

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO INTERINSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA (UFSC-UEPG)**

Marcela Fonseca Santos

**ESTUDO DOS COMPLEXOS DOS ÁCIDOS
4-METOXIBENZALPIRÚVICO E CINAMALPIRÚVICO COM OS ÍONS
Cd(II) e Co(II)**

Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Co-Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Dissertação submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina como parte dos
Requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Química.

Florianópolis

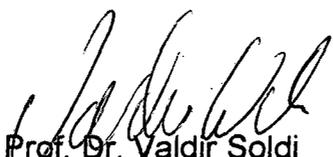
2000

**ESTUDO DOS COMPLEXOS DOS ÁCIDOS 4-METOXIBENZAL-
PIRÚVICO E CINAMALPIRÚVICO COM OS ÍONS Cd (II) e Co (II)**

MARCELA FONSECA SANTOS

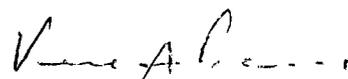
Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e
membros da banca examinadora

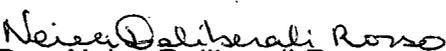

Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
(orientador)


Prof. Dr. Valdir Soldi
(Coordenador do curso de Pós-Graduação)

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira


Prof^ª. Dra. Vera Frescura


Prof^ª. Dra. Neiva Deliberati Rosso

Dedico este trabalho ao meu esposo Oswaldo, pelo amor, compreensão, estímulo e colaboração, e às minhas filhas Alessandra e Débora.

*Aos meus pais Jadzia e Antonio Rubens
pelos esforços à minha formação, apoio
e amor a mim dedicados ao longo de
toda a minha vida.*

Agradecimentos

- Ao professor Bruno Szpoganicz pela possibilidade de desenvolver este trabalho, pela sua paciência, dedicação, amizade e excelente orientação.
- Ao Professor Valdir Soldi pelo apoio, amizade e atenção e fundamental contribuição no estudo de análise térmica.
- Em especial aos Professores Neiva Deliberalli Rosso e Egon Schnitzler que nunca economizaram esforços para orientar-me afim de que realizássemos um trabalho digno e científico, obedecendo os critérios da honestidade e seriedade.
- Ao professor Wilson Costa pelo grande apoio, interesse e pelas importantes sugestões à esta dissertação.
- À minha especial amiga Salete, pela paciência em me ouvir e ajudar nos momentos de dificuldades e sorrir comigo nos momentos de vitória.
- À Jeane pela grande amizade a qual nunca mediu esforços para ajudar-me na realização deste trabalho.
- Às amigas Gledir e Márcia que contribuíram com este trabalho, cada uma de forma muito particular.
- Aos colegas de pós-graduação pelos bons momentos que passamos juntos.
- Ao professor Carlos C. Stadler, pela sua iniciativa e desejo de crescimento.
- Aos amigos especiais do Laboratório de Pós-Graduação de Química da UEPG, pelo apoio e amizade.
- Ao CEFET-UNED-Ponta Grossa-PR, por oferecer a oportunidade de realizar o curso de mestrado.
- À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meu agradecimento sincero.
- À DEUS, por tudo.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO I	1
Introdução	1
1.1 Ácido benzalpirúvico e derivados.....	1
1.2 Estudos em Solução Aquosa.....	2
1.3 Estudos dos sistemas no estado sólido.....	5
1.4 Objetivos.....	7
1.5 Justificativa do trabalho.....	8
CAPÍTULO II	9
Parte Experimental	9
2.1 Materiais.....	9
2.2 Síntese dos Ligantes.....	9
2.2.1 Cinamalpiruvato de Sódio.....	9
2.2.2 4-Metoxibenzalpiruvato de sódio.....	14
2.2.3 Preparação dos complexos Cd (4-MeOBP) ₂	18
2.3 Métodos.....	18
2.3.1 Técnicas utilizadas no estudo e análise do comportamento térmico dos compostos.....	18
2.3.1.1 Termogravimetria.....	18
2.3.1.2 Calorimetria de varredura diferencial.....	19
2.3.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infra Vermelho.....	19
2.3.1.4 Difractometria de Raio X.....	19

2.3.2	Determinação das constantes de associação.....	20
2.3.2.1	Titulação Espectrofotométrica.....	20
2.3.2.2	Titulação Potenciométrica.....	20
2.3.3	Estabilidade dos ligantes 4-MeOBP e CP em função do p[H] e do tempo em meio aquoso.....	23
CAPÍTULO III.....		24
Resultados e discussão.....		24
3.1	Análise Termogravimétrica.....	24
3.1.1	HCP e NaCP.....	24
3.1.2	Na (4-MeO $\bar{B}P$).....	27
3.1.3	Cômplexo Cd (4-MeOBP) ₂	30
3.2	Estabilidade térmica e parâmetros cinéticos para a decomposição térmica dos ligantes e do complexo Cd (4-MeOBP) ₂	33
3.3	Estabilidade dos ligantes 4-MeOBP e CP em função do p[H] e do tempo, em meio aquoso.....	38
3.4	Determinação das constantes de Equilíbrio.....	39
3.4.1	Constantes de protonação do 4-MeOBP e CP.....	39
3.4.2	Estudo dos Equilíbrios do Ligante 4-MeOBP com os íons metálicos Cd (II) e Co (II).....	45
3.4.3	Estudo dos Equilíbrios do Ligante CP com os íons metálicos Cd(II) e Co (II).	52
CAPÍTULO IV.....		57
Conclusões.....		57
CAPÍTULO V.....		59
Referências Bibliográficas.....		59

Lista de Símbolos e Abreviaturas

[]	concentração em equilíbrio, expressa em molaridade
BP	benzalpiruvato
CP	cinamalpiruvato
2-Cl-BP	2-cloro-benzalpiruvato
4-Cl-BP	4-cloro-benzalpiruvato
4-IS-BP	4-isopropilbenzalpiruvato
4-DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
2-Cl DMBP	2-clorodimetilaminobenzalpiruvato
DSC	calorimetria de varredura diferencial
DTG	derivada de análise termogravimétrica
E(a)	energia de ativação
IV	infravermelho
4-MeOBP	4-metoxibenzalpiruvato
M	centro metálico
pKa	- log da constante de dissociação do ácido
T	temperatura
H-4-MeOBP	ácido 4-metoxibenzalpirúvico
Na-4-MeOBP	4-metoxibenzalpiruvato de sódio
H-4-DMBP	ácido 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio
4-DMCP	4-dimetilaminocinamalpiruvato

Lista de Figuras

1	Espectro de absorção na região do infravermelho para o NaCP.....	11
2	Difratograma de raios-X para o NaCP.....	12
3	Curvas DSC para o NaCP (A) e HCP (B) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 ° C min ⁻¹	13
4	Espectro de absorção na região do infravermelho para o Na(4-MeOBP).....	15
5	Difratograma de raios-X para o Na (4-MeOBP).....	16
6	Curva DSC para o Na(4-MeOBP) obtida sob atmosfera dinâ- mica de ar sintético com fluxo de 150 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 ° C min ⁻¹	17
7	Curvas de TGA/DTG do ligante HCP.....	25
8	Curvas de TGA/DTG do ligante NaCP.....	26
9	Curvas de TGA/DTG para o ligante Na(4-MeOBP) em ambiente inerte (N ₂) na presença de O ₂	28
10	Curvas de DTG para o ligante Na(4-MeOBP) em ambiente inerte (N ₂) e na presença de O ₂	29
11	Curvas de TGA para o complexo Cd (4-MeOBP) ₂ em ambiente inerte (N ₂) e na presença de O ₂	31
12	Curvas de DTG para o complexo Cd (4-MeOBP) ₂ em ambiente inerte (N ₂) e na presença de O ₂	32
13	Estrutura esquemática representando a ressonância proposta para os benzalpiruvatos.....	40

- 14 Espectros eletrônicos das espécies protonada e desprotonada do ligante 4-MeOBP, em uma solução com concentração inicial de $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL), $25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$41
- 15 Espectros eletrônicos das espécies protonada e desprotonada do ligante CP, em uma solução com concentração inicial de $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio etanol/água, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL), $25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$42
- 16 Curvas de distribuição das espécies protonada e desprotonada do ligante 4-MeOBP, numa solução de concentração inicial de $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL), $25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$43
- 17 Curvas de distribuição das espécies protonada e desprotonada do ligante CP, numa de concentração inicial de $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL), $25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$44
- 18 Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de 4-MeOBP e 0,10 mmol de Cd (II), sob atmosfera de argônio, à 25° C e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL).....45
- 19 Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de 4-MeOBP e 0,10 mmol de Co (II), sob atmosfera de argônio, à 25° C e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCL).....46
- 20 Curvas de distribuição das espécies no sistema Cd (II)-4-MeOBP razão de 1 : 1 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Cd é o íon metálico aquoso, CdL é o complexo normal e Cd(OH)L é a espécie hidróxida $T = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$ e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).....50
- 21 Curvas de distribuição das espécies no sistema Co (II)-4-MeOBP razão de 1 : 1 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Co é o íon metálico aquoso, CoL é o complexo normal e Co(OH)L é a espécie hidróxida. $T = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$ e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).....51

- 22 Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10mmol de CP e 0,10mmol de Cd (II) sob atmosfera de argônio, à 25 ° C e $\mu = 0,100\text{mol L}^{-1}$ (KCl).....52
- 23 Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10mmol de CP e 0,10mmol de Co (II) sob atmosfera de argônio, à 25 ° C e $\mu = 0,100\text{mol L}^{-1}$ (KCl).....53
- 24 Curvas de distribuição das espécies no sistema Cd (II)-CP na razão de 1 : 1 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Cd é o íon metálico aquoso, CdL é o complexo normal e Cd(OH)L é a espécie hidróxida. T = 25,0 ± 0,1 ° C e $\mu = 0,100\text{mol L}^{-1}$ (KCl).....55
- 25 Curvas de distribuição das espécies no sistema Co (II)-CP na razão de 1 : 1 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Co é o íon metálico aquoso, CoL é o complexo normal e Co(OH)L é a espécie hidróxida. T = 25,0 ± 0,1 ° C e $\mu = 0,100\text{mol L}^{-1}$ (KCl).....56

Lista de Tabelas

1	Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica dos ligantes e complexos de cádmio.....	35
2	Comportamento da estabilidade do 4-metoxibenzalpiruvato em função do p[H] e tempo. [4-MeOBP] = $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ \text{C}$	38
3	Comportamento da estabilidade do cinamalpiruvato em função do p[H] e tempo [CP] = $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ \text{C}$	38
4	Logarítmos das constantes de protonação dos ligantes 4-MeOBP e CP determinados nesse trabalho, e valores apresentados na literatura ^{44,45}	39
5	Logarítmos das constantes de equilíbrio dos sistemas 4-MeOBP - Cd e 4-MeOBP-Co em solução aquosa a $25 \text{ }^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).....	47
6	Logarítmos das constantes de equilíbrio dos sistemas CP-Cd e CP-Co solução aquosa a $25 \text{ }^\circ \text{C}$, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).....	54

RESUMO

O ácido pirúvico e derivados são abundantes em meios biológicos e participam em processos degradativos de substâncias bioorgânicas e na oxidação de hidrocarbonetos.

Neste trabalho, as sínteses do cinamalpiruvato de sódio e do 4-metoxibenzalpiruvato de sódio foram realizadas com melhores rendimentos através de ligeiras modificações no processo de síntese. Soluções desses compostos mantidas em diversos valores de p[H] no intervalo de 1,65 à 8,5 revelaram valores constantes para suas absorvâncias, indicando serem esses compostos estáveis nessa faixa de p[H].

A análise termogravimétrica dos ligantes e do complexo $\text{Cd}(4\text{-MeOBP})_2$ no estado sólido foi realizada em ambiente inerte (N_2) e em atmosfera dinâmica de ar comprimido. Para ambos os sistemas e ambientes de estudo as curvas de TGA são similares, embora na presença de ar a decomposição seja mais acentuada. As energias de ativação determinada pelo método de Fremann-Carrol sugerem que a decomposição ocorre com variação do mecanismo com a fração de decomposição.

Os valores de E_a na faixa de 40 a 300 KJ mol^{-1} indicam que o mecanismo de decomposição está associado tanto a cisão de ligações fracas nas estruturas dos sistemas estudados como a cisão de grupos mais fortemente ligados cuja cisão é geralmente de característica randômica.

As constantes de protonação do ácido 4-metoxibenzalpirúvico e do ácido cinamalpirúvico e de complexação com os íons Co(II) e Cd(II) foram determinadas pelas técnicas de potenciometria e UV-visível em solução aquosa.

O log das constantes envolvendo os complexos são $[\text{CoL}]/[\text{Co}][\text{L}] = 2,36$; $[\text{Co(OH)L}][\text{H}^+]/[\text{CoL}] = -6,83$; $[\text{CdL}]/[\text{Cd}][\text{L}] = 1,77$ e $[\text{Cd(OH)L}][\text{H}^+]/[\text{CdL}] = -6,13$ para o 4-MeOBP e $[\text{CoL}]/[\text{Co}][\text{L}] = 2,00$; $[\text{Co(OH)L}][\text{H}^+]/[\text{CoL}] = -5,35$; $[\text{CdL}]/[\text{Cd}][\text{L}] = 1,22$; $[\text{Cd(OH)L}][\text{H}^+]/[\text{CdL}] = -5,79$ para o CP. O log das constantes de estabilidade são maiores para os complexos de Co(II) , um elemento essencial, tanto para o 4-MeOBP como para o CP, quando comparados com o log K dos complexos de Cd(II) , um elemento tóxico.

ABSTRACT

The piruvic acid and derivatives are abounding in biological environments and take part in bioorganics substances degradation processes and in the hydrocarbons oxidation.

In this paper, the cinnamylidenepyruvate and 4-methoxibenzylidenepyruvate synthesis were carried out getting better yield that are obtained by slight modifications in the synthesis process. Solutions of these compounds maintained in various p[H] values in 1,65 – 8,5 range, revealed constant values for its absorbancies which shows that these compounds are stable in these p[H] range.

The ligands and Cd(4-MeOBP)₂ complexes thermogravimetric analysis in solid state was carried out in inert environment (N₂) and compressed air dynamic atmosphere. For the both systems and study environment the TGA curves are similar although in the presence of air, the decomposition is more stressed. The activation energies fixed by Fremann-Carol Method suggests that the decomposition occurs with macanism variation and with decomposition fraction.

The E_a values in 40-300 KJ mol⁻¹ range point out that the decomposition mecanism is associated with the weak bindings scisson in the structures of the studied systems as well as the scisson in the groups more strongly linked whose scission is in general of random characteristics.

The protonation constants of the 4-methoxybenzylidenepyruvic acid and cinnamylidenepyruvic acid and, the complexation constants with Co(II) and Cd(II) ions were determined by potentiometriy and UV-vis techniques in aqueous solution.

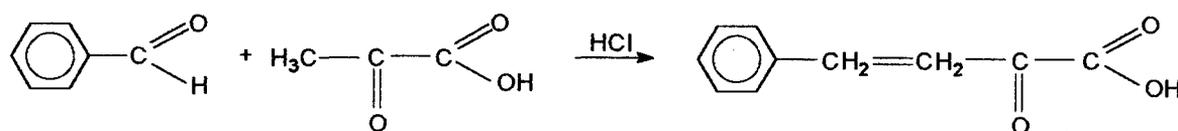
The log of the constants involving the complexes are $[CoL]/[Co][L] = 2,36$; $[Co(OH)L][H^+]/[CoL] = -6,83$; $[CdL]/[Cd][L] = 1,77$ and $[Cd(OH)L][H^+]/[CdL] = -6,13$ for the 4-MeOBP and $[CoL]/[Co][L] = 2,00$; $[Co(OH)L][H^+]/[CoL] = -5,35$; $[CdL]/[Cd][L] = 1,22$; $[Cd(OH)L][H^+]/[CdL] = -5,79$ for the CP. The stability constants log are bigger for the Co(II) complexes, an essencial element, for the 4-MeOBP as well as for the CP, when compared with the log K of the Cd(II) complexes, a toxic element.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

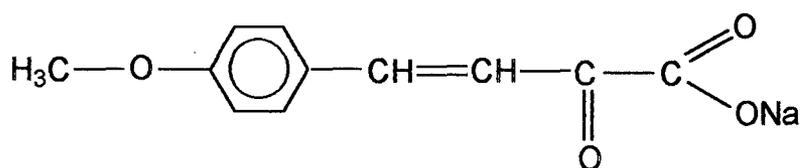
1.1 Ácido benzalpirúvico e derivados

A primeira síntese do ácido benzalpirúvico foi realizada por Claisen¹, através da condensação aldólica entre o ácido pirúvico e benzaldeído, utilizando ácido como catalisador (Equação 1).



