

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.24 São Paulo 1999

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701999000100007>

Estudo comparativo entre alguns benzalpiruvatos-fenil substituído de lantanídeos e ítrio no estado sólido.

Nedja Suely FERNANDES*

Marco Aurélio da Silva Carvalho FILHO**

Maria Inês Gonçalves LELES**

Massao IONASHIRO**

RESUMO: No presente trabalho avaliaram-se as etapas de decomposição térmica de alguns compostos de lantanídeos (III) e ítrio (III), envolvendo diferentes ligantes fenil substituído, derivados do benzalpiruvato, utilizando-se a termogravimetria (TG). Uma correlação foi realizada a partir dos teores dos íons metálicos, comparando-se os resultados obtidos por termogravimetria e titulação complexométrica com EDTA.

PALAVRAS-CHAVE: Termogravimetria (TG); benzalpiruvatos; lantanídeos; ítrio.

Introdução

A síntese de compostos envolvendo lantanídeos e ítrio com ligante fenil substituído, derivado do benzalpiruvato, vem sendo realizado no Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) no Instituto de Química de Araraquara. Esses compostos são estudados utilizando-se basicamente a Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Complexometria com EDTA. A partir de trabalhos já realizados, envolvendo alguns desses compostos, procurou-se fazer comparações com os dados obtidos pela Termogravimetria (TG) com relação a etapa de desidratação, etapas referentes a decomposição térmica do composto, os teores dos íons metálicos e os percentuais obtidos por Titulação complexométrica de modo a possibilitar algum tipo de correlação.

A [Figura 1](#) apresenta as estruturas dos ligantes utilizados na síntese dos compostos.

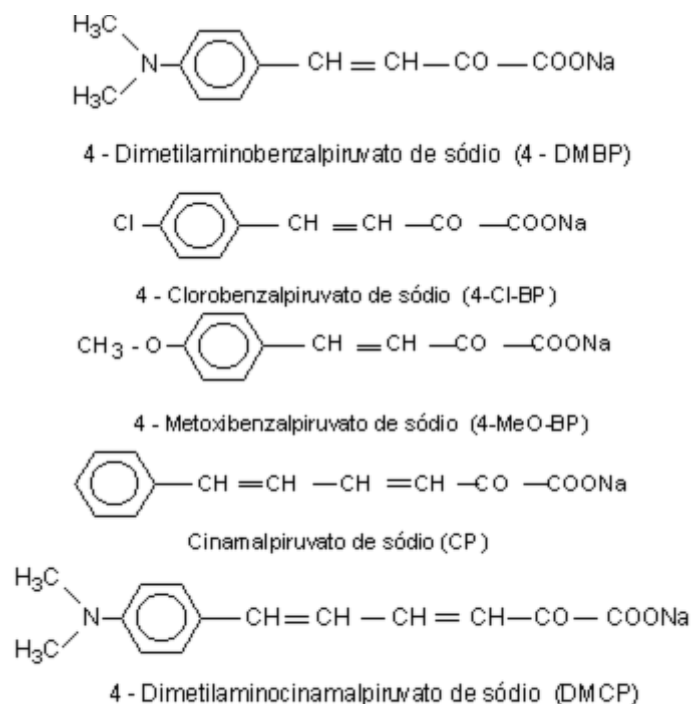


FIGURA 1 - Estruturas dos ligantes utilizados na síntese dos compostos.

Métodos de caracterização

Termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG dos compostos de lantanídeos e de ítrio, envolvendo os ligantes 4-Cl-BP, 4-MeOBP, CP e DMCP foram obtidas com o emprego de um termoanalisador TA4000 System, da Mettler, dotado de uma microbalança M3 com capacidade máxima para 150 mg e sensibilidade de 1 mg; forno TG50 capaz de operar até 1.000 °C, controlado por um microprocessador TC-11, com uma impressora Epson FX-800 acoplada. Utilizaram-se razão de aquecimento de 5 a 20 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar sintético de 150 mL min⁻¹ e cadinho de α -alumina.

Para os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio utilizou-se uma termobalança TGS-2 da Perkin-Elmer Corporation, capaz de operar até a temperatura de 1.000°C. Utilizou-se razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar sintético de 5 mL min⁻¹ e cadinho de platina.

