

CLÁUDIO TEODORO DE CARVALHO

**Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos
2-Metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) no
estado sólido.**

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

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara
2006

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

Candidato: CLÁUDIO TEODORO DE CARVALHO

COMISSÃO EXAMINADORA

**PRESIDENTE: - Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO (Orientador) – Professor Titular
(Aposentado) do Instituto de Química / UNESP / Araraquara**

**- Prof. Dr. JOÃO OLÍMPIO TOGNOLLI – Professor assistente
Doutor Instituto de Química / UNESP/ Araraquara**

**- Dr. SALVADOR CLARO NETO – Pesquisador junto ao Instituto de
Química / USP / São Carlos**

Araraquara, 20 de janeiro de 2006.

Curriculum Vitae

1 Dados Pessoais:

Nome: Cláudio Teodoro de Carvalho

Data de Nascimento: 08/02/1975

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteiro

2 Formação:

Graduação Superior:

Formado no Curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Ciências Exatas e da Terra - Departamento de Química - Campus de Cuiabá.

Pós-Graduação:

Mestrado: Início: 02 de agosto de 2004.

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

1 Participação em congresso:

II Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas em São Carlos – SP, 04 de julho de 2005. Apresentação em forma de pôster dos trabalhos:

- "Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II) e Ni(II), de autoria de: C.T.Carvalho.; A.B. Siqueira.; E.Y.Ionashiro.; E.C. Rodrigues.; G. Bannach.; G. Bannach.; M. Ionashiro."
- "Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos benzoatos de lantânio(III), Cério(III) e Hólmio(III), no estado sólido, de autoria de: J.R.Locatelli.; A.B. Siqueira.; C.T.Carvalho.; E.Y.Ionashiro.; E.C.Rodrigues.; G.Bannach.; M. Ionashiro."
- "Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metoxibenzoatos de lantânio(III), Cério(III) e Praseodímio(III), no estado sólido, de autoria de: E.C.Rodrigues.; A.B.Siqueira.; C.T.Carvalho.; E.Y.Ionashiro.; E.C.Rodrigues.; G.Bannach.; J.R.Locatelli.; M. Ionashiro."
- "Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos benzoatos de Mn(II), Co(II) e Ni(II), Cu(II) e Zn(II), no estado sólido, de autoria de: A.B.Siqueira.; E.C.Rodrigues, C.T.Carvalho.; E.Y.Ionashiro.; E.C.Rodrigues.; G.Bannach.; J.R.Locatelli.; M. Ionashiro."

2 Trabalhos Publicados

Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 2-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. C.T.Carvalho.; A.B. Siqueira.; E.C.Rodrigues.; M. Ionashiro. **Eclet. Quim.**, v. 30, p. 19 – 25, 2005.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais: Osman Teodoro de Carvalho e Antônia Zenira de Carvalho e irmãs: Carlana Teodoro de Carvalho e Carla Patrícia Teodoro de Carvalho pelo incentivo, amor e carinho nos momentos de tristeza e alegria da minha vida.

Agradecimentos

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

Aos meus colegas do grupo de pesquisa: Adriano, Emanuel, Elias, Locatelli, Gilbert e Marcelo pelas discussões que muito contribuíram no meu aprendizado.

Ao pessoal da seção de Pós-Graduação, em particular a Patrícia, Sandra e Célia pelo atendimento atencioso.

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

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

Ao Órgão de fomento a pesquisas, CAPES.

“É preciso correr riscos, seguir certos caminhos e abandonar outros. Nenhuma pessoa é capaz de escolher sem medo”

De: Paulo Coelho

RESUMO

Carbonatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram preparados por adição lenta da solução saturada de hidrogeno carbonato de sódio com gotejamento contínuo às soluções dos respectivos cloretos metálicos, exceto para o cobre, até a total precipitação do íon metálico. Os precipitados foram lavados com água destilada para eliminar os íons cloretos e teste qualitativo com solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ foi realizado para confirmar a ausência destes, e após isso, foi mantida em suspensão.

Os compostos no estado sólido foram preparados pela mistura dos respectivos carbonatos metálicos com o ácido 2-metoxibenzóico (2-MeO-HBz). A suspensão aquosa foi aquecida lentamente próximo da ebulição até neutralização total dos carbonatos. As soluções resultantes depois de arrefecidas foram mantidas em banho de gelo para recrystalizar o ácido em excesso e filtradas. Assim, as soluções aquosas dos metoxibenzoatos metálicos foram concentradas em banho maria e o precipitado seco resultante deste processo colocado em um dessecador contendo cloreto de cálcio.

O composto de cobre devido a sua baixa solubilidade foi preparado pela adição lenta com gotejamento contínuo de solução do 2-metoxibenzoato de sódio 0.1 mol L^{-1} à solução de sulfato de cobre, até a total precipitação do íon cobre e o precipitado lavado com água destilada para eliminação do íon sulfato e teste qualitativo de confirmação realizado com BaCl_2 0.1 mol L^{-1} , em seguida filtrada em papel de filtro Whatman 40 e o precipitado após seco foi colocado em dessecador contendo cloreto de cálcio.

Os compostos sintetizados foram investigados por meio de espectroscopia de infravermelho, difratometria de raio X pelo método do pó, termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e outros métodos de análise.

ABSTRACT

Carbonates of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) were prepared by adding slowly with continuous stirring saturated sodium hydrogen carbonate solution to the corresponding metal chloride solutions (except copper), until total precipitation of the metal ions. The precipitates were washed with distilled water until elimination of chloride ions (qualitative test with $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ solution) and maintained in aqueous suspension.

Solid state Mn (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) compounds were prepared by mixing the respective metal carbonates with 2-methoxybenzoic acid 99% (2-MeO-HBz) obtained from Aldrich, in slight excess. The aqueous suspension was heated slowly up to near ebullition, until total neutralization of the respective carbonates. The resulting solutions after cooled were maintained in an ice bath to recrystallize the acid in excess and filtered through a Whatman n° 40 filter paper. Thus, the aqueous solutions of the respective metal 2-methoxybenzoates were evaporated in a water bath until near dryness and kept in a desiccator over calcium chloride.

The copper compound due to its low solubility was prepared by adding slowly, with continuous stirring, the aqueous solution of Na-2-MeO-Bz 0.1 mol L^{-1} to the respective metal sulphate solution, until total precipitation of the metal ions. The precipitate was washed with distilled water until elimination of the sulphate ion, filtered through and dried on Whatman n°42 filter paper, and kept in a desiccator over anhydrous calcium chloride, under reduced pressure to constant mass.

The compounds were investigated by means of infrared spectroscopy, X-Ray powder diffractometry, simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), Thermogravimetry derivative termogravimetry (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and other methods of analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1.1	Representação esquemática de uma curva TG	21
Figura 3.1.2	Diagrama de bloco de uma termobalança	21
Figura 3.2.1	Diagrama de bloco de uma célula DSC e DTA e suas curvas	24
Figura 5.1.	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de cobalto contaminado	33
Figura 5.2.1	Difratogramas de raio X	34
Figura 5.3.2	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos	37
Figura 5.4.(A)	Curvas TG-DTA do ácido 2-metoxibenzóico	38
Figura 5.4.(B)	Curvas TG/DTG do ácido 2-metoxibenzóico	39
Figura 5.4.(C)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de sódio	40
Figura 5.4.(D)	Curvas TG/DTG do 2-metoxibenzoato de sódio	40
Figura 5.4.(E)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de manganês	41
Figura 5.4.(F)	Curvas TG/DTG do 2-metoxibenzoato de manganês	42
Figura 5.4.(G)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de cobalto	43
Figura 5.4.(H)	Curvas TG/DTG do 2-metoxibenzoato de cobalto	43
Figura 5.4.(I)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de níquel	44
Figura 5.4.(J)	Curvas TG/DTG do 2-metoxibenzoato de níquel	45
Figura 5.4.(L)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de cobre	46
Figura 5.4.(M)	Curvas TG/DTG do 2-metoxibenzoato de cobre	46
Figura 5.4.(N)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de zinco	47
Figura 5.4.(O)	Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de zinco	48
Figura 5.5.(A)	Curva DSC do 2-metoxibenzoato de manganês	50
Figura 5.5.(B)	Curva DSC do 2-metoxibenzoato de cobalto	50
Figura 5.5.(C)	Curva DSC do 2-metoxibenzoato de níquel	51
Figura 5.5.(D)	Curva DSC do 2-metoxibenzoato de cobre	52
Figura 5.5.(E)	Curva DSC do 2-metoxibenzoato de zinco	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1	Reagentes utilizados na síntese dos compostos	27
Tabela 4.1.2	Coloração dos compostos no estado sólido	29
Tabela 4.2.5.1	Resumo dos procedimentos usados na complexometria	31
Tabela 5.3.1	Dados espectroscópicos	35
Tabela 5.1.1	Resultados analíticos e termoanalíticos	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-MeO-Bz	2-metoxibenzoato
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
SDT	Técnica diferencial simultânea
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
M	Metal
L	Ligante
pH	$\log 1/[H^+]$
dQ	Quantidade de calor
dQ/dt	Quantidade de calor ganho ou perdido durante um intervalo de tempo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2	OBJETIVO.....	19
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	20
3.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG) e análise térmica diferencial (DTA).....	20
3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial e Analise Térmica Diferencial(DSC e DTA).23	
3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	25
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1	Síntese dos compostos.....	27
4.1.1	Preparação do 2-metoxibenzoato de cobre.....	28
4.1.2	Preparação dos carbonatos metálicos.....	28
4.1.3	Preparação dos 2-metoxibenzoatos metálicos a partir dos carbonatos metálicos	28
4.2	Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxibenzoatos metálicos.....	29
4.2.1	Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG).....	29
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
4.2.3	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	30
4.2.4	Difratometria de Raios X.....	31
4.2.5	Complexometria	31

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.2	Difratogramas de raio X.....	34
5.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	35
5.4	Termogravimetria, análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e termogravimetria derivada (DTG).....	38
5.1	Estequiometria dos compostos.....	48
5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
6	CONCLUSÃO.....	53
7	REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O ácido benzóico e alguns de seus derivados são usados como conservantes, catalisadores, precursores poliméricos, em indústrias farmacêuticas, bem como em outras aplicações. Em revisão a literatura, metais de terras raras e elementos de transição com o ligante ácido benzóico e alguns de seus derivados têm sido investigados (1).

Em solução aquosa, muitos dos trabalhos relatam a termodinâmica de complexação de lantanídeos com alguns derivados do ácido benzóico em função dos grupos substituintes no anel aromático dos ligantes. Para os compostos 4-aminobenzoato, 4-hidroxibenzoato e 4-nitrobenzoato foram observados parâmetros termodinâmicos em relação ao efeito eletrônico dos grupos substituintes do ligante, concluindo que as constantes de estabilidade desses complexos mudam para valores diferentes dependendo da polarização via efeito de ressonância (2).

A estabilidade térmica de lantanídeos: 2,3,4; 2,4,5 e 3,4,5-trimetoxibenzoatos e 2,3 e 3,5 dimetoxibenzoatos foram comparadas e a influência da posição do substituinte metoxi foi investigada distintamente para os dois tipos de isômeros. Os complexos dessa série são cristalinos, sais hidratados ou anidros com cores típicas. E o grupo carboxilato funcionando como um ligante quelante bidentado. A estabilidade térmica do 2,3,4; 2,4,5 e 3,4,5-trimetoxibenzoatos e 2,3 e 3,5 dimetoxibenzoatos dos elementos de terras raras foram estudados em temperaturas variando de 273 a 1173 K, verificando-se que a posição do grupo metoxi no anel benzênico influencia nas propriedades térmicas dos complexos e nos seus mecanismos de decomposição (3,4). A termodinâmica de complexação de lantanídeos pelos ácidos benzóicos e isoftálico na formação de complexo 1:1 entre cátions lantanídeos e ânions benzoato e isoftálico foram determinadas por titulação potenciométrica e calorimétrica em soluções aquosas com força iônica 0.1 mol L^{-1} (NaClO_4). Mesmo os complexos de isoftalato podem também envolver interações entre o metal e um único grupo carboxilato, os parâmetros termodinâmicos diferem daqueles para a complexação do benzoato. É proposto que o aumento da estabilidade dos complexos isoftálicos está relacionada com a polarização da carga eletrônica do grupo carboxilato não ligado através dos sistema *II* do anel fenil para a ligação de carboxilato (5).

Espectro de absorção na região do infravermelho dos benzoatos e salicilatos de sódio na frequência de estiramento ($1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) são descritos para 41 benzoatos e 10

salicilatos de sódio substituídos, e os espectros obtidos em solução de óxido de deutério, e para 9 ácidos salicílicos em solução de clorofórmio e tetracloreto de carbono. Frequências de estiramento do carboxilato de benzoatos e salicilatos correlacionam fracamente com substituintes do anel aromático, mas as frequências assimétricas dos benzoatos e salicilatos correlacionam bem com os nitrobenzenos correspondentes. Isto sugere que, entre os substituintes nos compostos aromáticos, vibrações de grupo o qual acopla com vibrações do anel podem correlacionar bem com vibrações similares de outros grupos, mas não com vibrações de acoplamento de diferentes simetrias (6). Síntese, estrutura cristalina, propriedades magnéticas e fotofísica de complexos dimérico e polimérico com ácido benzóico e seus derivados foram estabelecidas. A cristalografia de raios X revelou que vários modos de quelação estão presentes no íon metálico, resultando na formação de um esqueleto dimérico e polimérico. As propriedades fotofísicas dos complexos de Eu e Yb apresentaram sensível luminescência na região espectral do visível (7).

No estado sólido os trabalhos relatam a estabilidade e decomposição térmica de alguns compostos. Na tentativa de separar o tório dos elementos de terras raras, um grande número de ácidos orgânicos, metoxibenzoatos, succínicos, o-clorobenzóico, adípico, esteárico, pirogálico, m-hidroxibenzóico, benzóico, fenilacético, cinâmico etc, foram propostos como agente precipitante. Esses ácidos orgânicos formam sais insolúveis com o tório, mas não com outros elementos, muitos desses sais são suficientemente pouco solúveis, sendo proposto para determinação gravimétrica do tório. Geralmente os compostos precipitados são sais básicos de composição variada que são calcinados e o resíduo pesado como óxido de tório. A decomposição térmica dos compostos precipitados foi estudada utilizando-se uma termobalança para determinar a temperatura limite de existência do sal em consequência a temperatura mínima para formação dos óxidos (8,9).

