

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Química
Mestrado Interinstitucional em Química – UFSC/UEPG

Saléte Valgas

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPLEXOS DO
4-DIMETILAMINOBENZALPIRUVATO DE SÓDIO COM OS ÍONS
Cd(II), Hg(II) E Bi(III): ESTABILIDADE TÉRMICA
E PARÂMETROS CINÉTICOS.**

Dissertação submetida à Universidade
Federal de Santa Catarina obtenção do
grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi.

Co-Orientador: Prof. Dr. Egon Schnitzler.

Florianópolis, dezembro de 2000.

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COMPLEXOS DO
4-DIMETILAMINOBENZALPIRUVATO DE SÓDIO COM OS ÍONS
Cd(II), Hg(II) E Bi(III): ESTABILIDADE TÉRMICA
E PARÂMETROS CINÉTICOS.**

Saléte Valgas

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

Banca examinadora :

Prof. Dr. Tereza Cristina de Souza

Prof. Dr. Egon Schnitzler.

Prof. Dr. Eduardo Karasek da Rocha

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pela sua imensa luz.
- Ao Professor Valdir Soldi, pela sua excelente orientação em todos os momentos da realização deste trabalho.
- Ao Professor Egon Schnitzler, pela valiosa sugestão deste trabalho e disposição para as discussões e aprimoramento de meus conhecimentos .
- Ao Professor Carlos Stadler, que com muito trabalho levou para a Universidade Estadual de Ponta Grossa o mestrado em Química e oportunizou este trabalho.
- À Professora Neiva Deliberali Rosso, que com sua dedicação à pesquisa acompanhou todos os passos desta pesquisa.
- Especialmente a Professora Marcela Fonseca Santos, pelas horas de alegrias e dúvidas que passamos juntas no laboratório e que fortaleceram nossa amizade.
- As colegas do laboratório Márcia Meyer e Gledir T. Stein Martins sempre dispostas a auxiliarem.
- Ao Centro de Educação Tecnológica do Paraná – Ponta Grossa e aos colegas pela contribuição que facilitou a execução deste trabalho.
- Aos amigos de mestrado Vanessa, Luciane, Dione, Rosi, Lurdes, Ana Márcia, Adriane , Amauri e Júlio César pelo apoio e amizade.
- À Universidade Estadual Paulista – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, pela obtenção de parte dos dados de análise térmica.
- À Professora Marli Soldi, pela realização das análises térmicas.
- Enfim a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

*Ao meu pai, Ernani pelo incentivo,
carinho e amor a mim dedicados
possibilitando a realização deste
trabalho.*

INDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|--------------------|--|
| [Na(4-DMBP)] | 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio |
| 4-HDMBP | ácido 4-dimetilaminobenzalpruvato |
| BP | benzalpiruvato |
| 4-DMBP | ácido 4-dimetilaminobenzalpiruvato |
| 4-Cl(BP) | 4-clorobenzalpiruvato |
| 4-MeOBP | 4-metoxibenzalpiruvato |
| 2-Cl(DMBP) | 2-clorodimetilaminobenzalpiruvato |
| 2-Cl-BP | 2-Clorobenzalpiruvato |
| NaClO ₄ | perclorato de sódio |
| CP's | cinamalpiruvatos |
| CP | cinamalpiruvato |
| BP's | benzalpiruvatos |
| 4-DMCP | 4-dimetilaminobenzalpiruvato |
| TGA | termogravimetria |
| DTG | termogravimetria derivada |
| DSC | calorimetria de varredura (exploratória) diferencial |
| CHN | análise elementar |
| IV | infravermelho |
| β | velocidade de aquecimento |

INDICE DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabela 1. | Porcentagem de água, ligante e metal de cada composto obtido à 10°C/min, atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento 150ml/min..... | 16 |
| Tabela 2. | Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em nitrogênio a diferentes velocidades de aquecimento..... | 31 |
| Tabela 3. | Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica do complexo Cd(4-DMBP) ₂ em atmosfera de nitrogênio..... | 45 |
| Tabela 4. | Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica do complexo Cd , Hg , e Bi..... | 49 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Figura do ácido benzalpirúvico..... | 1 |
| Figura 2. Figura do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio..... | 9 |
| Figura 3. Difratoograma de raios X para o ligante Na(4-DMBP)..... | 9 |
| Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho (Ftir) do liogante Na(4-DMBP)..... | 11 |
| Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho (Ftir) do complexo Cd(4-DMBP) ₂ | 12 |
| Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho (Ftir) do complexo Hg(4-DMBP) ₂ | 13 |
| Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho (Ftir) do complexo Bi(4-DMBP) ₃ | 13 |
| Figura 8. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de N ₂ e β= 5, 10, 25, e 40°C min ⁻¹ . | 18 |
| Figura 9. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Cd(4-DMBP) ₂ em atmosfera de N ₂ e β= 10, 20, e 40°C min ⁻¹ | 19 |
| Figura 10. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de N ₂ e ar sintético | 21 |
| Figura 11 Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Cd(4-DMBP) ₂ em atmosfera de N ₂ e ar sintético..... | 23 |
| Figura 12. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Hg(4-DMBP) ₃ em atmosfera de N ₂ e ar sintético..... | 24 |
| Figura 13. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Bi(4-DMBP) ₂ em | |

| | |
|--|----|
| atmosfera de N ₂ e ar sintético..... | 25 |
| Figura 14. Curvas de TGA (___) e DTG(...) para a decomposição do ligante Na(4-DMBP) a diferentes velocidades de aquecimento (β) : (A) 2 ; (B) 5 ; (C) 10 ; (D) 25 e (D) 40°C min ⁻¹ | 29 |
| Figura 15. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 2,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio III)..... | 33 |
| Figura 16. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 2,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio V)..... | 33 |
| Figura 17. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 34 |
| Figura 18. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 34 |
| Figura 19. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio III)..... | 35 |
| Figura 20. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio IV)..... | 35 |
| Figura 21. Gráfico de Ln([-dw/dt]/ w versus -1/(RT) conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N ₂ ($\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 22. Gráfico de $\ln(-dw/dt)/w$ versus $-1/(RT)$ conforme Eq.4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio IV)..... | 37 |
| Figura 23. Gráfico de $\ln(-dw/dt)/w$ versus $-1/(RT)$ conforme (Eq.4) para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta = 25^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 38 |
| Figura 24. Gráfico de $\ln(-dw/dt)/w$ versus $-1/(RT)$ conforme (Eq.4) para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta = 25^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio IV)..... | 38 |
| Figura 25. Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e $\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$)..... | 41 |
| Figura 26. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 41 |
| Figura 27. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$)..... | 42 |
| Figura 28. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 42 |
| Figura 29. Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$ | 43 |
| Figura 30. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 43 |
| Figura 31. Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e $\beta = 40^\circ\text{C min}^{-1}$)..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 32. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Cd(4-DMBP) ₂ em N ₂ ($\beta= 40^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 44 |
| Figura 33. Curvas de TGA e DTG para o sistema Cd(4-DMBP) ₂ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | 48 |
| Figura 34. Curvas de TGA e DTG para o sistema Bi(4-DMBP) ₃ em nitrogênio ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)..... | 50 |
| Figura 35. Curvas de TGA e DTG para o sistema Bi(4-DMBP) ₃ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)..... | 50 |
| Figura 36. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Bi (4-DMBP) ₃ em N ₂ ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 51 |
| Figura 37. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Bi (4-DMBP) ₃ em N ₂ ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 51 |
| Figura 38. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Bi (4-DMBP) ₃ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 52 |
| Figura 39. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Bi (4-DMBP) ₃ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 52 |
| Figura 40. Curvas de TGA e DTG para o sistema Hg(4-DMBP) ₂ em N ₂ ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)..... | 53 |
| Figura 41. Curvas de TGA e DTG para o sistema Hg(4-DMBP) ₂ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)..... | 53 |
| Figura 42. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Hg(4-DMBP) ₂ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... | 55 |
| Figura 43. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eg.4) para o sistema Hg(4-DMBP) ₂ em nitrogênio ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... | 55 |

- Figura 44. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema
Hg(4-DMBP)₂ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio I)..... 56
- Figura 45. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq.4) para o sistema
Hg(4-DMBP)₂ em ar sintético ($\beta= 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$; Estágio II)..... 56