Para todos os compostos analisados, utilizou-se massa de aproximadamente 7 mg.

Complexometria com EDTA

Os teores dos íons metálicos Ln (III) e Y (III) dos compostos foram também determinados por meio de Titulação Complexométrica com EDTA, segundo método descrito por Ionashiro et al.¹

Para o preparo das soluções contendo os íons a serem determinados, pesaram-se de cada um dos compostos, utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Após as pesagens, os cadinhos contendo os compostos, foram calcinados até temperatura de 900°C com isoterma de 20 minutos, em uma mufla EDGCON 3P programada para o aquecimento a uma razão de 20°C min⁻¹, em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos em seus respectivos

resíduos finais (óxidos ou oxicloretos).

Para a dissolução de cada resíduo, utilizou-se ácido clorídrico concentrado. Esta foi realizada sob aquecimento utilizando-se um béquer de forma alta com capacidade para 500 mL coberto com vidro de relógio. Após evaporação do ácido, adicionou-se pequena quantidade de água e esperou-se evaporar o excesso de ácido, mas evitando crepitações. Este procedimento foi repetido até eliminação do ácido em excesso.

Resultado e discussão

Termogravimetria

A [Figura 02](#) apresenta o gráfico comparativo mostrando a etapa de desidratação para os diferentes compostos de lantanídeos e ítrio. Observou-se que os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos apresentaram temperaturas de perda de água de hidratação inferiores aos demais com valores variando de 112 a 138°C correspondendo de 1,5 a 2,5 mols de água. Para os compostos das terras céricas, a temperatura máxima de perda de água foi 138°C. A medida que a série dos lantanídeos foi percorrida, ocorreu de um modo geral diminuição nesta temperatura, não possibilitando nenhuma correlação uma vez que a variação não foi constante.

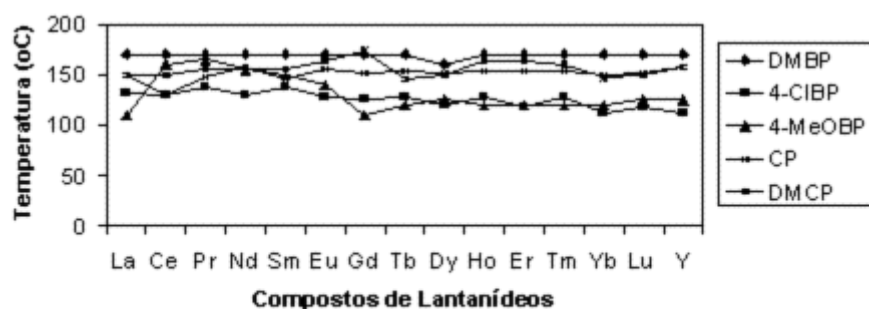


FIGURA 02 - Gráfico comparativo da etapa de desidratação para os diferentes compostos de lantanídeos.

Para os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio a perda de água ocorreu até 170°C correspondendo a maior temperatura para a etapa de desidratação entre esses compostos, e envolveu a saída de 2 mols de água. Nos compostos com o ligante 4-metoxibenzalpiruvato as temperaturas de desidratação ocorreu de 110 a 165°C com a liberação da água variando de 1 a 2 mols.

Os cinamalpiruvatos e os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos apresentaram temperaturas de liberação de água variando de 130 a 158°C (1,5 a 2,4 mols) e 146 a 174°C (3,0 a 4,5 mols), respectivamente.

As [Figuras 03](#) a [07](#) são representações gráficas indicativas das diferentes etapas de decomposição térmica obtidas pelas curvas TG e DTG dos compostos sintetizados.

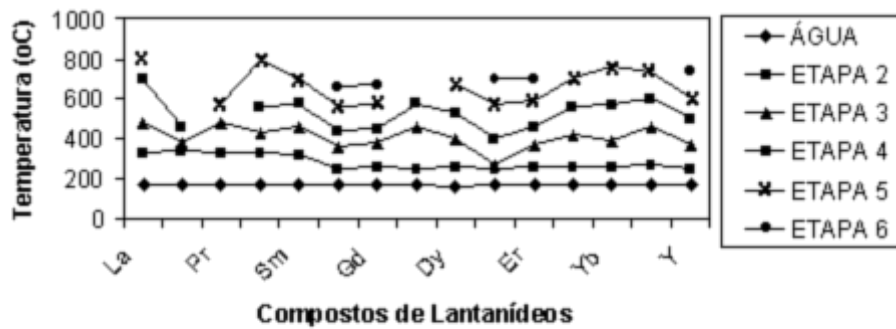


FIGURA 03 - Gráfico comparativo entre as temperaturas obtidas nas curvas TG/DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