A decomposição térmica do benzoato de níquel e do sal de níquel do ácido ciclohexano carboxílico foi estudada em função da cinética de formação do dióxido de carbono a partir da decomposição isotérmica, mostrando que a reação é de ordem zero ($0.1 < \alpha < 0.85$) com uma energia de ativação de $45,0 \pm 1.0 \text{ K Cal mol}^{-1}$ (α é a decomposição fracional). A energia de ativação para o benzeno e o ácido benzóico foi muito próxima. Outros produtos identificados foram monóxido de carbono, fenol, níquel metálico, carbeto de níquel e óxido de níquel (10).

O comportamento térmico e espectroscópico de compostos sólidos dos benzoatos e seus metoxi derivados sintetizados em solução aquosa e aquosa-metanol (1:1) com elementos de terras raras foram investigados e a decomposição térmica de alguns elementos de lantanídeos com benzoatos, orto-metoxibenzoatos e 3,4-dimetoxibenzoatos permitiram concluir que a composição desses compostos corresponde respectivamente às fórmulas gerais: $M((C_7H_5O_2)_3 \cdot n \cdot H_2O)$, $M(C_8H_7O_3)_3 \cdot n \cdot H_2O$, $M(C_9H_9O_4)_3 \cdot n \cdot H_2O$ com M =lantanídeos e $n \cdot H_2O$ =água de cristalização, onde n pode ser igual a 0,1,2,3 ou 4. A estrutura dos complexos de lantanídeos com o ácido benzóico e derivados foram investigadas por espectroscopia de ultravioleta e infravermelho para determinar o efeito da coordenação do metal no sistema aromático, e os espectros comparados com os sais de sódio dos respectivos ligantes (11-19).

A reação do cobalto bivalente com os ácidos 3-hidroxi-4-metoxi e 3-metoxi-4-hidroxibenzóico foram estudadas e a estrutura desses compostos propostas com base em dados espectroscópicos e termogravimétricos. O cobalto forma complexo equimolar com o ácido 3-metoxi-4-hidroxibenzóico e 3-hidroxi-4-metoxi, embora não obtendo cristais adequado para análise de raio X, mas algumas informações puderam ser obtidas a partir dos dados espectroscópicos e medidas de termogravimetria (20).

A decomposição térmica do benzoato e 4-metoxibenzoato de tório (IV) foram estudadas em atmosfera de ar e as curvas TG, DTG e DTA mostraram que a decomposição desses sais ocorre em várias etapas. A comparação dos valores de decomposição inicial revela que os sais de tório (IV) com o ácido benzóico são mais estáveis que os sais análogos 4-metoxibenzoato, o que pode ser causado provavelmente pela diferença de densidade eletrônica no centro de coordenação. A introdução do grupo metoxi no anel benzênico causa um decréscimo na força da ligação oxigênio-tório (21).

Foram estudados o comportamento térmico e espectroscópico dos compostos sólidos dos 5-cloro-2-metoxibenzoato com terras raras e elementos de transição. Todos complexos obtidos na forma cristalina na razão de 1:3 e 1:2 respectivamente e a estabilidade térmica dos mesmos avaliada, demonstrando que todos os compostos de lantanídeos como os de transição são mais estáveis em atmosfera de ar (22–25).

A síntese e caracterização dos 2,3 dimetoxibenzoatos de lantanídeos mais pesados e ítrio estudados em atmosfera de ar e nitrogênio foram obtidos de forma anidro ou

hidratados, os compostos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), e Y(III) primeiro desidrata para formar sais anidros e na próxima etapa se decompõem para os respectivos óxidos metálico. 2,3-dimetoxibenzoatos de Yb(III) e Lu(III) são decompostos diretamente a óxidos. Quando aquecidos em nitrogênio os compostos hidratados também desidratam para forma anidro em uma única etapa, sendo que a segunda etapa o composto decompõem formando uma mistura de óxidos dos respectivos metais ou seus carbonatos (26). Foram estudadas também propriedades magnéticas e espectroscópicas dos 2-cloro-5-nitrobenzoatos de terras raras obtidos no estado sólido e na forma cristalina com metal-ligante na razão de 1:3 apresentando cores típicas dos íons trivalentes. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos são bastante similares para o grupo NO₂, e diferente para o grupo carboxilato, sugerindo desta forma que os metais encontram-se coordenados ao grupo -COO⁻, pois as mudanças no estiramento do grupo NO₂ não são significantes. Os complexos quando aquecidos acima de 573 K decompõem explosivamente devido à presença do grupo NO₂. Quanto às propriedades magnéticas: todos os complexos mostraram ser paramagnético obedecendo à lei de Curie-Weiss (27).

Tendo como ponto de partida os trabalhos realizados envolvendo alguns desses compostos (28-30), procurou-se fazer comparações com os dados obtidos para os 2 – metoxibenzoatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II), de modo a detectar possíveis correlações. Esses compostos foram estudados utilizando-se técnicas termoanalíticas TG–DTA simultânea e TG–DTG, complexometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X pelo método do pó.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar os 2-metoxibenzenzoatos (2-MeO-Bz) de Mn(II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II) no estado sólido e investigá-los através das técnicas termoanalíticas: TG-DTA simultânea, TG/DTG e DSC e técnicas complementares: difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e complexometria com EDTA.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

No começo do século passado, foi apresentado um sistema capaz de medir de maneira contínua a massa de um material enquanto este é submetido a uma variação controlada de temperatura. Esse sistema foi descrito em 1915 por Kotaro Honda e denominado de termobalança (31), surgindo então as técnicas termoanalíticas Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG), que são utilizadas para estudar a estabilidade térmica e/ou processos de decomposição térmica de substâncias em diferentes materiais, possuindo aplicações nos mais diversos campos da química básica e tecnológica.

Na termogravimetria, a massa de uma substância é continuamente medida enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura. O registro obtido é um gráfico que relaciona tempo e/ou temperatura (eixo das abcissas) com massa (eixo das ordenadas), denominado tecnicamente de curva termogravimétrica, ou curva TG (Fig.3.1.1). Nas curvas TG, as variações de massa que ocorrem em função da variação controlada de temperatura, são designadas por etapas. Na Figura 1, T_i é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura na qual a mudança de massa alcança uma magnitude que a termobalança consegue detectar, e T_f é a temperatura final, ou seja, a temperatura onde a perda de massa (Δm) alcança o máximo valor detectado pela termobalança, correspondendo para efeitos práticos, à reação completa.

O equipamento usado na termogravimetria é a termobalança, cujo diagrama de bloco está representado na Fig. 3.1.2.

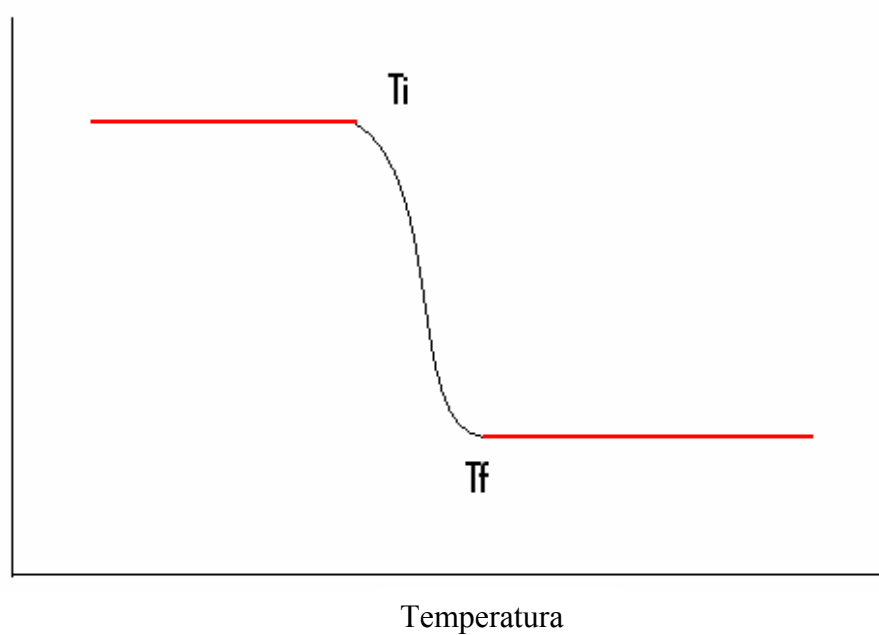


Figura 3.1.1 Representação esquemática de uma curva TG

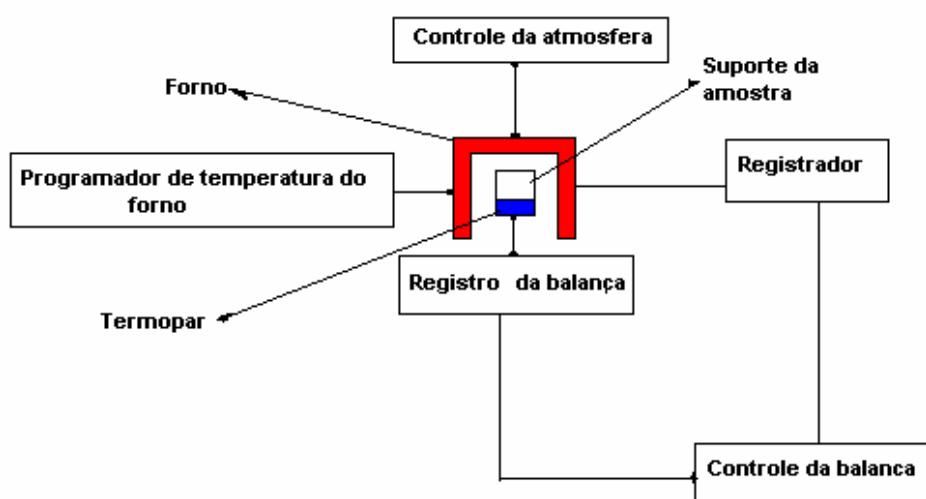


Figura 3.1.2 Diagrama de bloco de uma termobalança

Na termogravimetria, as variações de massa são quantitativas, mas o intervalo de temperatura na qual elas ocorrem é qualitativo, ou seja, as temperaturas inicial e final dos processos de decomposição térmica variam se as condições de obtenção da curva TG variarem. Os vários fatores que podem influenciar nos aspectos da curva TG são basicamente divididos em fatores instrumentais e características da amostra.

Entre os fatores instrumentais, podemos citar, como exemplos: a razão de aquecimento, a atmosfera utilizada, o fluxo da atmosfera, o suporte de amostra, a velocidade de registro da curva e geometria do forno.

Entre os fatores da amostra, podemos citar, como exemplos: a massa utilizada, a granulometria da amostra, o grau de compactação.

“Convém salientar que muitos fatores acima mencionados ainda continuam sendo estudados, porque se de um lado boa parte deles é constante para uma dada termobalança (geometria do suporte de amostra, sensibilidade da balança, empuxo do ar), por outro lado muitos são variáveis e difíceis de serem controlados (tamanho da partícula da amostra, compactação, solubilidade na amostra dos gases liberados, etc.), por isso continua sendo difícil correlacionar os dados obtidos com vários sistemas termoanalíticos disponíveis, mesmo porque, até o momento, inexistia algum tipo de amostra padrão ou, melhor ainda, uma termobalança padrão, através da qual poderiam ser comparados os diferentes aparelhos comerciais (32).”

A termogravimetria derivada (DTG), definida como técnica termoanalítica, é a primeira derivada da curva TG, cujo gráfico é denominado de curva DTG, e relaciona $dm/dt \times T$. Os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos, na curva DTG, por picos, cujas áreas são proporcionais às variações de massa. A curva DTG possibilita uma melhor visualização dos fenômenos de decomposição térmica. O vértice do pico indica a temperatura na qual a velocidade de variação de massa é máxima. Se a variação de massa ocorre a uma velocidade constante, a curva TG mostrará um degrau, corresponde à variação de massa, mas na curva DTG não haverá o aparecimento de picos.

Uma aplicação importante da curva DTG consiste na separação de reações que ocorrem em etapas consecutivas e simultâneas, que em alguns casos, não são evidenciados pela curva TG.

3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica na qual mede-se a energia fornecida à amostra e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro; na Análise Térmica Diferencial mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência. Usualmente, o material de referência adotado é a alumina. A curva resultante na DSC, denominada tecnicamente de curva DSC, é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT enquanto que a curva resultante no DTA, denominada tecnicamente de curva DTA, é um gráfico que relaciona $\Delta T \times T$, sendo $\Delta T = (T_a - T_r)$, onde T_a = temperatura da amostra e T_r = temperatura da referência. Qualquer fenômeno físico (como, por exemplo: fusão, ebulição, sublimação, transição da estrutura cristalina) ou químico (como, por exemplo: reações de desidratação, decomposição, oxi-redução), que ocorrendo, provoquem variação de entalpia (DSC) ou temperatura (DTA), pode ser detectado através dessas técnicas.

Apesar de fornecerem informações semelhantes, essas duas técnicas possuem vantagens e desvantagens uma em relação à outra.

A vantagem da DSC sobre a DTA, é que a variação de entalpia que ocorre nas transformações da amostra durante o aquecimento pode ser medida quantitativamente. No DSC o intervalo de temperatura no qual a técnica é adequada é relativamente baixo, no máximo até 750 °C (e usando cadinho de alumínio, máximo permitido é 600 °C).

A técnica DTA não fornece dados quantitativos sobre os processos exo ou endotérmicos como a DSC, mas possui como vantagem a possibilidade de ser utilizada em temperaturas bem mais altas (2400 °C), sendo também utilizada para correlacionar diretamente eventos térmicos em aparelhos que fazem medidas TG-DTA simultaneamente, como o equipamento utilizado neste trabalho.

As curvas DSC e DTA também são afetadas pelas condições de obtenção. Fatores, como razão de aquecimento, atmosfera, fluxo de gás, granulometria da amostra, e outros, influenciam no aspecto da curva,

As curvas DSC e DTA, quando analisadas conjuntamente com a curva TG, fornecem informações valiosas para a elucidação do processo de decomposição térmica de uma

amostra estudada. Na figura 3.2.1 está representado o diagrama de bloco simplificado de uma célula DSC e DTA com suas respectivas curvas.