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| Índice de Símbolos e Abreviaturas..... | V |
| Índice de Tabelas..... | VI |
| Índice de Figuras..... | VII |
| Abstract..... | XIV |
| Resumo..... | XV |
| | |
| 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..... | 3 |
| | |
| 2 Objetivos..... | 3 |
| 2.1 Objetivo geral..... | 6 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 6 |
| | |
| 3 Justificativa..... | 7 |
| | |
| 4 Parte Experimental..... | 8 |
| 4.1 Materiais..... | 8 |
| 4.2 Síntese do ligante..... | 8 |
| 4.2.1 Caracterização..... | 9 |
| 4.3 Preparação dos complexos de Cd(4-DMBP) ₂ , Hg(4DMBP) ₂ e Bi(4-DMBP) ₃ | 11 |
| 4.3.1 Caracterização..... | 12 |
| 4.4 Métodos..... | 14 |
| 4.4.1 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TGA/DTG)... | 14 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.4.2 | Difratometria de raio X..... | 14 |
| 4.4.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 14 |
| 4.4.4 | Análise elementar..... | 15 |
| 4.4.5 | Determinação da porcentagem de componentes nas reações de decomposição..... | 15 |
| 4.4.5.1 | Água de hidratação..... | 15 |
| 4.4.5.2 | Teor total do ligante..... | 15 |
| 4.4.5.3 | Teor total de íons metálicos..... | 15 |
| 5 | Resultados e Discussões..... | 17 |
| 5.1 | Efeito da velocidade de aquecimento (β) na degradação térmica do ligante Na(4-DMBP) e dos complexos de Cd (4-DMBP) ₂ , Hg(4-DMBP) ₂ e Bi(4-DMBP) ₃ em atmosfera de nitrogênio (N ₂)..... | 17 |
| 5.2 | Efeito do meio reacional na degradação térmica do ligante Na(4-DMBP)..... | 20 |
| 5.3 | Efeito do meio reacional na degradação térmica dos complexos de Cd(4-DMBP) ₂ , Hg(4-DMBP) ₂ e Bi(4-DMBP) ₃ .. | 22 |
| 5.4 | Parâmetros cinéticos e termogravimétricos da reação de decomposição do ligante e complexos..... | 27 |
| 5.4.1 | Parâmetros cinéticos para a decomposição do ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de nitrogênio (N ₂) a diferentes velocidades de aquecimento..... | 28 |
| 5.4.2 | Parâmetros cinéticos para a decomposição do complexo de Cd(4-DMBP) ₂ em atmosfera de nitrogênio (N ₂) a diferentes velocidades de aquecimento..... | 40 |
| 5.4.3 | Parâmetros cinéticos para a decomposição em atmosfera de nitrogênio e ar sintético dos complexos de Cd(DMBP) ₂ , Hg(4-DMBP) ₂ e Bi(4-DMBP) ₃ .. | 46 |
| 6 | Conclusões..... | 57 |
| 7 | Referências Bibliográficas..... | 58 |

ABSTRACT

The thermal decomposition of solid state complexes of sodium 4-dimethylaminobenzylidenepyruvate [Na(4-DMBP)] with the Cd(II), Hg(II) e Bi(III) ions, was studied considering the kinetic parameters and thermal stability. The mass loss with the increasing temperature was followed by thermogravimetry (TGA) and derivative thermogravimetry DTG) .

The TGA/DTG curves for the ligand and Cd(4-DMBP)₂ complex in nitrogen atmosphere, do not showed significative changes with the heating rate. The decomposition was apparently more favorable at low rates, probable because a more homogeneous heating of the sample occurred. Ligand and Cd(II), Hg(II) and Bi(III) complexes were more stable thermically in N₂ atmosphere than in synthetic air. At 800°C, residual percentages of 30, 58, 20 e 40% were observed in N₂ for the ligand and complexes, respectively. In synthetic air atmosphere and at the same above temperature, residues of approximately 20% were observed for the ligand and Cd(II) and Bi(III) complexes. On the other hand, for the Hg(II) complex, the sub-products for the decomposition reaction (oxides) were totally volatilized at 600°C in the presence of synthetic air. The observed behavior characterize the oxygen effect on the decomposition of the studied systems. The experimental values for the percentage of mass loss considering the TGA/DTG curves are in agreement with the theoretical values corresponding to the chemical structure of the ligand.

The activation energy values (E_a) determined using the Freeman-Carroll method suggest a higher thermal stability of the Cd(4-DMBP)₂ and Bi(4-DMBP)₃ complexes in comparison to the Hg(4-DMBP)₂. On the other hand, for one specific decomposition step, more than one E_a value was observed indicating changes on the reaction mechanism. The mechanism of decomposition of ligand and complexes seems associated with weak bonds rupture with values of $E_a < 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ and with random scission of the chains in which the E_a values arise 300 kJ mol^{-1} , which is comparable to the rupture of C-C bonds.

RESUMO

A decomposição térmica dos complexos sólidos do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio [Na(4-DMBP)] com os íons Cd(II), Hg(II) e Bi(III) foi estudada em termos dos parâmetros cinéticos e estabilidade térmica. A perda de massa em função do aumento da temperatura foi acompanhada por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).

As curvas TGA/DTG para o ligante e complexo Cd(4-DMBP)₂ em atmosfera de N₂, não mostraram variação significativa com a velocidade de aquecimento. Um pequeno favorecimento na decomposição é aparentemente observado a baixas velocidades, provavelmente devido a uma maior homogeneidade no aquecimento da amostra. Uma maior estabilidade térmica do ligante e dos complexos de Cd(II), Hg(II) e Bi(III) foi observada em atmosfera de N₂. A 800°C, resíduos de 30, 58, 20 e 40% foram observados em N₂ para ligantes e complexos, respectivamente. Em atmosfera de ar sintético e na mesma temperatura, resíduos de aproximadamente 20% foram observados tanto para o ligante como para os complexos de Cd(II) e Bi(III). Para o complexo de Hg(II), por outro lado, os sub-produtos da reação de decomposição (óxidos) volatilizam totalmente a 600°C na presença de ar sintético. Este comportamento caracteriza o efeito do oxigênio na decomposição dos sistemas estudados. Os cálculos experimentais de perda de massa de acordo com as curvas de TGA/DTG correspondem aos cálculos teóricos considerando a estrutura química do ligante.

Os valores de energia de ativação (E_a) determinados de acordo com o método de Freeman-Carroll sugerem uma maior estabilidade dos complexos de Cd(4-DMBP)₂ e Bi(4-DMBP)₃ em relação ao Hg(4-DMBP)₂. Por outro lado, para um mesmo estágio de decomposição foram observados diferentes valores de E_a , indicativo de mudanças no mecanismo de reação. O mecanismo de decomposição do ligante e complexos parece estar associado tanto a ruptura de ligações fracas, com valores de $E_a < 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, como a cisão randômica das cadeias cujos valores de E_a chegam até 300 kJ mol^{-1} , comparável a quebra de ligações C-C.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ácido benzalpirúvico e derivados

O ácido benzalpirúvico, cujo nome IUPAC é 4-fenil-2ceto-3-butenóico, é também conhecido como ácido benzilidenopirúvico, benzalpiroracêmico ou cinamifórmio. Foi sintetizado pela primeira vez por Claisen¹ via reação de condensação aldólica entre o ácido pirúvico e o benzaldeído.

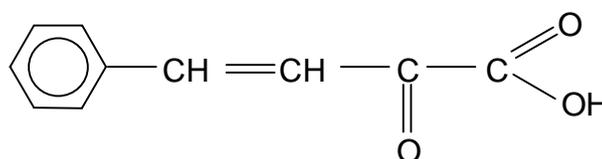


Figura 1. Ácido benzalpirúvico

A partir da síntese do ácido benzalpirúvico, outras reações via condensação, como a de Claisen-Schmidt, entre derivados fenil substituídos do benzaldeído e o ácido pirúvico, catalisada por bases, foram realizadas.² O interesse pelo ácido benzalpirúvico e seus derivados cresceu com a indústria farmacêutica e com pesquisas na área biológica e química, principalmente no estudo da complexação com metais. Atualmente os ácidos benzalpirúvicos e alguns de seus sais, estão sendo estudados para aplicações como reagentes analíticos gravimétricos e espectrofotométricos, em função de que algumas das suas reações com íons metálicos resultam em complexos intensamente coloridos.² Além disso, é importante salientar que estes compostos pertencem a classe dos carboxilatos, constituindo-se na mais numerosa classe de complexantes presentes no meio ambiente, provenientes de processos degradativos de substâncias bioinorgânicas e da oxidação de grupos terminais de hidrocarbonetos.³

O método inicialmente empregado para a síntese do derivado fenil substituído de interesse neste trabalho, o ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico [4-HDMBP] e o sal de sódio [Na(-4DMBP)], foi descrito resumidamente por Davey-Knott .