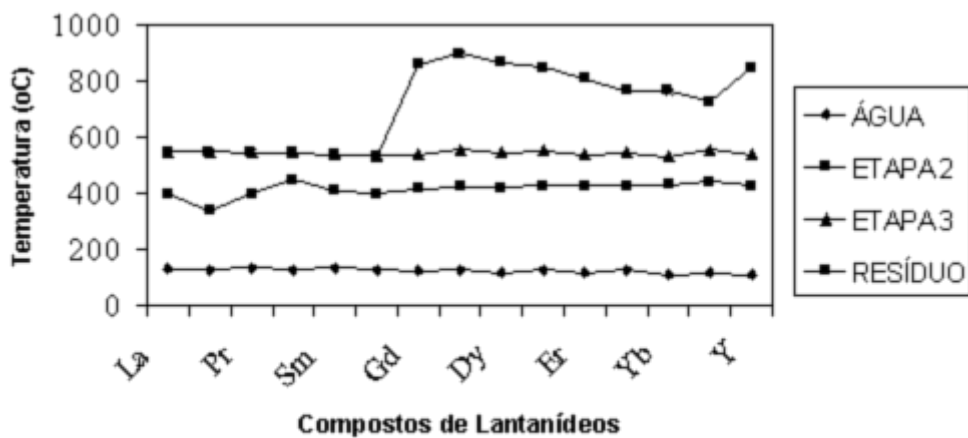


FIGURA 04 - Gráfico comparativo entre as temperaturas obtidas nas curvas TG/DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4-Clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

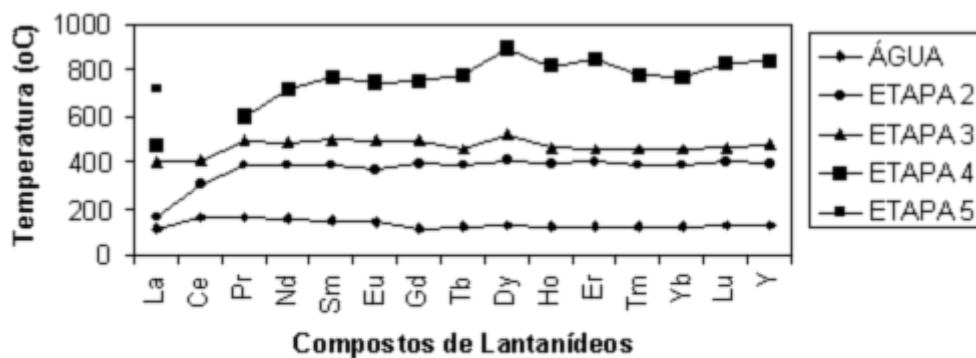


FIGURA 05 - Gráfico comparativo entre as temperaturas obtidas nas curvas TG/DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4-Metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

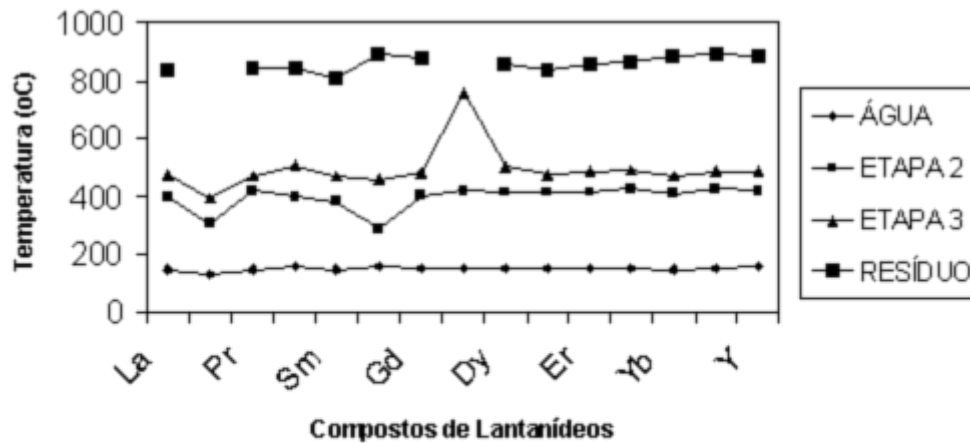


FIGURA 06 - Gráfico comparativo entre as temperaturas obtidas nas curvas TG/DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4 - Cinamaldeídos de lantanídeos e ítrio.