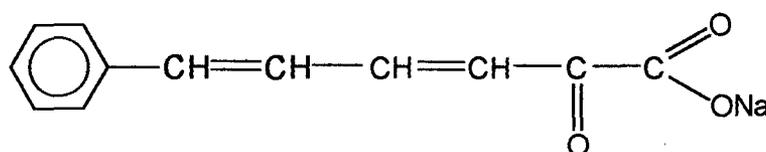
(1)

Em função da estrutura química o ácido benzalpirúvico é conhecido por ácido 4-fenil-2-ceto-3-butenóico. Outros nomes como ácido benzilidenopirúvico, benzalpiroracêmico e cinamifórmico, também são utilizados. Sínteses posteriores do mesmo composto foram realizadas por Erlenmeyer², utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. A partir desta síntese diversos derivados do ácido benzalpirúvico foram sintetizados empregando-se a reação de condensação aldólica de Claisen-Schimidt^{1,3}, com derivados fenil-substituídos do benzaldeído e o ácido pirúvico, utilizando uma base como catalisador. Um exemplo é o ácido 4-metoxibenzalpirúvico⁴ e o seu sal 4-metoxibenzalpiruvato de sódio.⁵ O método de síntese desse derivado foi modificado posteriormente por Reimer.⁶



Estrutura do 4-metoxibenzalpiruvato de sódio

Outros derivados como o ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico⁷, o 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio⁸, e o ácido cinamalpirúvico e o seu sal de sódio, que foi sintetizado inicialmente por Lubrzynska e Smedley⁴, foram sintetizados através do mesmo método.



Estrutura do cinamalpiruvato de sódio

1.2 Estudos em solução aquosa

O comportamento eletroquímico do benzalpiruvato e três de seus derivados fenil-substituídos, o 4-dimetilaminobenzalpiruvato, 2-clorobenzalpiruvato e 4-metoxibenzalpiruvato, foram estudados por Tognolli⁹, em meio aquoso através das técnicas de polarografia de onda quadrada, voltametria cíclica e polarografia de corrente contínua. O objetivo principal foi estudar os mecanismos de redução desses α -cetoácidos em função da variação do p[H] do meio.

As interações dos ligantes 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, 2 e 4-clorobenzalpiruvato e outros derivados fenil substituídos com diferentes íons metálicos com Cu^{+2} , Sm^{+3} e Th^{+4} , foram estudadas em meio aquoso, a 25°C , e força iônica 0,500M, ajustada com perclorato de sódio.¹⁰⁻¹⁴ As relações $\log \beta$, (ML) em função do pKa do ligante indicaram que a estabilidade para os complexos com os cátions Cu^{+2} e Sm^{+3} obedecem a seguinte ordem: α - hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilatos simples. Por outro lado a estabilidade para os complexos com o íon Th^{+4} é definida como sendo: benzalpiruvato > α -hidroximonocarboxilatos > monocarboxilatos simples. Redigolo¹⁵ sugeriu que nesses estudos além do grupo carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação dos íons metálicos.

Delsin¹⁰ estudou a complexação do benzalpiruvato e de seis de seus derivados fenil-substituídos: 4-metil, 4-isopropil, 4-metóxi, 4-acetamido, 4-cloro e 4-dimetilaminobenzalpiruvato com diferentes íons metálicos, em meio aquoso e sob diferentes condições de p[H] e concentrações dos reagentes. Observou-se nessas reações de complexação que alguns íons estudados apresentavam baixa solubilidade com todos os α -cetoácidos considerados.

Siqueira e colaboradores¹⁶ investigaram recentemente a complexação em solução aquosa (25°C e $\mu = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$), dos ligantes benzalpiruvato, 2-cloro benzalpiruvato, 4-cloro benzalpiruvato, 4-metilbenzalpiruvato, 4-isopropilbenzalpiruvato e cinamalpiruvatos com íons metálicos com Cu (II), La (III), Pr (III), Lu (III), Sc (III) e Th (IV). Os resultados em termos de estabilidade, indicaram que os complexos que envolvem os ligantes benzalpiruvatos, seguem a mesma tendência já apresentada quando da complexação de íons metálicos com os ligantes 4-dimetilaminobenzalpiruvato, 2-clorobenzalpiruvato e 4-metoxibenzalpiruvato. Os resultados referentes aos complexos metálicos do cinamalpiruvato ($\text{pKa} = 1,36$) demonstram, principalmente, que esses complexos apresentam aumento de estabilidade frente aos complexos metálicos com os ligantes benzalpiruvatos ($\text{pKa} = 1,42$) e os complexos com 4-clorobenzalpiruvato ($\text{pKa} = 1,41$).

No estudo da associação entre metais e diferentes ligantes são geralmente utilizadas técnicas de titulação potenciométrica, polarografia de onda quadrada,

voltametria cíclica, polarografia de corrente contínua e espectroscopia no UV-vis. Alguns destes métodos são descritos a seguir.

a) Medidas por Titulação Potenciométrica

Entre as diferentes técnicas utilizadas para o estudo da associação metal-ligante em sistemas aquosos a potenciometria e espectrofotometria destacam-se pela simplicidade e reprodutibilidade. A potenciometria não fornece informações microscópicas envolvendo a identificação de protonação e sítios de coordenação com o metal no ligante.

Devido à limitação imposta pela determinação da concentração de íons H^+ , já que o potencial é definido pelo produto das atividades desses íons e do contra íon na equação de Nerst do sistema, os valores medidos por essa técnica são aproximados, não podendo ser explicitamente definidos. Porém essa limitação pode ser superada pela utilização de sistemas com força iônica constante, mantida pela ajuda de um eletrólito suporte inerte, fazendo com que o potencial de eletrodo de hidrogênio na célula varie linearmente com a concentração dos íons hidrogênio, bem como a atividade do íon hidrogênio. Quando o eletrodo de hidrogênio é substituído por um de vidro (eletrodo seletivo para H^+), na presença de um eletrodo de referência, essa relação também se mantém (desde que o eletrólito suporte permaneça como condutor iônico dominante no sistema medido). Mede-se dessa forma, as constantes de estabilidade condicionais daquele sistema nas condições especificadas.^{17,18}

b) Titulação Espectrofotométrica

O método espectrofotométrico possibilita a obtenção de informações relacionadas com a protonação e sítios de coordenação metal ligante. Programas específicos tratam

os dados adquiridos durante os doseamentos espectrofotométricos com um método de regressão de todos os quadrados não lineares. Calcula-se simultaneamente as constantes de equilíbrio relativas a um modelo químico proposto e os coeficientes de extinção molar das diferentes espécies.¹⁹

1.3 Estudos dos sistemas no estado sólido

Complexos metal-ligante no estado sólido podem ser caracterizados através de técnicas como infravermelho, difração de raios-X e análise térmica. Através da análise térmica obtém-se informações a respeito da estabilidade térmica do ligante e do complexo, transições de fases e cristalinidade.

O comportamento térmico dos complexos de 4-dimetilaminobenzalpiruvato e 4-metoxibenzalpiruvato com os metais da série do lantânio e com o ítrio foi estudado, e os resultados obtidos por TG, DTG, e complexometria com EDTA permitiram verificar que tanto os compostos metálicos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato, quanto do 4-metoxibenzalpiruvato, frente aos íons Ln (III), (exceto Pm), e ítrio (III), apresentam estequiometria 1 : 3 (metal-ligante), obedecendo a fórmula geral $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n varia de 0 a 4. Estudos com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato apresentam características de não cristalinidade.^{20, 21}

Rasera²² estudou os complexos formados pelo dimetilaminobenzalpiruvato com metais alcalinos-terrosos e metais de transição como o Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), La (III) e Th (IV), e os resultados de termogravimetria permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, de fórmula geral: $\text{M}^{+x}(\text{DMBP})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde n varia de 2 a 3,5. O difratograma de raio X mostrou que os compostos de Ba (II), Fe (III), La (III) e Th (IV) apresentam estrutura não cristalina.

Miyano e colaboradores²⁰ estudaram os complexos formados entre os metais de terras raras (III) (exceto Pm e Sc) com o 4-dimetilaminobenzalpiruvato. Através de difratogramas de raio-X concluiu-se que todos os compostos apresentam características de não cristalinidade. Estudo semelhante foi realizado por Oliveira²³,

porém empregando o ligante 4-metoxibenzalpiruvato e observou-se pelo difratograma de raio-X, que os compostos do La (III) ao Nd (III) apresentam estrutura cristalina. Os resultados de termogravimetria dos dois ligantes complexados com EDTA indicaram que estes combinam-se segundo a fórmula geral $M(L)_3 \cdot nH_2O$ onde n varia de 0 a 4.

Os complexos formados pela mistura de 4-dimetilaminocinamalpiruvato com os metais alcalinos-terrosos (exceto berílio e rádio), Pb^{+2} e de alguns metais de transição foram estudados por Schnitzler.²⁴ Pela análise dos resultados verificou-se que os compostos estudados apresentam estequiometria M:4-DMCP na proporção 1:2, exceto para o composto de tório, cuja proporção é 1:4. Schnitzler e colaboradores também estudaram os complexos formados entre metais Fe^{+3} e Cr^{+3} com o 4-dimetilaminocinamalpiruvato e o 4-metoxibenzalpiruvato. Os resultados de termogravimetria dos dois ligantes complexados com EDTA indicaram que estes combinam-se segundo a fórmula geral ML_3nH_2O onde n varia de 1 a 1,5.²⁵

Os estudos dos complexos formados pelos ligantes 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, cinamalpiruvatos e 4-dimetilaminocinamalpiruvatos com alumínio, gálio, índio e escândio, sugerem através dos resultados a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos segundo fórmula geral $M(L)_3 \cdot nH_2O$, onde n varia de 0 a 2,5 e apresentam estruturas de não cristalinidade.²⁶

Oliveira²³ estudou os complexos formados pelo ligante 4-metoxibenzalpiruvatos e os metais alcalinos terrosos (II) (exceto Be e Ra), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II). A estequiometria foi estabelecida, indicando que os compostos apresentam a fórmula geral $ML \cdot nH_2O$, onde variam de 0 a 4. Todos os compostos possuem estrutura cristalina.

Os cinamalpiruvatos associados aos metais de terras raras (III) exceto (Pm e Sc) foram estudados por Oliveira e colaboradores²⁷. Os resultados mostraram que o grupo do Lantânio (exceto Pm) e ítrio apresentam estrutura cristalina. A estequiometria dos compostos tem a seguinte fórmula geral $M(L)_3nH_2O$ onde n varia de 1,5 a 2,4.

1.4 Objetivos

- Avaliar a estabilidade térmica, etapas da decomposição térmica e parâmetros cinéticos da decomposição dos ligantes 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeOBPNa), cinamalpiruvato (CP) e do complexo formado pela mistura do 4-metoxibenzalpiruvato e cádmio [Cd(4-MeOBP)] no estado sólido.
- Estudar a interação entre os ligantes 4-MeOBP e CP, com os íons metálicos Co^{+2} (íon essencial) e Cd^{2+} (íon tóxico) através de potenciometria e espectrofotometria.
- Determinar as constantes de protonação de cada ligante, calcular as constantes de formação das espécies complexadas com os metais Cd^{2+} e Co^{2+} e expressar os resultados na forma de curvas de distribuição das espécies complexadas em função do p[H] .

1.5 Justificativa do trabalho

Embora o ácido pirúvico e derivados não sejam bons complexantes, os seus estudos como agentes complexantes tem importância fundamental já que estes geralmente estão presentes em meios biológicos.^{8,10,12,28,29}

A presença do grupo carboxilato na estrutura possibilita a participação como agentes em processos degradativos de substâncias bioorgânicas e de oxidação de grupos terminais de hidrocarbonetos e derivados, geralmente presentes no meio ambiente como contaminantes.³⁰

Outro aspecto relacionado com a reatividade, é sua possibilidade de ser utilizados como intermediários na síntese de substância de interesse farmacológico e industrial com boa estabilidade.^{31, 32}

A reatividade desses compostos na complexação dos íons metálicos no meio ambiente tem despertado considerável interesse no transporte e na disponibilidade de íons metálicos essenciais às plantas.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes durante a síntese dos ligantes 4-MeOBP e CP: Anisaldeído (Fluka Chem. Co.), Piruvato de Sódio (Sigma Chem. Co.), Hidróxido de Sódio (Merck), Metanol (Merck), Cinamaldeído (Merck), Ácido Clorídrico (Merck), Éter Etílico (Carlo Erba).

O eletrólito suporte cloreto de potássio foi adquirido da Aldrich. Os sais de cádmio (nitrato de cádmio trihidratado) e cobalto (nitrato de cobalto trihidratado), reagentes grau PA., foram utilizados sem purificação prévia (Aldrich). As soluções de KOH 0,100 molar isentas de carbonato foram preparadas com ampolas "Diluit-it" e padronizadas com soluções de ftalato ácido de potássio (Sigma), indicador fenolftaleína (Merck). As soluções metálicas foram padronizadas por titulação com EDTA (ácido etileno diaminotetracético).³³⁻³⁵

2.2 Síntese dos ligantes e complexos

2.2.1 Cinamalpiruvato de sódio (NaCP)

A síntese deste ligante foi feita segundo procedimento já descrito por Lubrzynska e Smedley⁴ e resumido a seguir: Num béquer contendo 1 litro de água deionizada sob agitação foram adicionados 5,04g de piruvato de sódio e 5,3 mL de cinamaldeído obtendo-se uma espécie de emulsão. Uma solução de NaOH (1 mol L⁻¹) foi adicionada lentamente até alcançar um pH constante de 12,7. A mistura homogênea obtida foi mantida em repouso por 4 dias à temperatura ambiente e na ausência de luz. Após filtração para remover subprodutos sólidos, a solução foi neutralizada com HCl (1 mol L⁻¹)

até pH 6. Nestas condições a solução foi exaustivamente lavada com frações de éter etílico (aproximadamente 10 x 200 mL) para eliminação total do aldeído o qual não reagiu. Após a remoção total do éter a solução foi acidificada até pH 1,3 gotejando-se HCl (1 mol L⁻¹) e mantida 3 dias em geladeira para precipitação do produto. O precipitado foi então filtrado, lavado com água destilada gelada e posteriormente seco em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. O ácido cinamalpirúvico (HCP), de cor marrom- avermelhada foi obtido com um rendimento de 38,2 %. O cinamalpiruvato de sódio (NaCP) foi obtido pela neutralização de uma solução aquosa do ácido com NaHCO₃ (0,5 mol L⁻¹). Após filtração o NaCP foi obtido como um sólido de cor amarela.

Caracterização: FTIR (cm⁻¹): O espectro de infravermelho para o ligante NaCP é mostrado na Figura 1, observando-se as principais bandas relativas a : deformação axial da ligação O–H em 3429 cm⁻¹, deformação axial da ligação C=O em 1626 cm⁻¹ deformação axial simétrica (1405 cm⁻¹) do grupo carboxilato.

O espectro de raios-X mostrado na Figura 2, sugere que o NaCP tem uma característica amorfa já que não são observados picos que identificam uma estrutura cristalina ou semicristalina.

Na Figura 3, são mostradas as curvas de DSC para os ligantes NaCP (Figura 3A) e HCP (Figura 3B). Para o HCP o pico endotérmico observado em 104 °C, corresponde ao seu ponto de fusão. Os picos exotérmicos 210 e 370 °C devem corresponder provavelmente a oxidação de matéria orgânica. Acima de 500 °C, inicia-se a decomposição térmica do ácido. Para o NaCP são observados dois picos bem definidos a aproximadamente 134 °C (endotérmico) e a 216 °C (exotérmico) que devem corresponder provavelmente a água de hidratação e oxidação de matéria orgânica, respectivamente, em concordância com as perdas de massa observadas nas curvas de TGA, (Figura 8). Acima de 300 °C os picos não são bem definidos e devem corresponder a decomposição do ligante.