⁴Características como a coloração, que em solução e segundo vários autores varia de amarelo-alaranjado ($\lambda_{\max}=330$ nm) a marron-avermelhado ($\lambda_{\max}=412-415$ nm), dependendo das condições experimentais, foram amplamente discutidas.⁴⁻⁷

Estudos posteriores relacionados com o mecanismo de condensação aldólica, constantes de equilíbrio e outros parâmetros termodinâmicos envolvendo aldeídos e cetonas, foram desenvolvidos.^{8,9}

1.2 Estudos em solução aquosa

O comportamento eletroquímico do benzalpiruvato e três de seus derivados fenil-substituídos, 4-DMBP, 2-Cl(DMBP), 4-MeOBP, foram estudados por Tognolli¹⁰ em meio aquoso através de técnicas de polarografia de onda quadrática, voltametria cíclica e polarografia de corrente contínua. O objetivo foi estudar os mecanismos de redução dos α -cetoácidos em função da variação do pH do meio. Nesse estudo constatou-se que a redução dos ácidos benzalpirúvicos no intervalo de pH de 2 a 5,2, mostram uma ou mais etapas não reversíveis, que dependem do pH. Em função desses resultados foi proposto um mecanismo envolvendo um equilíbrio entre as espécies ceto, diol e enolato.

As interações dos ligantes 4-DMBP; 2-Cl(BP), 4-Cl(BP) e outros derivados fenil substituídos com diferentes íons metálicos, em meio aquoso a 25°C e força iônica 0,5 M ajustada com NaClO₄, foram analisadas.¹¹⁻¹⁸ Os autores observaram que os ligantes 4-DMBP e 4-Cl(BP) mostravam cores vermelho intenso e violeta, respectivamente, sugerindo sua utilização como agentes cromogênicos.

A determinação das relações $\log \beta_1$ (ML) vs pK_a , onde $M = Cu^{2+}$; Sm^{3+} e Th^{4+} e $L =$ alquil, aril, α -hidroximonocarboxilato, 4-MeOBP, 4-DMBP e 2-Cl-DMBP, indicaram que a sequência de estabilidade para os complexos dos cátions Cu^{2+} e Sm^{3+} é: α -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > monocarboxilato simples.¹⁹ Para os complexos com íon Th^{4+} a sequência foi definida como sendo: benzalpiruvato > α -hidroximonocarboxilatos > fenil-substituídos > monocarboxilato simples. Redigolo¹⁹ sugeriu que no mecanismo de coordenação dos cátions metálicos deve participar tanto a carboxila como a carbonila cetônica.

A participação da carbonila cetônica na esfera de coordenação dos

benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos foi analisada na complexação com os íons metálicos: Ni(II), Co (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II)²⁰ e dos ligantes BP, 4-Cl(BP), 2-Cl(BP) com os íons Cu (II), La (III), Pr (III), Sm (III), Lu (III), Sc (III) e Th (IV).²¹ Os sistemas benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos apresentam um sistema π conjugado que estende-se do anel aromático até a carbonila cetônica, favorecendo a deslocalização de cargas intraligantes até o sítio de coordenação. O efeito aceptor de elétrons e o aumento da conjugação foram definidos como responsáveis pelo aumento da estabilidade dos complexos formados.²⁰

1.3 Estudos dos sistemas no estado sólido

Estudos no estado sólido com os ligantes 4-MeOBP, 4-DMBP, CP e 4-DMCP, utilizando técnicas termoanalíticas como termogravimetria (TGA), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA), difratometria de raio X, espectroscopia de absorção na região do infra vermelho, análise elementar (C,H,N) e complexometria com EDTA, foram realizados. De maneira geral, os estudos visaram a análise do comportamento térmico destes compostos, estequiometria de reação, grau de hidratação, estrutura, estabilidade térmica e etapas de decomposição térmica.²²

As curvas TGA do (4-HDMBP) e do Na(4-DMBP) em atmosfera de ar sintético mostram que a forma ácida é termoestável até aproximadamente 150°C, decompondo-se totalmente a 665°C. O sal mantém-se termoestável até 220° C, formando a 870 °C, Na₂CO₃, termoestável até 950°C. A decomposição do carbonato ocorre a partir desta temperatura. A decomposição do carbonato de sódio parece estar associada a fusão e volatilização.²³ O produto final de decomposição do ligante Na(4-DMBP) foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Observou-se a presença de bandas de absorção características de carbonatos a 1456 e 868 cm⁻¹, confirmando a formação de Na₂CO₃.

Estudos recentes de complexos dos metais Al(III), Ga (III), In (III) e Sc (III) com os ligantes 4-MeOBP, 4-HDMBP, CP, 4-DMCP, mostraram através das curvas TGA/DTG e complexometria com EDTA que a estequiometria dos complexos formados nestes sistemas é 1:3, com fórmula geral M(L)₃.nH₂O, onde M representa o metal e L o ligante. Nestes complexos n variou de 0,25 a 2,5.²⁴ As curvas TGA/DTG mostraram que o complexo de gálio e de alumínio para o 4-DMCP sofrem

decomposição térmica formando os respectivos óxidos.

Espectros de absorção na região do infra vermelho para os ligantes 4-MeOBP; 4-HDMBP, CP, 4-DMCP complexados com Al, Ga, In e Sc foram obtidos. A deslocalização das bandas do grupo carboxilato para as regiões de menores números de onda e das bandas relativas a carbonila cetônica para regiões de maiores números de onda, em relação ao sal de sódio, evidenciam a coordenação do metal com os grupos carbonílicos e carboxílicos.²⁴ Nos compostos de Al, Ga, In, Sc a deformação axial da ligação C=O da carbonila, que ocorre normalmente entre 1870 e 1540 cm^{-1} em aldeídos e cetonas, fica menos intensa com a diminuição dos raios iônicos (Al < Ga < In < Sc), mostrando que quanto menor o raio iônico do metal, maior será o seu poder de polarização.²⁴

Estudos dos complexos formados pelo 4-dimetilaminobenzalpiruvato com os íons dos metais alcalinos terrosos (exceto Be e Ra), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Fe (III) La (III) e Th (IV) indicaram que a estequiometria obedece a fórmula geral $M^{x+} (L)_x \cdot n H_2O$, onde M representa o metal e L o 4-DMBP. Na equação x varia de 2 a 4 e n de 0,5 a 3,5.²⁵ Todos os complexos acima, exceto os formados com Ba (II), Fe (III), La(III) e Th (IV), apresentaram estrutura cristalina pela análise de difratometria de raios X.²⁶ Este comportamento deve estar relacionado com a solubilidade, já que a formação de cristais depende da supersaturação relativa durante o processo de precipitação.

Estudos dos complexos formados pelo 4-DMCP com metais alcalinos terrosos (exceto Be e Ra), Pb (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Th (IV) foram realizados através de termogravimetria e complexometria com EDTA. A estequiometria dos complexos formados nestes sistemas é 1:2 para os alcalinos terrosos e 1:4 para o Pb (II) e os metais de transição. Para estes sistemas a fórmula geral determinada foi $M(L)_x \cdot nH_2O$, onde M representa o metal e L o ligante 4-DMBP. Para os metais alcalinos terrosos, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, x=2, enquanto que para o Th foi igual a 4. O número de moléculas de água variou de 0,5 a 3,0.²⁷ A pirólise dos compostos de Mg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II) e Th (IV), formou como produto de reação os respectivos óxidos, sem formação de patamar que indicasse presença de intermediários termoestáveis. Para os compostos de Ca (II), Sr (II), Ba (II), por outro lado, os produtos finais da decomposição térmica foram os respectivos carbonatos. Para os compostos de Pb (II) e Th (IV) a decomposição térmica produziu óxidos estáveis até 800° C. As curvas DSC obtidas até 600°C,

apresentaram picos endotérmicos provenientes da desidratação e a presença de exotermas atribuídas a pirólise do ligante, concordando com as perdas de massa observadas nas curvas TGA/DTG. Pela análise de difratometria de raios x, os autores observaram que somente os compostos de Mg, Ca e Sr apresentavam estrutura cristalina.²⁸

O comportamento térmico no estado sólido de complexos de lantanídeos (III) e ítrio (III) com o ácido cinamalpirúvico (CP) foi estudado em atmosfera de ar sintético.²⁹ Os resultados em termos desidratação, estabilidade e decomposição térmica, foram comparados com os complexos formados com os ligantes 4-HDMBP e 4-MeOBP. Os compostos obtidos apresentaram fórmula geral $M(\text{CP})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M representa ítrio ou lantanídeos, CP o ligante e n foi determinado como sendo igual 2 (1,5 para o praseodímio). Todos os compostos foram amorfos pela análise de difratometria de raios x. Para estes complexos os produtos de decomposição foram os respectivos óxidos e carbonatos e os picos observados nas curvas de DSC, foram concordantes com as perdas de massa observadas nas curvas TGA/DTG. As curvas de TGA/DTG, mostraram que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em várias etapas consecutivas, similar ao comportamento observado para os ligantes 4-HDMBP e 4-MeOBP.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Está relacionado com a *preparação e estudo da estabilidade térmica* de complexos metálicos formados a partir da reação do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio [Na(4-DMBP)] com os íons metálicos Cd(II), Hg(II) e Bi(III).