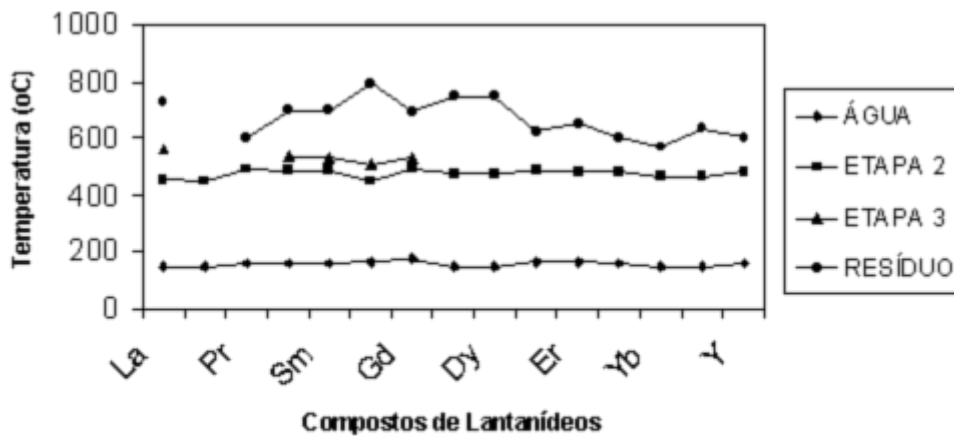


FIGURA 07 - Gráfico comparativo entre as temperaturas obtidas nas curvas TG/DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4 - Dimetilaminobenzaldeídos de lantanídeos e ítrio.

Os 4-dimetilaminobenzaldeídos de Eu, Gd, Ho, Er e Y apresentaram até seis etapas de perdas de massa com formação de resíduo em temperaturas acima de 600°C . Os compostos de Ce, Pr e Tb apresentaram apenas 4 etapas com formação de resíduo final em 460, 580 e 580°C, respectivamente. Para estes compostos não ocorreu a formação de dioxicarbonatos. Este fato está relacionado com a oxidação desses íons na formação dos respectivos óxidos, CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 , cujo calor liberado, provocou a queima total do ligante, não permitindo a formação de compostos intermediários³.

Para os 4-clorobenzaldeídos de lantanídeos e ítrio a segunda etapa de perda de massa ocorreu até

400°C, com exceção do composto de cério (350°C). Esse fato evidencia o processo de oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} , tornando essa 2ª etapa de decomposição térmica mais rápida.

A temperatura de obtenção do resíduo final das terras céricas apresentaram valores pouco variáveis, indicando praticamente a mesma estabilidade dos compostos finais.

Nos compostos de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu a temperatura de formação do resíduo final ocorreu em torno de 550°C, enquanto que para os demais compostos uma terceira etapa de perda de massa foi observada antes da obtenção do resíduo final. Os resíduos finais foram obtidos em temperaturas entre 728 a 896°C.

Para os 4-metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio, após a etapa de desidratação, verificou-se a decomposição térmica dos compostos anidros em dois ou três eventos consecutivos com perdas parciais características de cada composto. Na última etapa de decomposição térmica com exceção do $Ce(4MeOBP)_3$, ocorreu a decomposição do dioxicarbonato. Os resíduos foram formados entre as temperaturas de 410 e 895°C.⁴

Nos cinamalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio a decomposição térmica dos compostos ocorreu basicamente em quatro etapas. Os resíduos finais foram obtidos em temperaturas variando de 807 a 893°C. No composto de cério a formação do CeO_2 ocorreu em 394°C em correspondência ao observado em outros compostos devido ao processo de oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+} .⁵

Os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos e ítrio apresentaram basicamente de duas a quatro etapas de decomposição térmica. Para os compostos de La, Nd, Sm, Eu e Gd ocorreu evidência de formação quantitativa de dioxicarbonato. Os demais decompõem-se aos respectivos óxidos, sem a formação desse intermediário².

