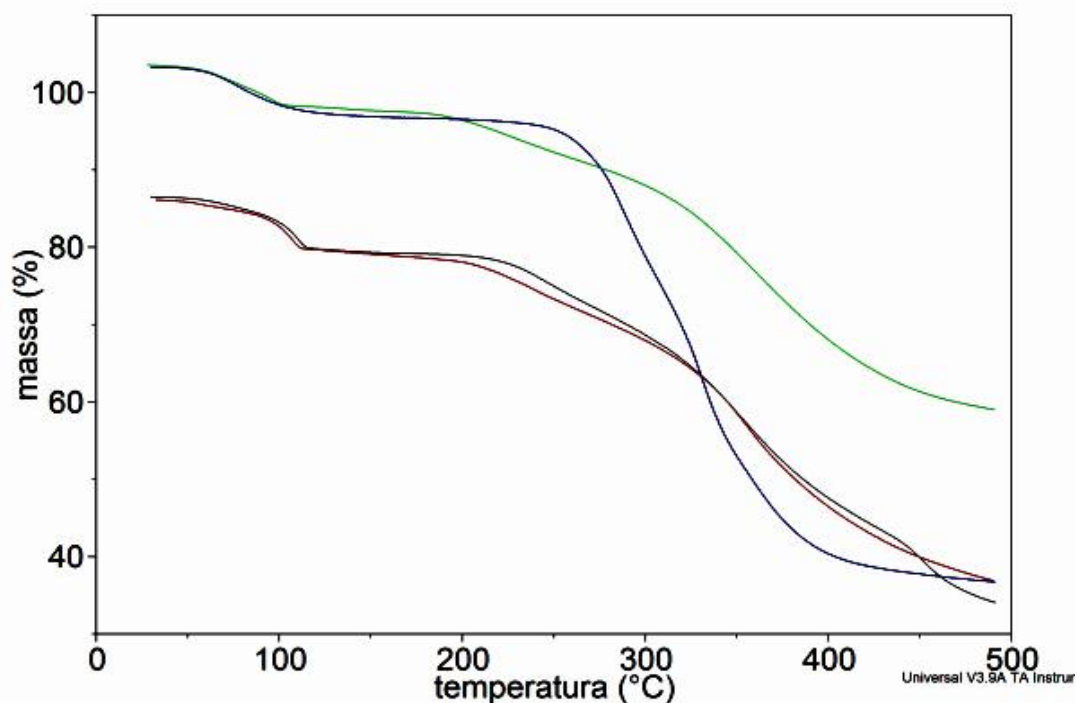
Para a etapa de desidratação dos compostos, especialmente para as amostras (pares) de manganês e cobalto e também para níquel e zinco, o comportamento cinético deveria ser semelhante, pois apresentaram os perfis das curvas TG de desidratação praticamente iguais, como apresentado na Figura 154 (massa de 5mg). Contudo, isto não foi observado. É notável como para estas amostras (ambas as massas) há grandes diferenças na variação nos valores da energia de ativação em função do grau de conversão para a eliminação de água.

Para as amostras de manganês e cobalto, as quais possuem algumas características físicas semelhantes, como observado nas imagens obtidas por SEM e também linhas de difração características, não há, no entanto, comportamento



cinético semelhante. As variações nas energias de ativação para a massa de 1mg e 5mg são distintas em ambas as amostras. Agora, se considerarmos a amostra de zinco e níquel, as quais também possuem etapa de desidratação semelhante, mas não possuem semelhança nas imagens obtidas por SEM (no entanto, ambas são não-cristalinas), nota-se também que há grande variação para a energia de ativação para ambas as massas.

Portanto, mediante estes resultados, sugere-se que estes compostos possuem condutividade térmica característica, que está associada a morfologia de cada um. Isto também demonstra que a presença de cristais de diferentes tamanhos tende a alterar o comportamento da energia de ativação.