2.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar os complexos Cd(4-DMBP)₂, Hg(4-DMBP)₂ e Bi(4-DMBP)₃,
- Avaliar a influência da velocidade de aquecimento e do meio reacional na decomposição térmica do ligante e complexos,
- Analisar a estabilidade térmica do ligante e complexos,
- Determinar parâmetros cinéticos como energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) para a reação de decomposição dos sistemas estudados.

3. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

É conhecido que os metais desempenham um papel importante em reações redox (catálise), síntese e estabilização da estrutura de macromoléculas e no transporte de elétrons e oxigênio.^{30, 31} O transporte e incorporação biológica, estão relacionados com sua natureza química e refletem propriedades que tem origem na configuração eletrônica e espacial, influenciando a afinidade por centros coordenantes.³⁰ Ceto-ácidos como o ácido benzalpirúvico e derivados tem importância no campo da indústria farmacêutica e na área biológica devido a tendência complexante destes com diferentes metais. Diferentes aspectos como o mecanismo de complexação, especificidade, estrutura e flexibilidade destes sistemas tem sido amplamente estudados.^{32, 33} Um segundo ponto importante que é objeto deste estudo, está relacionado com a estabilidade térmica destes sistemas em função principalmente da toxicidade de metais e sub-produtos de decomposição. O conhecimento de parâmetros cinéticos e temperatura de decomposição possibilita uma avaliação mais precisa dos riscos com o próprio manuseio destes complexos, bem como os danos, muitas vezes irreversíveis, que estes podem causar ao meio ambiente.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Os reagentes Ácido Clorídrico, Metanol, Óxido de Cádmio (II), Hidróxido de sódio e Cloreto de Potássio foram adquiridos da Merck , Piruvato de Sódio e 4-dimetilaminobenzaldeído da Sigma Chem. Co, Cloreto de Cálcio (p/ dessecador), Hidrogenocarbonato de Sódio, Hidróxido do Potássio, Biftalato de Potássio, Nitrato de cádmio Nitrato de bismuto da Reagen e o Clorofórmio da Fluka e todos foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 Síntese do ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.

O ligante Na(4-DMBP) foi preparado segundo o procedimento descrito por Melios e colaboradores³⁴, com pequenas modificações experimentais. O procedimento utilizado neste trabalho é mostrado a seguir:

Uma solução aquosa de piruvato de sódio (11g/100 ml) foi adicionada e com agitação, numa solução metanólica do 4-dimetilamino benzaldeído (11g/200 ml). A esta solução, foram adicionados 100 ml de metanol para dissolução do precipitado formado. Após a dissolução foi adicionada uma solução de NaOH 10%, gota a gota com agitação, mantendo-se a temperatura entre 12-16°C, em de um banho de gelo. Durante este processo foi adicionado duas vezes 200 ml de metanol para manter a dissolução do precipitado formado. A solução foi então deixada em repouso e na ausência da luz, a temperatura ambiente por aproximadamente 72 horas. Após este período observou-se o aparecimento de um pequeno precipitado amarelo intenso (produto indesejável) que foi separado por filtração em funil de placa de vidro sinterizado. Para não ocorrer a precipitação, a solução foi neutralizada com solução de HCl 3M, em banho de gelo e agitação contínua, mantendo-se os valores de pH na faixa de 5,2-5,4. O sistema resultante foi submetido a extrações com cinco porções de 100 ml de clorofórmio, com o objetivo de eliminar aldeídos que não reagiram e subprodutos de reação. A fase aquosa foi acidificada até pH 2,0-2,5 com ácido clorídrico 3M, sendo que o ácido 4-HDMBP foi extraído com cinco porções de 100ml de clorofórmio Após evaporação o ácido 4-HDMBP de coloração marron-

avermelhado foi obtido com rendimento de 48%.

O ligante Na(4-DMBP) de coloração alaranjada (Figura 2) foi obtido pela precipitação de uma solução de 4-HDMBP em água após neutralização com NaOH 0,1 M.

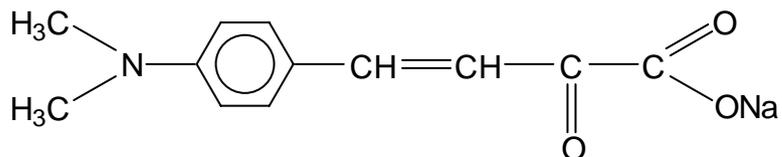


Figura 2. 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.

4.2.1 Caracterização

Análise elementar (CHN) da forma ácida (4-HDMBP): (Experimental; Calculado): %C (65,3 ; 65,7), %H (6,1 ; 5,9), %N (6,5 ; 6,4).

O espectro de raios-X, método do pó, mostrado na Figura 1, sugere que o Na-4DMBP apresenta estrutura cristalina.

O espectro de infravermelho para o ligante Na(4-DMBP) é mostrado na Figura 3, observando-se as principais bandas em: 3411 cm^{-1} (estiramento do grupo OH); 2886 e 2803 cm^{-1} (estiramento C-H); 1628 cm^{-1} (estiramento do grupo C=O); 1590 e 1403 cm^{-1} (deformação axial simétrica do grupo carboxilato) e bandas em 1227, 1166 e 1060 cm^{-1} correspondentes ao grupo C-O.

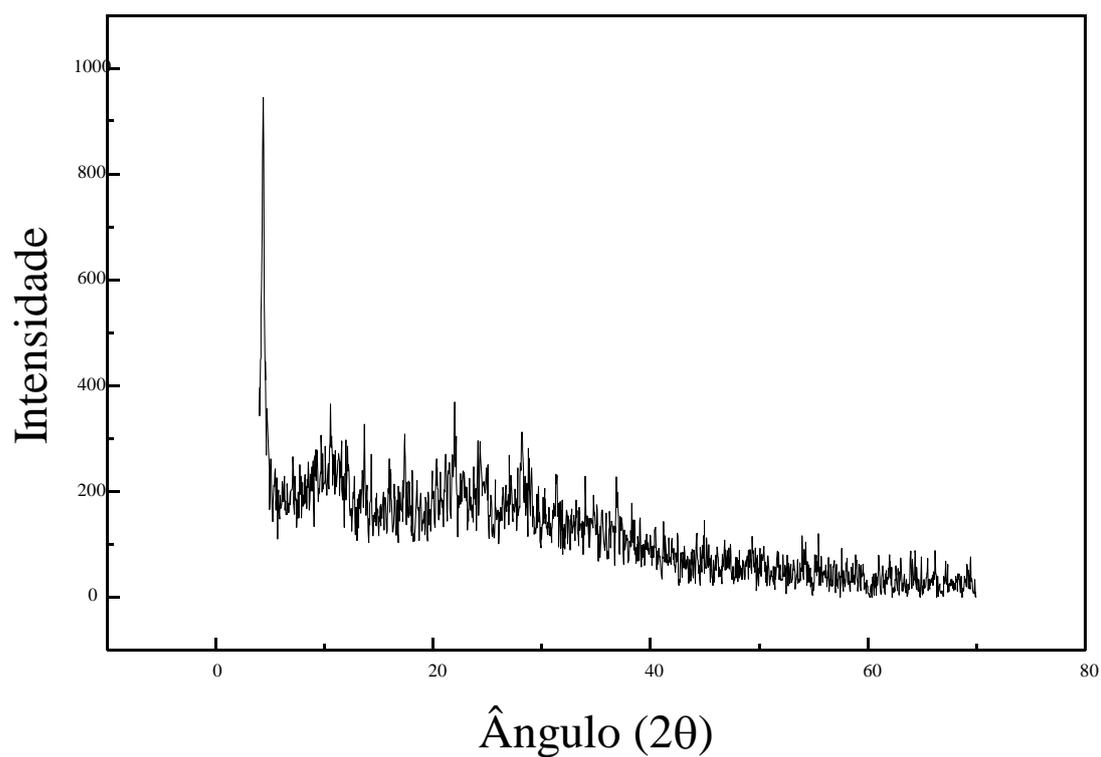


Figura 3. Difratoograma de raio X do 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.