Complexometria

A complexometria com EDTA é uma das técnicas clássicas mais utilizadas na determinação dos íons metálicos devido principalmente a seletividade desse agente complexante a grupos de metais em razão do pH do meio.

As [figuras 08](#) a [12](#) são representações gráficas dos teores obtidos através das curvas TGs e da complexometria com EDTA para os íons lantanídeos e ítrio nos diferentes compostos estudados.

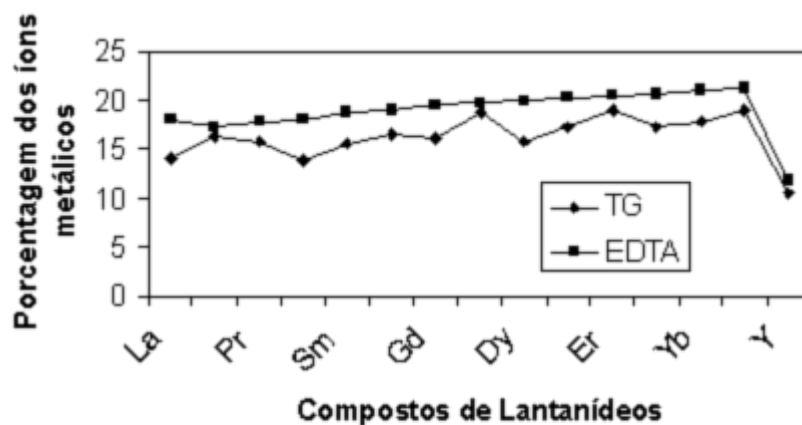


FIGURA 08 - Gráfico comparativo dos teores dos íons metálicos obtidos por Termogravimetria (TG) e com EDTA para os 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

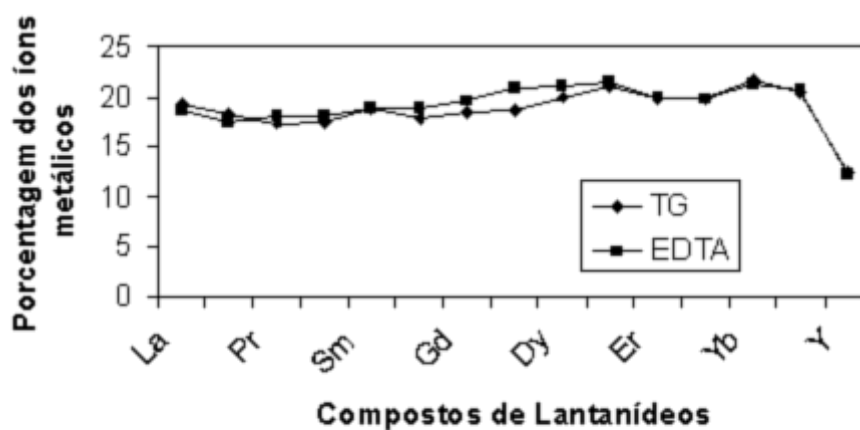


FIGURA 09 - Gráfico comparativo dos teores dos íons metálicos obtidos por Termogravimetria (TG) e Complexometria com EDTA para os 4-Clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

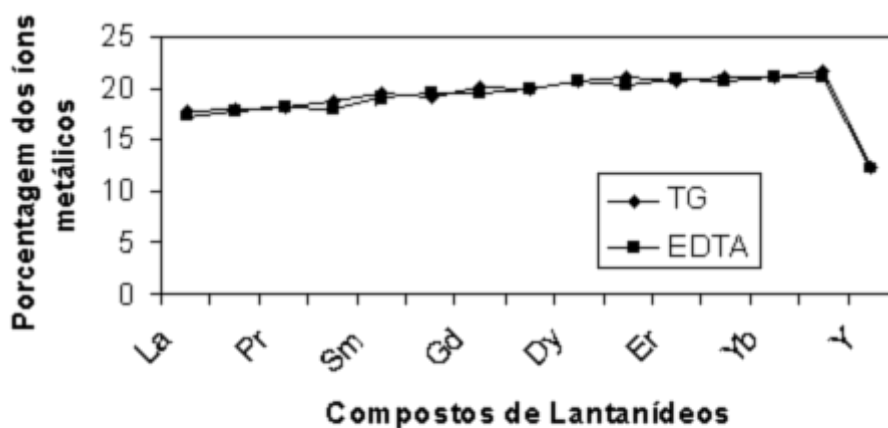


FIGURA 10 - Gráfico comparativo dos teores dos íons metálicos obtidos por Termogravimetria (TG) e Complexometria com EDTA para os 4 - Metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