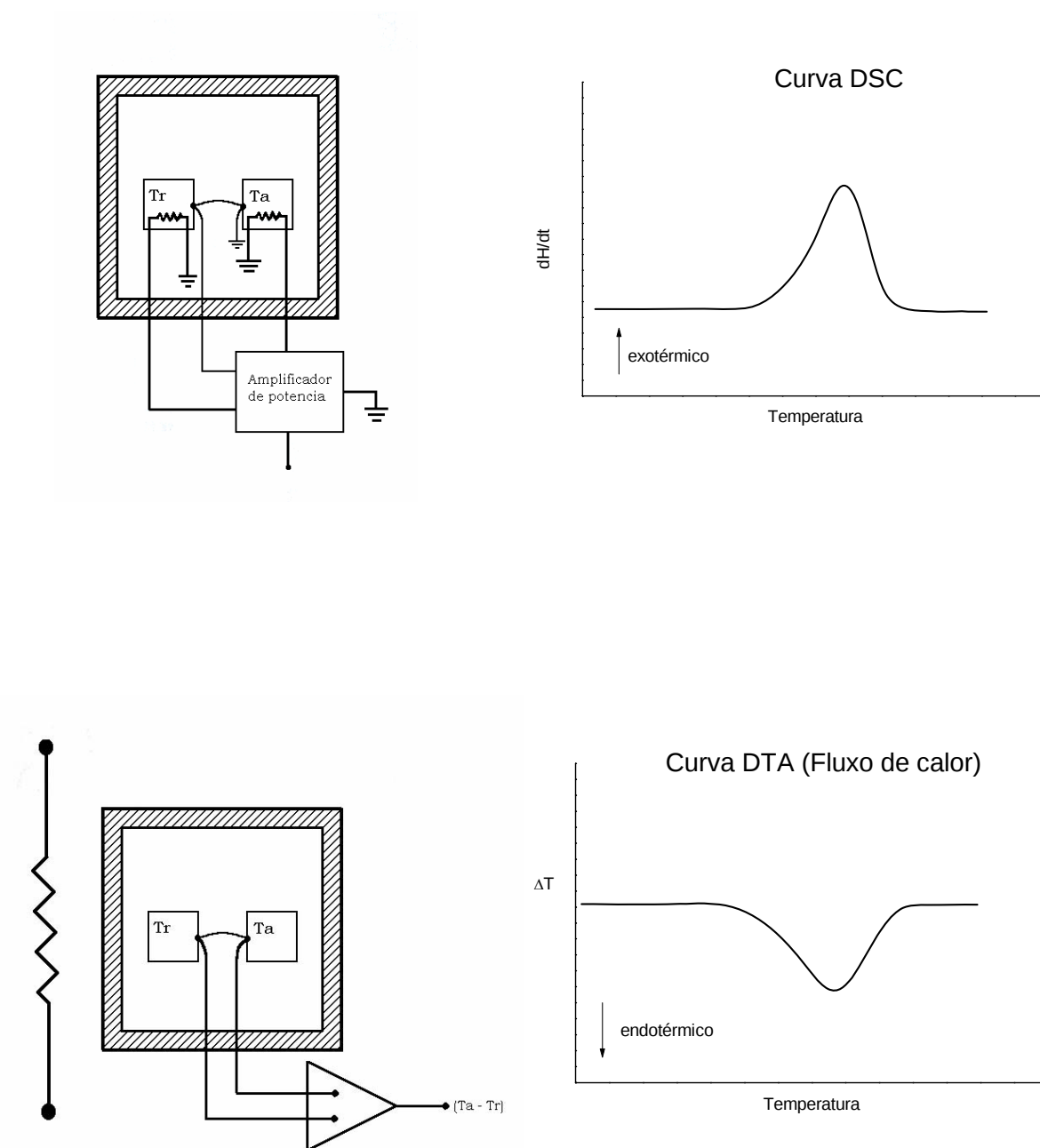


Figura 3.2.1 Diagrama de bloco de uma célula DSC e DTA e suas curvas

3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada na identificação de funções químicas em compostos com estrutura desconhecida, através da observação e interpretação das bandas relativas aos diversos modos de vibração na molécula, que são quantizados.

Para que um modo vibracional apareça no espectro infravermelho, ou seja, para que haja absorção da radiação incidente, é necessário que ocorra uma variação do momento de dipolo durante a vibração (33).

As vibrações de uma ligação têm frequências que dependem da massa e da força da ligação entre átomos unidos. A presença de átomos vizinhos na ligação afeta a frequência da vibração, uma vez que afetam a força da ligação entre os átomos vibrantes.

Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante discutir aspectos básicos sobre o comportamento dos grupamentos carboxilato quando este interage com a radiação na região do infravermelho; esta técnica pode ajudar na elucidação da maneira pela qual o ligante 2-metoxibenzoato se liga aos íons metálicos.

Os ácidos carboxílicos têm como característica principal, modos vibracionais do grupo carboxílico, podendo ser considerados como sendo formados de unidades $C=O$ e $O-H$. As vibrações de estiramento (monoméricas) ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} e as de OH dimérico ocorrem na região de 3000 a 2500 cm^{-1} . A formação de dímeros é comum em ácidos carboxílicos, devido à grande contribuição de estruturas de ressonância, dando origem a estiramentos OH em pontes intermoleculares.

A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo $C=O$ ocorre na região de frequência de 1700 cm^{-1} .

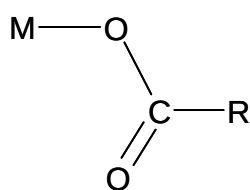
Quando os ácidos carboxílicos são convertidos em carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem, e são substituídas por duas bandas referentes ao grupo carboxilato.

O íon carboxilato possui uma conjugação isovalente resultando numa distribuição uniforme de elétrons entre os átomos de oxigênio, gerando distâncias interatômicas intermediárias de uma ligação simples $C-O$ e uma dupla $C=O$. Sendo assim, os valores das frequências destas ligações são intermediários aos valores de frequência observados para os grupos $C-O$ e $C=O$.

O grupo carboxilato apresenta modo vibracional de estiramento assimétrico na região de 1610 a 1550 cm^{-1} e modo vibracional de estiramento simétrico na região de 1400 a 1300 cm^{-1} .

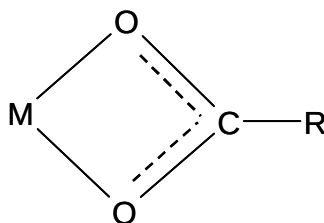
Através de estudos de espectros de infravermelho de muitos acetatos e trifluoracetatos, além da determinação de estrutura por raio X, Deacon e Philips (34), concluíram que: considerando o valor de delta como diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\sigma_{\text{ass.}}(\text{COO}^-) - \sigma_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$] o metal pode estar coordenado aos ligantes de três formas (35), conforme ilustração da figura abaixo:

(unidentado)



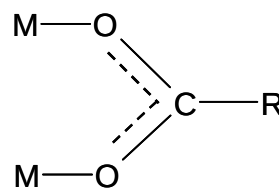
I

(quelante)



II

(ponte)



III

Na estrutura I os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Para os compostos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III estes valores são maiores em relação a estrutura bidentada e próximo aos valores iônico.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos compostos

Tabela. 4.1.1 Reagentes Utilizados (todos os reagentes utilizados foram de grau analítico).

Reagentes	Procedência
MnCl ₂ .4 H ₂ O	MERCK
CoCl ₂ .6 H ₂ O	MALLINCKRODT CHEMCO
NiCl ₂ . 6 H ₂ O	MERCK
CuSO ₄ .5 H ₂ O	J. T. BAKER
ZnCl ₂	MERCK
HCl P.A	MERCK
NaHCO ₃	MERCK
Ác. 2-metoxibenzóico	ALDRICH
Acetato de amônio	MERCK
EDTA	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

4.1.1 Preparação do 2-metoxibenzoato de cobre

Considerando o 2-metoxibenzoato de cobre ser pouco solúvel em água, o procedimento utilizado consistiu em adicionar lentamente e com agitação constante solução de 2-metoxibenzoato de sódio (pH 10,70) a solução de sulfato de cobre (pH 5-6) até precipitação dos íons cobre. O precipitado formado é filtrado com papel de filtro 40 Watman e lavado com água destilada para eliminação dos íons interferentes. No teste para sulfato é adicionada a água de lavagem BaCl_2 0,1 mol L^{-1} . Devido a alta solubilidade dos benzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II), os mesmos foram sintetizados seguindo outro procedimento descrito a seguir.

4.1.2 Preparação dos carbonatos metálicos

Os carbonatos de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) foram preparados a partir de soluções aquosas de cloretos metálicos com solução de hidrogenocarbonato de sódio. Os precipitados obtidos, NiCO_3 e ZnCO_3 , foram filtrados com papel de filtro 40 Whatman e lavados com água destilada de forma que todo cloreto fosse eliminado. Para o MnCO_3 e CoCO_3 a lavagem foi feita no próprio béquer adicionando água destilada com agitação e após a sedimentação do material o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta. O teste para o íon cloreto foi feito utilizando-se solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol L^{-1} em meio nítrico.

4.1.3 Preparação dos 2-metoxibenzoatos metálicos a partir dos carbonatos metálicos.

Os 2-metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) foram sintetizados adicionando-se quantidade estequiométrica de ácido 2-metoxibenzóico e dos carbonatos metálicos obtidos anteriormente em suspensão aquosa. O sistema foi mantido sob aquecimento até a total eliminação de dióxido de carbono. As soluções foram resfriadas e recolhidas em geladeira devido à cinética lenta de formação dos compostos. A solução contendo o precipitado foi filtrada em papel de filtro 40 Whatman. O precipitado foi acondicionado em frasco de vidro e mantido em dessecador, contendo cloreto de cálcio anidro.

Tabela 4.1.2 Coloração dos compostos no estado sólido *

Composto	Cor
Mn(2-MeOBz) ₂	Rósea
Co(2-MeOBz) ₂	Violeta
Ni(2-MeOBz) ₂	Verde
Cu(2-MeOBz) ₂ .1H ₂ O	Azul
Zn(2-MeOBz) ₂	Branca

* 2-MeOBz = 2 metoxibenzoato

4.2 Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxibenzoatos de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco .

4.2.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/ DTG)

As curvas TG, DTG e DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments. Este sistema é constituído de uma comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20,00 mg e sensibilidade de 1µg, forno capaz operar no intervalo de temperatura de 25 °C à 1500 °C e um sistema de termopares controlados por um software Thermal Solutions da TA Instruments. As calibrações recomendadas pela empresa TA Instruments, foram realizadas, e uma curva padrão de oxalato de cálcio foi feita a fim de se acompanhar a calibração.

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

4.2. 2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no analisador Mettler DSC-25 com sensor metálico. Este sistema opera desde a temperatura ambiente até a temperatura máxima de 725°C. Onde esse é controlado pelo Software StarE da Mettler Toledo. A calibração do sistema foi realizada utilizando-se um padrão de Índio 99%, conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante.

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

As curvas DSC foram obtidas até a temperatura de 600°C, procurando-se reproduzir o mais fielmente possível as condições de análise para todas as amostras e referência, e as mesmas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, com massa de amostra em torno de 5,00 mg, fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹.

4. 2. 3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, FTIR, Impact - 400, com resolução de 4 cm⁻¹, na região compreendida entre 4000-400 cm⁻¹, usando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

4. 2. 4 Difratometria de raios X

Na difratometria de raios X, utilizou-se o Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA, Cu k_{α} , $\lambda = 1.544 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta à radiação ($5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$).

4. 2. 5 Complexometria

Os teores dos íons Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} nos compostos sintetizados foram determinados através da complexometria com solução de EDTA $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em bureta de pistão com precisão de $1 \times 10^{-3} \text{ mL}$. As titulações foram realizadas em triplicata, com alíquotas de 5,00 mL das soluções de cloretos dos respectivos íons metálicos, após os compostos serem convertidos nos respectivos óxidos e posterior dissolução com ácido clorídrico. A tabela 3 mostra de forma resumida do procedimento utilizado na titulação de cada íon metálico.

Tabela 4.2.5.1 Resumo dos procedimentos utilizados na complexometria.

Metal	Titulação *	Indicador	pH do meio *	Viragem
Mn	Retorno c/ ZnCl_2	Alar. Xilenol	5 a 6 – $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$	amarelo p/ róseo
Co	Retorno c/ ZnCl_2	Alar. Xilenol	5 a 6 – $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$	amarelo p/ róseo
Ni	Retorno c/ ZnCl_2	Alar. Xilenol	5 a 6 – $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$	amarelo p/ róseo
Cu	Retorno c/ ZnCl_2	Alar. Xilenol	5 a 6 – $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$	amarelo p/ róseo
Zn	Direta	Alar. Xilenol	5 a 6 – $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$	róseo p/amarelo

* $\text{NH}_4^+ \text{Ac}^-$ = acetato de amônio

* Titulação = triplicata

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro procedimento para sintetizar o 2-metoxibenzoato de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), foi adicionar quantidade estequiométrica da solução de 2-metoxibenzoato de sódio (Na-2-MeO-Bz) à solução dos respectivos íons metálicos (cloretos ou sulfato).

Durante a adição da solução Na-2-MeO-Bz à solução dos respectivos íons metálicos, apenas na solução de íons de cobre, ocorreu a formação de precipitado. As soluções de 2-metoxibenzoatos dos outros íons metálicos foram evaporadas em banho maria e a formação do precipitado só foi observada próximo à secura, sendo os mesmos isolados das águas-mãe e secos em papel de filtro. No caso da solução de 2-metoxibenzoato de ferro (II), verificou-se a oxidação do ferro(II) $\rightarrow$ Fe(III) durante a evaporação em banho maria, mesmo borbulhando gás nitrogênio na solução. Os demais compostos depois de seco e analisados mostraram que não ocorreu a formação de compostos binários, indicando que o procedimento nas condições utilizadas é inviável e que apenas o composto de cobre foi obtido com sucesso.