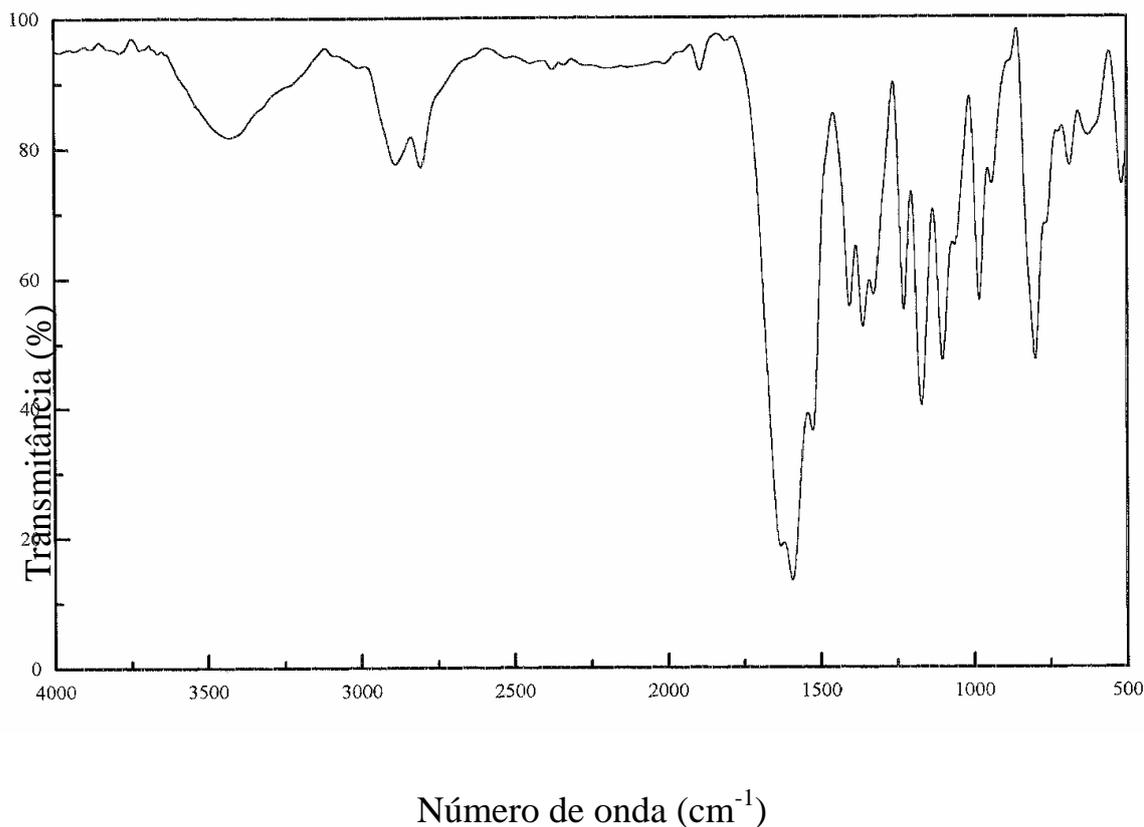


Figura 4. Espectro de absorção na região do infra-vermelho (Ftir) do ligante Na(4-DMBP).

4.3. Preparação dos complexos de $\text{Cd}(\text{4DMBP})_2$, $\text{Hg}(\text{4DMBP})_2$ e $\text{Bi}(\text{4DMBP})_3$

Os complexos foram preparados a partir das correspondentes soluções de nitratos metálicos. Estas foram adicionadas lentamente e com agitação contínua sobre excesso de ligante Na(4-HDMBP) em solução. Especificamente para o íon Bi^{+3} , a solução de nitrato de bismuto (III), foi acidificada com HNO_3 0,1M para evitar a hidrólise do íon. O pH das soluções (nitratos e do ligante) foram mantidas na faixa de 3-4, para evitar a formação de hidroxocomplexos.

Os precipitados obtidos foram filtrados e lavados com água destilada até a total eliminação de interferentes. A ausência de nitratos foi confirmada através de solução de difenilamina sulfúrica. Os complexos formados foram secos a temperatura ambiente, triturados em almofariz de ágata, acondicionados em frascos de vidro e mantidos em dessecador até massa constante, para então serem submetidos as técnicas termoanalíticas e complementares.

4.3.1 Caracterização:

Análise elementar (CHN) dos complexos metálicos: (Experimental; Calculado): Cd(4-DMBP)₂ : %C (51,3 ; 52,5), %H (4,8 ; 4,4), %N (5,1 ; 5,1); Hg(4DMBP)₂: %C (42,8 ; 45,2), %H (4,2 ; 3,8), %N (4,2 ; 4,4); Bi(4DMBP)₃ : %C (48,0 ; 50,0), %H (4,4 ; 4,2), %N (4,7 ; 4,9).

FTIR: Conforme observado nas Figuras 3, 4 e 5 a complexação com os metais não altera de maneira significativa os espectros de infravermelho. Somente as bandas relacionadas com os grupos C=O e C-O deslocam-se para comprimentos de onda maiores.

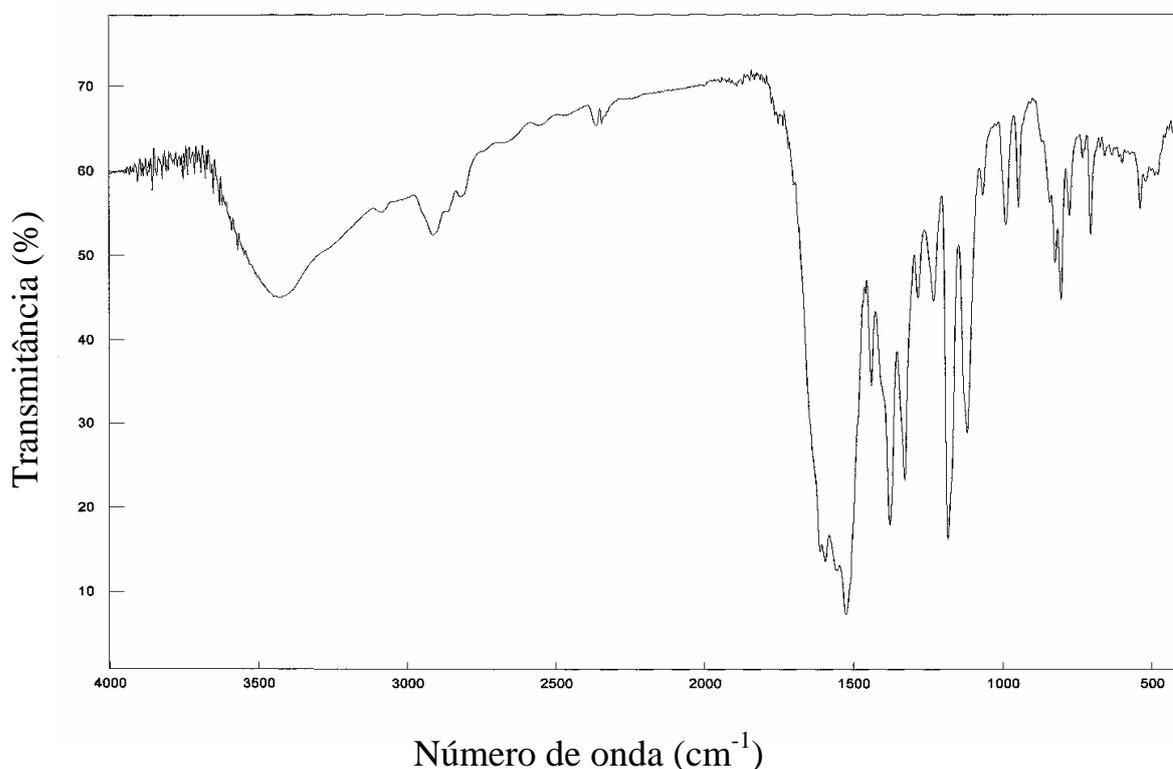


Figura 5. Espectro de absorção na região do infra-vermelho (FTIR) do complexo Cd(4-DMBP)₂.