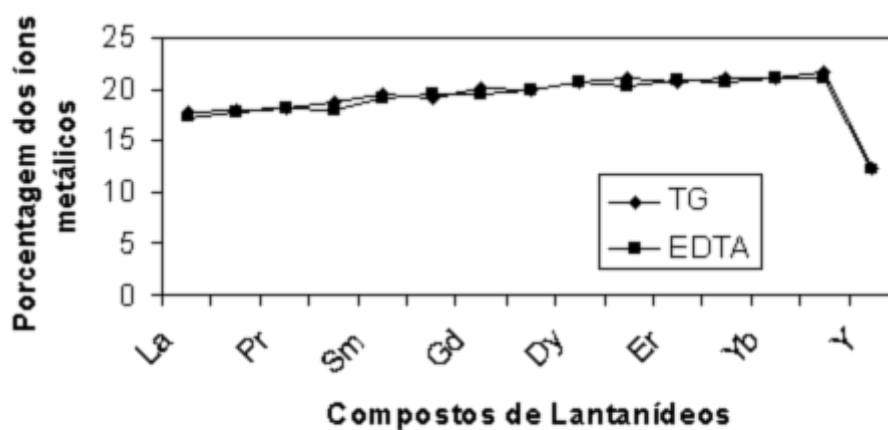


FIGURA 11 - Gráfico comparativo dos teores dos íons metálicos obtidos por Termogravimetria (TG) e Complexometria com EDTA para os Cinamalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

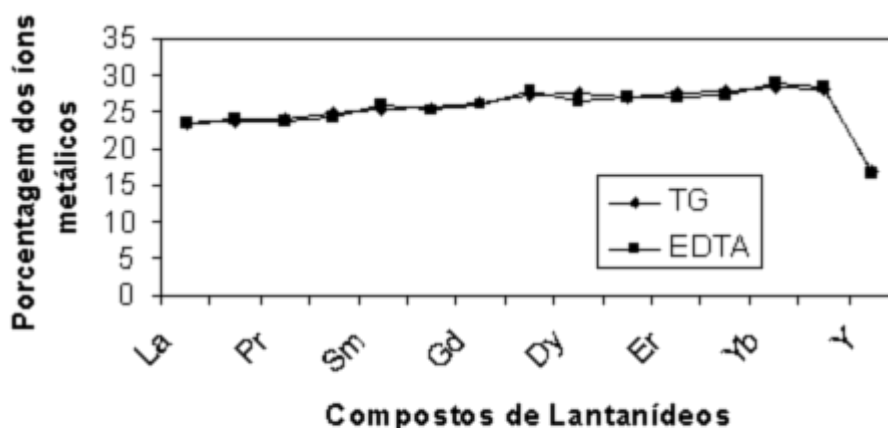


FIGURA 12: Gráfico comparativo dos teores dos íons metálicos obtidos por Termogravimetria (TG) e Complexometria com EDTA para os 4-Dimetilamino cinamalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

Para os 4-dimetilaminobenzalpiruvato de lantanídeos e ítrio, observa-se discrepâncias nos teores obtidos através das curvas TGs e da complexometria com EDTA. Os resultados obtidos por termogravimetria apresentaram valores inferiores e não compatíveis em relação a titulação complexométrica. Essas discrepâncias, parecem ser devido aos resultados obtidos pelas curvas termogravimétricas utilizando-se do registrador X-Y do equipamento TGS-2.

A [Figura 09](#) apresenta os teores para os íons metálicos nos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio. Nas Terras Céricas não observou-se diferença significativa nos resultados obtidos a partir das curvas TG e Complexometria, provavelmente devido a maior estabilidade apresentada pelos resíduos finais desses compostos.