**Figura 154:** Sobreposição das curvas TG de zinco (verde) e níquel (azul), manganês (vermelho) e cobalto (preto); atmosfera de nitrogênio, massa de amostra em torno de 5mg, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Além do mais, neste trabalho, a variação da energia de ativação das etapas de decomposição térmica para as massas de 1 e 5mg, também foram associadas ao aumento ou a diminuição da presença de gases desprendidos sobre a amostra durante a decomposição térmica ou devido a formação de compostos intermediários durante a decomposição. Quando os gases desprendidos possuem a tendência de difundir facilmente, haverá pouca contribuição sobre a decomposição, e então a energia de ativação tende a manter em um mesmo patamar ou diminuir gradativamente. Se houver baixa difusão dos gases gerados durante a decomposição, os quais permanecem sobre a amostra, fazem com que ocorra a inibição da reação, pois agem como um isolante, e conseqüentemente haverá um aumento gradativo da energia de ativação. Além do mais, se os gases desprendidos de cada composto, fossem da mesma natureza ou mesma semelhança, teríamos uma decomposição térmica semelhante ou necessariamente igual [97].

O comportamento da energia de ativação em função do grau de conversão também depende de outros fatores, tais como razão de aquecimento, movimento não homogêneo da massa durante a reação, distribuição da amostra no cadinho, tamanho das partículas, presença de impurezas, dentre outros, os quais promovem mudanças na reação [97,107].

O efeito de compensação cinética (KCE) exibido neste estudo permitiu sugerir que para qualquer variação na energia de ativação, decorrente das mudanças experimentais ou de características da amostra, há também uma variação correspondente no fator pré-exponencial. Conseqüentemente, a relação linear para a etapa de decomposição não foi efetivamente verificada em função do número atômico ou do raio iônico.

Os valores da energia de ativação ( $E_a/\text{kJ mol}^{-1}$ ) e também os do fator pré-exponencial ( $\ln A \text{ min}^{-1}$ .) permitiram obter os modelos cinéticos mais apropriados para as reações de desidratação e de decomposição, observando-se a predominância do modelo autocatalítico (SB).

## 6.2 CONCLUSÕES

- As imagens fornecidas por SEM mostraram que cada composto possui característica e morfologia própria;
- Os difratogramas de raios X mostraram que o ligante é apenas para os compostos na forma hidratada, isto é, manganês, cobalto e sal de sódio, apresentaram linhas de difração.
- Os difratogramas de raios X na forma anidra, exceto para o sal de sódio, não apresentaram reflexões dos raios X;
- As etapas de desidratação apresentaram diferentes variações da energia de ativação, o que foi atribuído as diferentes morfologias e à presença de cristais que os compostos apresentaram, como atestado pela SEM;
- A variação do comportamento cinético da decomposição, observado neste trabalho, foi associada as diferentes quantidades de massa, da morfologia de cada composto e também da presença de gases de decomposição, devido as diferentes forças de ligação entre o íon metálico e o ligante.

### 6.3 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação cinética de compostos padrões, que tenham comportamento térmico conhecido;
- Utilização de diferentes tipos de massa de amostra associados ao uso de tampa sobre o cadinho;
- Razões de aquecimento mais baixas, como por exemplo, 2, 4 e 8°C;
- Utilização de atmosfera de CO<sub>2</sub> para verificar a influência deste gás sobre o comportamento de decomposição térmica;