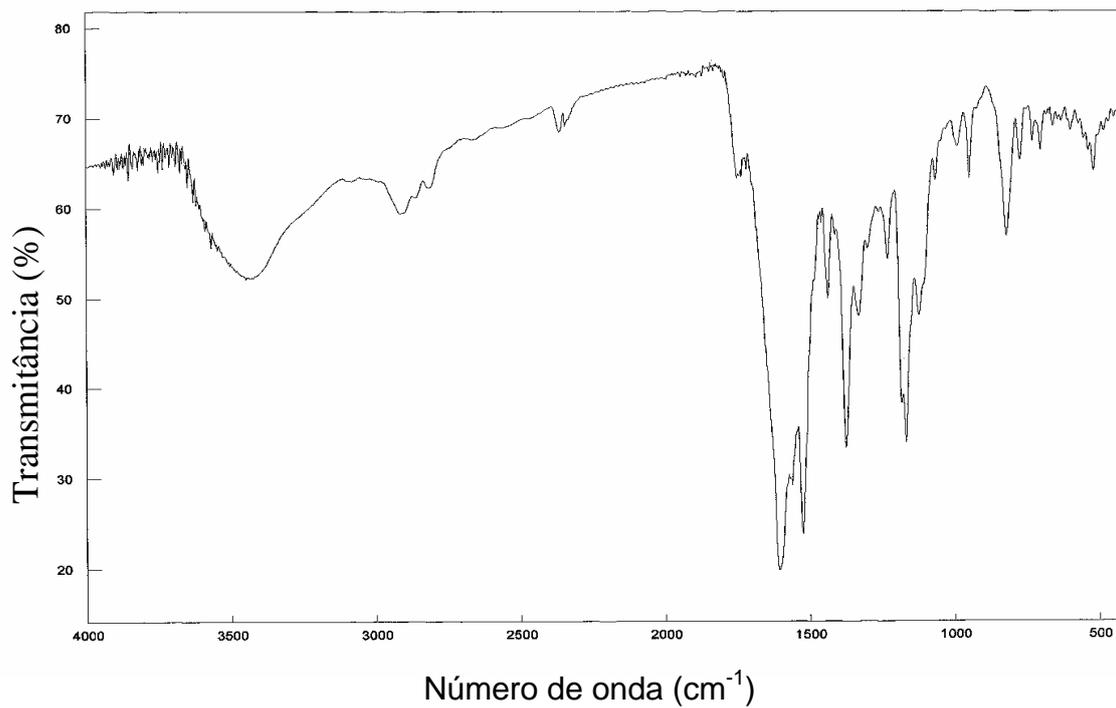


Figura 6 . Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do complexo Hg (4-DMBP)₂.

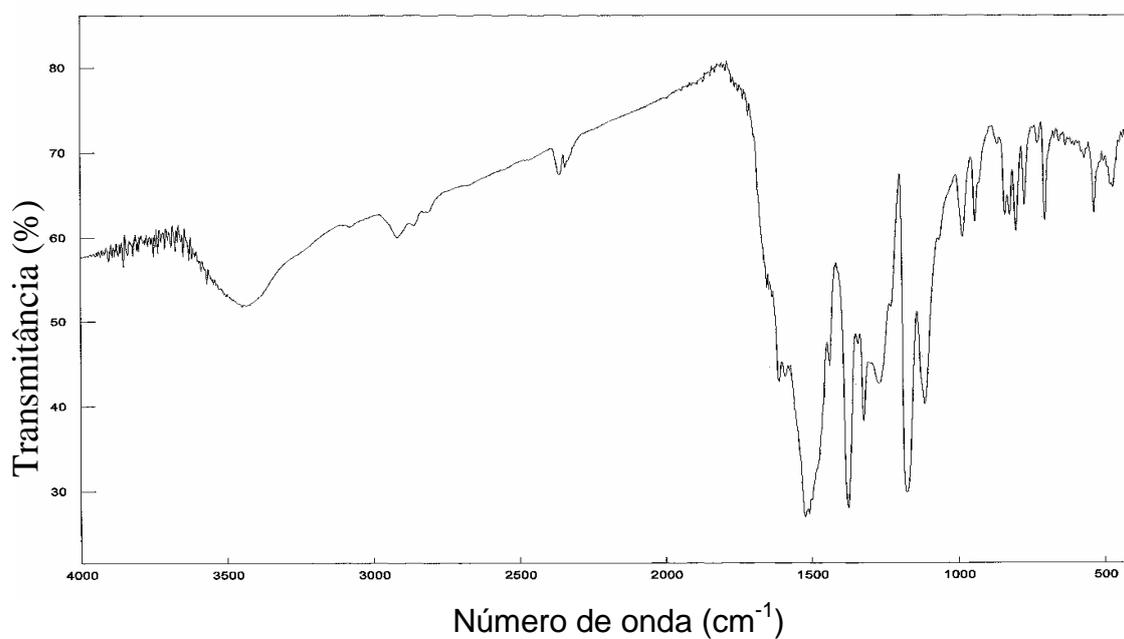


Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do complexo Bi(4-DMBP)₃.

4.4. Métodos

4.4.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TGA/ DTG)

Termogravimetria é a técnica na qual a perda massa de uma substância é medida em função de tempo ou temperatura.

As medidas experimentais foram realizadas usando-se os sistemas: TA 4000 System (Mettler) com razões de aquecimento de 5,10, 20, 40 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (fluxo de 150 mL min⁻¹) e suporte de platina; 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 termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a derivada primeira da curva de TGA em função do tempo. São utilizadas para determinar as temperaturas máximas de decomposição de uma dada substância e assim identificar os diferentes estágios de decomposição.

4.4.2 Difractometria de raio X

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó foram obtidos no difratômetro horizontal HGZ (R. D. A.) dotado de um contador proporcional e discriminador da altura de pulsos em montagem Bragg-Brentano. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 36 KV, 29mA, filtro de níquel, fornecendo radiação Cu K α ; $\lambda = 1.5418$ Å, com exposição de até 30° (θ).

4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As medidas de absorção espectrofotométricas de infravermelho foram obtidas com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, modelo 730 FT, resolução de 4 cm⁻¹, na região espectral compreendida entre 4000 a 400cm⁻¹, utilizando-se amostras diluídas em pastilha de brometo e potássio (KBr).

4.4.4 Análise Elementar CHN

Para a análise de carbono e hidrogênio para o ligante 4-DMBP e seus

complexos empregou-se um equipamento microanalisador CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer.

4.4.5. Determinação da porcentagem de componentes nas reações de decomposição

4.4.5.1. Água de hidratação.

O número de moléculas de água de cada composto foi determinado através das curvas TGA/DTG, relacionando na razão direta, a massa experimental do composto desidratado e sua variação de massa observada na etapa de desidratação, com a massa molar desse composto anidro, obtendo-se desta forma o valor da massa de água do composto. A razão entre a massa de água obtida e a correspondente massa molar, nos dá o valor do número de moléculas de água. Na Tabela 1 estão relacionadas as porcentagens de água de cada composto calculadas teoricamente e obtidas na curva TGA/DTG.

4.4.5.2. Teor Total do ligante.

O teor de ligante em cada composto foi determinado através da curva TGA/DTG, considerando que na decomposição térmica dos compostos ocorre a perda total do ligante com formação dos respectivos óxidos, exceto mercúrio. A Tabela 1 mostra que esse resultado é concordante com os valores teóricos.

4.4.5.2. Teor total de íons metálicos.

Os teores de íons metálicos foram também calculados a partir das curvas TGA. A Tabela 1 mostra as porcentagens dos íons metálicos obtidos pela curva TGA/DTG. Os resultados obtidos entre os valores experimentais e os valores calculados teoricamente mostram-se concordantes.

Tabela 1. Porcentagem de água, ligante e metal de cada composto obtidos a 10°C/min, atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento 150ml/min.

| COMPOSTO | % H ₂ O | | % 4-NaDMBP | | % METAL | |
|--|--------------------|------|------------|-------|---------|-------|
| | TEOR | EXP. | TEOR | EXP. | TEOR | EXP. |
| Cd(L) ₂ n. H ₂ O | 3,17 | 3,28 | 77,1 | 77,9 | 19,75 | 17,56 |
| Hg(L) ₂ n. H ₂ O | 1,39 | 1,36 | 67,65 | 67,67 | 30,95 | 30,95 |
| Bi(L) ₂ n. H ₂ O | 3,99 | 4,08 | 48,57 | 48,52 | 23,15 | 23,13 |

Com as porcentagens de água, ligante e metal, obteve-se a estequiometria dos compostos, sendo 1:2, para os complexos de Cd(4-DMBP)₂ e Hg(4-DMBP)₂ e 1:3 para o complexo Bi(4-DMBP)₃ .

5. Resultados e Discussão

5.1. Efeito da velocidade de aquecimento (β) na degradação térmica dos ligantes Na(4-DMBP) e complexo Cd(4-DMBP)₂ em atmosfera de nitrogênio.