Os valores comparativos entre os resultados mostraram uma diferença significativa nos compostos de Eu, Gd, Tb e Dy. Estes foram maiores quando obtidos por complexometria. Isso está relacionado provavelmente a formação de diferentes resíduos finais. Considerando-se por exemplo a formação de $TbOCl$ e Tb_4O_7 , em que o percentual para o térbio é de 75,54 e 81,00 %, respectivamente. O resíduo obtido na termogravimetria foi caracterizado como oxicloretos para os compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Tm. Para os compostos de Ce, Er, Yb, Lu e Y ocorreu a formação de óxido. A metodologia utilizada para a realização da complexometria provavelmente interfere na obtenção do resíduo final quando comparado com os obtidos pela termogravimetria.

Tomando-se como base o composto de térbio, foi observado que a coloração do resíduo obtido para o composto na termogravimetria e complexometria foi marrom-claro e marrom-escuro, respectivamente. Essa última coloração é característica do Tb_4O_7 . Esse fato sugere que a diferença nos valores obtidos é ocasionado pela diferença dos resíduos finais provenientes das diferentes metodologias utilizadas.

Para os compostos de 4-metoxibenzalpiruvato, cinamalpiruvato e 4-dimetilaminocinalmapiruvato de lantanídeos e de ítrio verificou-se uma excelente concordância entre os valores obtidos por Termogravimetria e Titulação complexométrica com EDTA confirmando a confiabilidade dos resultados obtidos pelas curvas TGs.

Conclusão

As temperaturas observadas na etapa de desidratação para os diferentes compostos variaram de 110 a 174°C, indicando perdas de 1,0 a 4,5 mols de água. Esse fato evidencia um caráter aleatório para a liberação da água entre os compostos avaliados.

Pelos gráficos apresentados, pode-se verificar os diferentes comportamentos térmicos dos compostos. Para todos os compostos de cério observou-se uma menor temperatura de formação do seu respectivo óxido (350 a 460°C) em relação aos demais, evidenciando a liberação de energia provocado pela oxidação do Ce³⁺ a Ce⁴⁺.

Em virtude das diferentes condições (razão de aquecimento, fluxo de ar e geometria do forno) utilizadas na obtenção das curvas TGs para os compostos avaliados e considerando-se que os intervalos de temperatura em que ocorrem os processos de decomposição térmica são influenciados por tais condições não foi possível estabelecer uma correlação da estabilidade térmica dos compostos.

A partir dos dados dos teores do íons metálicos obtidos por termogravimetria e titulação complexométrica observou-se a alta confiabilidade dos resultados obtidos por TG, caracterizando-a como uma técnica rápida, precisa e eficiente.

Agradecimento

Os autores agradecem pelo auxílio financeiro recebido da Fapesp (Processo nº 97/01538-0).

FERNANDES, N. S. et al. Comparative Study between some lanthanides and yttrium compounds involving different ligand phenyl-substituted derivatives of benzylidenepyruvate in the solid state. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.24, p.91-102, 1999.

ABSTRACT: In the present work the thermal decomposition step of some lanthanides and yttrium compounds involving different ligand phenyl-substituted derivatives of benzylidenepyruvate was appraised by thermogravimetry (TG). A correlation about the metal ions content was made by comparison of the results obtained by TG and EDTA complexometry.

KEYWORDS: Termogravimetria (TG); benzylidenepyruvate; lanthanides; yttrium.

Referências Bibliográficas

- 1 IONASHIRO, M., GRANER, C.A.F., ZUANON NETTO J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.8, p.29–32, 1983.
- 2 LELES, M.I.G., Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos 4-

dimetilaminocinamalpiruvatos de Lantanídeos e de Ítrio no Estado Sólido, Araraquara, 1995, 82p. Tese (Doutorado em Química Analítica), Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista.

3 MIYANO, M.H. Preparação, Caracterização e Estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) no Estado Sólido, Araraquara, 1990. 93p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista.

4 OLIVEIRA, L.C.S., MELIOS, C.B., SPIRANDELI CRESPI, M., RIBEIRO, C.A., IONASHIRO, M. *Thermochimica Acta (Amsterdam)*, v.219, p.215–24, 1993.

5 OLIVEIRA, J.D.S, Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido. Araraquara, 1996. Tese (Doutorado), Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista.

Recebido em 2.2.1999.

Aceito em 4.3.1999.

* Doutorada do departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.

** Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil.