

Eclética química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

atadorno@iq.unesp.br

ISSN (Versión impresa): 0100-4670

ISSN (Versión en línea): 1678-4618

BRASIL

2005

J. D. S. de Oliveira / D. J. Barilli / M. Hamer / O. S. Siqueira / M. Ionashiro  
ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS DE AG+ E PB2+  
COM O LIGANTE 1,4-BIS(3-CARBÓXI-3-OXO-PROP-1- ENIL)BENZENO

*Eclética química*, July-September, año/vol. 30, número 003

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

pp. 73-77

## Estudo do comportamento térmico dos compostos de $\text{Ag}^+$ e $\text{Pb}^{2+}$ com o ligante 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno

J. D. S. de Oliveira<sup>I</sup>, D. J. Barilli<sup>I</sup>, M. Hamer<sup>II</sup>, O. S. Siqueira<sup>III</sup>, M. Ionashiro<sup>IV</sup>

<sup>I</sup> QUIBIMA - Unioeste - 85903-000 - Toledo PR - Brasil

<sup>II</sup> Curso de Química - Unioeste - 85903-000 - Toledo PR - Brasil

<sup>III</sup> Departamento de Química - UFMS - 79070-900 - Campo Grande MS - Brasil

<sup>IV</sup> Departamento de Química Analítica - IQ - UNESP - 14800-900 - Araraquara SP - Brasil

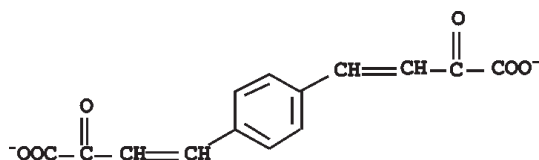
**Resumo:** Este trabalho reporta o estudo de compostos binários do dicarboxilato 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{COO}-)_2$ , com os cátions metálicos  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , obtidos a partir de soluções aquosas do ligante e dos nitratos dos cátions metálicos, em proporções estequiométricas. Para a caracterização e o estudo do processo de decomposição térmica desses compostos foram empregadas Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Elemental (C, H), Complexometria com EDTA, Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

**Palavras-chave:** 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno;  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ; TG; DSC.

### Introdução

Diversos complexos de íons metálicos com derivados do ácido benzalpirúvico têm sido preparados e estudados em solução [1-6]. A literatura também apresenta outros estudos acerca desses compostos no estado sólido [7-11].

Num outro estudo, o ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno foi obtido como intermediário na síntese de alguns compostos orgânicos [12], tendo sido realizados estudos termoanalíticos [13], fotofísicos e fotoquímicos desse ligante [14], cuja estequiometria permite caracterizá-lo, também, como um derivado do ácido benzalpirúvico.



1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno [Bis-BP]

Em decorrência desses estudos, propôs-se a síntese e a caracterização de compostos dos íons metálicos  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com o referido ligante.

### Material e Métodos

O ligante (bis-bp) foi obtido como sal dissódico mediante a reação do tereftalaldeído com piruvato de sódio, em meio de água/etanol, e adição de solução de hidróxido de sódio, como descrito na literatura [12-13]. Soluções aquosas do ligante e dos nitratos de prata e chumbo foram preparadas por simples dissolução. Os compostos foram sintetizados por precipitação, a partir da adição das soluções aquosas dos sais de nitrato dos cátions metálicos à solução aquosa do ligante, de forma lenta e sob agitação constante, mantendo-se a proporção estequiométrica metal:ligante de 2:1 para o composto de  $\text{Ag}^+$  e de 1:1 para o de  $\text{Pb}^{2+}$ . Os precipitados foram então filtrados em papel Whatman nº 41, lavados, secos à temperatura ambiente, e depois mantidos em estufa a 60°C por 72

horas, sendo finalmente estocados sob silicagel, em dessecador.

Empregaram-se FT-IR, análise elementar (C, H), complexometria com EDTA, TG e DSC para caracterização dos compostos.

Os espectros de absorção na região do IV foram obtidos em equipamento Michelson MB Series FT-IR Spectrometer, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , com os compostos suportados em pastilha de KBr.

Dados de análise elementar para C e H foram obtidos para o composto de prata em equipamento Elemental Analyser Perkin Elmer, mod. 2400.

A titulação por complexometria com EDTA foi empregada para análise do composto de chumbo, utilizando-se bureta automática digital Eppendorf, mod. M.