As Figuras 8 e 9, representam as curvas de decomposição (TGA) e as respectivas derivadas (DTG) do ligante Na(4-DMBP) e complexo Cd(4-DMBP)₂, respectivamente, a diferentes velocidades de aquecimento. O perfil das curvas de TGA são similares, sugerindo que ocorrem essencialmente as mesmas etapas de decomposição. Variações são observadas, no entanto, em relação a temperatura na qual ocorre a decomposição em cada uma das etapas. Para o Na(4-DMBP), a decomposição até aproximadamente 480°C, parece ser menos favorecida com o aumento de β . O contrário é observado, no entanto, para a decomposição do ligante e produtos de reação na faixa de 480-700°C. Para o complexo Cd(4-DMBP)₂, estas variações são mais evidentes quando são comparadas as curvas de TGA e DTG obtidas a 20 e 40°C min⁻¹ com a obtida a 10°C min⁻¹. A principal etapa de decomposição desloca-se para temperaturas superiores com o aumento de β . Pequenas variações são também observadas relativamente aos resíduos de decomposição a 800°C, sugerindo que a mudança na velocidade de aquecimento deve também influenciar o mecanismo da reação de decomposição.

Embora alguns aspectos experimentais como quantidade massa, homogeneidade da amostra e pureza do gás de arraste (N₂) possam contribuir para o comportamento acima discutido, a velocidade de aquecimento aparentemente influencia a reação de decomposição. De maneira geral, uma velocidade mais lenta deve contribuir para um aquecimento mais homogêneo da amostra e desta forma favorecer a decomposição. Este comportamento foi observado, principalmente nas primeiras etapas de decomposição, tanto no ligante Na(4-DMBP) como no complexo de Cd(4-DMBP)₂. Por outro lado, para as etapas dependentes dos produtos de reação (intermediários) inicialmente formados, esta não parece ser uma regra válida e um comportamento mais aleatório é observado.

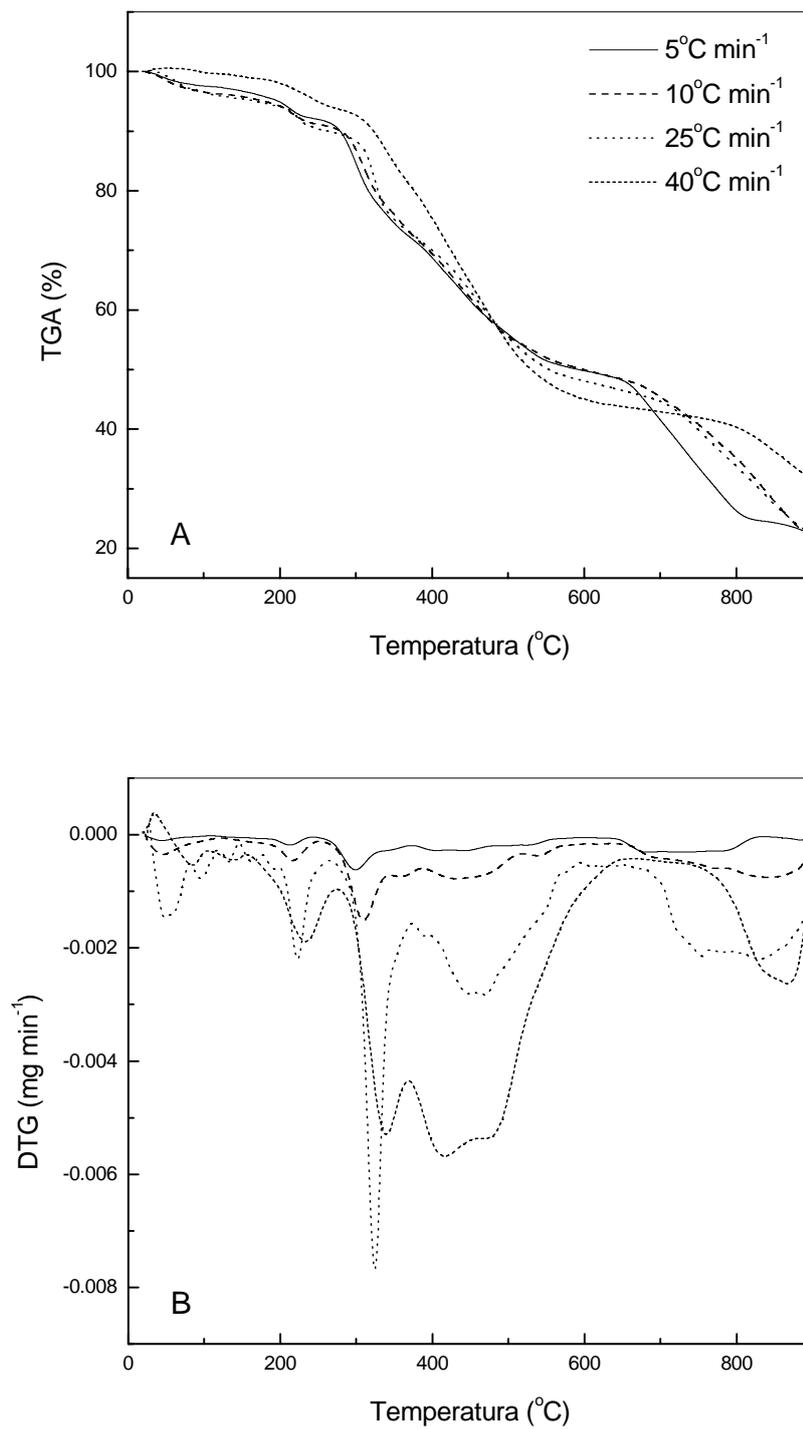


Figura 8. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de N₂ e $\beta = 5, 10, 25$ e $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

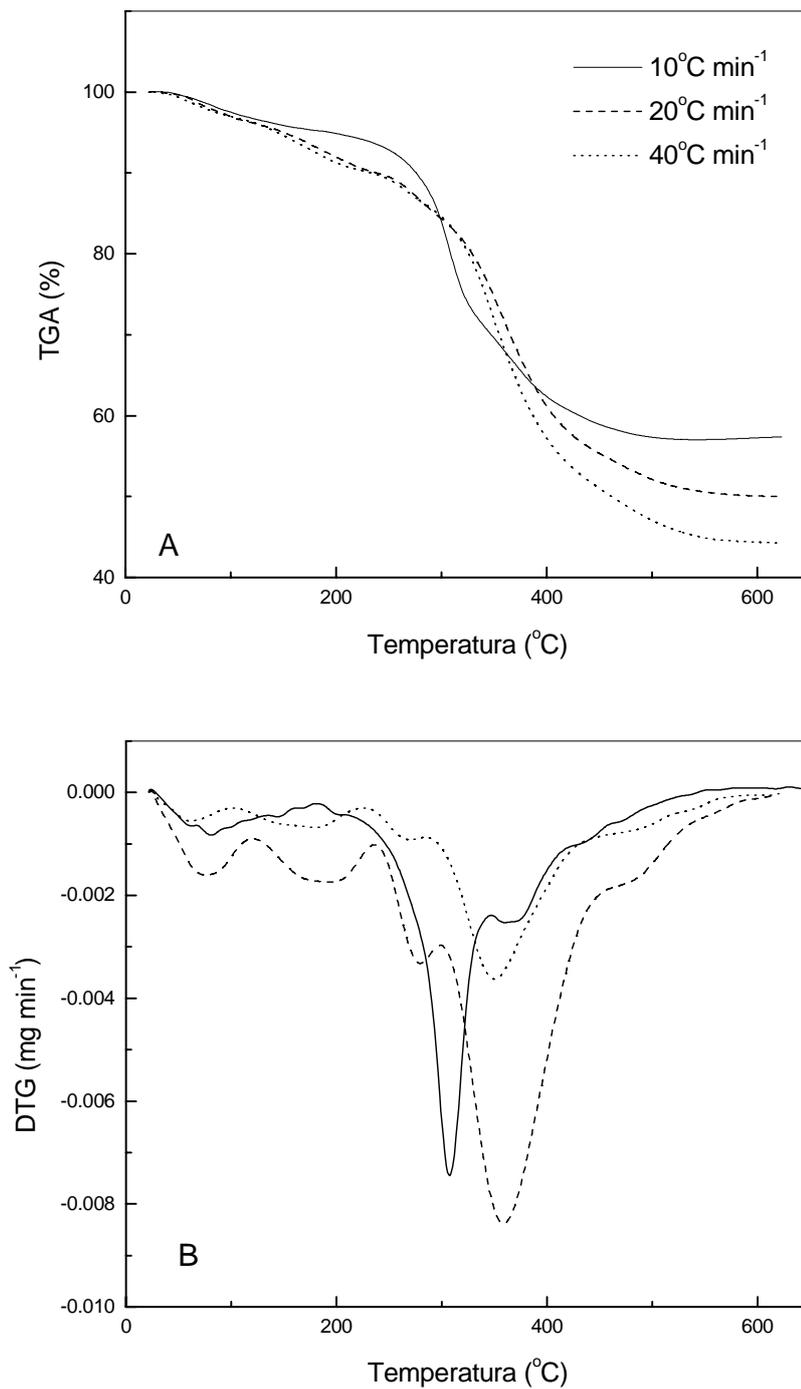


Figura 9. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e $\beta = 10, 20$ e $40^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.2. Efeito do meio reacional na degradação térmica do ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio [Na(4-DMBP)].