## REFERÊNCIAS

## REFERÊNCIAS

- 1 COOPER, A. J. L.; GINOS, J. Z.; MEITER, A. Synthesis and properties of the  $\alpha$ -keto acids. **Chemical Review**, v. 83, p. 321-358, 1983.
- 2 DATTA, A. K.; DANNELS, T. C. Antitubercular activity of some aromatic aldehydes and ketone derivatives. **Journal Pharmaceutical Science**, v. 52, n. 9, p. 905-906, 1963.
- 3 MAYER, W.; RUDOLPH, H.; DE CLEUR, E. Ammonium salts of  $\alpha$ -ketocarboxylic acids. A group of new photo initiators. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 93, n. 1, p. 83-95, 1981.
- 4 ROUSHDI, I. M.; EL-SEBAI, A.; IBRAHIM, Y. A.; SHAFIK, R. M.; SOLIMAN, F. S. G. Synthesis of  $\beta$ -halo- $\gamma$ -aryl- $\alpha$ -hydroxy- $\gamma$ -crotonolactones of possible antineoplastic activity. **Pharmazie**, v. 27, p. 731-733, 1972.
- 5 HANCOCK, R. D. Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. **Chemical Review**, v. 89, p. 1875-1914, 1989.
- 6 SMITH, R. M.; MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. Prediction of stability constants. Protonation constants of carboxylates and formation constants of their complexes with class a metal ions. **Inorganic Chimica Acta**, v. 99, p. 207, 1985.
- 7 MELIOS, C. B. **Sobre a determinação de ácido pirúvico em meios biológicos através da interação aldeídos aromáticos – piruvato**. 1973. 466 f. Tese (Doutorado) –Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara, Araraquara, 1973.
- 8 REIMER, M. A study of benzalpyruvic acid and its esters. i. the action of sunlight on crystalline methyl benzalpyruvate. **Journal American Chemical Society**, v. 46, p. 783-789, 1924.
- 9 REIMER, M. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids. **Journal American Chemical Society**, v. 48, p. 2454-2457, 1926.

10 LUBRSZYNSKA, E.; SMEDLEY, I. XXXVIII. The condensation of aromatic aldehydes with pyruvic acid. **Biochemical Journal**, v. 7, p. 375-379, 1914.

11 CIUZA, R. Su alcuni chetonici  $\beta,\gamma$ -non saturi aromatici. **Gazzetta Chimica Italiana**, v. 49, p. 164-171, 1919.

12 REIMER, M.; HOWARD, M. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids II. **Journal American Chemical Society**, v. 50, p. 2506-2512, 1928.

13 REIMER, M. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids. **Journal American Chemical Society**, v. 48, p. 2454-2462, 1926.

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

15 REIMER, M.; KAMERLING, H. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids III. **Journal American Chemical Society**, v. 55, p. 4643-4648, 1933.

16 STECHER, E. D.; RYDER, H. F. Ionization constants and rates of ester hydrolysis in the benzylidenepyruvic acid series. **Journal American Chemical Society**, v. 74, p. 4392-4395, 1952.

17 STECHER, E. D.; DUNN, F.; GELBLUM, E. Dissociation constants of acids and rates of alkaline hydrolysis of esters in the benzylidenepyruvic acid series. **Journal American Chemical Society**, v. 79, p. 4748-4754, 1957.

18 JUNG, L. Étude de la réactivité de l'acide benzylidènepyruvique trans avec les cétones. I. Condensation avec les cétones du type  $R-CH_2-CO-Ar$  en milieu alcalin hydroalcoolique. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 12, p. 4692-4701, 1967.

19 KOFFEL, J. C.; JUNG, L.; CORDIER, P. Réactivité de l'acide benzylidènepyruvique trans. Synthèse de dérivés du bicyclo-[4.3.1] décane. **Comptes. Rendus des Sciences de l'Académie Sciences, Série C: Sciences Chimiques**, v. 270, n. 7, p. 639-641, 1970.

20 DELSIN, A. M. **Ácidos benzalpirúvicos**: preparação e propriedades. Interação com íons metálicos. 1980. 54 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1980.

21 MÉLIOS, C. B.; DELSIN, A. M.; TOGNOLLI, J. O.; MOLINA, M. Preliminary note protonation constants of p-substituted benzylidenepyruvic acids. **Eclética Química**, v. 6, p. 51-54, 1981.

22 TORRES, V. R. **Interação de íons metálicos com o 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em solução aquosa**. 1984. 176 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1984.

23 DINIZ, R. E. O. **Complexos metálicos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato e 2-clorobenzalpiruvato. Sistemas binários. Equilíbrios em solução aquosa**. 1987. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.