Por esta razão que os 2-metoxibenzoato de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) foram sintetizados neutralizando-se os respectivos carbonatos metálicos com o ácido 2-metoxibenzóico, conforme procedimento descrito em 4.1.3.

As curvas TG-DTA dos compostos sintetizados são representadas pela figura 5.1, no entanto a curva TG mostra perda de massa até próximo de 200 °C, sem a presença de evento térmico na curva DTA em correspondência com essa perda. Com o intuito de elucidar esse evento térmico, espectros de absorção na região do infravermelho desses compostos foram tirados os quais sugeriram a presença de ácido 2-metoxibenzóico. Com base nesses resultados, amostras desses compostos foram aquecidas em chapa de aquecimento em bquer coberto com vidro de relógio, até a temperatura de 200 °C. Nesse experimento, durante o aquecimento foi observado a presença de material sublimado no vidro de relógio. Esse material foi recolhido e a medida do ponto de fusão confirmou ser do ácido 2-metoxibenzóico, a presença desse ácido nesses compostos indica que o ácido 2-metoxibenzóico é solúvel em solução de 2-metoxibenzoato e não recristaliza mesmo em banho de gelo. Por isso durante a evaporação da solução em banho maria a sua presença nos compostos ocorre provocado pelo fenômeno de agregação.

Na figura 5.1 é mostrada a curva TG-DTA do 2-metoxibenzoato de cobalto como exemplo para os 2-metoxibenzoatos de Mn(II), Ni(II) e Zn(II) contaminados com o ácido 2-metoxibenzóico, antes do aquecimento desses mesmos. A primeira perda de massa observada na curva TG desses compostos é atribuída a sublimação do ácido 2-metoxibenzóico, apesar dessa perda de massa ser bastante expressiva ela não mostra pico endotérmico na curva DTA devido a energia envolvida nessa etapa ser muito pequena. Como as curvas TG-DTA mostraram que a eliminação do ácido ocorre antes da decomposição térmica desses compostos, onde os mesmos foram aquecidos até a temperatura de 200 °C, esfriados e guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. E os novos resultados foram satisfatórios, conforme figuras 5.4 (E – O).

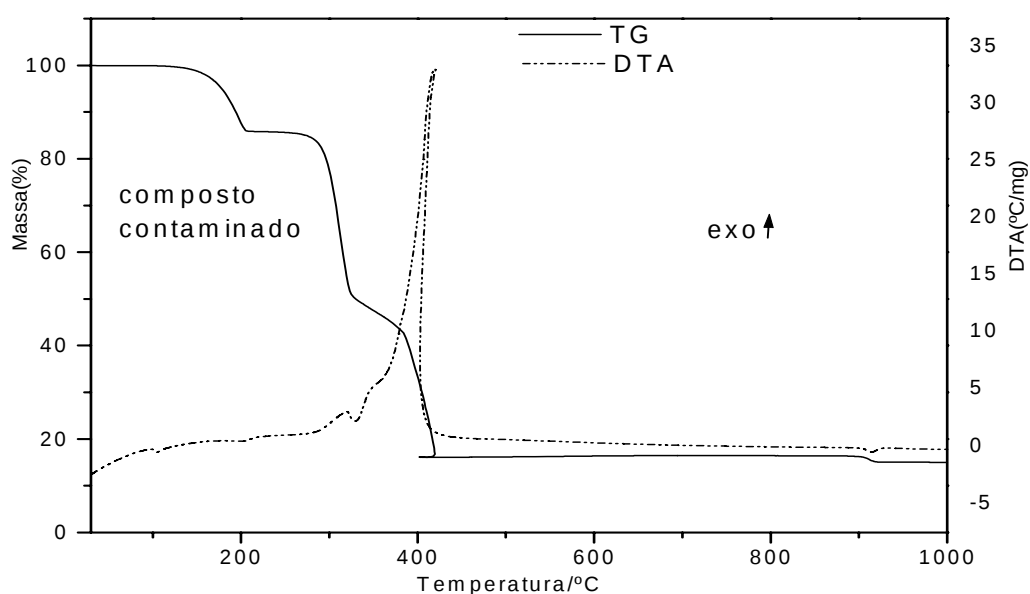


Figura 5.1 – Curvas TG-DTA do composto 2-metoxibenzoato de Co(II), (7.261mg)

5.2 Difratomogramas de raios X

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó dos compostos sintetizados encontram-se na Fig. 5.2.1. Esses difratogramas de raios X mostram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina e com exceção do cobre, evidências da formação de compostos isomórficos.

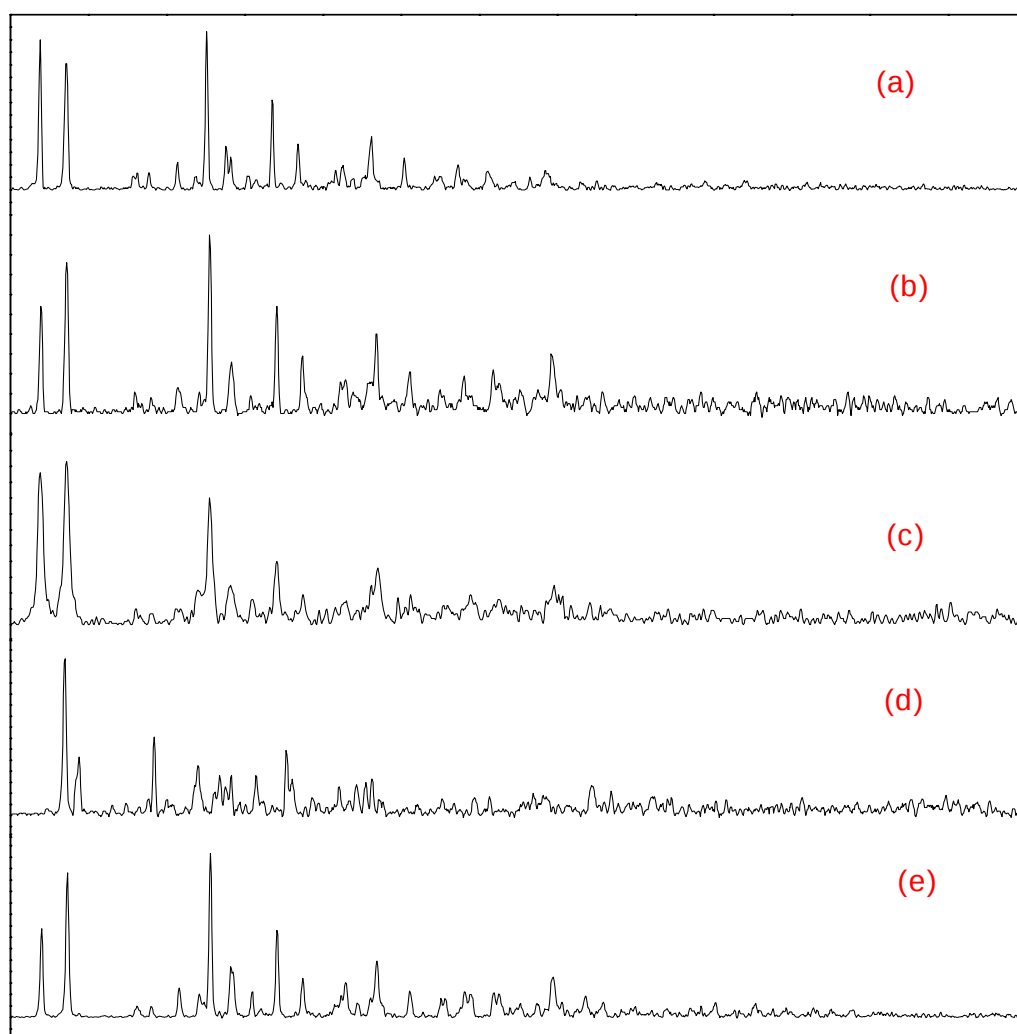


Figura 5.2.1 Difratomogramas de raios X dos 2-metoxibenzoatos de: (a) Mn(II), (b) Co (II), (c) Ni (II), (d) Cu (II) e (e) Zn(II).

5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho do 2-metoxibenzoato de sódio e dos metais considerados neste trabalho encontram-se na Fig. 5.3.2 e os dados espectroscópicos desses compostos são apresentados na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 Dados espectroscópicos dos 2-metoxibenzoatos de: Mn(II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn(II).

Composto	$\nu_{as}(\text{COO}^-)^b$ (cm^{-1})	$\nu_{sim}(\text{COO}^-)^b$ (cm^{-1})	$\Delta\nu^c$
Na(2-MeO-Bz)	1592 _f	1399 _f	193
Mn(2-MeO-Bz) ₂	1619 _f	1380 _f	239
Co(2-MeO-Bz) ₂	1619 _f	1373 _f	246
Ni(2-MeO-Bz) ₂	1625 _f	1379 _f	246
Cu(2-MeO-Bz) ₂	1607 _f	1394 _f	213
Zn(2-MeO-Bz) ₂	1618 _f	1371 _f	247

^a f = forte

^b ν_{sim} and ν_{as} = vibrações simétrica e assimétrica do grupo COO^- , respectivamente.

^c $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_{sim}$

A investigação foi feita principalmente na região de 1700–1300 cm^{-1} , porque essa região apresenta grande potencial de informações com respeito aos sítios de coordenação: duas bandas de forte intensidade localizadas a 1592 e 1399 cm^{-1} , atribuídas a frequências assimétricas (ν_{as}) e simétricas (ν_{sim}) do grupo carboxilato, respectivamente. Nos compostos sintetizados ν_{as} , estão localizadas na região compreendida entre 1625 e 1607 cm^{-1} e ν_{sim} na região entre 1394 e 1371 cm^{-1} . Esses resultados mostram que nos compostos as frequências assimétricas do grupo carboxilato estão deslocadas para região de maior frequência e as simétricas para região ligeiramente menor em relação ao sal de sódio.

Os estudos dos espectros de absorção na região do infravermelho de muitos acetatos e trifluoracetatos, além da determinação de estrutura por difração de raios X, realizadas por Deacon e Phillips (34), concluíram que nos compostos unidentados, há um aumento na frequência de estiramento do ν_{ass} e diminuição do ν_{sim} com relação ao íon carboxilato. Portanto os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que o ânion carboxilato e os íons metálicos estão coordenados por uma ligação unidentada.

Sugere-se que a presença da banda de água na região de 3.500 a 3.400 cm^{-1} nos espectros de infravermelho dos compostos sintetizados são atribuídas ao KBr não estar totalmente anidro. Pois os 2-metoxibenzoatos analisados foram aquecidos (exceção o 2-metoxibenzoato de cobre) até 200 °C, sendo comprovado posteriormente pelas curvas TG-DTA e DSC a eliminação da água destes compostos.

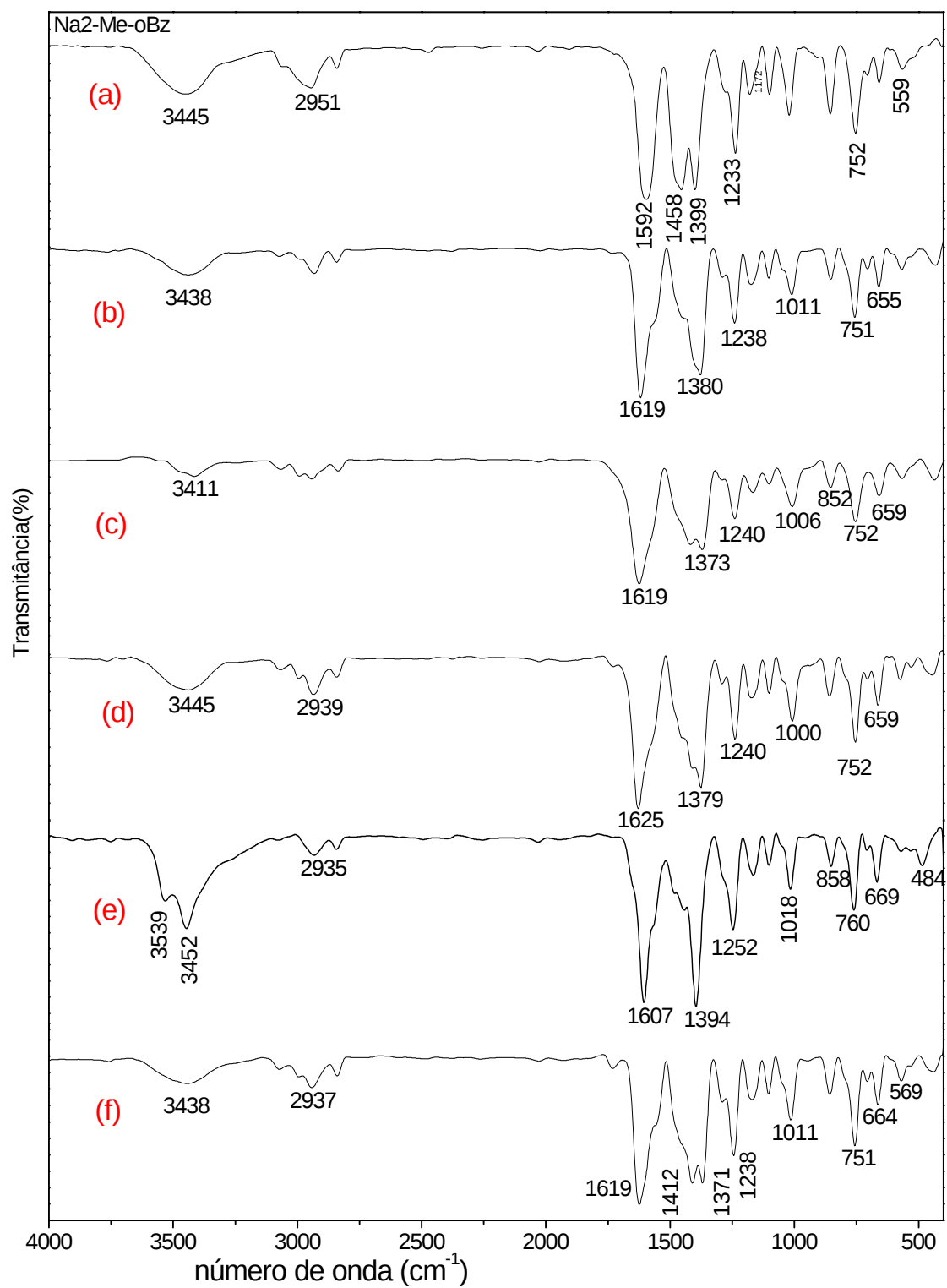


Figura 5.3.2 Espectros de absorção na região do infravermelho dos 2-metoxibenzoatos de: (a) Na, (b) Mn(II), (c) Co(II), (d) Ni(II), (e) Cu(II) e (f) Zn(II)

5.4 Termogravimetria, análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG).

As curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-metoxibenzóico, 2-metoxibenzoato de sódio encontram-se respectivamente nas figuras 5.4.(A, B) e 5.4(C, D). Dos compostos sem a presença do contaminante encontram-se nas figuras 5.4(E – O). Essas curvas mostram que a decomposição térmica ocorre em duas ou três etapas com perda em cada etapa característica de cada composto e eventos térmicos em correspondência com essas perdas.