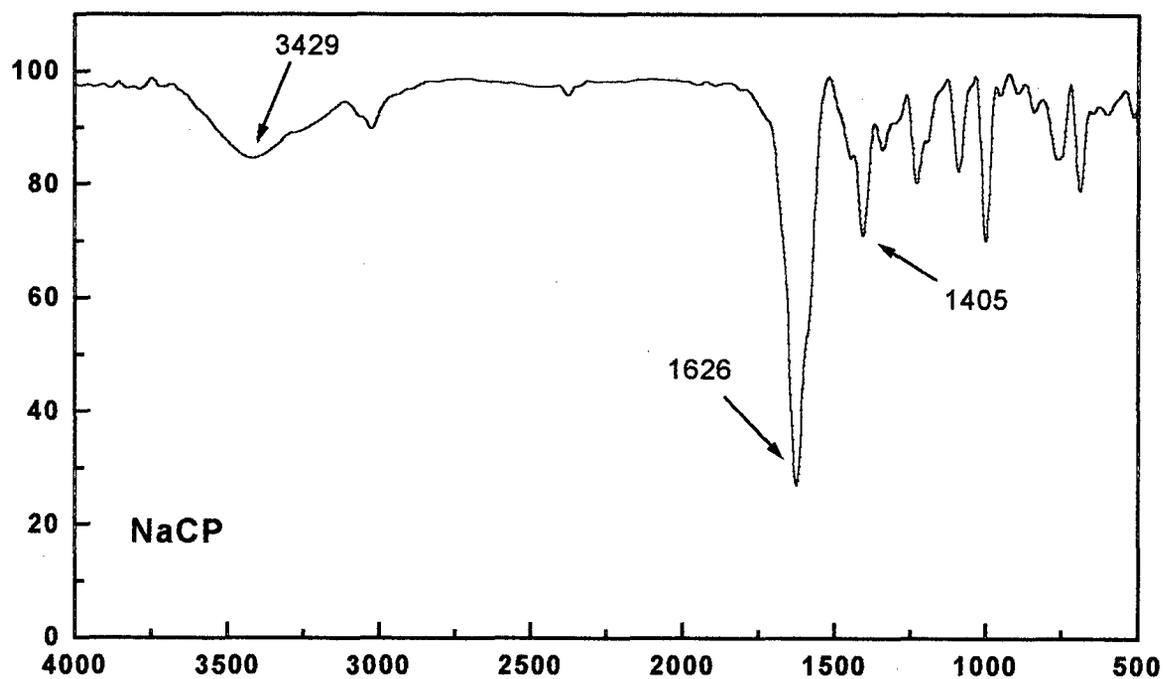


Figura 1: Espectro de absorção na região do infravermelho para NaCP.

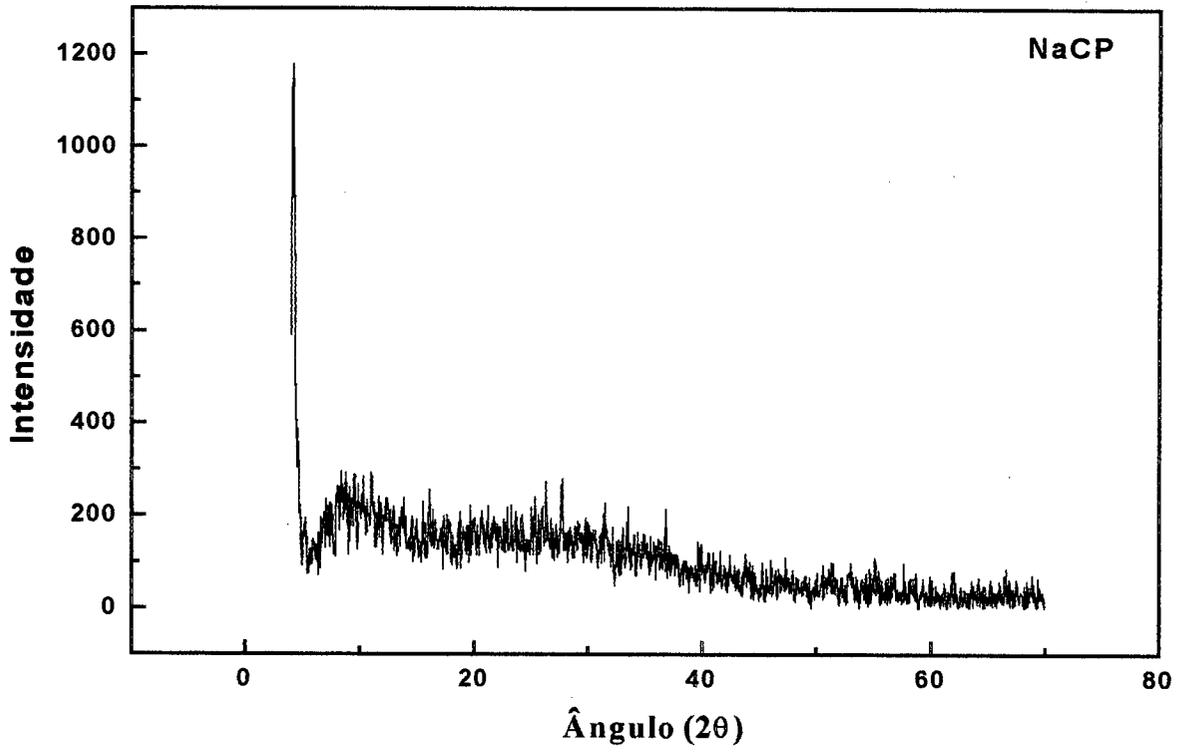


Figura 2: Difratoograma de raios-X para o NaCP.

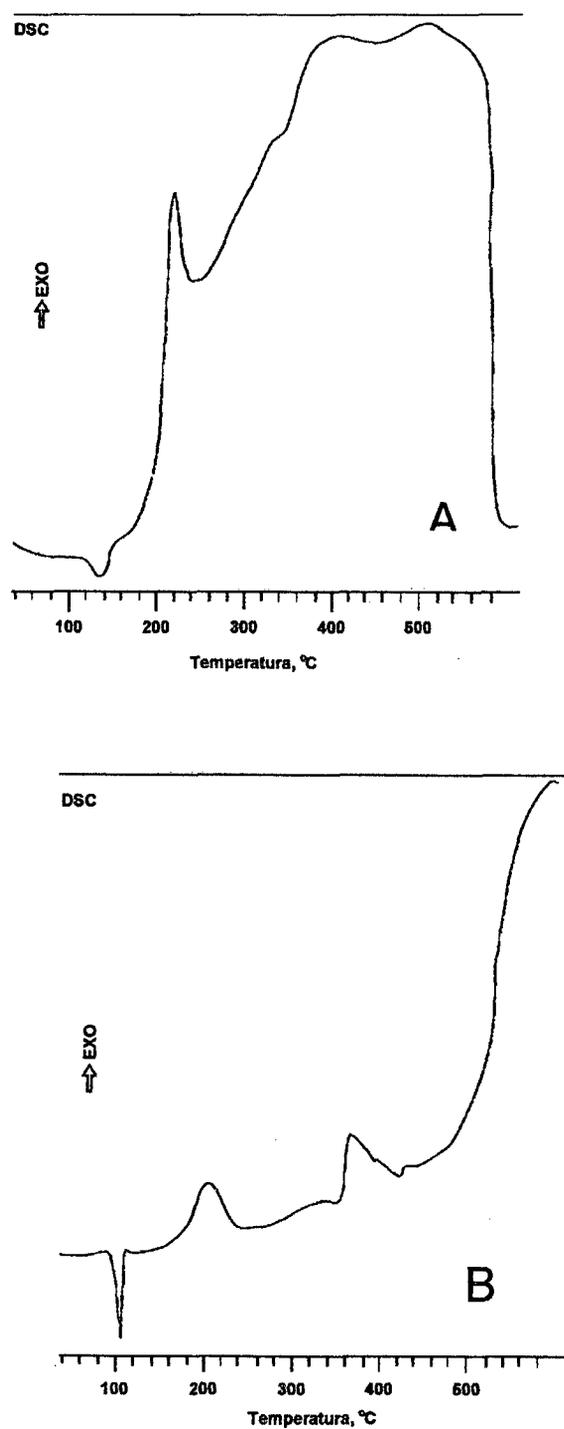


Figura 3: Curvas DSC para o NaCP (A) e HCP (B) obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

2.2.2 4 - metoxibenzalpiruvato de sódio (Na-4-MeOBP)

A síntese deste ligante foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Reimer⁶ e Ciusa⁵. Num béquer, mantido a temperatura de 0 °C com banho de gelo, misturou-se simultaneamente e sob agitação vigorosa, 48,98 g de piruvato de sódio, 60,84 mL de anisaldeído e 300 mL de solução de NaOH (2,5 mol L⁻¹). A formação do 4-metoxibenzalpiruvato de sódio inicia imediatamente como observado pelo aparecimento de um precipitado amarelo. O produto obtido foi deixado em repouso por aproximadamente 12 horas na ausência de luz e a temperatura ambiente. O precipitado formado foi então separado do sobrenadante por filtração. Os excessos de anisaldeído e hidróxido de sódio foram eliminados por sucessivas lavagens utilizando-se uma mistura metanol-água (80 % de água). Após ressuspender o precipitado em 300 mL da mistura acima o produto foi precipitado a frio, filtrado e seco a temperatura ambiente obtendo-se um rendimento de 62 %.

Caracterização: CHN (Experimental; Calculado): C (%) (55,0 ; 57,8), H (%) (4,3 ; 4,0). FTIR (cm⁻¹): O espectro de infravermelho para o ligante Na(4-MeOBP) é mostrado na Figura 4, observando-se as principais bandas relativas a : deformação axial da ligação O-H em 3440 cm⁻¹, deformação axial da ligação C=O em 1637 cm⁻¹, deformação axial assimétrica (1597 cm⁻¹) e simétrica (1511 cm⁻¹) do grupo carboxilato.

Os picos observados no espectro de raios-X mostrado na Figura 5, sugerem que o Na(4-MeOBP) tem estrutura cristalina.

Na curva de DSC mostrada na Figura 6, para o Na(4-MeOBP) são observados vários picos exotérmicos na região de 240 a 600 °C atribuídos a oxidação de matéria orgânica e decomposição do ligante.

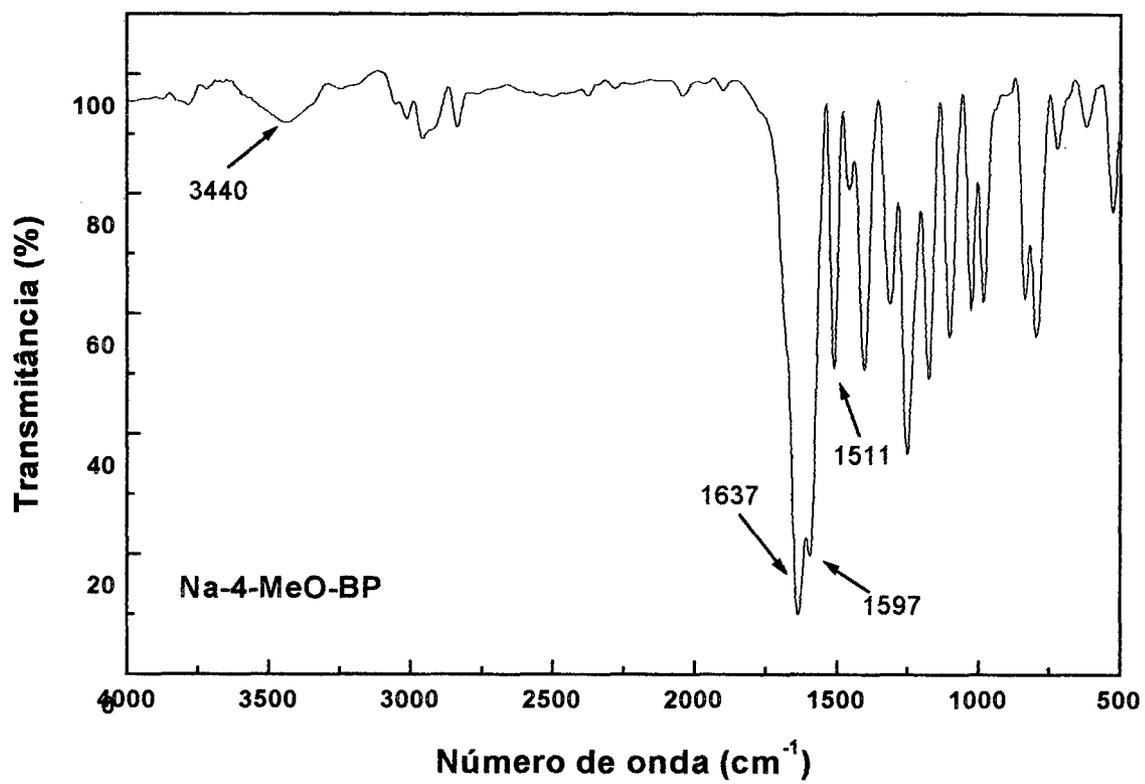


Figura 4: Espectro de absorção na região do infravermelho para o (Na-4-MeOBP).

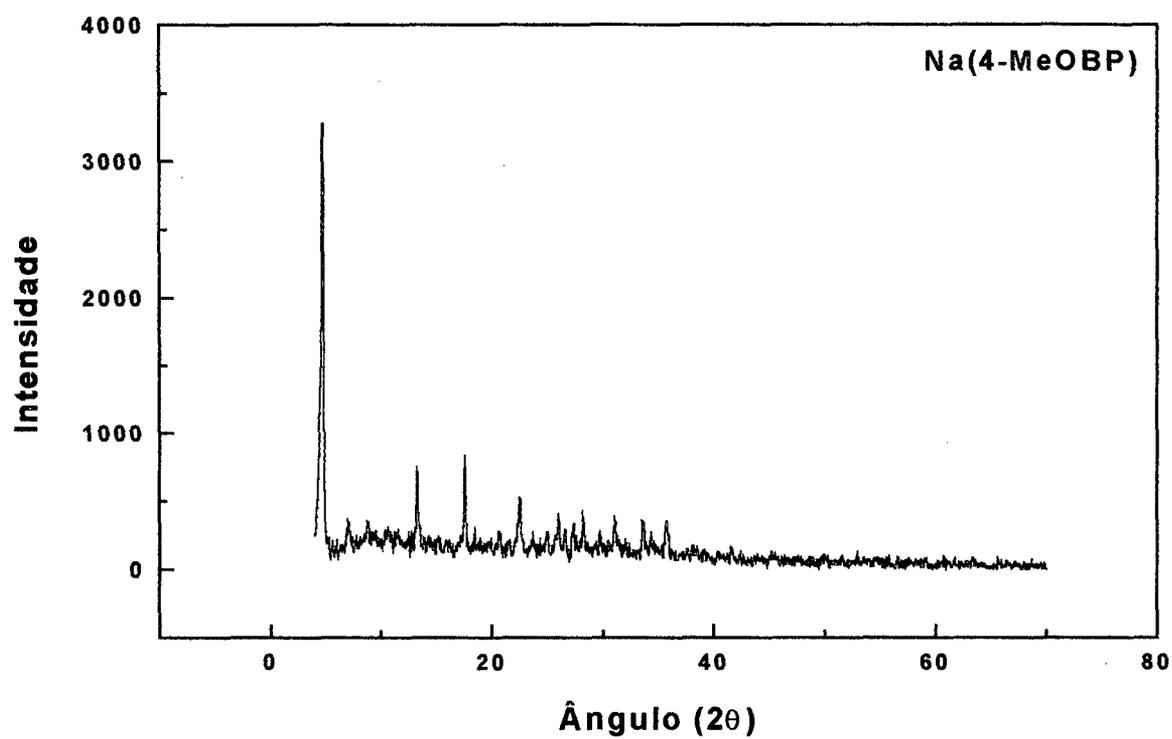


Figura 5: Difratoograma de raios-X para o (Na-4-MeOBP).

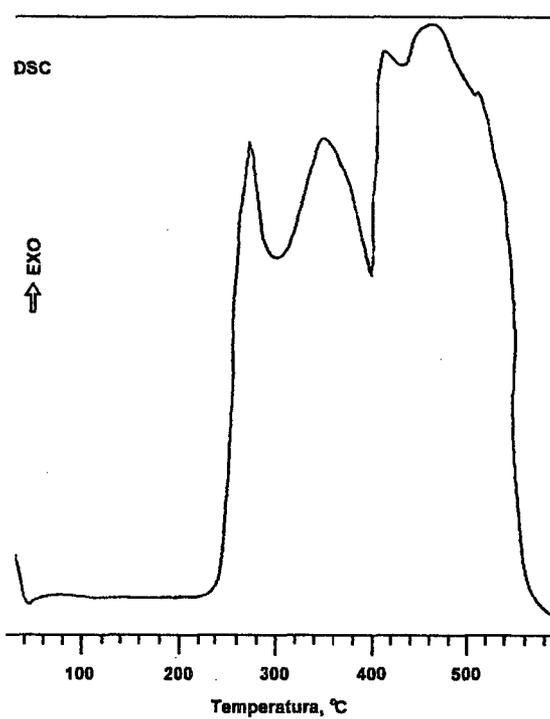


Figura 6: Curva DSC para o Na(4-MeOBP) obtida sob atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

2.2.3 Preparação dos complexo $\text{Cd}(4\text{-MeOBP})_2$

O complexo metálico $\text{Cd}(4\text{-MeOBP})_2$ foi obtido a partir da adição de uma solução de CdCl_2 sobre excesso da solução do ligante Na(4-MeOBP). O precipitado formado foi lavado exaustivamente com água destilada para a eliminação completa de interferentes, sendo então seco para utilização nas análises térmicas. A análise de CHN, considerando-se a presença de água adsorvida e de hidratação, mostrou os seguintes valores: C (%) (Exp; Calc): (42,3 ; 41,9) e H (%): (3,3 ; 3,3). O espectro de FTIR mostrou as bandas características do ligante, ou seja, a deformação axial da ligação O-H em 3440 cm^{-1} , deformação axial da ligação C=O a aproximadamente 1640 cm^{-1} (ombro), deformação axial assimétrica (1590 cm^{-1}) e simétrica (1510 cm^{-1}) do grupo carboxilato.