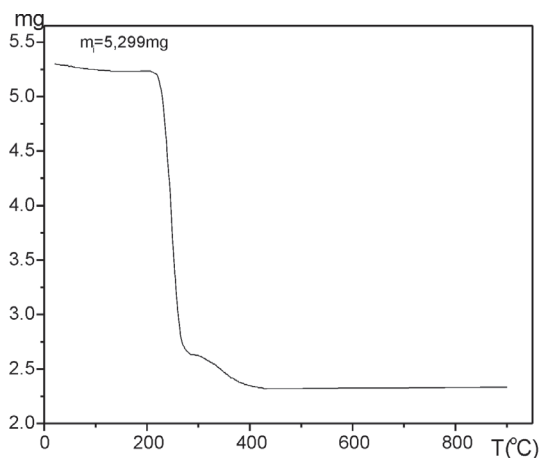
As curvas TG e DSC dos compostos foram obtidas em equipamento Shimadzu TGA50 e DSC50 System, empregando-se atmosfera de ar sintético com fluxo de  $100\text{ mL min}^{-1}$  e razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ . Foi utilizado cadinho de alumina para a obtenção das curvas TG e de alumínio com tampa perfurada para as curvas DSC.

## Resultados e Discussão

Os dados da Termogravimetria permitiram concluir sugerir para os compostos sintetizados as estequiometrias  $\text{Ag}_2\text{L}\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Pb}_2\text{L}_2\cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$ , em que  $\text{L}=\text{Bis-BP}$ .

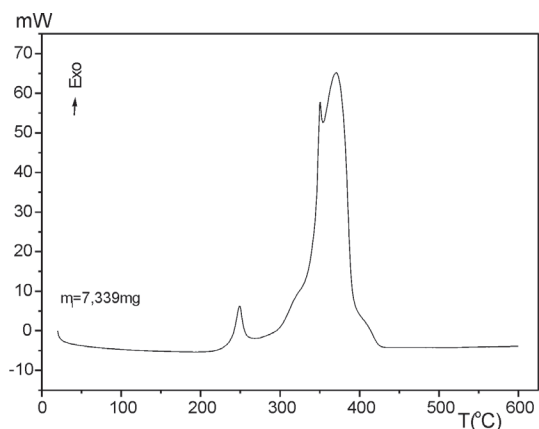
A curva TG do composto de  $\text{Ag}^+$  (massa inicial: 5,299mg) (Fig. 01) mostra perdas de massa em três etapas consecutivas. A primeira etapa correspondendo ao processo de desidratação, com a eliminação de  $0,25\text{H}_2\text{O}$  (calc.: 0,92%; exp.: 1,15%), permitindo constatar para o composto uma estabilidade térmica até a temperatura de  $206^\circ\text{C}$ , quando tem início o processo de decomposição exotérmica do composto anidro. A segunda etapa de perda de massa (calc.: 48,78%; exp.: 49,03%), observada entre  $206$  e  $288^\circ\text{C}$ , foi atribuída a um processo de perda parcial do composto,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-)_2$ , com formação de resíduo carbonizado. A última perda de massa (calc.: 6,50%; exp.: 6,23%), observada entre  $288$  e  $436^\circ\text{C}$ , foi atribuída à combustão desse resíduo carbonizado, com formação de  $\text{Ag}^0$  como resíduo final (calc.: 43,80%; exp.: 43,59%). A variação de perda de massa total verificada na curva TG é concordante

com os resultados calculados (calc.: 56,20%; exp.: 56,41%). A combustão da matéria orgânica do composto, verificada na segunda etapa de perda de massa, evidencia a evolução de CO na atmosfera do forno e conseqüente oxidação a  $\text{CO}_2$ , favorecendo a redução do cátion metálico ao final do processo de decomposição, na terceira etapa de perda de massa, observação esta concordante com o diagrama de Ellingham [15].



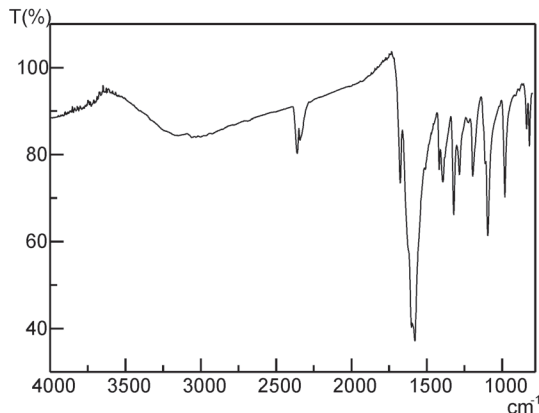
**Figura 01.** Curva TG do composto de prata.