As curvas TG-DTA e TG/DTG do ácido 2-metoxibenzóico é mostrada nas figuras 5.4(A) e 5.4(B) respectivamente. A curva TG mostra que o ácido é estável até 120 °C e acima dessa temperatura até 250 °C, verifica-se perda total de massa em uma única etapa. O primeiro pico endotérmico observado na curva DTA a 103 °C sem perda de massa na curva TG é atribuído à fusão do composto. O pico endotérmico a 250 °C em correspondência com a perda total de massa é atribuído à evaporação do composto.

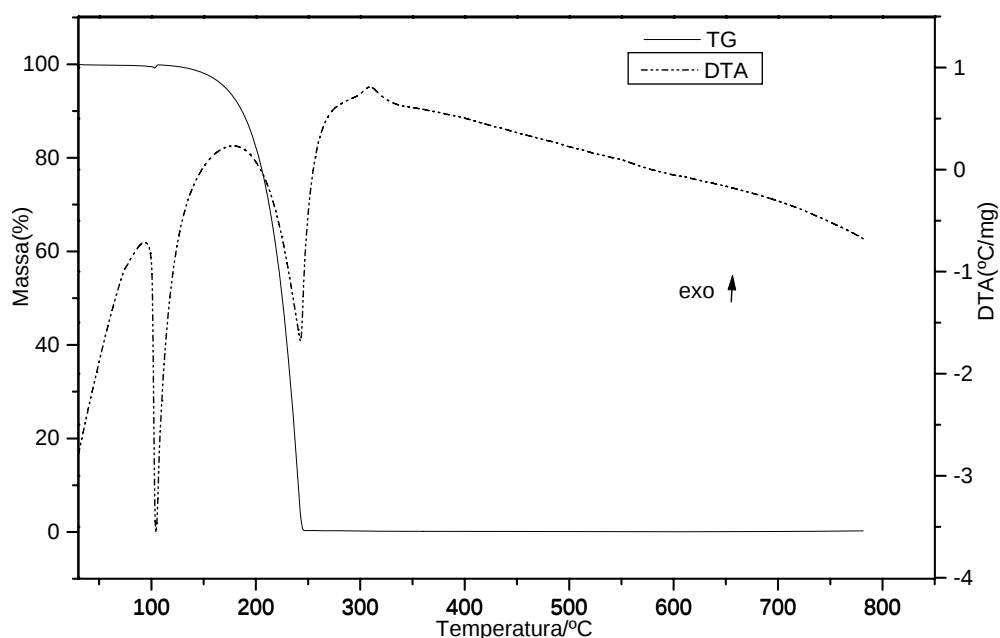


Figura 5.4. (A) - TG-DTA do ácido 2-metoxibenzóico (7.3476mg)

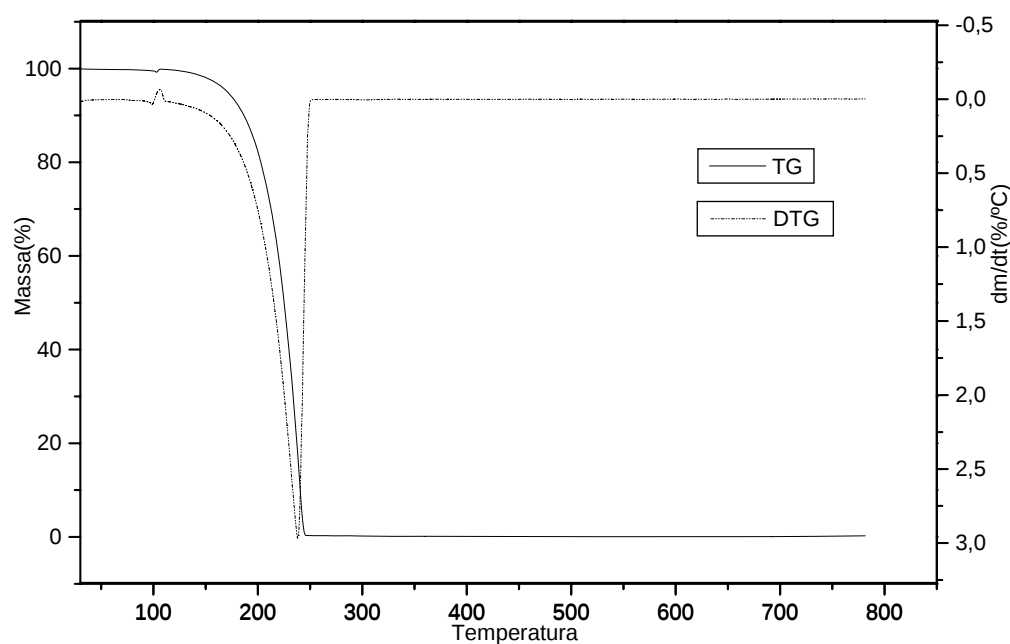


Figura 5.4. (B) - TG-DTG do ácido 2-metoxibenzóico (7.3476mg)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de sódio encontram-se nas figuras (C e D). Essas curvas mostram que o composto foi obtido na forma anidra, sendo termicamente estável até 320 °C. Acima dessa temperatura, até 420 °C, as curvas TG/DTG mostram perdas de massa em quatro etapas, sendo as três primeiras sobrepostas e que ocorrem através de cinética rápida, com a formação de um resíduo carbonizado, e a última etapa atribuída à decomposição térmica do resíduo carbonizado. Em correspondência com essas perdas a curva DTA mostra picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica. Na última etapa as curvas TG-DTA mostram um retorno da perda de massa para menor temperatura, indicando que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão, com formação de carbonato de sódio acompanhado de pequena quantidade de resíduo carbonizado.

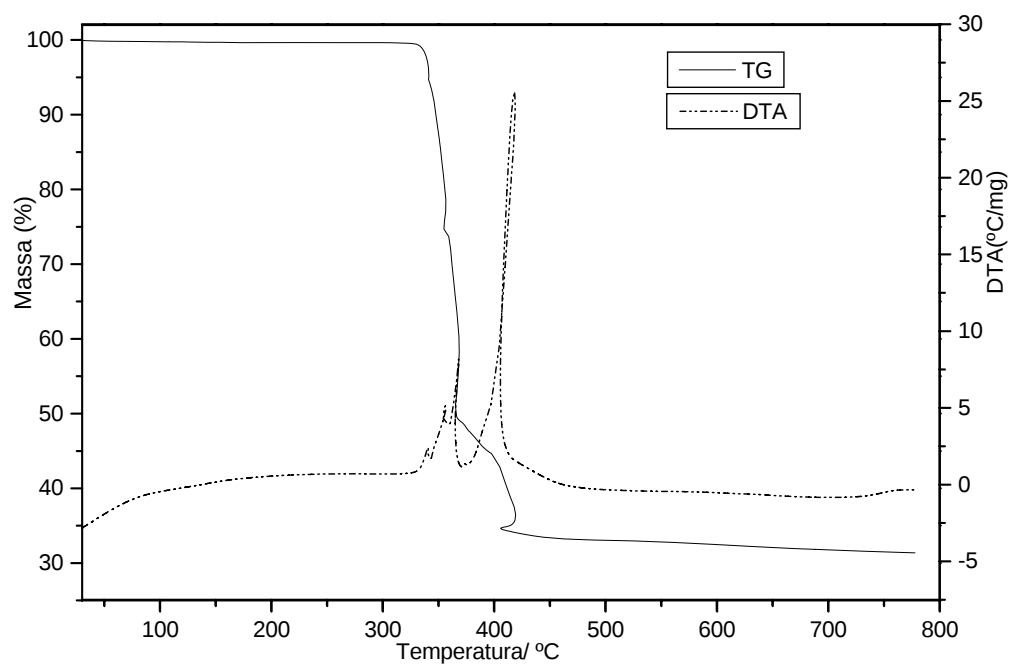


Figura 5.4. (C) – Curvas TG-DTA do 2-metoxibenzoato de sódio (7.516mg)

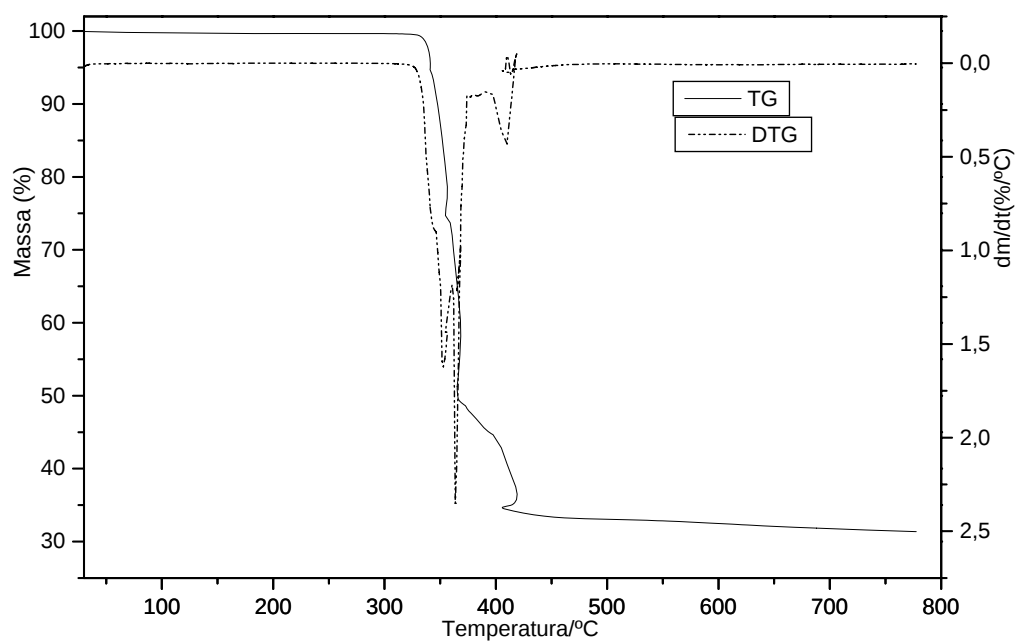


Figura 5.4. (D) – Curvas TG-DTG 2-metoxibenzoato de sódio(7.516mg)

Composto de manganês. As curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de manganês encontram-se nas figuras 5.4(E) e 5.4 (F). Essas curvas mostram que a decomposição térmica ocorre em duas etapas entre 220 – 330 e 330 – 415°C com perdas de 38,60% e 39,71%, associadas aos picos exotérmicos a 330 °C e 415 °C, respectivamente. Apesar da perda de massa da primeira etapa ser ligeiramente menor que a da segunda, o primeiro pico exotérmico é muito menor que o segundo evidenciando que na primeira etapa ocorre dois eventos térmicos simultâneos, isto é, a decomposição térmica (endotérmica) e reações de oxidação da matéria orgânica (exotérmico), e como saldo o evento exotérmico.

Os perfis das curvas TG, DTG e DTA da última etapa também mostram que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão.

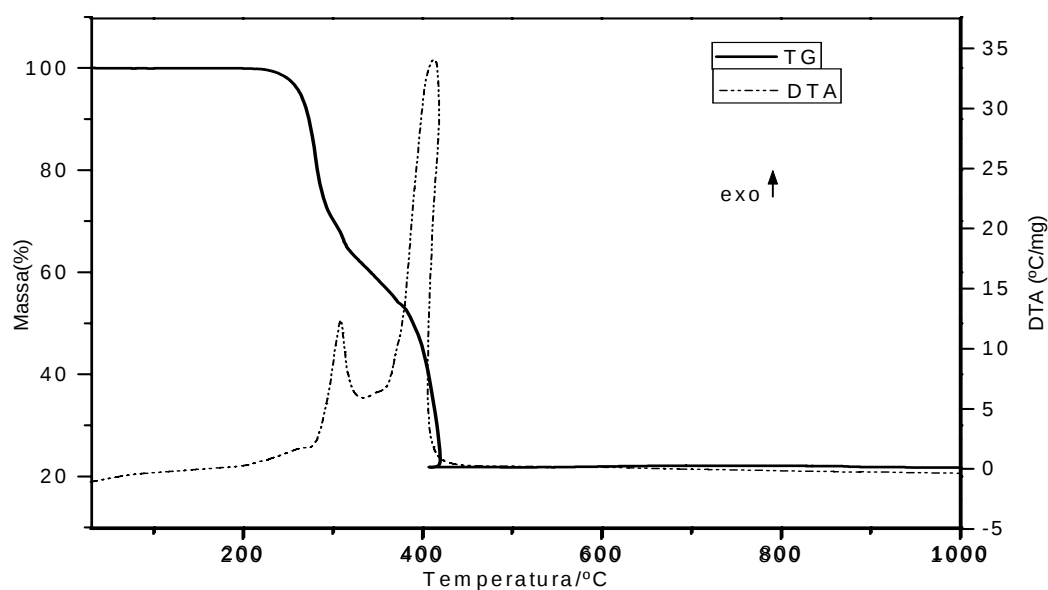


Figura 5.4. (E) – Curvas TG-DTA do composto 2-metoxibenzoato de Mn(II), (7.860mg)