2.3 Métodos

2.3.1 Técnicas utilizadas no estudo e análise do comportamento térmico dos compostos

2.3.1.1 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) permite acompanhar a perda de massa (decomposição) de uma substância em função do tempo e temperatura.^{36,37} No presente trabalho as medidas experimentais foram realizadas utilizando os sistemas: TA 4000 (Mettler) numa razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo de 150 mL min^{-1}) e TGA 50 (Shimadzu) na mesma razão de aquecimento em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL min^{-1}). A massa utilizada para cada amostra foi sempre inferior a 10 mg.

A derivada primeira das curvas de TGA fornece as curvas de DTG que geralmente são utilizadas para determinar as temperaturas máximas de decomposição de uma substância e desta forma identificar os diferentes estágios de decomposição.

2.3.1.2 Calorimetria de Varredura Diferencial

A calorimetria de varredura diferencial ou exploratória diferencial (DSC) analisa a diferença de energia absorvida por uma substância em relação a um material de referência³⁸. As curvas de DSC são sempre obtidas em função de uma programação controlada de temperatura e fornecem informações quanto a possíveis transições térmicas como temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e transição vítrea (T_g).

As curvas DSC foram obtidas nos equipamentos DSC-25 (Mettler) e DSC 50 (Shimadzu) numa razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e da temperatura ambiente até aproximadamente $600\text{ }^\circ\text{C}$. A massa da amostra utilizada foi da ordem de 6 mg. Para a calibração dos equipamentos foi utilizado o metal índio, de pureza 99,99 % com ponto de fusão de $156,4\text{ }^\circ\text{C}$. As curvas obtidas a partir da técnica DSC foram interpretadas apenas do ponto de vista qualitativo.

2.3.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, modelo 730 FT, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, utilizando-se a amostra diluída em pastilha de brometo de potássio.

2.3.1.4 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios-X, pelo método do pó, foram obtidos empregando-se um difratômetro horizontal HGZ 4 / B (R. D. A.), com contador horizontal e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Brentano e dotado de registrador XY. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 36 KV, 20 mA, filtro de níquel, fornecendo radiação $\text{Cu K } \alpha$; $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$, com exposição de até 30° (2θ).

2.3.2 Determinação das Constantes de Associação

2.3.2.1 Titulação Espectrofotométrica

As medidas dos espectros foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi U-3000, equipado com uma célula termostaticada conectado a um banho de refrigeração à temperatura constante de $25,0 \pm 0,1$ °C, acoplado a um pH-metro. Foram utilizadas amostras de ligantes com concentrações ao redor de $1,75 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, para o ligante 4-MeOBP diluído em água, e $2,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, para o ligante CP diluído em etanol/água (1:4). A faixa escolhida de comprimentos de onda está compreendida entre 220 a 500 nm. Nesta faixa podem-se extrair melhores informações para os ligantes estudados. A força iônica foi mantida constante com 0,100 mol L⁻¹ de KCl. Os valores de $-\log[H^+]$ foram ajustados com a adição de pequenas alíquotas de soluções de HCl 0,100 mol L⁻¹ ou KOH 0,100 mol L⁻¹, com o auxílio de uma bureta de pistão com capacidade de 20 mL, marca Metrohm. Alíquotas de cerca de 2,5 mL foram transferidas para célula de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm. A faixa de p[H] das soluções experimentais foi de 1,3 a 9. Os dados foram tratados com auxílio do programa Specfit, e as curvas da distribuição das espécies detectadas em solução foram obtidas com auxílio do programa Haltafall¹⁹, utilizando-se o programa Origin para traçá-las.

2.3.2.2 Titulação Potenciométrica

As medidas potenciométricas dos ligantes 4-MeOBP e CP em presença e ausência dos íons metálicos foram realizadas numa célula termostaticada, mantendo a temperatura constante em $25,0 \pm 0,1$ °C, com banho termostaticado de água circulante em sistema fechado (Microquímica). A atmosfera foi mantida inerte por um fluxo contínuo de argônio, fornecido pela White Martins grau comercial, previamente

purificado no circuito com frascos lavadores de gás, contendo soluções de KOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminar CO_2 , para só então entrar no sistema reacional. Durante a titulação, as soluções experimentais eram mantidas sob constante agitação pelo uso de um agitador magnético. Cada titulação foi realizada pelo menos três vezes, utilizando-se cerca de dez pares de dados para cada determinação dos valores das constantes (volume de base, p[H] por equivalente de neutralização). A faixa de p[H] em estudo está compreendida entre 1,4 e 9. Todas as constantes de estabilidade e formação foram determinadas utilizando-se o Programa Best7.¹⁷

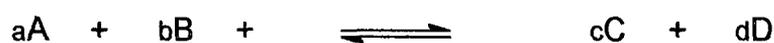
O sistema de medidas de p[H] é composto de um eletrodo de referência prata-cloreto de prata, Ag – AgCl, marca Ingold, e um eletrodo de vidro, muito preciso nas medidas de concentração dos íons hidrogênio, conectados a um pH-metro digital Micronal, modelo B 325, com precisão de três casas decimais, com a inclinação da curva de titulação previamente ajustada.¹⁷

O titulante era adicionado em alíquotas de 0,10 mL a partir de uma bureta de pistão de 20 mL de capacidade marca Metrohm.

Antes de cada experimento potenciométrico, o sistema (pH metro + eletrodos) era calibrado e ajustado com soluções aquosas diluídas de HCl, padronizadas com valores de p[H] próximo a 2,0 livre de CO_2 de força iônica $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de KOH^{39,40}, utilizada durante as titulações, foi padronizada com biftalato de potássio.

As medidas de equilíbrio foram realizadas com os ligantes 4-MeOBP e CP (0,05 mmoles / 50 mL H_2O). A associação destes ligantes com os íons Cd(II) e Co(II) foi determinada nas proporções ligante:metal 1:1 (0,1 mmoles de ligante e 0,1 mmol de metal / 50 mL de solução). A força iônica foi mantida constante, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com adição de KCl. As soluções contendo os íons Cd(II) e Co(II) foram previamente padronizadas conforme procedimento apresentado na literatura.³³⁻³⁵

Considerando-se que os valores de concentração seguem paralelamente aos da atividade de solutos iônicos, quando a força iônica é controlada por um eletrólito inerte em excesso, tornou-se prática corrente a determinação de constantes de equilíbrio envolvendo compostos de coordenação a forças iônicas constantes, mantidas por um eletrólito suporte. Portanto, essas constantes de equilíbrio podem ser expressas na equação 2.



$$K_n = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2)$$

onde [] indica concentração molar.

Os dados das variações de p[H] com a adição de alíquotas de 0,10 mL de KOH padrão, isento de CO₂, para os ligantes 4-MeO-BP e CP, obtidos pelas medidas potenciométricas, foram tratados pelo programa computacional BEST7¹⁷, que utiliza os milimoles de cada componente em solução, o volume de KOH adicionado e os valores de log[H⁺] correspondentes, para calcular as constantes de protonação.

Os equilíbrios envolvendo os ligantes 4-MeO-BP, CP, os íons metálicos Cd(II) e Co(II), também foram calculados com o programa BEST7. Para calcular as constantes de estabilidade dos sistemas em estudo, envolvendo os metais, necessita-se fornecer, ao programa, as constantes de hidrólise dos metais em estudo. Foram utilizados valores calculados para as condições experimentais deste trabalho, conforme Baes e Mesmer.⁴¹ A entrada dos dados, para a utilização do programa computacional BEST7, consiste na definição das espécies e suas concentrações, em milimoles, estimativa inicial da constante de equilíbrio para cada espécie considerada, presente na solução, e finalmente, os dados experimentais do equilíbrio potenciométrico. Esse programa utiliza equações simultâneas de balanço de massa, para todos os componentes presentes, a cada incremento de base adicionada. Com valores estimados iniciais para as constantes de equilíbrio, a concentração de cada espécie presente e o valor de p[H] de cada ponto são calculados.

O programa BEST7 varia as constantes de equilíbrio no sentido de minimizar a diferença entre valores de log[H⁺] calculados e os valores experimentais, dando assim, uma relativa aproximação da curva experimental de equilíbrio potenciométrico da teórica calculada a partir da concentração da espécie individual, presente a cada ponto,

e a correspondente constante de equilíbrio para a formação do complexo e sua protonação.^{17,42}

As curvas de distribuição das espécies formadas em solução, em função do p[H], foram calculadas pelo programa de computador Fortran SPE¹⁷. Assim todas as espécies detectadas são mostradas em gráficos do percentual de cada espécie versus p[H].¹⁷

2.3.3 Estabilidade dos ligantes 4-MeOBP e CP em função do p[H] e do tempo, em meio aquoso

O estudo acerca do comportamento dos ligantes 4-MeOBP e CP em função da concentração hidrogeniônica, em meio aquoso, foi realizado acompanhando-se a variação da absorvância versus tempo, a 336 nm e 339 nm respectivamente, no intervalo de pH 1,65 a 8,50.

Em todas as soluções trabalhou-se a uma concentração de 4-MeOBP igual a $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e do CP $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e força iônica $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ ajustadas pela adição de KCl.

As medidas espectrofotométricas, no comprimento de onda pré-fixado, foram realizadas no Multi Spec-1501 (Shimadzu) equipado com um compartimento para cubeta, termostatizado, para manter a temperatura constante. Para as medidas de volume empregou-se bureta Metrohn.

CAPÍTULO III

Resultados e discussão

3.1 Análise Termogravimétrica

3.1.1 HCP e NaCP

As Figuras 7 e 8 representam as curvas de decomposição termogravimétrica (TGA) e a respectiva derivada (DTG) dos ligantes HCP e NaCP, respectivamente, obtidas em atmosfera dinâmica de ar comprimido. Para ambos os ligantes são observados diferentes estágios de decomposição correspondentes aos diferentes picos nas curvas de DTG. Geralmente, diferentes etapas indicam mudanças no mecanismo de decomposição. Considerando-se as áreas sob os picos foram determinadas as perdas de massa correspondente as diferentes etapas: perda de água observada até a temperatura de 118 °C; oxidação de matéria orgânica representada pela fase de decomposição rápida na região entre 118 e 213 °C, em concordância com o pico em 216 °C observado na curva de DSC; a terceira perda de massa que ocorre entre 213 e 516 °C deve corresponder a perda de 1 mol de C_6H_4 , 2 mols de $-CH=CH-$ e 0,5 mol de $-CO-$; e finalmente uma quarta etapa que ocorre acima de 500 °C e que deve estar relacionada com a provável formação Na_2CO_3 e resíduo carbonizado ainda presente. Comparando-se as curvas de TGA dos ligantes é possível observar que o NaCP é mais estável termicamente.

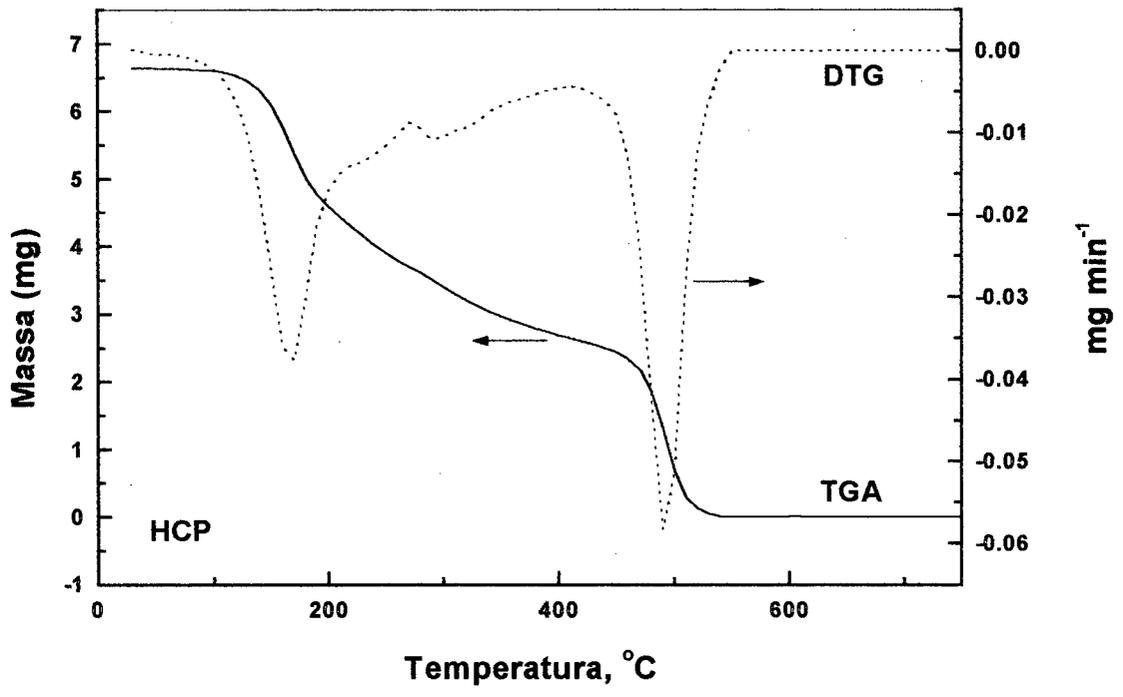


Figura 7: Curvas de TGA/DTG do ligante HCP

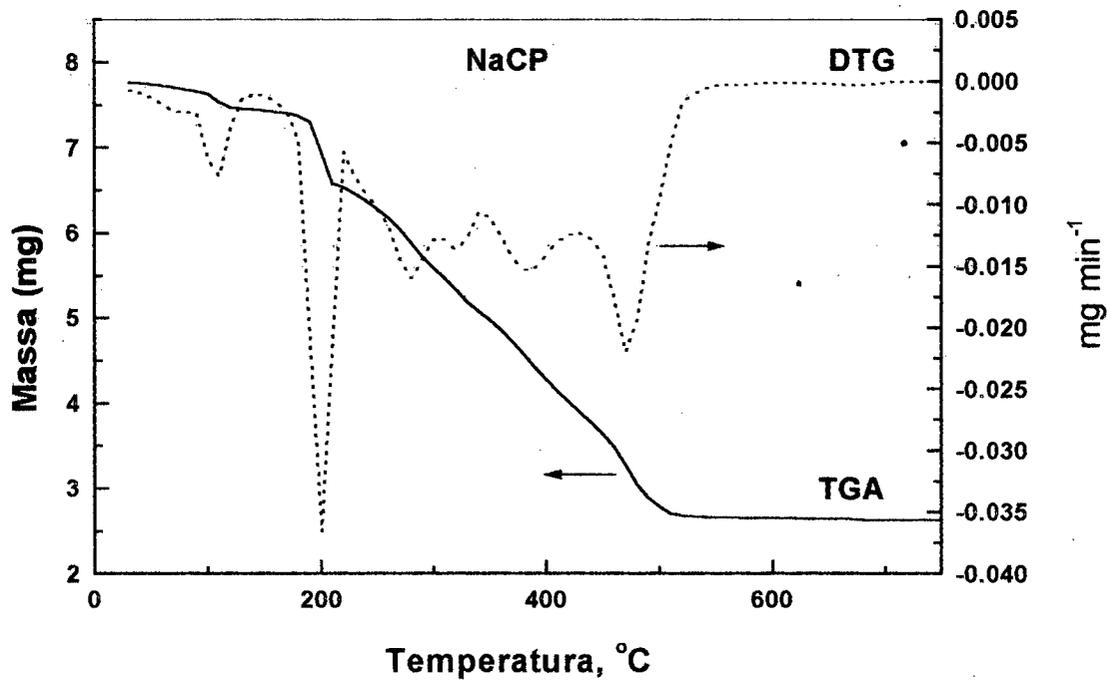


Figura 8: Curvas de TGA/DTG do ligante NaCP

3.1.2 Na-(4-MeOBP)

A análise termogravimétrica do ligante (Na-4-MeOBP) foi realizada em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera dinâmica de ar comprimido para efeito de comparação. As Figuras 9 e 10, representam as curvas de decomposição termogravimétricas (TGA) e as respectivas derivadas (DTG) do ligante 4-MeOBPNa nas duas condições acima mencionadas. Pelas curvas de TGA observa-se que na presença de oxigênio (ar) a decomposição é mais acentuada, ou seja, uma maior estabilidade do ligante é observada na presença de N_2 . Por outro lado, o perfil da curva tanto em termos de TGA como DTG é similar sugerindo que ocorrem essencialmente as mesmas etapas de decomposição com algum deslocamento nas temperaturas correspondentes.