Por sua vez, a curva DSC do composto de  $\text{Ag}^+$  (massa inicial: 7,399mg) (Fig. 02) não mostra nenhum evento térmico em correspondência com o processo lento de desidratação evidenciado pela curva TG, sugerindo essa observação que o calor absorvido para a eliminação da pequena quantidade de água não foi suficiente para ser detectada pela Calorimetria Exploratória Diferencial. O pico exotérmico observado a  $250^\circ\text{C}$  foi atribuído à decomposição térmica do composto em correspondência com o de decomposição na segunda etapa de perda de massa observada na curva TG. Finalmente, verifica-se uma exoterma entre  $280$  e  $430^\circ\text{C}$ , com um ombro a  $320^\circ\text{C}$ , máximos a  $350^\circ\text{C}$  e  $370^\circ\text{C}$  e outro ombro a  $400^\circ\text{C}$ , correspondendo a intenso fluxo de calor relativo à perda de massa decorrente da decomposição do resíduo carbonizado formado na etapa anterior e simultânea redução do cátion metálico a  $\text{Ag}^0$ .



**Figura 02.** Curva DSC do composto de prata.

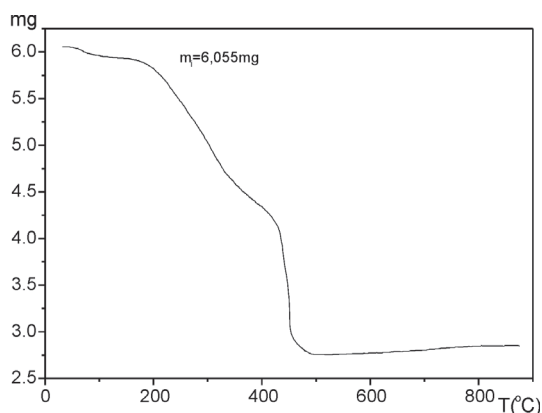
O correspondente espectro de FT-IR (Fig. 03) permite caracterizar o estiramento da carbonila cetônica ( $\nu_{\text{CO}}$ ) em  $1602\text{cm}^{-1}$  e os resultados da análise elemental (calc.: C, 34,14%; H, 1,74%; exp.: C, 34,25%; H, 1,97%) são concordantes com a estrutura proposta com base na curva TG do composto.



**Figura 03.** Espectro de FT-IR do composto de prata.

A curva TG do composto de  $\text{Pb}^{2+}$  (massa inicial: 6,055mg) (Fig. 04) ilustra um processo de perda de massa em três etapas, seguidas de um processo de ganho de massa numa quarta etapa. A primeira perda de massa é correspondente ao processo de desidratação, com a eliminação de  $1,0\text{H}_2\text{O}$  (calc.: 1,84%; exp.: 1,83%), permitindo constatar para o composto uma estabilidade térmica

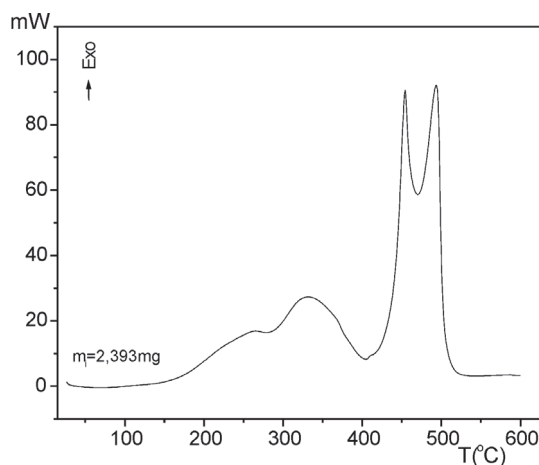
até a temperatura de  $138^\circ\text{C}$ , quando tem início o processo de decomposição do composto anidro. A segunda etapa de perda de massa (calc.: 26,24%; exp.: 26,33%), observada entre  $138$  e  $387^\circ\text{C}$ , foi atribuída a uma perda parcial do composto,  $[\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CH}=\text{CH}-)_2]$ . A terceira etapa (calc.: 26,22%; exp.: 26,34%), observada entre  $387$  e  $507^\circ\text{C}$ , foi atribuída à combustão do resto do ligante, com formação de  $\text{PbO}$ . Finalmente, observa-se na curva TG um ganho de massa entre  $507$  e  $900^\circ\text{C}$  (calc.: 1,64%; exp.: 1,57%), devido ao processo de oxidação do  $\text{PbO}$  a  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Estes resultados da curva TG permitiram sugerir para o composto a fórmula  $\text{Pb}_2\text{L}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .