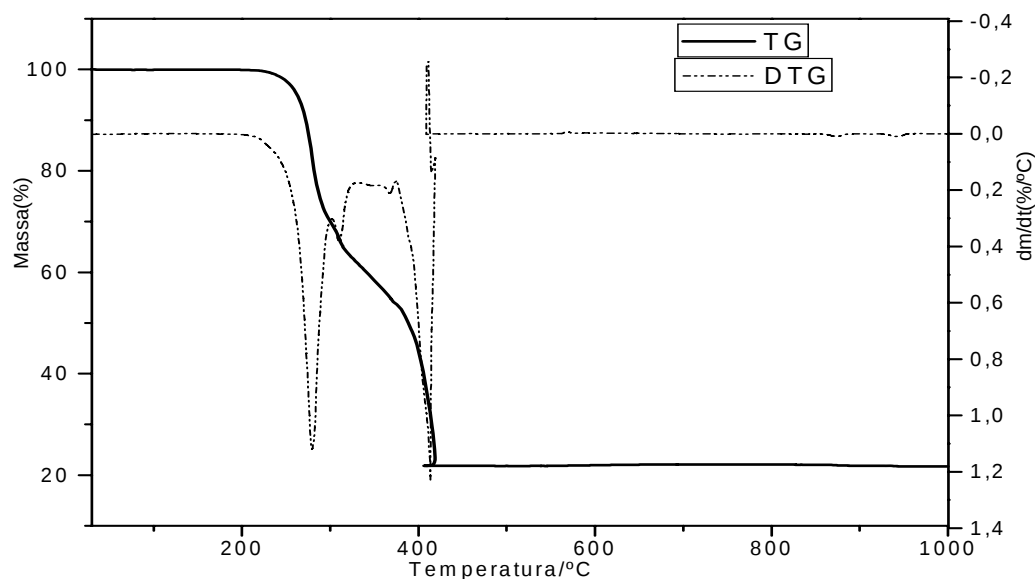


Figura 5.4. (F) – Curvas TG/DTG do composto 2-metoxibenzoato de Mn(II), (7.860mg)

Composto de cobalto. As curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de cobalto encontram-se nas figuras 5.4 (G) e 5.4 (H). Essas curvas mostram perda de massa em três etapas, sendo as duas primeiras associadas a picos exotérmicos e a última a pico endotérmico. As duas primeiras perdas de massa observadas entre 280 – 337 °C e 337 – 420 °C com perdas de 40.80% e 37.44%, respectivamente e em correspondência aos picos exotérmicos localizados a 337 °C e 420 °C, atribuídos a oxidação da matéria orgânica. As curvas TG-DTA, ainda mostram que a perda de massa na primeira etapa apesar de ser maior que a segunda, o calor liberado é menor, sugerindo que nessa etapa eventos endotérmico (decomposição térmica) e exotérmico (oxidação da matéria orgânica) ocorrem simultaneamente, tendo como saldo um pequeno pico exotérmico. Os perfis das curvas TG, DTG e DTA também mostram que a oxidação da matéria orgânica é acompanhada de combustão.

A última perda de massa observada entre 900 e 930 °C, associada ao pico endotérmico a 915 °C é atribuído a redução do $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$, e em concordância com outros compostos de cobalto já estudado (36).

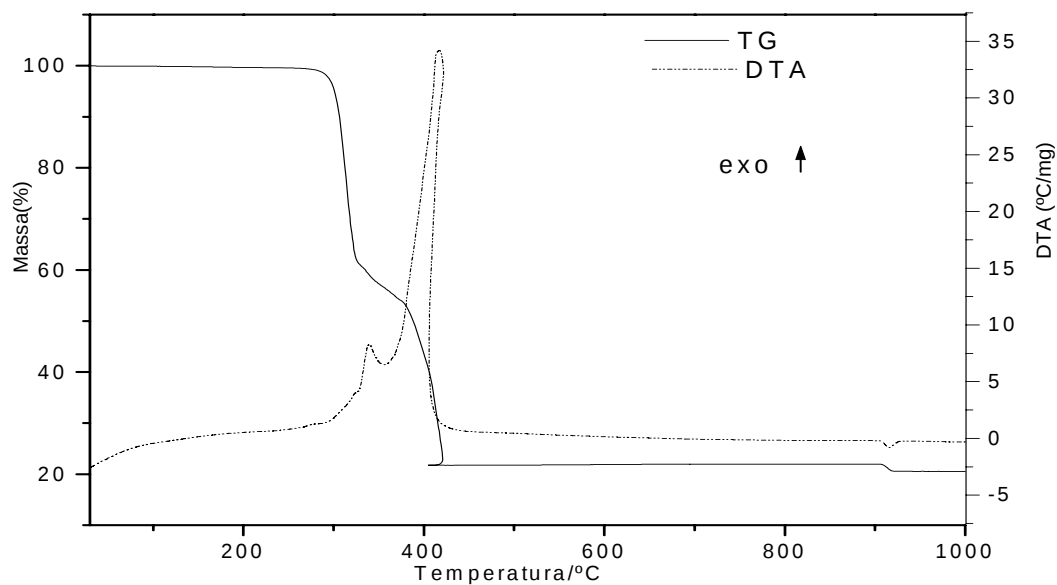


Figura 5.4. (G) – Curvas TG-DTA do composto 2-metoxibenzoato de Co(II), (7.760mg)

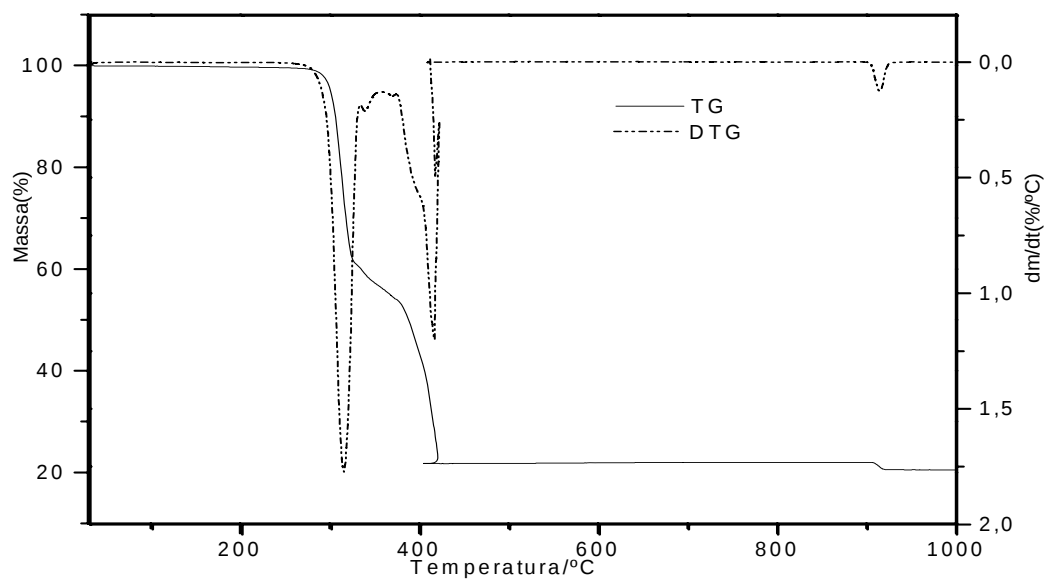


Figura 5.4. (H) – Curvas TG/DTG do composto 2-metoxibenzoato de Co(II), (7.760mg)

Composto de níquel. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos 2-metoxibenzoato de níquel encontram-se nas figuras 5.4 (I) e 5.4 (J). Apesar de a curva DTG sugerir três etapas consecutivas e/ou sobrepostas, a curva TG mostra duas etapas entre as temperaturas de 220 – 375 °C e 375 – 434 °C com perda de 39.53% em ambas as etapas. Em correspondência com a primeira perda de massa a curva DTA mostra apenas indício de uma endoterma evidenciando que nessa etapa eventos endotérmico e exotérmicos de intensidades semelhante ocorrem simultaneamente. O pico exotérmico observado a 434 °C e em correspondência com a segunda perda de massa é atribuído à oxidação da matéria orgânica. Os perfis das curvas TG, DTG e DTA, nessa etapa mostram que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão.

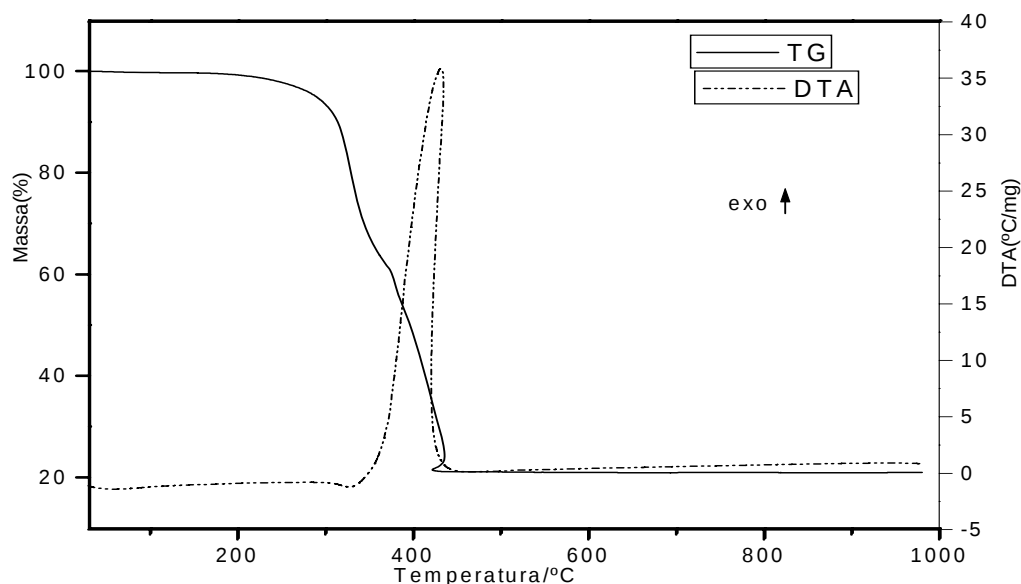


Figura 5.4. (I) – Curvas TG-DTA do composto 2-metoxibenzoato de Ni(II), (7.538mg)

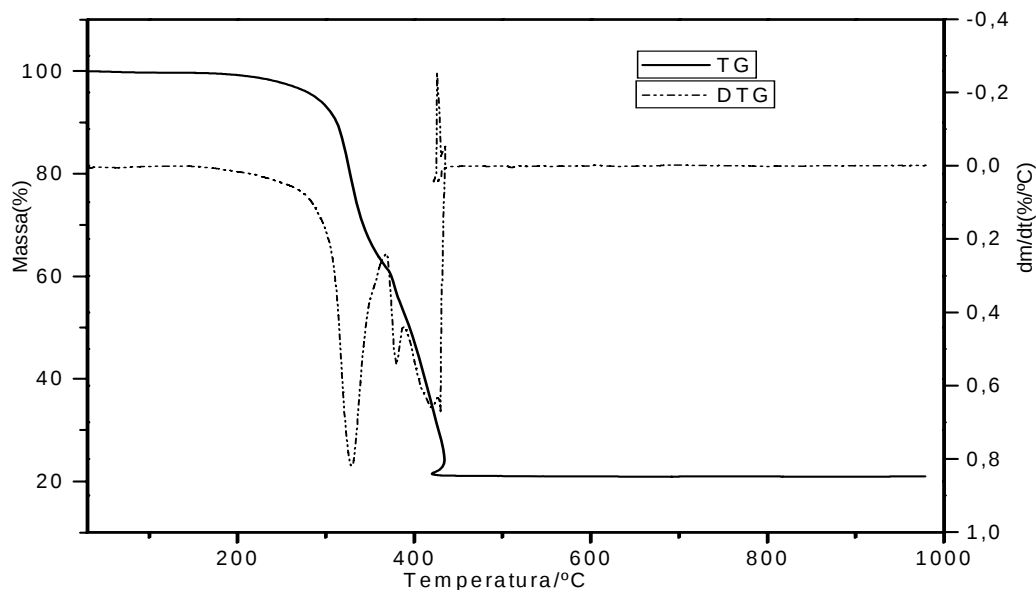


Figura 5.4. (J) – Curvas TG/DTG dos compostos 2-metoxibenzoato de Ni(II), (7.538mg)

Composto de cobre. As curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de cobre encontram-se nas figuras 5.4 (L) e 5.4 (M). Essas curvas mostraram que a decomposição térmica ocorre em três etapas com eventos térmicos em correspondência com essas perdas.

A primeira perda de massa observada entre 110 e 150 °C e em correspondência com o pico endotérmico a 145 °C é atribuído à desidratação do composto com perda de uma molécula de água (calcd= 4.69%; TG= 4.67%).

O composto anidro é estável até 215° e acima dessa temperatura a curva DTG mostra que a decomposição térmica ocorre em três etapas sendo as duas últimas sobrepostas, apesar de a curva TG sugerir duas etapas consecutivas entre 215 – 271 °C e 271 – 349 °C com perdas de 29.50% e 45.07%, respectivamente, o pico endotérmico a 227 °C seguido do exotérmico a 245 °C, ambos em correspondência com a primeira perda de massa do composto anidro, são atribuídos à decomposição térmica seguido de reações de oxidação. O pico exotérmico a 349 °C em correspondência com a última etapa é atribuído à oxidação e combustão da matéria orgânica.