Considerando-se as áreas sob os picos foram determinadas as perdas de massa correspondente a cada etapa ou a cada faixa de temperatura para a decomposição do ligante na presença de O_2 . A primeira etapa que ocorre até a temperatura de $92^\circ C$ e que corresponde a uma perda de massa de 4%, está associada a eliminação de 0,5 mol de água. As perdas observadas na região de 200 a $436^\circ C$ (perda de 70% da massa total) estão associadas a eliminação de 1 mol de CH_3O^- , 1 mol de C_6H_4 , 1 mol de $-CH=CH-$ e 0,5 mol de $-CO-$. A etapa de decomposição observada na região de 436 e $750^\circ C$ (com 12,3% de perda) refere-se a eliminação de 0,5 mol de $-CO-$ com a provável formação de Na_2CO_3 e resíduo carbonizado. Para a decomposição do ligante em atmosfera de N_2 não estão presentes os produtos de oxidação da matéria orgânica e a formação de óxidos devido ao Na presente.

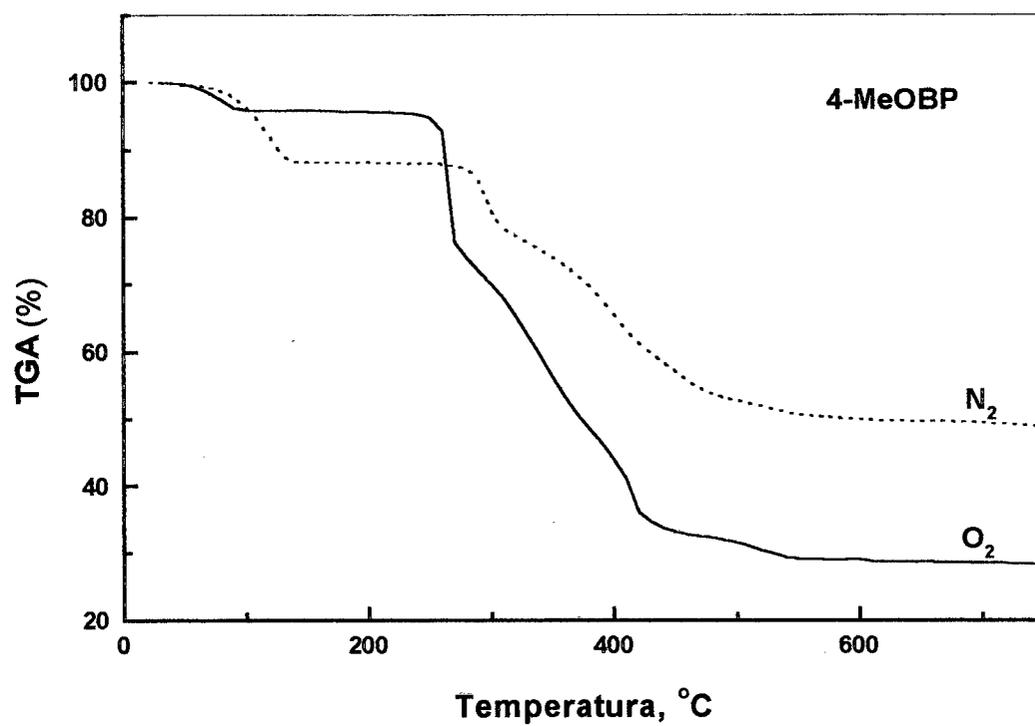


Figura 9: Curvas de TGA para o ligante (Na-4-MeOBP) em ambiente inerte (N_2) e na presença de O_2

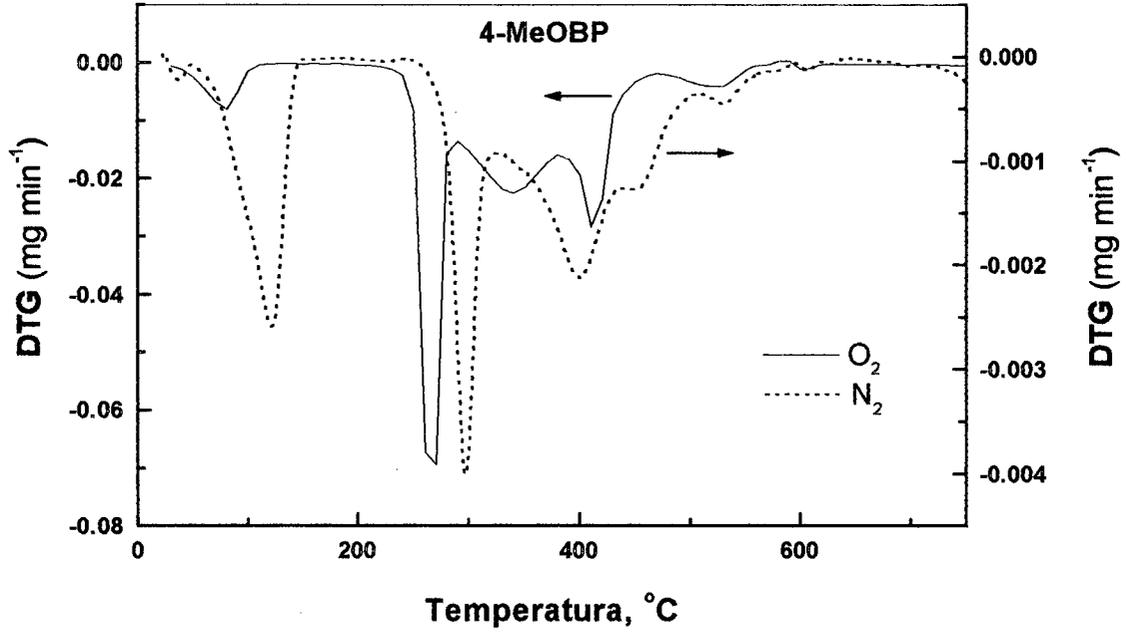


Figura 10: Curvas de DTG para o ligante (Na-4-MeOBP) em ambiente inerte (N₂) e na presença de O₂

3.1.3 Complexo Cd(4-MeOBP)₂

O estudo térmico por termogravimetria para o complexo de cádmio foi também realizado em ambiente inerte (N₂) e na presença de O₂. As curvas de TGA e DTG nestas condições são mostradas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Assim como o ligante, o complexo Cd(4-MeOBP)₂ mantém-se mais estável na presença de N₂, observando-se também similaridade nos perfis de TGA nas duas condições estudadas. Várias etapas de decomposição são observadas (picos nas curvas de DTG) sugerindo que o processo de decomposição deve ser similar ao observado para o ligante Na(4-MeOBP) e deve ocorrer com mudanças no mecanismo de decomposição. As diferentes etapas de decomposição e as possíveis mudanças de mecanismo devem também estar associadas a diferentes valores de energia de ativação.

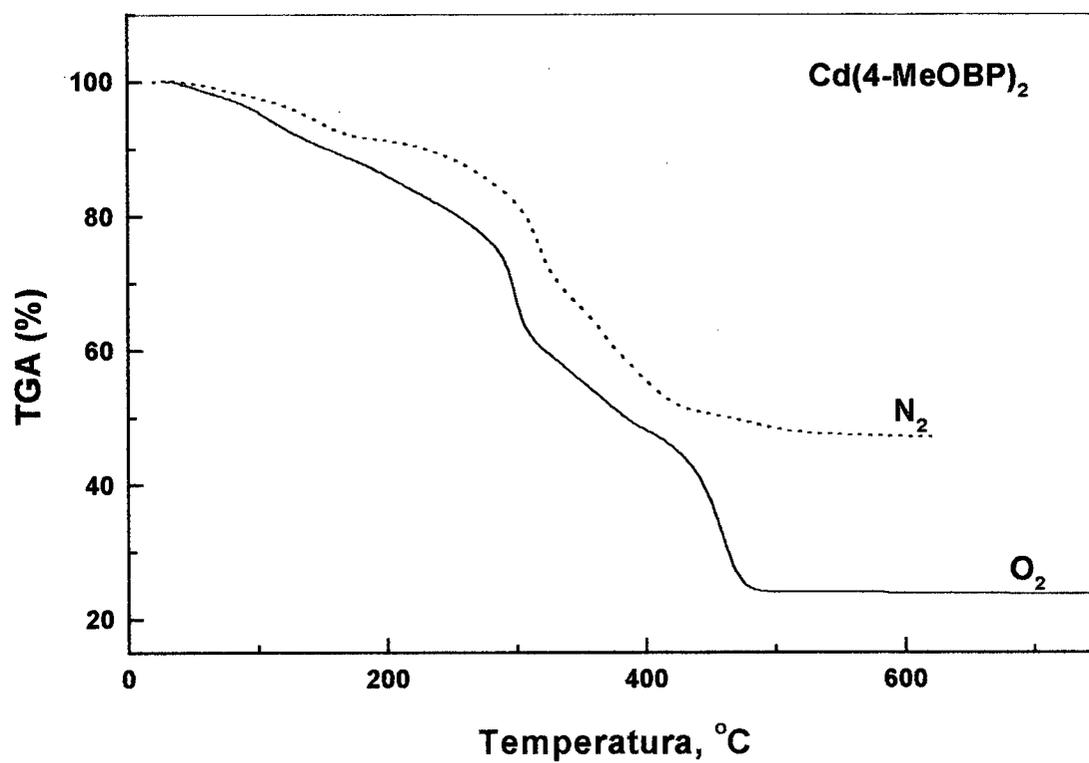


Figura 11: Curvas de TGA para o complexo $\text{Cd}(4\text{-MeOBP})_2$ em ambiente inerte (N_2) e na presença de O_2 .

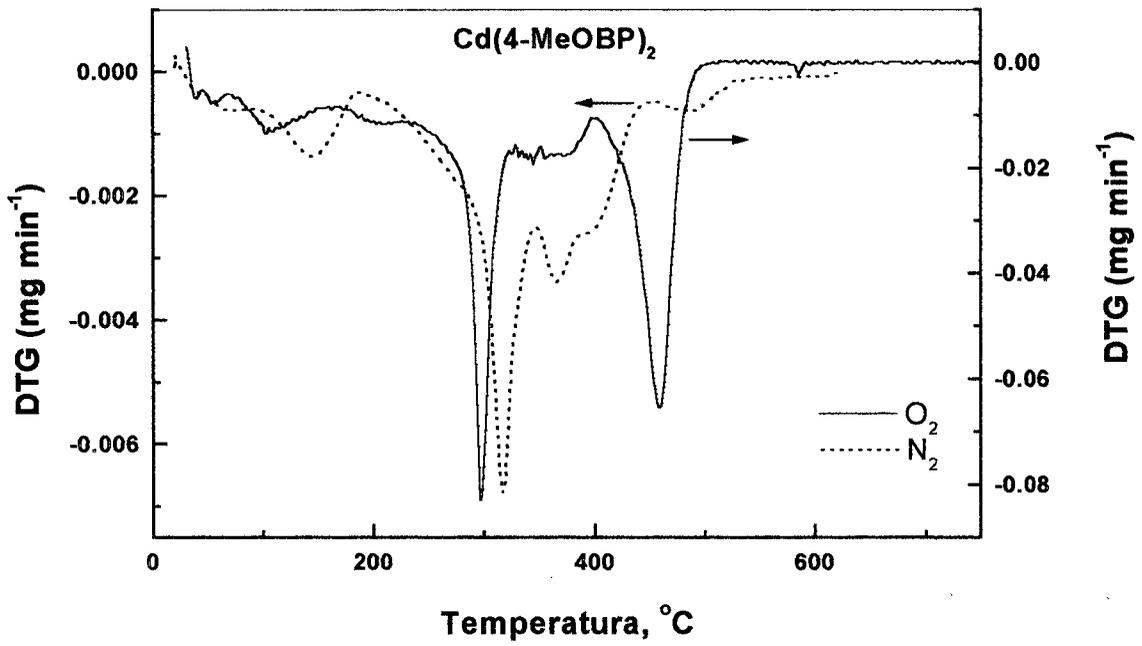


Figura 12: Curvas de DTG para o complexo $\text{Cd}(4\text{-MeOBP})_2$ em ambiente Inerte (N_2) e na presença de O_2 .

3.2 Estabilidade térmica e parâmetros cinéticos para a decomposição térmica dos ligantes e do complexo Cd(4-MeOBP)₂

Na determinação de parâmetros cinéticos (como a energia de ativação) em processos de decomposição térmica, podem ser utilizados diferentes métodos que geralmente são definidos por diferentes leis e aproximações matemáticas. A partir de curvas TGA, um dos mais importantes métodos é o de Freeman–Carroll⁴³ no qual a velocidade de reação (r) pode ser expressa como um produto de duas funções, uma dependente da temperatura e outra dependente da composição. Em relação a temperatura, a velocidade de reação constante obedece a relação de Arrhenius, enquanto que, em termos da composição, assumindo-se uma simples cinética de ordem n , é dada por:

$$F(x) = (1-x)^n \quad (3)$$

Na equação 3, X é a razão entre a massa volatilizada (em uma reação de decomposição) e a massa inicial. Considerando-se então as contribuições de temperatura e composição, a velocidade de reação r pode então ser melhor descrita através da Equação 4. Por outro lado, considerando-se W como a fração

$$r = K(T) \cdot f(x) = A \exp(-E_a/RT) \cdot (1-x)^n \quad (4)$$

da massa remanescente em uma curva de TGA que representa a decomposição térmica, tem-se que:

$$\ln r = \ln(-dW/dt) = \ln A + n \ln W - E_a/RT \quad (5)$$

A uma velocidade de aquecimento constante e assumindo-se a ordem da reação igual a unidade (reação de primeira ordem) então a equação 5 pode ser substituída por:

$$\ln (r / W) = E_a (-1 / RT) + \ln A \quad (6)$$

Na tabela 1, são apresentados os parâmetros cinéticos (E_a e A), determinados através da equação 6, e a temperatura máxima de decomposição (T_{MAX}) e massa residual, determinados através das curvas de DTG e TGA, respectivamente, para os sistemas estudados.

Tabela 1: Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica dos ligantes e complexos de cádmio.

Composto	Estágio ^a	T _{MAX} ^b (°C)	E ^c (kJ/mol)	LnA (min ⁻¹)	R ^d (%)
HCP (O ₂)	1	160	67,2	5,9	3
	2	295	35,0	-----	
	3	490	300,3	19,2	
NaCP (O ₂)	2	216	170,4	16,5	35
	3	273	38,4	10,6	
	4	375	39,2	-----	
	5	470	122,7	6,4	
Na(4-MeOBP) (N ₂)	2A	298	103,2	6,0	52
	2B	298	86,1	4,0	
	3	396	275,6	19,3	
Na(4-MeOBP) (O ₂)	2	272	258,3	22,9	27
	3	330	43,9	1,5	
	4	400	123,7	7,4	
Cd(4-MeOBP) ₂ (N ₂)	2	282	47,9	-----	47
	3A	315	51,8	-----	
	3B	315	177,1	9,8	
	4	363	90,9	1,3	
Cd(4-MeOBP) ₂ (O ₂)	2A	298	46,3	1,8	23
	2B	298	298,5	25,4	
	3	460	172,1	10,5	

^aOs números representam os diferentes estágios de decomposição.

^bDeterminada considerando-se a derivada (DTG).

^cDeterminada pelo método de Freeman-Carroll.

^dMassa residual determinada a 600 °C na velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Através da massa residual, determinada a 600 °C para cada sistema através das curvas de TGA, observa-se: primeiramente que o ligante NaCP é muito mais estável que a forma ácida (HCP). Da mesma forma, o ligante Na(4-MeOBP) e o complexo Cd(4-MeOBP)₂ são mais estáveis quando submetidos ao processo de decomposição em atmosfera de nitrogênio. No processo de decomposição em atmosfera dinâmica de ar comprimido o oxigênio deve atuar como um catalisador da reação ou seja, a matéria orgânica oxidada deve decompor-se mais facilmente e a uma temperatura menor, como observado no perfil das curvas de TGA.