24 MELIOS, C. B. **Sistemas binários e ternários envolvendo cobre (II) e benzalpiruvatos. Equilíbrios em solução aquosa**. 1987. 256 f. Tese (Livre Docência em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1987.

25 MÉLIOS, C. B.; MOLINA, M.; MARTINS, E. Sistemas dos percloratos de cobre (II) e chumbo (II) com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato. I – Equilíbrios em solução aquosa. **Ciência e Cultura**, v. 27, n. 7, p. 109, 1995.

26 MÉLIOS, C. B.; SOUZA CAMPOS, J. T.; MAZZEU, M. A. C.; CAMPOS, L. L.; MOLINA, M.; TOGNOLLI, J. O. Complexation of trivalent lanthanides and yttrium by benzylidenepyruvates in aqueous solution. **Inorganic Chimica Acta**, v. 139, p. 163-164, 1987.

27 FERTONANI, F. L. **Estabilidade e termodinâmica de sistemas binários envolvendo cobre (II), íons de metais alcalino-terrosos e benzalpiruvatos em solução aquosa**. 1988. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1988.

28 REDIGOLO, H. **Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em solução aquosa**. 1989. 116 f.



Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1989.

29 SIQUEIRA, O. S.; MÉLIOS, C. B.; REDIGOLO, H.; IONASHIRO, M.; MOLINA, M. Preliminary note: complexation of metal ions by benzylidenepyruvic in aqueous solution. **Eclética Química**, v. 16, p. 87-92, 1991.

30 MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; REDIGOLO, H.; MIYANO, M. H.; MOLINA, M. Complexation of trivalent lanthanides and other metal ions by 4-methoxybenzylidenepyruvate, in aqueous solution. **European Journal Solid State Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 291-294, 1991.

31 TOGNOLLI, J. O. **Ácidos benzalpirúvicos**: investigação e comportamento polarográfico. 1992. 201 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1992.

32 SIQUEIRA, O. S. **Interação entre íons metálicos e  $\alpha$ -cetoácidos insaturados aromáticos. Equilíbrios em solução aquosa**. 1995. 155 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

33 SIQUEIRA, O. S.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M.; MORAIS, M.; MOLINA, M. Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvates and cinnamylidenepyruvate in aqueous solution. **Journal Alloy and Compounds**, v. 225, p. 267-270, 1995.

34 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 Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

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

36 PEREIRA, N. C. S. **4-dimetilaminocinamalpiruvato de sódio**: síntese, caracterização e interação com íons metálicos. Equilíbrios em solução aquosa. 1997.

299 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

37 PEREIRA, N. C. S.; MÉLIOS, C. B.; MARQUES, R. N.; SIQUEIRA, O. S.; MORAES, M.; 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 and Compounds**, v. 249, p. 94-98, 1997.

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

39 MIYANO, M. H. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) no estado sólido.** 1990. 95 f. Dissertação. (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1990.

40 MIYANO, M. H.; MÉLIOS, 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.

41 OLIVEIRA, L. C. S. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) no estado sólido.** 1992. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1992.

42 OLIVEIRA, L. C. S.; MÉLIOS, C. B.; SPIRANDELI CRESPI, M.; 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.

43 RASERA, D. E. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos compostos sólidos dos íons dos metais Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Fe (III), Ni (II), Zn (II), La (III) e Th (IV) com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato.** 1993. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.

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

45 LELLES, M. I. G. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamaldeídos de lantanídeos e de ítrio no estado sólido**. 1995. 82 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

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

47 OLIVEIRA, L. C. S. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzaldeídos de metais alcalino-terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição**. 102 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

48 OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; SIQUEIRA, O. S.; MATOS, J. R.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of 4-methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium. **Thermochimica Acta**, v. 275, p. 269-278, 1996.