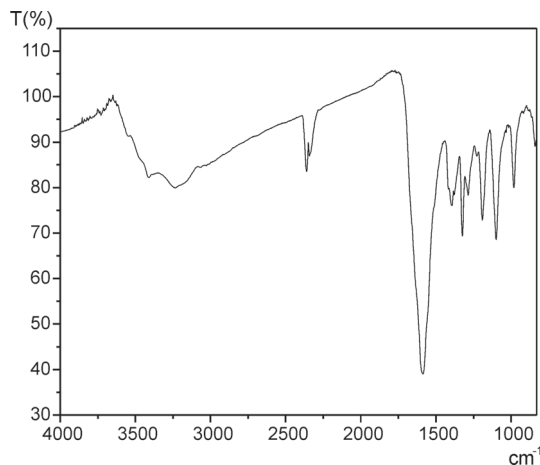
**Figura 04.** Curva TG do composto de chumbo (II).

Quanto à curva DSC do composto de  $\text{Pb}^{2+}$  (massa inicial: 2,393mg) (Fig. 05), esta não mostra nenhum evento térmico em correspondência com o processo lento de desidratação evidenciado pela curva TG, sugerindo essa observação, igualmente como no caso do composto de prata, que o calor absorvido para a eliminação da pequena quantidade de água não foi suficiente para ser detectado.

A exoterma observada entre  $138$  e  $400^\circ\text{C}$ , com máximos a  $264$  e  $332^\circ\text{C}$  foi atribuída à decomposição térmica do composto em correspondência com a segunda etapa de perda de massa observada na curva TG. Finalmente, verifica-se uma exoterma entre  $400$  e  $520^\circ\text{C}$ , com picos a  $455^\circ\text{C}$  e a  $494^\circ\text{C}$ , correspondendo a intenso fluxo de calor relativo à terceira etapa de perda de massa do ligante verificada na curva TG, com a formação de  $\text{PbO}$ .

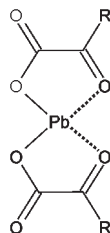


**Figura 05.** Curva DSC do composto de chumbo (II).



**Figura 06.** Espectro de Infravermelho do composto de chumbo (II).

O espectro de FT-IR do composto de  $Pb^{2+}$  (Fig. 06) apresenta uma banda de absorção de forte intensidade a  $1586\text{cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento da carbonila cetônica do ligante. Em comparação com o espectro de FT-IR do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno, verifica-se o deslocamento das bandas de absorção do estiramento do grupo carboxilato desse ligante [13] para menor número de onda, com sobreposição à banda de absorção da carbonila cetônica. Esta observação evidencia que, além da coordenação predominante do ânion carboxilato ao íon metálico, ocorre também coordenação da carbonila, indicando caráter bidentado para os terminais  $-OC-COO-$  do ligante, com a formação de anéis de cinco membros nesses terminais [1-6,16-19].



Desta forma, o composto de chumbo caracteriza-se como complexo, por influência da coordenação do ânion carboxilato dos terminais do ligante, com contribuição da carbonila cetônica.

O teor de metal do composto de chumbo foi determinado por complexometria com EDTA, empregando-se alaranjado de xilenol como indicador [20], sendo concordante com o resultado da curva TG correspondente, conforme ilustra a tabela a seguir.

**Tabela 1.** Teor de metal do composto de chumbo (II), determinado por complexometria com EDTA

| Massa do composto (g) | Teor (%) |         |          |
|-----------------------|----------|---------|----------|
|                       | EDTA     | Teórico | Curva TG |
| 0,0323                | 42,64    | 42,42   | 42,25    |

## Conclusões

Por intermédio das curvas TG foram estabelecidas as estequiometrias, os processos de decomposição térmica e a estabilidade térmica dos compostos. Também os dados da análise elementar e da complexometria com EDTA são concordantes com as estequiometrias propostas para os compostos.