Em termos de energia de ativação foram considerados para o cálculo somente os principais estágios de decomposição definidos pelas temperaturas máximas de decomposição (conforme curvas de DTG). Não foram calculados os parâmetros referentes ao estágio de decomposição devido a perdas de água de adsorção ou de hidratação. A grande maioria dos processos de decomposição estão geralmente associados a cisão de cadeias ou ligações entre grupos funcionais das substâncias. Por exemplo, os valores de 67,2 e 35,0 kJ mol⁻¹ para a E_a do ligante HCP nos estágios de decomposição a 160 e 295 °C, devem estar associados a cisão de ligações fracas em sua estrutura. Comportamento similar é observado para o NaCP nos estágios de decomposição em 273 e 375 °C e no ligante Na(4-MeOBP) e complexo de cádmio a determinadas temperaturas, independentemente do ambiente de análise. Numa análise mais detalhada relativamente ao ligante Na(4-MeOBP) na presença de O₂, é possível associar os valores E_a com as diferentes etapas de perda discutidas no ítem 3.1.2, p.27.

No estágio de decomposição correspondente a T_{MAX}=272 °C, o valor de E_a=258,3 kJ mol⁻¹ está associado a eliminação de grupos como CH₃O- e -CH=CH- que provavelmente estão ligados mais fortemente à estrutura do ligante. Um valor similar de E_a é observado para o mesmo ligante quando o processo de decomposição ocorre em atmosfera de N₂, porém num estágio a uma temperatura de 396 °C.

Provavelmente, os mesmos grupos acima mencionados necessitam de uma temperatura maior para a decomposição em ambiente inerte. Outro aspecto interessante está relacionado com os diferentes valores de E_a observados dentro do mesmo estágio de decomposição. Por exemplo, o complexo Cd(4-MeOBP)₂ em O₂ mostra a 298 °C, valores de 46,3 e 298,5 kJ mol⁻¹, ou seja, na mesma etapa ocorre uma mudança no mecanismo

de decomposição. Os valores de E_a apresentados na Tabela 1, denotam claramente mudanças no mecanismo de decomposição para todos os sistemas estudados. Geralmente os valores baixos de E_a (tipicamente menores que 100 kJ mol^{-1}) estão associados a cisão de ligações fracas nas estruturas dos sistemas estudados. A perda de água de adsorção e hidratação, por exemplo, está geralmente associada a valores de E_a da ordem de 40 a 60 kJ mol^{-1} , condizente com ligações fracas. Por outro lado, valores elevados (maiores que 100 kJ mol^{-1}) estão relacionados com a cisão de grupos ligados mais fortemente e geralmente esta cisão ocorre de forma randômica.

3.3 Estabilidade dos ligantes 4-MeOBP e CP em função do p[H] e tempo, em meio aquoso

As tabelas 2 e 3 mostram a variação da absorvância dos ligantes 4-MeOBP e CP em função do p[H] e tempo, respectivamente. Estes resultados revelam que os ligantes permanecem estáveis na faixa de p[H] analisada, uma vez que o valor observado da absorvância permaneceu praticamente constante durante 60 minutos em cada valor de p[H] estudado.

Tabela 2: Comportamento da estabilidade do 4-Metoxibenzalpiruvato em função do p[H] e tempo. [4-MeOBP] = $3,5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, μ = 0,100 mol L⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1°C.

ABSORVÂNCIA (λ = 336 nm)													
p[H]\min	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
1,650	0,702	0,708	0,714	0,716	0,716	0,715	0,715	0,717	0,715	0,716	0,713	0,710	0,709
2,500	0,736	0,739	0,742	0,742	0,747	0,745	0,749	0,747	0,751	0,780	0,752	0,753	0,754
3,500	0,761	0,763	0,762	0,762	0,762	0,762	0,762	0,760	0,760	0,760	0,762	0,760	0,758
4,500	0,743	0,743	0,744	0,743	0,743	0,745	0,745	0,743	0,744	0,743	0,743	0,745	0,744
5,500	0,823	0,830	0,830	0,831	0,828	0,830	0,827	0,828	0,827	0,827	0,829	0,825	0,823
6,500	0,771	0,775	0,776	0,773	0,771	0,771	0,772	0,770	0,771	0,770	0,772	0,772	0,770
7,500	0,822	0,827	0,825	0,824	0,828	0,825	0,825	0,821	0,820	0,823	0,823	0,819	0,819
8,500	0,778	0,769	0,770	0,769	0,770	0,769	0,772	0,771	0,772	0,772	0,773	0,775	0,775

Tabela 3: Comportamento da estabilidade do Cinamalpiruvato em função do p[H] e tempo [CP] = $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, μ = 0,100 mol L⁻¹ e T = 25,0 ± 0,1°C.

ABSORVÂNCIA (λ = 339 nm)													
p[H]\min	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
1,600	0,602	0,583	0,582	0,580	0,577	0,575	0,573	0,572	0,570	0,568	0,568	0,564	0,563
2,500	0,602	0,600	0,600	0,598	0,598	0,597	0,596	0,594	0,593	0,593	0,593	0,592	0,589
3,500	0,603	0,603	0,603	0,602	0,603	0,602	0,601	0,601	0,598	0,598	0,598	0,598	0,599
4,500	0,568	0,570	0,567	0,567	0,567	0,566	0,565	0,565	0,565	0,566	0,565	0,565	0,564
5,500	0,550	0,551	0,551	0,550	0,550	0,551	0,550	0,552	0,550	0,550	0,550	0,550	0,550
6,500	0,552	0,552	0,554	0,553	0,553	0,553	0,554	0,553	0,553	0,554	0,554	0,553	0,552
7,500	0,602	0,603	0,600	0,601	0,602	0,601	0,600	0,600	0,600	0,599	0,598	0,597	0,597

3.4 Determinação das Constantes de Equilíbrio

3.4.1 Constantes de protonação do 4-MeOBP e CP

As constantes de protonação dos ligantes 4-MeOBP e CP definidas pela Equação 7 (Tabela 4) são comparados com os valores apresentados na literatura.

O log K encontrado para o CP é mais elevado que o valor da literatura, isto deve-se ao solvente utilizado nas soluções experimentais de CP, (etanol / água; 1/4) visto que esse ligante é pouco solúvel em meio aquoso.



Tabela 4: Logarítmos das constantes de protonação dos ligantes 4-MeOBP e CP determinados neste trabalho e valores apresentados na literatura.^{44,45}

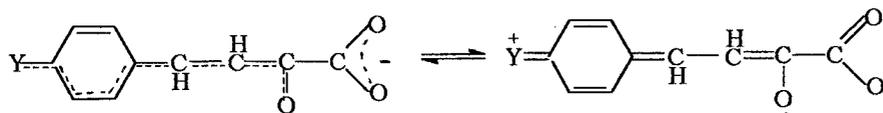
Ligante	Log K	Log K (literatura)
4-MeOBP	1,48 ^b	1,49 ^a
CP	1,91 ^c	1,36 ^a

^a experimento realizado em meio aquoso, $\mu = 0,100 \text{ M (NaClO}_4)$

^b realizado em meio aquoso, $\mu = 0,100\text{M(KCl)}$

^c realizado em etanol/água, 1/4, $\mu = 0,100\text{M(KCl)}$

A protonação desses ligantes ocorre nos grupos carboxilatos. Os valores das constantes de protonação são muito baixos, bem menores que os valores das protonações dos carboxilatos de ácidos carboxílicos comuns,⁴⁶ este fato deve -se a presença de um grupo ceto na posição α , grupo retirador de elétrons. A carga negativa do grupo carboxilato é estabilizada pela conjugação com o sistema π que envolve o anel aromático na estrutura desses ligantes, conforme representação a seguir:



Y = OMe ou H

Figura 13: Estrutura esquemática representando a ressonância proposta para os benzalpiruvatos

Os espectros eletrônicos referentes aos ligantes são mostrados nas Figuras 14 e 15. O espectro da espécie protonada apresenta um deslocamento hipsocrômico⁴⁷, (para menores comprimento de onda) em relação ao da espécie desprotonada para os dois ligantes.

As espécies protonadas de ambos os ligantes aparecem em valores de p[H] muito baixo. Em valores de p[H] maiores que 1,5 predomina a espécie desprotonada (Figuras 16 e 17) tanto para 4-MeOBP como o CP.

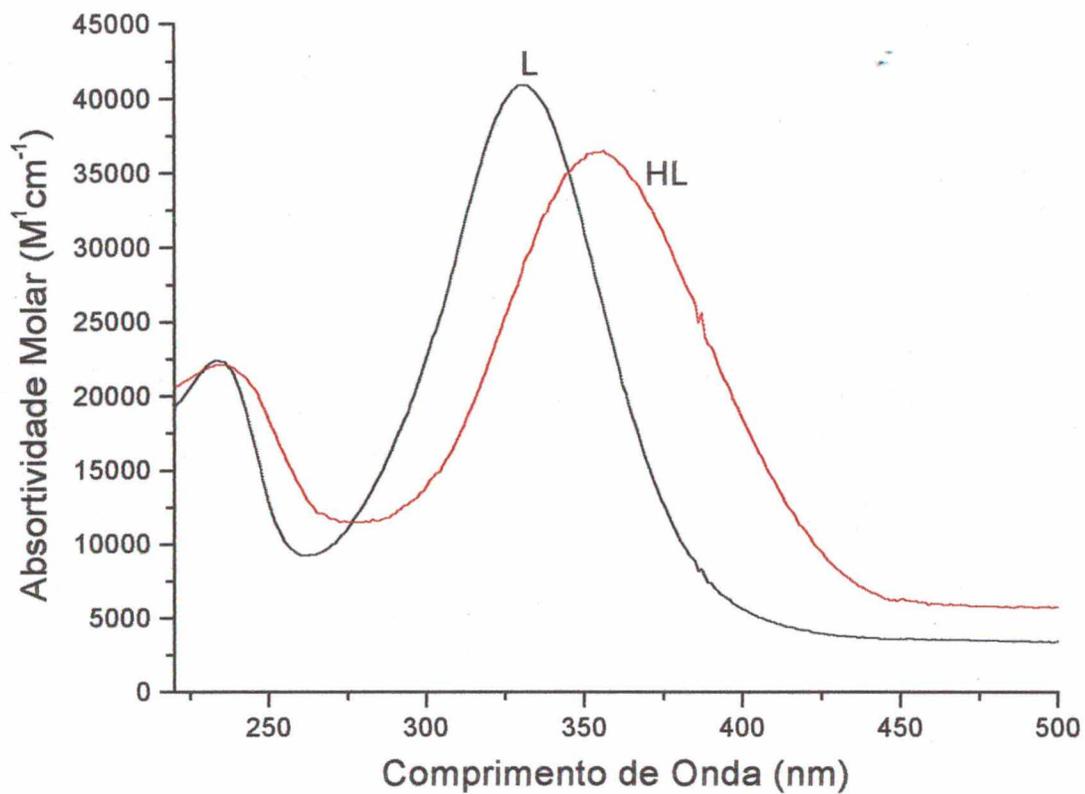


Figura 14: Espectros eletrônicos das espécies protonada e desprotonada do ligante 4-MeOBP, em uma solução com concentração inicial de $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl), $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

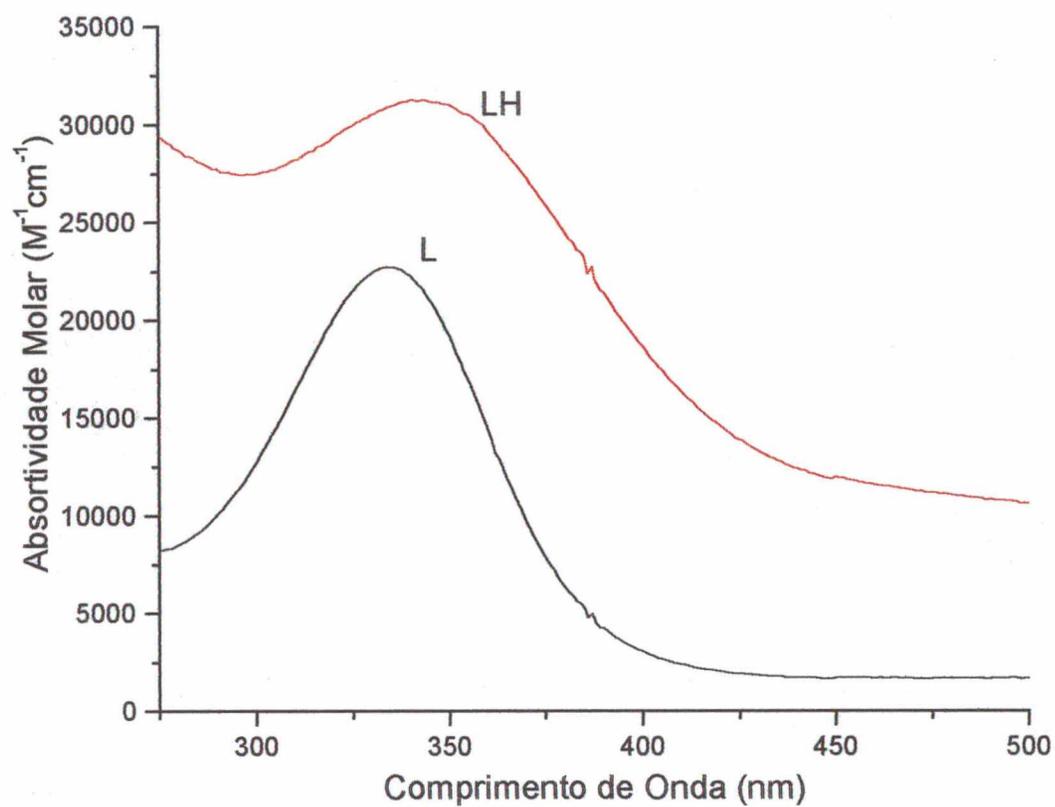


Figura 15: Espectros eletrônicos da espécie protonada e desprotonada do ligante CP, em uma solução com concentração inicial de $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio etanol/água, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl), $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

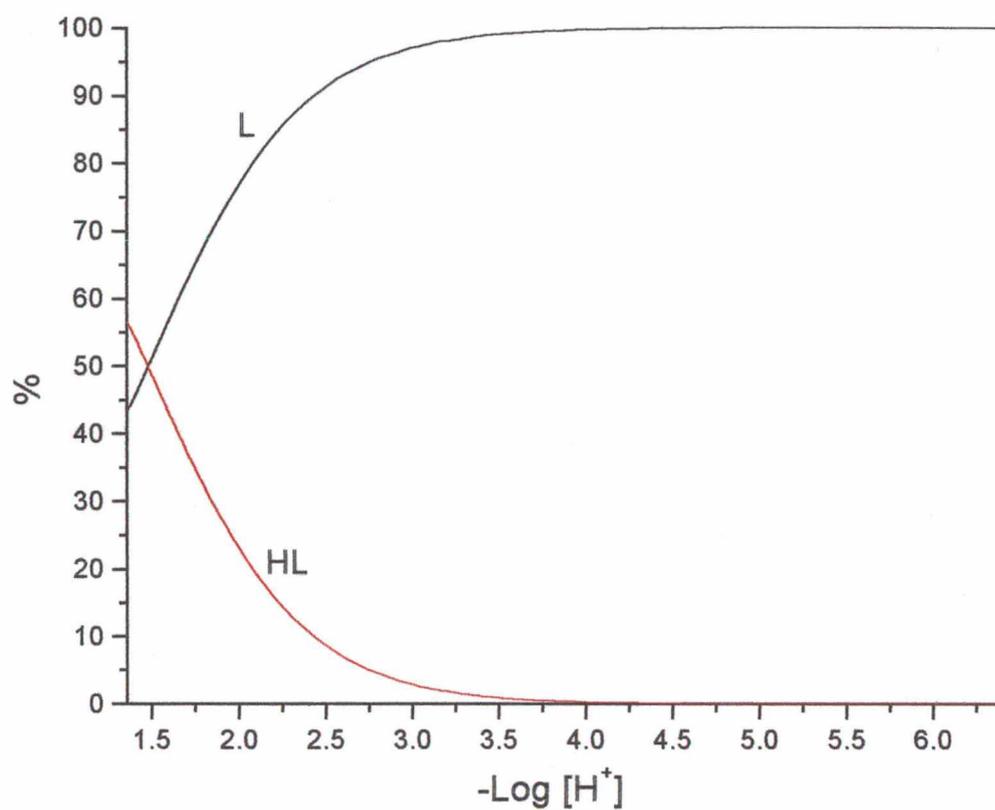


Figura 16: Curvas de distribuição das espécies protonada e desprotonada do ligante 4-MeOBP, numa solução de concentração inicial de $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl), $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

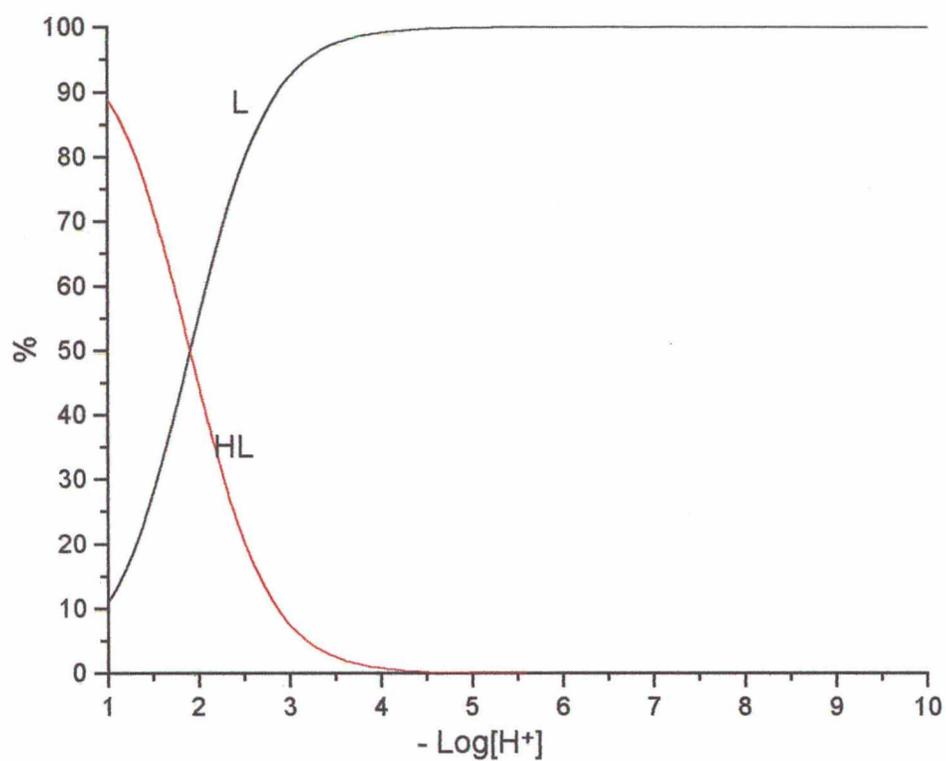


Figura 17 - Curvas de distribuição das espécies protonada e desprotonada do ligante CP, numa solução de concentração inicial de $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Meio aquoso, $\mu=0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl), $25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}$.