49 OLIVEIRA, L. C. S.; RASERA, D. E.; OLIVEIRA, J. D. S.; MÉLIOS, 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.

50 MIYANO, M. H. **Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzaldeídos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) em diferentes atmosferas**. 1996. 158 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

51 CARVALHO FILHO, M. A. S. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II)**. 1996. 39 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

52 OLIVEIRA, J. D. S. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamaldeídos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio no estado sólido**. 1996. 153 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

53 OLIVEIRA, J. D. S.; LELES, M. I. G.; MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO, L.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state lanthanide (III) and yttrium (III) compounds of cinnamylidenepyruvic acid in an atmosphere of air. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 209-213, 1999.

54 MIYANO, M. H.; NARIMATSU, L. E. S.; WANDERMUREN, M. N.; MATOS, J. R. Resultados de análise elementar associados a termogravimetria. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 45, n. 4, p. 185-190, 1996.

55 RASERA, D. E. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzaldeídos de Th (IV), Fe (III), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e de Ag (I) no estado sólido**. 1997. 108 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

56 CARVALHO FILHO, M. A. S. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III) no estado sólido**. 1997. 64 f. Dissertação. (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

57 CARVALHO FILHO, M. A. S. **Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto escândio e promécio, no estado sólido**. 2000. 144 f. Tese. (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

58 CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; LELES, M. I. G.; MENDES, R.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid-state cinnamates of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 669-674, 2000.

59 CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; FERNONANI, F. L.; IONASHIRO, M. A thermal behaviour study of solid-state cinnamates of the latter trivalent lanthanides and yttrium (III). **Thermochimica Acta**, v. 398, p. 93-99, 2003.

60 CHIARETTO, A. G. Z. **Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de metais alcalino-terrosos, exceto berílio e rádio, no estado sólido.** 1997. 40 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.

61 SCHNITZLER, E. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamaldeídos dos metais alcalino-terrosos (exceto berílio e rádio), de chumbo (II) e de alguns metais de transição, no estado sólido.** 1998. 114 f. Tese. (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

62 SCHNITZLER, E.; MÉLIOS, C. B.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Thermal behavior studies of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium. **Eclética Química**, v. 25, p. 31-39, 2000.

63 SCHNITZLER, E.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid-state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with iron (III) and chromium (III). **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 47, n. 4, p. 326-331, 1998.

64 COSTA, W. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzaldeídos, 4-dimetilaminobenzaldeídos, cinamaldeídos, 4-dimetilaminocinamaldeídos de alumínio, gálio, índio e escândio.** 1998. 108 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

65 COSTA, W.; SCHNITZLER, E.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation and thermal analysis of solid state compounds of phenyl substituted derivatives of benzylidenepyruvate and cinnamylidenepyruvate with aluminum, gallium, indium and scandium. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 49, p. 147-152, 2000.

66 MENDES, R. A. **Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-clorobenzaldeídos de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II), no estado sólido.** 1999. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

67 MENDES, R. A.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; FERNANDES, N. S.; MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO, L.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Preparation, characterization and

thermal 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.

68 FERNANDES, N. S. **Preparação e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) no estado sólido**. 2001. 204 f. Tese. (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

69 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Solid-state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides. Preparation and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 663-668, 2000.

70 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies of solid 4-chlorobenzylidenepyruvates of heavy lanthanides (III) and yttrium (III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, p. 307-314, 2003.

71 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M. Estudo comparativo entre alguns benzalpiruvatos fenil substituídos de lantanídeos e ítrio no estado sólido. **Eclética Química**, v. 24, p. 91-102, 1999.

72 PETRONI, I. A. **Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de alguns metais de transição bivalentes**. 2001. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

73 PETRONI, I. A.; FERTONANI, F. L.; MÉLIOS, 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, p. 187-198, 2003.

74 SCHNITZLER, E.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Solid-state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate and cinnamylidenepyruvates with thorium (IV). Preparation and thermal studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 581-592, 2002.