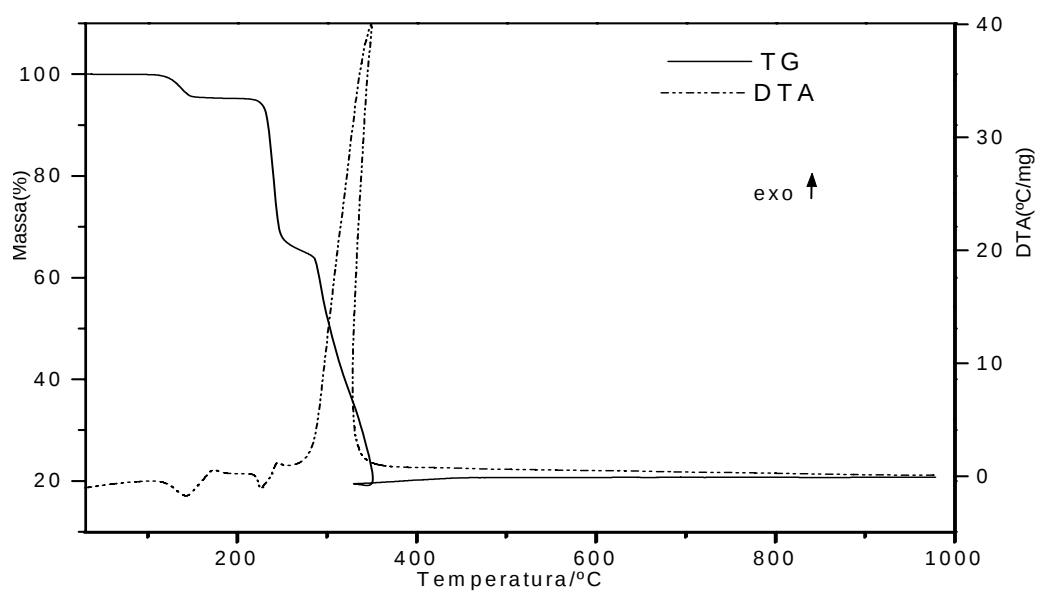


Figura 5.4. (L) – Curvas TG-DTA dos compostos 2-metoxibenzoato de Cu(II), (7.290mg)

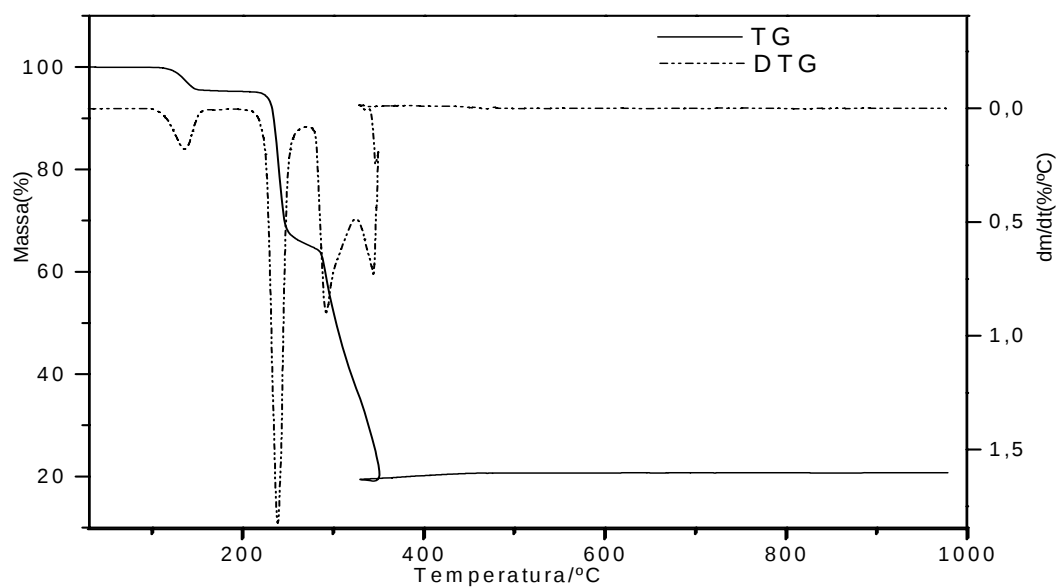


Figura 5.4. (M) – Curvas TG/DTG dos compostos 2-metoxibenzoato de Cu(II), (7.290mg)

Composto de zinco. As curvas TG-DTA e TG/DTG do metoxibenzoato de zinco encontram-se nas figuras 5.4 (N) e 5.4 (O). Essas curvas mostram que a decomposição térmica ocorre em várias etapas consecutiva e/ou sobrepostas e eventos térmicos atribuídos à fusão ou em correspondência com essas etapas. Apesar das curvas DTG mostrar perdas de massa em 6 etapas, a curva TG sugere duas etapas entre 217 – 282 °C e 282 – 490 °C, sendo esta última composta por três etapas sobrepostas, com perdas de 31.18% e 46.45%, respectivamente.

Os dois picos endotérmicos sobrepostos observados a 217 °C e 222 °C são atribuídos à fusão e decomposição térmica inicial, e que acima dessa temperatura até 282 °C, eventos endo e exotérmicos devem ocorrer simultaneamente, cujo saldo de calor não é suficiente para provocar o aparecimento de um evento endotérmico.

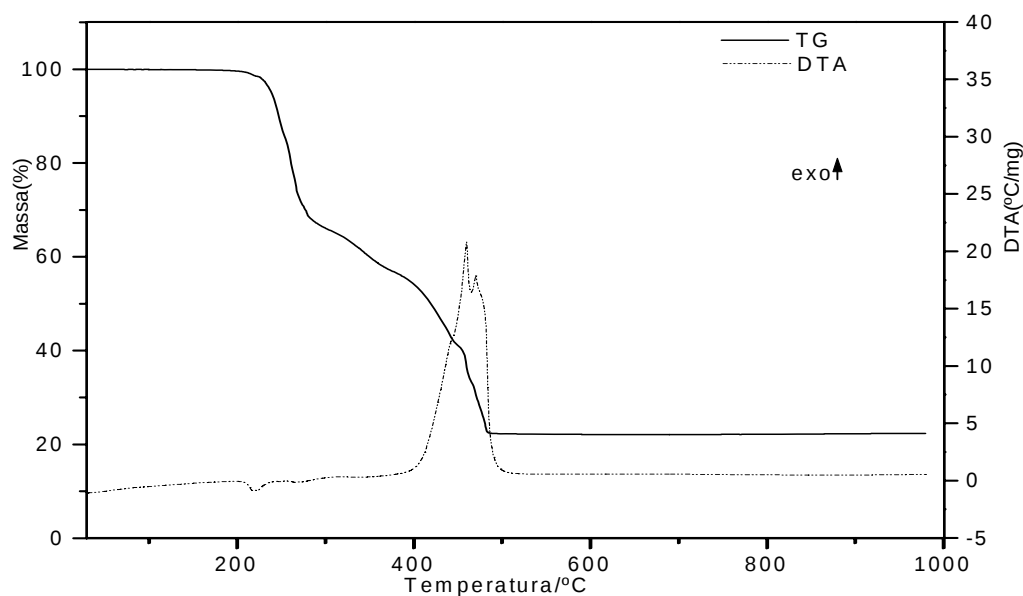


Figura 5.4. (N) – Curvas TG-DTA do composto 2-metoxibenzoato de Zn(II), (7.090mg)

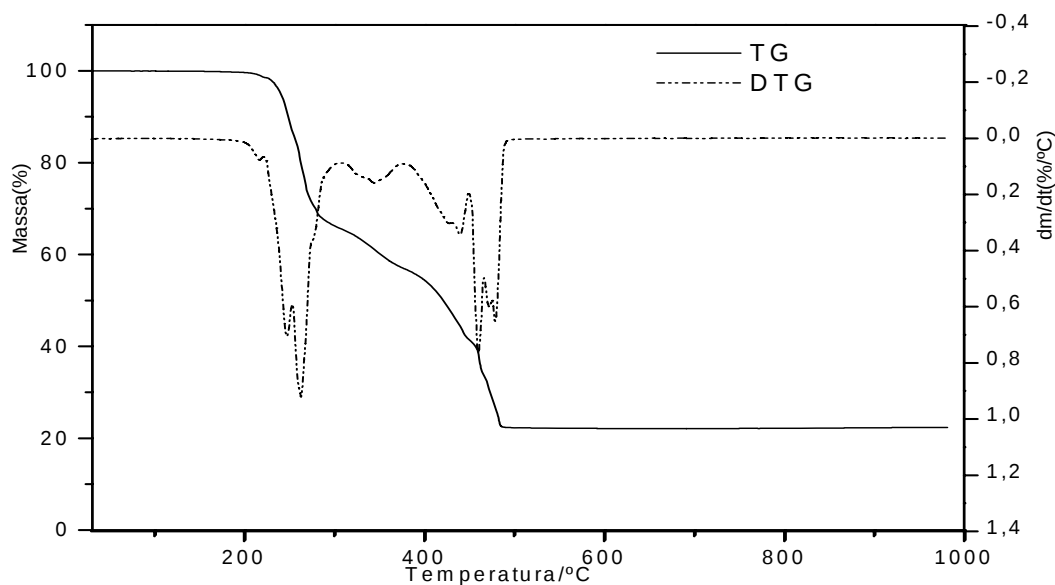


Figura 5.4. (O) – Curvas TG/DTG do composto 2-metoxibenzoato de Zn(II), (7.290mg)

5.4.1 Estequiometria dos compostos

A estequiometria dos compostos sintetizados foi estabelecida a partir dos resultados obtidos da termogravimetria e da complexometria, e os mesmos encontram-se na Tabela 5.4.1. Esses resultados estão de acordo com a fórmula geral: $M (2\text{-MeO-Bz})_2$, onde M representa os íons Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) e 2-MeOBz é o ânion 2-metoxibenzoato.

Tabela 5.4.1 Resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos estudados

Compostos	M(%)			L(perda)(%)		H₂O (%)		Resíduo
	Calcd	TG	EDTA	Calcd	TG	Calcd	TG	
Mn(L) ₂	15.38	15.62	15.50	78.65	78.31	—	—	Mn ₃ O ₄
Co(L) ₂	16.31	15.96	16.31	79.26	79.70	—	—	CoO
Ni(L) ₂	16.25	16.45	16.17	79.31	78.85	—	—	NiO
Cu(L) ₂ .1H ₂ O	16.55	16.57	16.20	79.28	79.26	4.69	4.67	CuO
Zn(L) ₂	17.78	17.97	17.45	77.87	77.63	—	—	ZnO

5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC dos 2-metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), encontram-se na figura 5.5. (A – E). Essas curvas mostram picos endotérmicos e exotérmicos em correspondência com os observados ou não nas curvas DTA. Os perfis dos eventos exotérmicos nas curvas DSC, bem como as temperaturas onde esses eventos ocorrem, também diferem dos observados nas curvas DTA. Essas diferenças são provocadas pelas condições experimentais, isto é, as curvas TG-DTA foram obtidas utilizando suporte de amostra sem tampa perfurada.

Na curva DSC do 2-metoxibenzoato de cobre, Figura 5.5 (D) o primeiro pico endotérmico a 148 °C é atribuído à desidratação. O terceiro pico observado em 245 °C, evento exo, sugere ser atribuído à oxidação do fragmento metoxi do composto e a exoterma entre 290 e 380 °C é atribuída à oxidação da matéria orgânica.

Na curva DSC dos compostos de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco, Figura 5.5 (A, B, C, D e E) o pico endotérmico a 283 °C (Mn), 315 °C(Co), 282 °C (Ni), 231 °C Cu(II) e 280 °C (Zn) é sugerido como decomposição inicial da matéria orgânica com perda do radical metóxi, e esses eventos térmicos não foram observados na curva DTA. A curva DSC desses compostos, também exibe uma exoterma, exceto para o composto de cobre, entre 340 e 600 °C com evidências de processos sobrepostos, sendo atribuídos à oxidação da matéria orgânica.

No 2-metoxibenzoato de zinco, o pico endotérmico que ocorre a 219 °C, sem nenhuma perda de massa observada na curva TG é atribuído à fusão do composto e em concordância com a curva DTA.

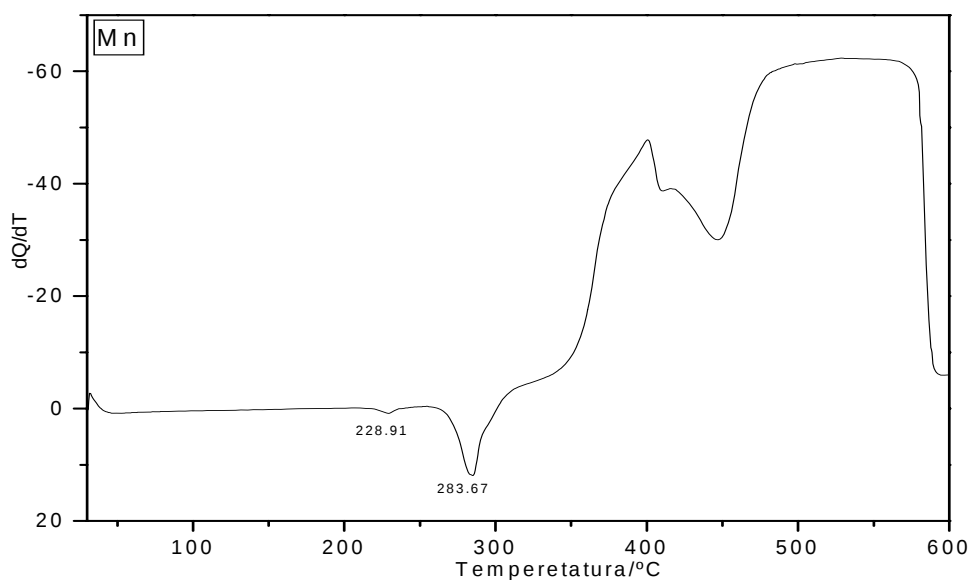


Figura 5.5. (A) – Curva DSC do composto 2-metoxibenzoato de Mn(II), (5.24mg)

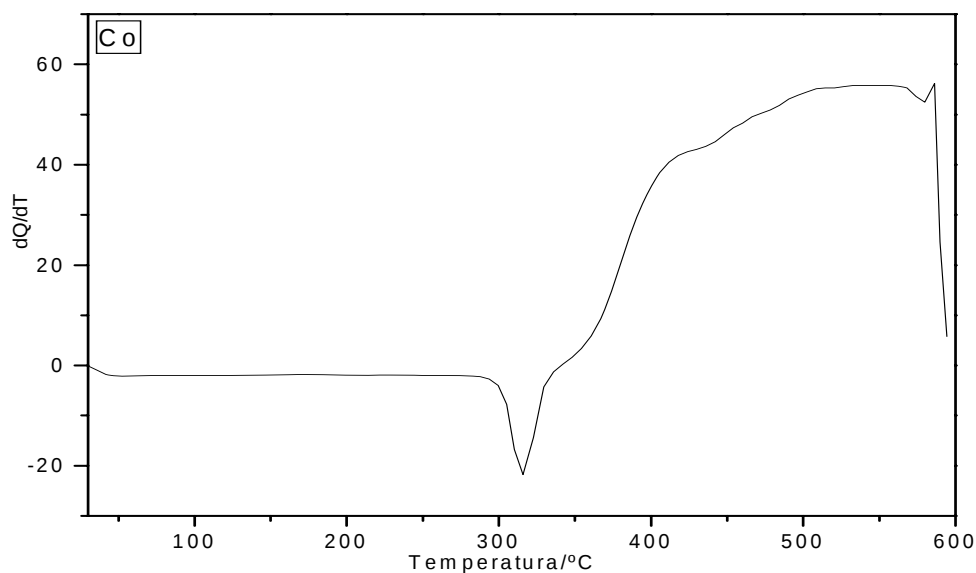


Figura 5.5. (B) – Curva DSC do composto 2-metoxibenzoato de Co(II), (5.10mg)