3.4.2 Estudo dos equilíbrios do ligante 4-MeOBP com os íons metálicos Cd(II) e Co(II)

As curvas de titulação potenciométrica referentes aos sistemas 4-MeOBP-Cd e 4MeOBP-Co estão apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

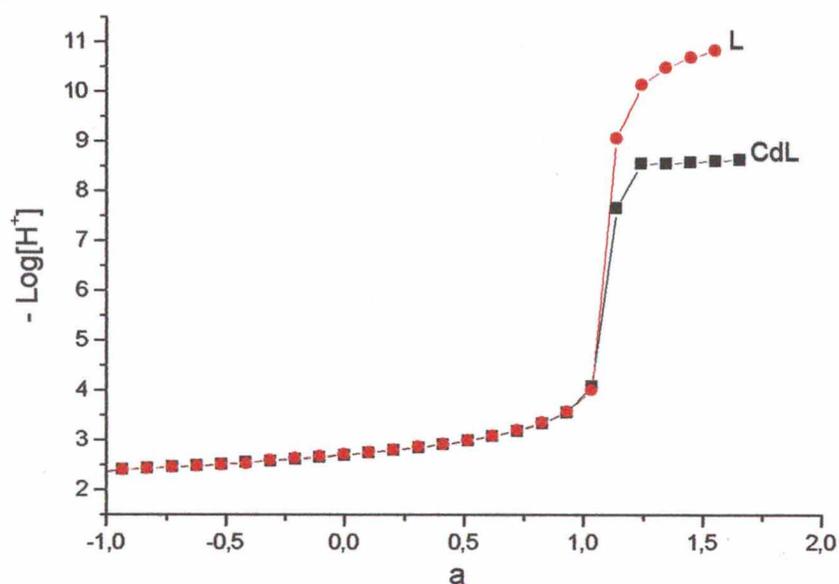


Figura 18: Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de 4-MeOBP e 0,10 mmol de Cd(II), sob atmosfera de argônio, à 25,0 °C e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).

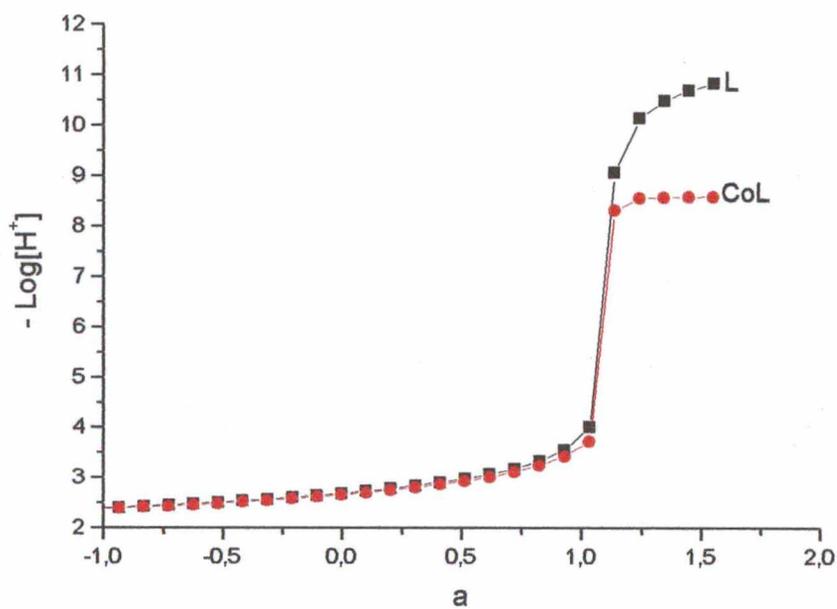


Figura 19: Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de 4-MeOBP e 0,10 mmol de Co(II), sob atmosfera de argônio, à 25,0 ° C e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).

Através das Figuras 18 e 19 verifica-se que a complexação do íon cádmio e do cobalto não causam variações significativas no p[H] da solução em região ácida, visto que o ligante encontra-se desprotonado. Em p[H] acima de 7 ocorre um consumo extra de base, indicando a formação de uma espécie hidróxida do complexo formado.

Nestes sistemas, duas espécies foram detectadas, o complexo normal ML e uma espécie hidróxida M(OH)L. As constantes de equilíbrio de formação dessas espécies, definidas pelas Equações 8 e 9, são mostradas na Tabela 5, onde M^{2+} é o íon metálico bivalente Cd^{2+} ou Co^{2+} e L representa o ligante MeOBP.

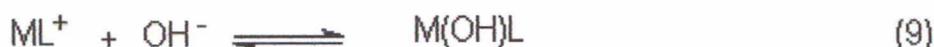
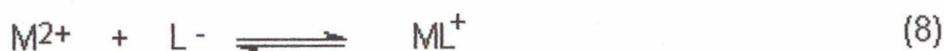
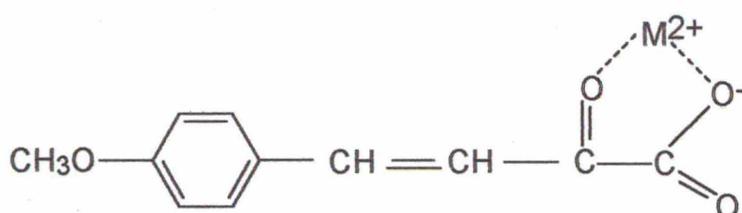


Tabela 5: Logaritmo das constantes de equilíbrio dos sistemas 4-MeOBP-Cd e 4-MeOBP-Co em solução aquosa a 25 °C, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl)

Quociente de Equilíbrio	Log K
$[CdL]/[Cd][L]$	1,77
$[Cd(OH)L][H^+]/[CdL]$	-6,13
$[CoL]/[Co][L]$	2,36
$[Co(OH)L][H^+]/[CoL]$	-6,83

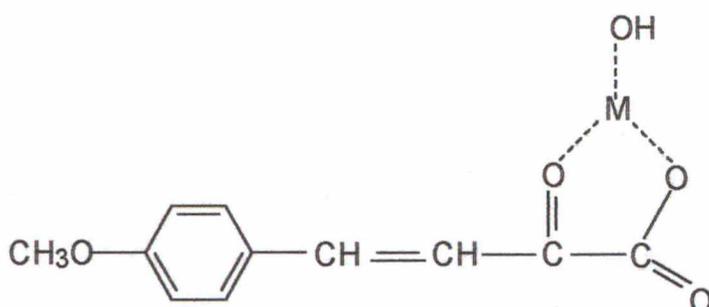
O valor encontrado para a formação da espécie ML com íon Co(II) é maior que o valor encontrado para o íon Cd(II). Embora ambos os íons Co(II) e Cd(II) sejam "macios" na escala de ácidos duros e macios⁴⁸, existe uma grande diferença de seus raios iônicos, ($\text{Co}^{+2} = 0,72 \text{ \AA}$, $\text{Cd}^{+2} = 0,97 \text{ \AA}$). O menor raio iônico do Co(II) de certa forma influencia na maior constante de formação. A complexação do 4-MeOBP com os íons metálicos ocorre através do grupo ceto-carboxilato, formando um anel de cinco membros como indicado em 3 na espécie ML, que é mais favorável com um íon menor.

A figura sugerida para o complexo ML é mostrada em (2)



2- Complexo ML

A espécie monohidróxida é indicada pela fórmula (3)



3 - Complexo M(OH)L

As demais posições do íon metálico octaédrico são ocupadas por moléculas de solvente (água). Estas representações, também podem ser aplicadas ao ligante cinamalpiruvato coordenado aos íons metálicos cobalto (II) e cádmio (II), pois foram detectadas as mesmas espécies tanto para o ligante 4-MeOBP como para o CP.

A figura 20 mostra as curvas de distribuição das espécies presentes no sistema Cd (II)-4MeOBP. A formação da espécie CdL ocorre mesmo em valores de p[H] bem ácido (pH=1) e aumenta para valores maiores atingindo aproximadamente 52% de formação a valores de p[H] maiores do que 3 e menores que 7, diminuindo acima de p[H] 7 onde aparece a espécie monohidróxida. Essa espécie predomina em valores de p[H] maiores do que 8.

O diagrama de distribuição das espécies do sistema Co(II)-4MeOBP, Figura 21, mostra que a espécie CoL atinge o máximo de formação de 80,6% e predomina até p[H] 9, decrescendo em valores maiores que 8, onde cede lugar para a espécie monohidróxida e espécies hidrolisadas do íon metálico. A espécie monohidróxida atinge um máximo de 54,6% em p[H] 9,7.

Figura 20: Curvas de distribuição das espécies presentes no sistema Cd(II)-4MeOBP, na razão de 1:10 metal:ligante, em função do p[H] (pH). H₂L é a espécie protonada do ligante livre, Co é o íon metálico aquoso, CoL é o complexo formado entre o metal e o ligante livre, e OH⁻ é o íon hidróxido.

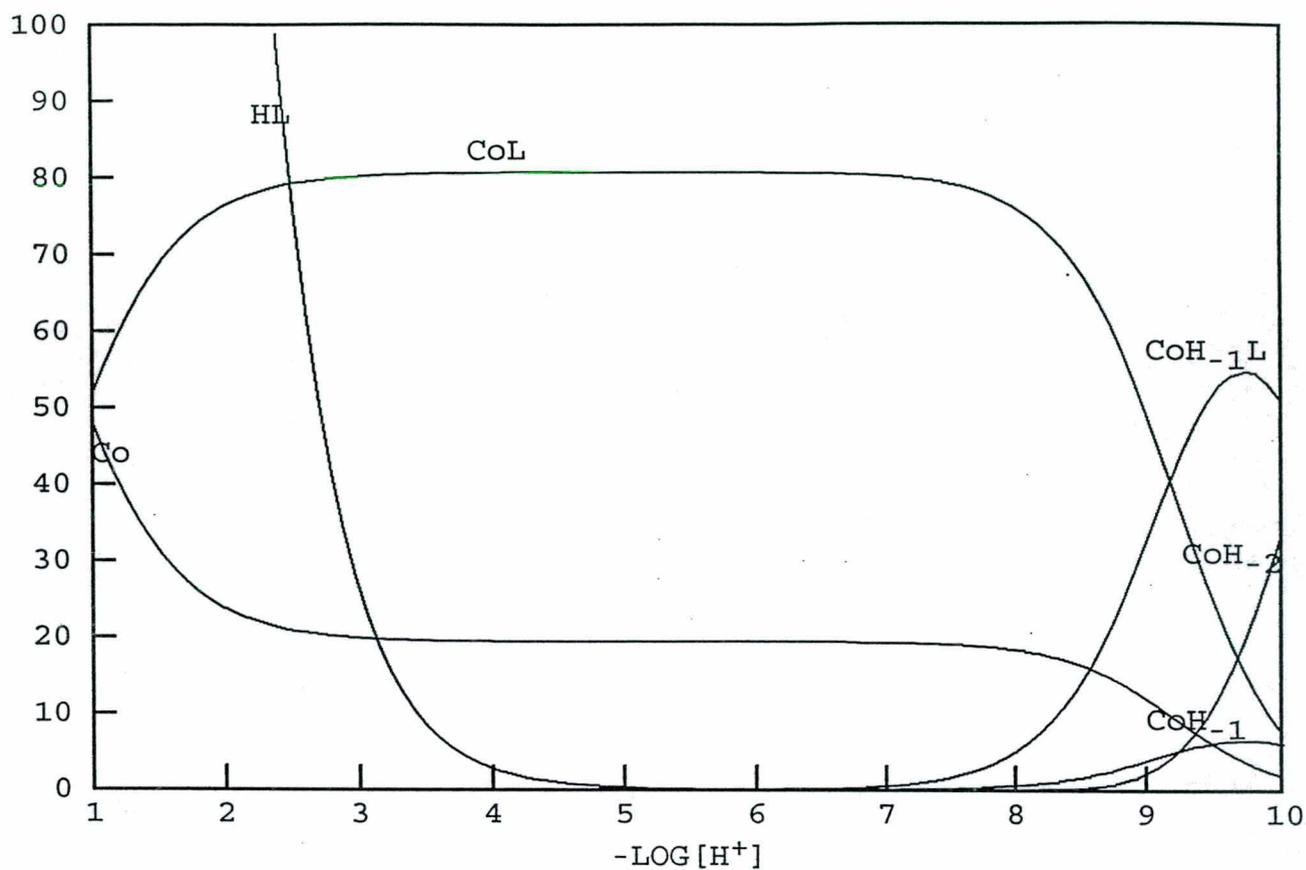


Figura 21: Curvas de distribuição das espécies do sistema Co (II)-4MeOBP, na razão de 1 : 10 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Co é o íon metálico aquoso, CoL é o complexo normal e Co(OH)L é a espécie hidróxida. $T = 25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{mol L}^{-1}$ (KCl)

3.4.3 Estudos dos equilíbrios do ligante CP com os íons metálicos Cd(II) e Co(II).

As curvas potenciométricas de equilíbrio para os sistema CP com os íons metálicos Cd(II) e Co(II) estão representadas nas Figuras 22 e 23.

As figuras mostram que em $p[H]$ acima de 7 verifica-se que ocorre o consumo de base, indicando a formação de um espécie hidróxida, pois o ligante não tem mais prótons para serem neutralizados.