75 MARQUES, R. N. **Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.** 2002. 71 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

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

77 MARQUES, R. N.; MÉLIOS, 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, p. 145-150, 2003.

78 BANNACH, G. **Preparação e estudo termoanalítico dos 2-clorobenzalpiruvatos de alumínio, de gálio, de índio e de escândio no estado sólido.** 2003. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

79 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate with trivalent aluminum, gallium, indium and scandium metals. **Eclética Química**, v. 28, p. 19-24, 2003.

80 BANNACH, G.; SCHNITZLER, E.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, and thermal studies of solid state 2-chlorobenzylidenepyruvic acid and its compounds with sodium, aluminum (III), gallium (III) and indium (III) cations. **Eclética Química**, v. 29, p. 31-40, 2004.

81 FERNANDES, N. S.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; MENDES, R. A.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies on solid compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate of some alkali earth metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 193-202, 2004.

82 MENDES, R. A. **Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Al (III), Ga (III), In (III) e Sc (III), no estado sólido.** 2004. 71 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

83 BANNACH, G. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) (exceto promécio) e ítrio (III), no estado sólido**. 2006. 116 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

84 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Thermal studies of solid 2-methoxybenzylidenepyruvate of lighter trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 299-303, 2005.

85 IONASHIRO, E. Y. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2-Metoxibenzalpiruvatos de lantanídios (III), exceto promécio, e de ítrio (III) do estado sólido**. 2006. 110 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

86 IONASHIRO, E. Y.; FERTONANI, F. L.; MÉLIOS, C. B.; IONASHIRO, M. 2-methoxybenzylidenepyruvate of heavier trivalent lanthanides and yttrium (III): Synthesis and characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 953-959, 2009.

87 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3th ed. New York: John Wiley, 1986. 817 p.

88 IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17-24, 1980.

89 GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica-parte II. **Cerâmica**, v. 34, p. 163-164, 1988.

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

91 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. In.: \_\_\_\_\_. Espectrometria no infravermelho. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. Cap. 3, p. 85-152.

92 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxilato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250, 1980.



93 AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. **The powder method in X ray crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1958. 342 p.

94 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5th ed. Sidney: Mc Graw Hill, 1998. 847 p.

95 HEARLE, J. W. S.; SPARROW, J. T.; CROSS, P. M. **The use of the scanning electron microscope**. New York: Pergamon, 1972. 278 p.

96 KEYSE, R. J.; GARRAT-REED, A. J.; GOODHEW, P. J.; LORIMER, G. W. **Introduction to scanning transmission electron microscopy**. Oxford: Taylor and Francis, 1997. 114 p.

97 BROWN, M. E.; DOLLIMORE, D.; GALWEY, A. K. **Reaction in the solid state: comprehensive chemical kinetics**. Amsterdam: Elsevier, 1980. 596 p.

98 FLYNN, J. H.; WALL, L. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.

99 FLYNN, J. H.; WALL, L. General treatment of the thermogravimetry of polymer. **Polymer Letters**, v. 70A, n. 6, p. 487-523, 1966.

100 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, n. 1, p. 109-118, 1986.

101 MÁLEK, J.; CRIADO, J. M.; ŠESTÁK, J.; MILITKÝ, J. The boundary conditions for kinetics models. **Thermochimica Acta**, v. 153, n. 1, p. 429-432, 1989.

102 OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

103 DOLLIMORE, D. A.; EVANS, T. A.; LEE, Y. F.; WILBURN, F. W. Calculation of activation energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from A and E values. **Thermochimica Acta**, v. 188, n. 1, p. 77-85, 1991.

104 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961.

105 DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

106 ŠESTÁK, B.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanisms of solid state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, n. 1, p. 1-12, 1971.

107 KOGA, K. A.; TAKEMOTO, S.; NAKAMURA, T.; TANAKA, H. Kinetic study of the thermal decomposition of iron (III) oxide-hydroxides. Part 3: shape control and thermal decomposition of  $\alpha$ -FeO(OH). **Thermochimica Acta**, v. 282-283, n. 1, p. 81-90, 1996.