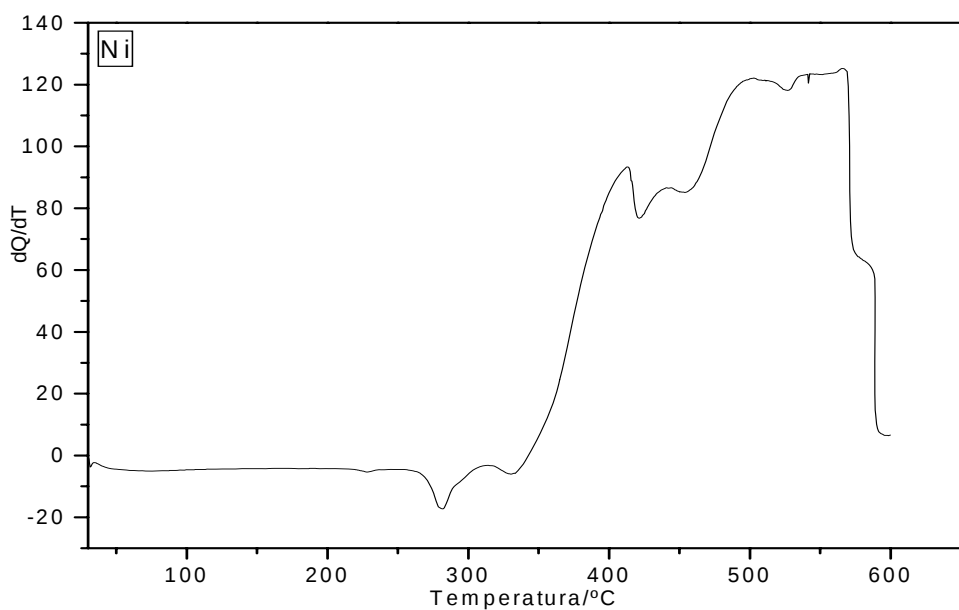


Figura 5.5. (C) – Curva DSC do composto 2-metoxibenzoato de Ni(II), (5.43mg)

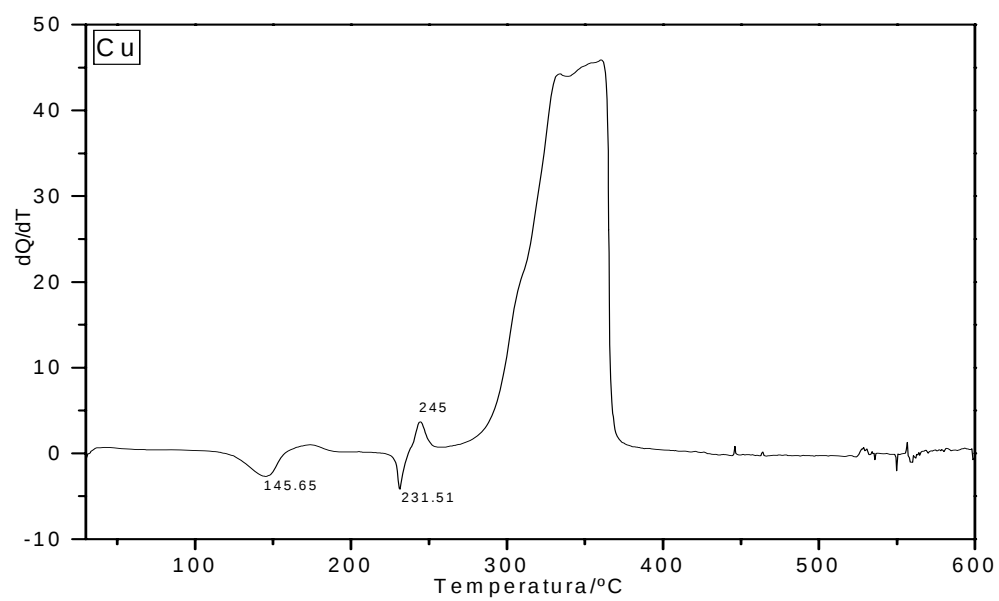


Figura 5.5. (D) – Curva DSC do composto 2-metoxibenzoato de Cu(II), (1.05mg)

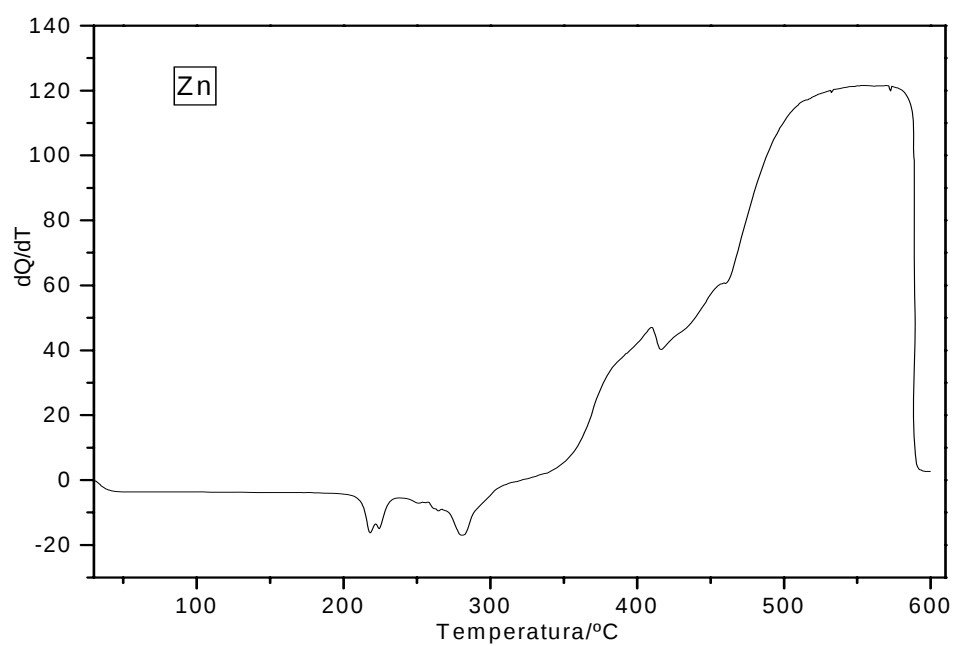


Figura 5.5. (E) – Curva DSC do composto 2-metoxibenzoato de Zn(II), (5.34mg)

5 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos através das curvas TG e da complexometria com EDTA, foi possível estabelecer a estequiometria desses compostos, que apresentaram a fórmula geral: $ML_2 \cdot nH_2O$, sendo M= Mn (II), Co (II), Ni(II) Cu (II) e Zn (II) e L = 2-metoxibenzoato, com n = 1 para o composto de cobre e n=0 para os demais compostos.

O processo de decomposição térmica desses compostos conforme curvas TG-DTA e TG/DTG encontra-se entre uma faixa de temperatura de 200 a 500 °C, onde todos apresentam combustão da matéria orgânica, exceto o composto de zinco, o qual em comparação as curvas termoanalíticas dos demais compostos observou-se que o calor envolvido na decomposição térmica desse composto é muito menor aos demais compostos.

Conforme difratogramas de raios X (método do pó) os metais da série estudada com o ligante ácido 2-metoxibenzóico tem tendência de se organizar em sistema cristalino semelhante.

As curvas DSC permitiram elucidar eventos térmicos tais como desidratação, fusão e decomposição.

Com relação à ligação metal-ligante, pode-se sugerir, baseado nos espectros de absorção na região do infravermelho que a coordenação nos compostos é feita principalmente através do carboxilato, em virtude do deslocamento de frequência observado quando-se compara os espectros desses compostos com o sal de sódio. Permitindo de acordo com os valores de deslocamento sugerir que o íon carboxilato está coordenado ao metal de forma unidentada.

6 REFERÊNCIAS

- 1 DAVIDSON, P. M.; BRANEN, L. A. **Food science technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993. p. 11-49.
- 2 YUN, S. J.; KANG, S. K.; YUN, S. S. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. **Thermochim. Acta**, v. 331, p. 13-19, 1999.
- 3 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal stability of 2,3,4-, 2,4,5- and 3,4,5-trimethoxybenzoates of light lanthanides. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 60, p. 131-138, 2000.
- 4 FERENC, W.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. Comparison of some properties of 2,3- and 3,5-dimethoxybenzoates of light lanthanides. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 74, p. 511-519, 2003.
- 5 CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGWA, Y.; RIZALLA, N. Thermodynamics of complexation of lanthanides by benzoic and isophthalic acids. **Inorg. Chem.**, v. 21, p. 3722-3724, 1982.
- 6 DUNN, G. E. McDonald. Infrared spectra of aqueous sodium benzoates and salicylates in the carboxyl-stretching region: chelation in aqueous sodium salicylates. **Can. Journal Chem.**, v. 47, p. 4577-4587, 1969.
- 7 LAM, A. W. H.; WANG, W. T.; GAO, S.; WEN, G.; ZHANG, X. X. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives. **Eu. J. Inorg. Chem.**, p. 149-163, 2003.
- 8 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates salts of organic acids. **Anal. Chem.**, v. 17, p. 295-299, 1957.
- 9 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates salts of organic acids. **Anal. Chem.**, v. 29, p. 800-802, 1957.
- 10 GALWEY, A. K. The thermal decomposition of nickel benzoate and of the nickel salt of cyclohexanecarboxylic acid. **J. Chem. Society**, v. 1152, p. 6188-6194, 1965.

- 11 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V. Preparation and study of some properties of rare-earth element o-methoxybenzoates of the cerium subgroup. **Russian J. Inorg. Chem.**, v. 21, p. 661-663, 1976.
- 12 PIRKES, S. B.; LAPITSKAYA, A. V.; MAKUSHOVA, G. N. Thermal decomposition of the rare-earth element (cerium subgroup) o-methoxybenzoates. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 21, p. 816-818, 1976.
- 13 MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; GOPPE, S. O.; PIRKES, S. B. Thermographic and thermogravimetric investigation of lanthanide o-methoxybenzoates of the yttrium subgroup. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 24, p. 1574-1576, 1979.
- 14 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; TSILINA, N. P. Complex formation by certain lanthanide o-methoxybenzoates in water-ethanol solution. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 28, p. 1684-1685, 1983.
- 15 LEWANDOWSKI, W. Effect of lanthanides on the aromatic system of benzoic acid. **J. Molec. Struct.**, v. 101, p. 93-103, 1983.
- 16 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Thermographic and infrared spectroscopic investigation of the cerium subgroup lanthanide 3,4-dimethoxybenzoates. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 29, p. 531-534, 1984.
- 17 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B.; LEVINA, E. Yu. Preparation e X-ray diffraction and infrared spectroscopic investigation of lanthanide p-methoxybenzoate. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 30, p. 652-655, 1985.
- 18 LEWANDOWSKI, W.; BARANSKA, H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **J. Raman Spectrosc.**, v. 17, p. 17-22, 1986.
- 19 AKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Infrared spectroscopic and thermogravimetric investigation of lanthanide m-methoxybenzoates. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 32, p. 489-491, 1987.
- 20 GLOWIAK, T.; KOZLOWSKI, H.; STRINNA ERRE, L.; GULINATI, B.; MICERA, G.; POZZI, A.; BRUNNI, S. Polymeric complexes of 3-hydroxy-4-methoxy- and 3-methoxy-4hydroxybenzoic acids. Crystal structure of the linear-chain complex of Co^{II} with 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid. **J. Coord. Chem.**, v. 25, p. 75-85, 1992.

- 21 BRZYSK, W.; KARASINSKI, S. Thermal decomposition of thorium(IV) salts of benzenecarboxylic acids in air atmosphere. I. Thorium(IV) salts of benzoic and 4-methoxybenzoic acids. **J. Thermal Anal.**, v. 39, p. 429-436, 1993.
- 22 FERENC, W.; BOCIAN, B. J. Thermal and spectral behaviour of 5-chloro-2-methoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **Thermal Anal. Cal.**, v. 62, p. 831-843, 2000.
- 23 BOCIAN, B.; CZAJKA, B.; FERENC, W. Thermal and spectral characterization of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 66, p. 729-741, 2001.
- 24 CZAJKA, B.; BOCIAN, B.; FERENC, W. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La(III), Gd(III) and Lu(III) complexes. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 67, p. 631-642, 2002.
- 25 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal properties of complexes of lanthanides(III) and some of d-block element with 5-chloro-2-methoxybenzoic acid. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 74, p. 521-527, 2003.
- 26 FERENC, W.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. 2,3-dimethoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 71, p. 375-386, 2003.
- 27 FERENC, W.; BOCIAN, B.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. Spectral, thermal and magnetic studies of 2-chloro-5-nitrobenzoates of rare earth elements(III). **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 76, p. 179-192, 2004.
- 28 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **J. Thermal Anal. Cal.**, v. 79, p. 1-6, 2005.
- 29 RODRIGUES, E. C.; VALLEJO, A. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, nickel and copper. **Eclet. Quim.**, v. 30, p. 15-20, 2005.

- 30 VALLEJO, A. C.; SIQUEIRA, A. B.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate of some bivalent transition metal ions. **Eclet. Quim.**, v. 30, p. 7-13, 2005.
- 31 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- 32 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: GIZ, 2005. p. 17-18.
- 33 SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 71-216.
- 34 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxilato complexes and type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 35 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. part B, p. 57-62.
- 36 XU, Z. P.; ZENG, H. C. Thermal evolution of cobalt hydroxides: a comparative study of their various structural phases. **J. Mater. Chem.**, v. 8, p. 2499-2506, 1988.