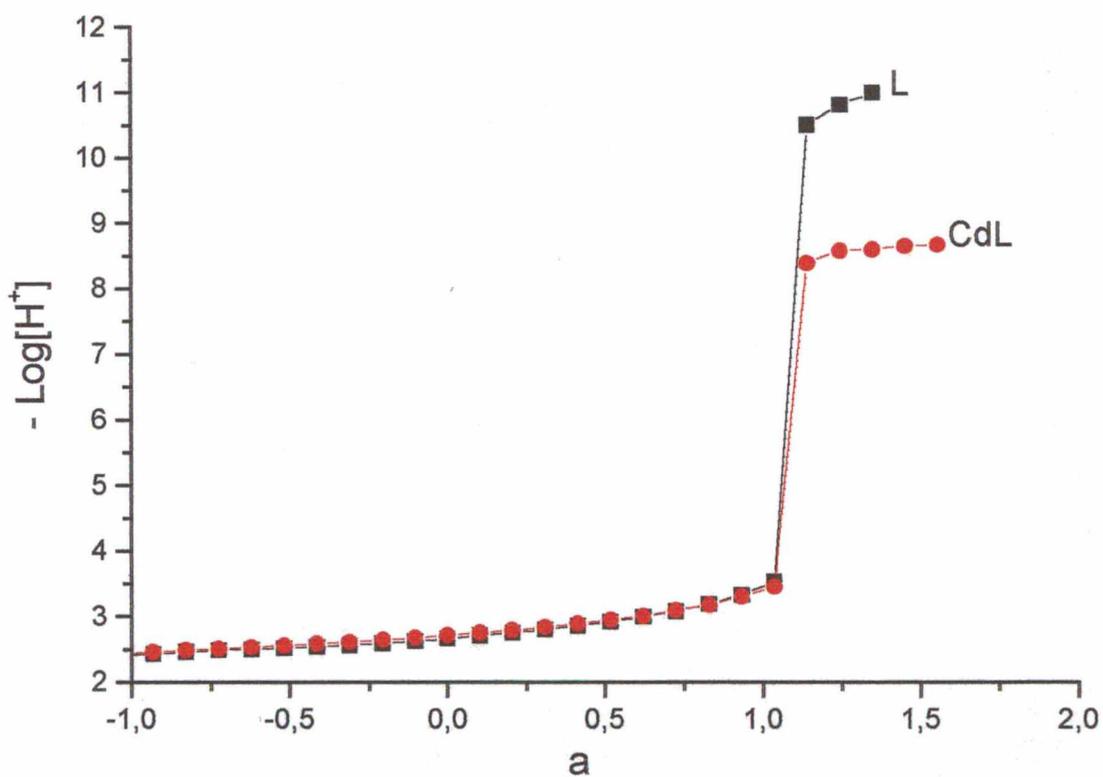


Figura 22: Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de CP e 0,10 mmol de Cd (II) sob atmosfera de argônio, à 25 °C e $\mu = 0,100 \text{ molL}^{-1}$ (KCl).

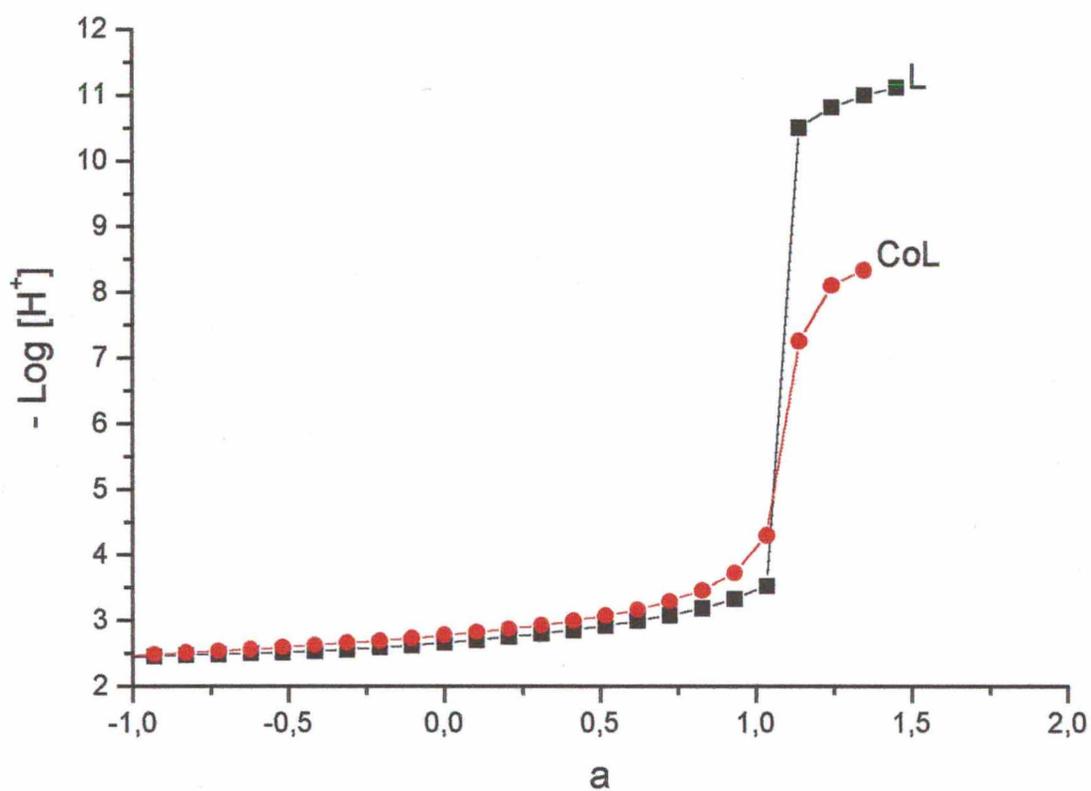


Figura 23: Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de CP e 0,10 mmol de Co (II) sob atmosfera de argônio, à 25 °C e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).

Nestes sistemas, duas espécies foram detectadas, o complexo normal ML e uma espécie hidróxida M(OH)L. As constantes de equilíbrio de formação dessas espécies, definidas pelas Equações 8 e 9, p. 47 são mostradas na Tabela 6, onde L representa o ligante CP, e os íons metálicos bivalentes Cd^{2+} e Co^{2+} .

Tabela 6: Logaritmo das constantes de equilíbrio dos sistemas CP-Cd e CP-Co em solução aquosa a 25 °C, $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl)

Quociente de Equilíbrio	Log K
$[\text{CdL}]/[\text{Cd}][\text{L}]$	1,22
$[\text{Cd(OH)L}][\text{H}^+]/\text{CdL}$	-5,79
$[\text{CoL}]/[\text{Co}][\text{L}]$	2,00
$[\text{Co(OH)L}][\text{H}^+]/[\text{CoL}]$	-5,35

As curvas de distribuição das espécies para o sistema Cd(II)-CP são mostradas na Figura 24. A espécie CdL encontra-se 24,3% formada a p[H] 4,2, mantendo-se praticamente constante até p[H] quase 7. Para valores maiores do que 7 ela decresce, dando espaço para a formação da espécie monohidróxida, Cd(OH)L que atinge um máximo de formação em p[H] 10.

A Figura 25 mostra as curvas de distribuição das espécies presentes no sistema Co(II)-CP. A espécie CoL atinge um máximo de 65% num platô de p[H] 3 a 6, decrescendo em valores de p[H] maiores do que 6, dando espaço para a formação da espécie M(OH)L que está 98% formada em p[H] 9,6.

Figura 24: Curvas de distribuição das espécies no sistema Co(II)-CP, na razão de 1 : 10 metal : ligante, em função do p[H] onde: HL é a espécie protonada do ligante livre, Cd²⁺ é o íon metálico aquoso, CdL é o complexo normal e Cd(OH)L é a espécie hidróxida. T = 25 ± 0,1°C, e $\mu = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl).

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

- Os resultados da análise termogravimétrica para ambos os sistemas e ambiente de estudo evidenciaram uma similaridade nas etapas de decomposição, embora na presença de ar esta seja mais acentuada.
- Os valores de E_a na faixa de 40 a 300 KJ mol⁻¹ indicam que o mecanismo de decomposição está associado tanto a cisão de ligações fracas nas estruturas dos sistemas estudados como a cisão de grupos fortemente ligados a qual geralmente é de característica randômica.
- A partir dos resultados do estudo espectrofotométrico referente a estabilidade dos ligantes 4-MeOBP e CP podemos concluir que estes ligantes são estáveis, visto que a absorvância no comprimento de onda estudado (tabelas 2 e 3, p.39), permanecem praticamente constantes ao longo da faixa de p[H] analisado.
- As constantes de dissociação desses ligantes são muito baixas, comparadas a ácidos carboxílicos de estrutura semelhante. Conclui-se que isto deve-se ao fato da presença do grupo ceto na posição α desses ligantes, pois este grupo retira elétrons do sistema favorecendo uma distribuição mais uniforme de cargas na carbonila cetônica e no carboxilato, favorecendo a participação da carbonila cetônica na complexação, o que contribui para a formação de complexos de maior estabilidade.
- Pela análise dos dados observa-se que os logaritmos das constantes de estabilidade dos complexos de Co(II), um elemento essencial, são maiores tanto com o 4-MeOBP como com o CP quando comparados com o log K dos complexos de Cd(II), um elemento tóxico, com os mesmos ligantes.

- Esse fato pode ter reflexos importantes no transporte de metais essenciais na natureza, facilitando o deslocamento e a captação dos elementos essenciais pelos seres vivos.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLAISEN, L. - Ber. 14, (1881), 2472. apud J. Am. Chem. Soc. 46; (1924), 783.
2. ERLLENMEYER, J. R. Ber. 36, (1903), 2527.
3. FIESER, L. and FIESER, M. Química Orgânica. Ed. Grijalbo, México, 1960.
4. LUBRZYSKA, E. and SMEDDLEY, I, J. Biochem. 7, (1913), 375.
apud J. Am. Chem. Soc. 48, (1926), 2454.
5. CIUZA, R. - Gazz. Chem. Ital. 49, (1919), 164. apud J. Am. Chem. Soc. 48, (1926), 2454.
6. REIMER, M.; J. Am. Chem. Soc. 48, (1926), 2458.
7. DAVEY, E. P. and KNOTT, E. B. U. S. Patente 2, 443, 153 (June 8, 1948). Apud Chem Abstr. 42, (1948), p 786 d.
8. MELIOS, C. B., TORRES, V. R., MOTA, M. H. A., TOGNOLLI, J. O. and MOLINA, M. Analyst. 109, (1984), 385.
9. TOGNOLLI, J. O. Ácidos benzalpirúvicos: Investigação do Comportamento polarográfico. Araraquara, IQ – UNESP, Tese de Doutorado, 1992.
10. DELSIN, A. M. Ácidos Benzalpirúvicos: preparação e propriedades, interação com Íons Metálicos. Monografia IQAr. UNESP, 1980.

11. FERTONANI, F. L. Estabilidade Termodinâmica de Sistemas Binários envolvendo Cu (II), Íons ou Metais Alcalinos-Terrosos e Benzalpiruvatos Solução Aquosa. Dissertação de Mestrado, IQAr. UNESP, 1988.
12. MELIOS, C. B. Sistemas Binários e Ternários envolvendo Cu (II) e Belzalpiruvatos. Equilíbrio em Solução Aquosa. Tese de Livre Docência. IQAr. UNESP, 1987.
13. MELIOS, C. B., IONASHIRO, M., REDIGOLO, H., MIYANO, M. H. and MOLINA, M. – Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, (1991), 291.
14. SIQUEIRA, O. S. Interação entre ions metálicos e α -cetoácidos insaturados aromáticos. Equilíbrios em solução aquosa. Araraquara, IQ – UNESP, Tese de Doutorado, 1995.
15. REDIGOLO, H. Estabilidade Termodinâmica de Sistemas Binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em Solução Aquosa. Dissertação de Mestrado, I. Q. UNESP – Araraquara, 1989.
16. SIQUEIRA, O. S., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M., MORAES, M., MOLINA, M; ALLOYS J. and compounds. 225, (1995), 267.
17. MARTELL, A. E. and Motekaitis, R. J. The Determination and Use Of Stability Constants. V CH. Publishers: New York, 2 nd Ed., 1992.
18. ROSSO, N. D. Estudos dos Equilíbrios de orto-Diaminas aromáticas com o complexo receptor binuclear u-peroxocobalto–1, 4, 7, 13, 16,19– hexaza-10,22-Dioxacictetracosano e cinética da oxidação do 1,2-Diaminobenzina - UFSC - Florianópolis 1996.
19. GAMPP, H., MAEDER, M., MEYER, C. J., ZUBERBÜHLER, A. D., Talanta, (1985), 32, 257.)
20. MIYANO, M. H., MELIOS, C. B., RIBEIRO, C. A., REDIGOLO, H. and IONASHIRO, M. - Acta. 221/ (1993), 53.

21. OLIVEIRA, L. C. S., MELIOS, C. B., CRESPI, M. S., RIBEIRO, C. A. and IONASHIRO, M. - *Thermochim. Acta.* 219, (1993), 215.
22. RASERA, D. E., OLIVEIRA, C. B., MELIOS, C. B. and IONASHIRO, M., *Thermochim. Acta*, 250. (195) 151-63.
23. OLIVEIRA, L. C. S. Preparação e Estudo do Comportamento Térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos de Metais Alcalinos Terrosos. (exceto Be e Ra) e Alguns Metais de Transição. Tese de Doutorado, IQAr. - UNESP, 1995.
24. SCHNITZLER, E. Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos dos Metais Alcalinos-Terrosos (exceto Berílio e Rádío), de Chumbo (II) e de alguns metais de transição, no Estado sólido. Tese de doutorado, I:Q. UNESP - Araraquara, SP, 1998.
25. SCHNITZLER, E., MELIOS, C. B. & IONASHIRO, M. Preparação e decomposição térmica dos compostos no Estado Sólido de 4-metoxibenzalpiruvato e 4-dimetilaminocinamalpiruvato com Fe (III) e Cr (III). *Assoc. Bras. Quím.* 47 (4), 326-329, 1988.
26. COSTA, W. Preparação, caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-Dimetilaminocinamalpiruvatos de Alumínio, Gálio, Índio e Escândio. Tese de Doutorado, I. Q. UNESP. Araraquara. 1998.
27. OLIVEIRA, J. D. S. Preparação, Caracterização e Estado do Comportamento Térmico dos Cinamalpiruvatos de Lantanídeos (exceto Pm) e de Ítrio. Tese de Doutorado, IQAr. UNESP, 1996.

28. TORRES, V. R. Interação de íons metálicos com o 2-cloro-dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em Solução Aquosa . Dissertação de Mestrado, IQAr. – UNESP, 1984.
29. MELIOS, C. B., MOLINA, M e MARTINS, E., Cienc. e Cult. (supl.), 27 (7) (1975) 109 a 110.
30. SMITH, R. M., MARTELL, A. E. and MOTOKAITIS, R. J. Inorg. Chem. Acta, 99: 207, 1985.
31. DATTA, A. K. and DANNELS, T. C.; J. Pharm. Sci. 52, (9), (1963), 905.
32. DHAR, D. N. The Chemistry of Chalcones and Related Compounds. John. Willey. & Sons, New York, 1981. Pg. 213-232.
33. SCHWARZENBACH, G., and Flaschka, H. Complexometria Titration - Metheun & Co. London 1969.
34. KORBL, J. and PRIBIL, R, Chemist Analyst. 45, (4), (1956), 102.
35. KINNUNEN, J. and WENNWRSTRAND, B. Chemist Analyst, 46, (4), (1957),92
36. IONASHIRO, M., GIOLITO, I. Cerâmica. 26, (1980), 121.
37. IONASHIRO, M., GIOLITO, I. Cerâmica, 34, (1988), 225.
38. HAINES, P. J., WILBURN, F. W., Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. In: HAINES, P. J. Thermal Methods of Analysis. Oxford: Blackie Academic & Professional, 1995. P. 63, 22.
39. VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. Editora J. C, Rio de Janeiro, 1992, 1992, 5ª. Edição.
40. VOGEL, A. I. Análise Inorgânica Quantitativa. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1981, 4ª. Edição.

41. BAES JR. C. F. and MESMER, R. E. The Hydrolysis of Cations. John-Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, 1976.
42. SCHWINGEL, E. W. Estudo dos Equilíbrios de ligantes com novas combinações de grupos doadores para complexação seletiva de íons metálicos. Tese de Doutorado, UFSC. Florianópolis, 1996.
43. FREEMAN, E. S. and CARROLL, B. J. Phys. Chem. 1958, 62, 394.
44. PEREIRA, N. C. S. Dimetilaminocinamalpiruvato de Sódio: Síntese, caracterização e Interação com íons metálicos. Equilíbrios em Solução Aquosa. Tese de Doutorado, I. Q – UNESP – Araraquara, 1997.
45. PEREIRA, N. C. S., MELIOS, C. B., MARQUES, R. N., SIQUEIRA, O. S., MORAES M., MOLINA, M., IONASHIRO, M. Ácido 4-dimetilaminocinamalpirúvico: Síntese, caracterização e complexação com lantanídeos trivalentes, Itrio (III); Sc(III); Th(IV) e U(VI) em solução aquosa. Journal of Alloys and compounds, 249 (1997) 94-98.
46. SMITH, R. M., MARTELL, A. E., AND MOTEKAITIS, R. J. Critical Stability Constants of Metal Complexes., NIST – Database 46, Gaithersburg, MD, USA, 1994
47. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. Spectrometric Identification Of Organic Compounds. USA: John Wiley & Sons.
48. SHRIVER, D. F., ARKINS, P. W. e LANGFORD, C. H. Química Inorgânica., Editorial Reverté, S. A, 1998, Barcelona.