108 BROWN, M. E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 300, p. 93-106, 1997.

109 KOGA, K. A.; TAKEMOTO, S.; NAKAMURA, T.; TANAKA, H. Kinetic study of the thermal decomposition of iron (III) oxide-hydroxides. Part 3: shape control and thermal decomposition of  $\alpha$ -FeO(OH). **Thermochimica Acta**, v. 282-283, n. 1, p. 81-90, 1996.

110 CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D. A generalized form of the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 215, n. 1, p. 109-117, 1993.

111 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for Arrhenius kinetics constants for thermally unstable materials**. West Conshohocker, 2000. E698-99. 7 p.

112 MÁLEK, J.; MITISUHASHI, T.; CRIADO, J. M. Kinetics analysis of solid-state process. **Journal Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1862-1871, 2001.

113 CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. SCTA and kinetics. In: SØRENSEN, O. T.; ROUQUEROL, J. **Sample controlled thermal analysis: origin, goals, application and future**. Dordrecht: Kluwer, 2003. p. 62-101.

114 MÁLEK, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1/2, p. 239-253, 2000.

115 PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, n. 1, p. 503-514, 1992.

116 KOGA, N. Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature. **Thermochimica Acta**, v. 258, n. 1, p. 145-159, 1995.

117 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics of crystal growth from preexisting nuclei. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 57, n. 3, p. 639-643, 1984.

118 MÁLEK, J. The Kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 200, p. 257-269, 1992.

119 MÁLEK, J.; ŠESTÁK, B.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; CRIADO, J. M.; ORTEGA, A. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature -or rate - controlled) for kinetics studies. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, p. 71-87, 1992.

120 SATAVA, V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces **Thermochimica Acta**, v. 2, p. 423-428, 1971.

121 RHIM, J. W.; JONES, V. A.; SWARTZEL, K. R. Kinetic compensation effect in the heat denaturation of whey protein. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 2, p. 589-592, 1990.

122 LIU, N.; ZONG, R.; SHU, L.; ZHOU, J.; FAN, W. Kinetic compensation effect in thermal decomposition of cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 1, p. 135-141, 2003.

123 LAI, V. M. F.; LII, C. Y.; HUNG, W. L.; LU, T. J. Kinetic compensation effect in depolymerisation of food polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 68, p. 319-325, 2000.

124 GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. **Thermochimica Acta**, v. 300, p. 107-115, 1997.

125 GUPTA, M. C.; VISWANATH, S. G. Kinetic compensation effect in the thermal degradation of polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetric**, v. 47, p. 1081-1091, 1996.

126 VLASE, T.; JURCA, G.; DOCA, N. Non-isothermal kinetics by decomposition of some catalyst precursors. **Thermochimica Acta**, v. 379, p. 65-69, 2001.

127 POÇO, J. G. R.; FURLAN, H.; GIUDICI, R. A discussion on kinetic compensation effect and anisotropy. **Journal Physical Chemical B**, v. 106, p. 4873-4877, 2002.

128 SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H. **Complexometric titrations**. 2nd ed. London: Methuen, 1969. 491 p.

129 FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**. 2nd ed. Oxford: Pergamon, 1964. 147 p.

130 VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

131 OLIVEIRA, C. N.; IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. Titulação complexométrica de zinco, cobre e cobalto. **Eclética Química**, v. 10, p. 7-10, 1985.

132 KINNUNEN, J.; WENNESTRAND, B. Some further applications of xilenol orange as an indicator in the EDTA titration. **Chemist Analyst**, v. 46, n. 4, p. 92, 1957.

133 SMITH, B. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. London: CRC Press, 1999. 265 p.

134 SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies: tables and carts**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1997. 249 p.

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

136 DUVAL, C. **Inorganic thermogravimetric analysis**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1963. 722 p.

137 XU, Z. P.; ZENG, H. C. Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p. 2499-2506, 1998.

138 LIMA, E. N. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de chorume, de composto maturado e derivados**. 2008. 148 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.