As curvas DSC ilustram a variação de calor (mW) envolvida nas etapas de decomposição térmica dos compostos anidros, em concordância com as curvas TG, e os espectros de FT-IR dos compostos permitem caracterizá-los, evidenciando o estiramento da carbonila cetônica ( $\nu_{CO}$ ) relativo ao composto de prata e a participação da carbonila

cetônica dos terminais do ligante no processo de complexação do cátion metálico no caso do composto de  $Pb^{2+}$ .

nardo de Souza Viana (Deptº de Química/UFMS) pelos espectros de FT-IR, e ao Prof. Dr. José Renato Jurkvicz Delben (Deptº de Física/UFMS) pelas curvas TG e DSC.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Fundo Paraná (Convênio 04/2001), ao Prof. MSc. Luis Leo-

Recebido em: 18/04/2005

Aceito em: 16/08/2005

J. D. S. de Oliveira, D. J. Barilli, M. Hamer, O. S. Siqueira, M. Ionashiro. Thermal behaviour of 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-en-1-yl)benzene compounds with  $Ag^+$  and  $Pb^{2+}$

**Abstract:** This work reports the study of solid binary compounds of the 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-en-1-yl)benzene dicarboxylate [Bis-BP],  $C_6H_4(-CH=CH-CO-COO-)_2$ , with the metal ions  $Ag^+$  and  $Pb^{2+}$ . The compounds were obtained from addition of aqueous solutions of the metal ions to the aqueous solution of the ligand, in stoichiometric ratio. Characterization and study of the process of thermal decomposition of these compounds were performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Elemental Analysis (C, H), EDTA Titration, Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

**Keywords:** 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-en-1-yl)benzene acid;  $Ag^+$ ;  $Pb^{2+}$ ; TG; DSC.

## Referências

- [1] N. C. S. Pereira, C. B. Melios, R. N. Marques, O. S. Siqueira, M. de Moraes, M. Molina and M. Ionashiro, J. Alloys Comps. 249 (1997) 94.
- [2] R. N. Marques, C. B. Melios, N. C. S. Pereira, O. S. Siqueira, M. de Moraes, M. Molina and M. Ionashiro, J. Alloys Comps. 249 (1997) 102.
- [3] O. S. Siqueira, C. B. Melios, M. Ionashiro, M. de Moraes and M. Molina, J. Alloys Comps., 225 (1995) 267.
- [4] C. B. Melios, M. Ionashiro, H. Redigolo, M. H. Miyano and M. Molina, Eur. J. Solid. State Inorg. Chem. 28 (1991) 291.
- [5] C. B. Melios, J. T. S. Campos, M. A. C. Mazzeu, L. L. Campos, M. Molina and J. O. Tognolli, Inorg. Chim. Acta 139 (1987) 163.
- [6] C. B. Melios, V. R. Torres, M. H. A. Mota, J. O. Tognolli and M. Molina, Analyst 109 (1984) 385.
- [7] L. C. S. de Oliveira, C. B. Melios, M. S. Crespi, C. A. Ribeiro and M. Ionashiro, Thermochim. Acta 219 (1993) 215.
- [8] L. C. S. de Oliveira, D. E. Rasesa, J. D. S. de Oliveira, C. B. Melios e M. Ionashiro, Anais Assoc. Bras. Quím. 47(1) (1998) 75.
- [9] M. H. Miyano, C. B. Melios, C. A. Ribeiro, H. Redigolo and M. Ionashiro, Thermochim. Acta 221 (1993) 53.
- [10] D. E. Rasesa, L. C. S. Oliveira, C. B. Melios, M. Ionashiro, Thermochim. Acta 250 (1995) 151.
- [11] L. C. S. de Oliveira, D. E. Rasesa, O. S. Siqueira, J. R. Matos, C. B. Melios and M. Ionashiro, Thermochim. Acta 275 (1996) 269.
- [12] A. I. Baba, W. Wang, W. Y. Kim, L. Strong and T. H. Schmehl, Synthet. Comm. 24 (1994) 1029.
- [13] J. D. S. de Oliveira, C. Santos, D. C. Lenhard, K. C. Weber, M. Rockenbach, O. S. Siqueira e M. Ionashiro, Anais Assoc. Bras. Quím. 50(3) (2001) 121.
- [14] R. A. Bariccatti, M. F. da Rosa e J. D. S. de Oliveira, Ecl. Quím. 29(2) (2204) 15.
- [15] D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1990, p. 230.
- [16] A. Albert and E. P. Serjeant, The Determination of Ionization Constants, 3rd Edition, Chapman and Hall, London, 1984, p. 179.
- [17] W. Kemp, Organic Spectroscopy, 3rd Edition, Macmillan Press LTD, London, 1991.
- [18] R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, Identificação Espectrofométrica de Compostos Orgânicos, 3. ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- [19] C. D. Gutsche, Química de Compostos Carbonílicos, Edgard Blücher, São Paulo, 1969.
- [20] M. Ionashiro, C. A. F. Graner e J. Zuanon Netto, Ecl. Quím. 8 (1983) 29.