As Figuras 10A e 10B representam as curvas de decomposição termogravimétricas (TGA) e respectivas derivadas (DTG) do ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de nitrogênio e ar sintético. Uma maior estabilidade térmica é observada na presença de N₂, ou seja, embora o perfil das curvas de TGA sejam similares, para uma mesma temperatura ocorre uma maior decomposição do ligante em presença de ar. Por outro lado, um resíduo de decomposição de aproximadamente 20% é observado a 900°C, independentemente do meio, provavelmente relacionado com a formação de compostos inorgânicos. Os diferentes picos observados nas curvas de DTG sugerem a presença de diferentes estágios de decomposição. Geralmente diferentes estágios indicam mudanças no mecanismo de decomposição. Por outro lado, o mecanismo de decomposição deve estar associado tanto a perda de massa do ligante como a formação de possíveis produtos de reação.

Considerando-se as áreas sob os picos (DTG) e os diferentes estágios de decomposição na curvas de TGA, foram determinadas as perdas de massa correspondentes a cada etapa ou a cada faixa de temperatura para a decomposição do ligante na presença de N₂ e ar sintético. Em N₂ a primeira etapa que ocorre até a temperatura de 150°C e que corresponde a uma perda de massa de 4%, está associada a eliminação de 0,5 mol de água. A perda observada na região de 150-250°C (perda de 5% da massa total) está associada a eliminação de 1 mol de CH₃ (% teórica \cong 6 %). Na faixa de temperatura 250-580°C a perda de 42% da massa total deve corresponder a 1 mol de CH₃N- e 1 mol de C₆H₄ (% teórica \cong 43). Acima de 580°C ocorre a decomposição de 1 mol de -CH=CH- e 1 mol de -CO-. A decomposição da carbonila deve estar associada a formação de CO₂ gasoso. O resíduo ainda observado a 900°C (aproximadamente 20%) deve-se a formação de produtos inorgânicos durante a reação de decomposição.

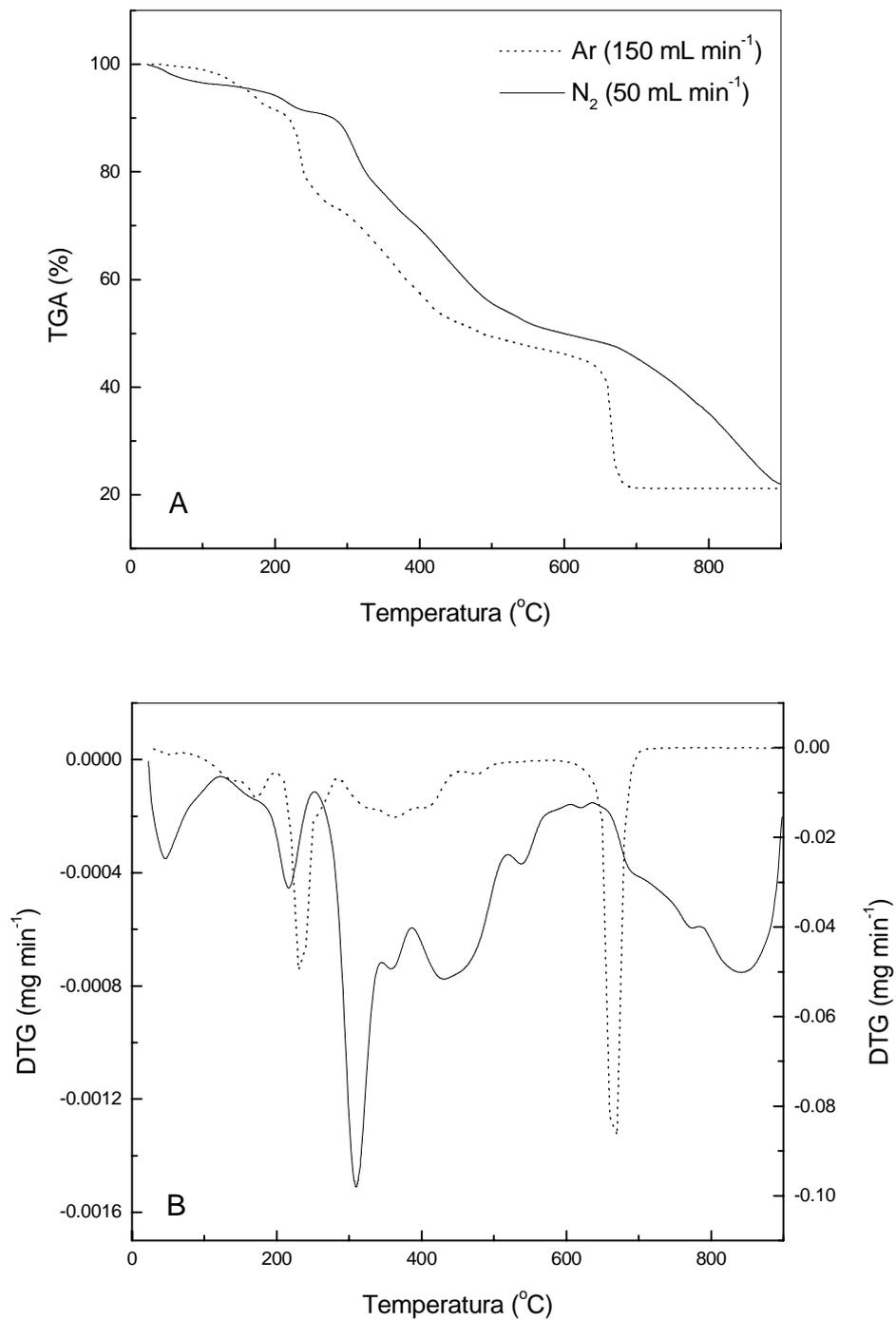


Figura 10. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de N₂ e ar sintético.

Em ar sintético a eliminação de 0,5 mol de água, 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ e 1 mol de C_6H_4 ocorre até a temperatura de 450°C e corresponde a aproximadamente 53% de perda de massa (% teórica $\cong 54\%$). Observa-se que na presença de N_2 a mesma quantidade de material ($\cong 50\%$) somente foi decomposta a uma temperatura de 580°C , confirmando o efeito catalítico do oxigênio presente no ar sintético. A eliminação de $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CO}-$ e a provável formação de produtos inorgânicos (resíduo de 20%) ocorre a temperaturas acima de 450°C .

As curvas de TGA e DTG para o ligante Na(4-DMBP) mostram uma decomposição térmica em diferentes estágios e portanto condizente com o cálculo teórico da perda de massa correspondente as diferentes frações da estrutura química. Por outro lado, a presença de oxigênio favorece o processo de decomposição devido principalmente a oxidação da matéria orgânica (ligante).

5.3. Efeito do meio reacional na degradação térmica dos complexos

$\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$, $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ e $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$.

As Figuras 11, 12 e 13 representam as curvas de decomposição termogravimétricas (TGA) e as respectivas derivadas (DTG) para os complexos de $\text{Cd}(4\text{DMBP})_2$, $\text{Hg}(4\text{DMBP})_2$ e $\text{Bi}(4\text{DMBP})_3$ obtidas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio. Os perfis das curvas TGA para os complexos analisados nos diferentes meios reacionais são similares em determinadas faixas de temperatura, como por exemplo, até 200°C nos complexos de Cd^{2+} e Bi^{3+} e até aproximadamente 300°C no complexo de Hg^{2+} . Acima destas temperaturas o favorecimento da reação de decomposição na presença de ar sintético parece evidente quando comparada com a reação em atmosfera de N_2 . A presença do oxigênio favorece a decomposição da matéria orgânica que no complexo está relacionada com o ligante 4-DMBP. As correspondentes curvas de DTG mostram que as reações de decomposição ocorrem em vários estágios representados pelos diferentes picos que estão associados as temperaturas máximas de decomposição e são dependentes do meio reacional.

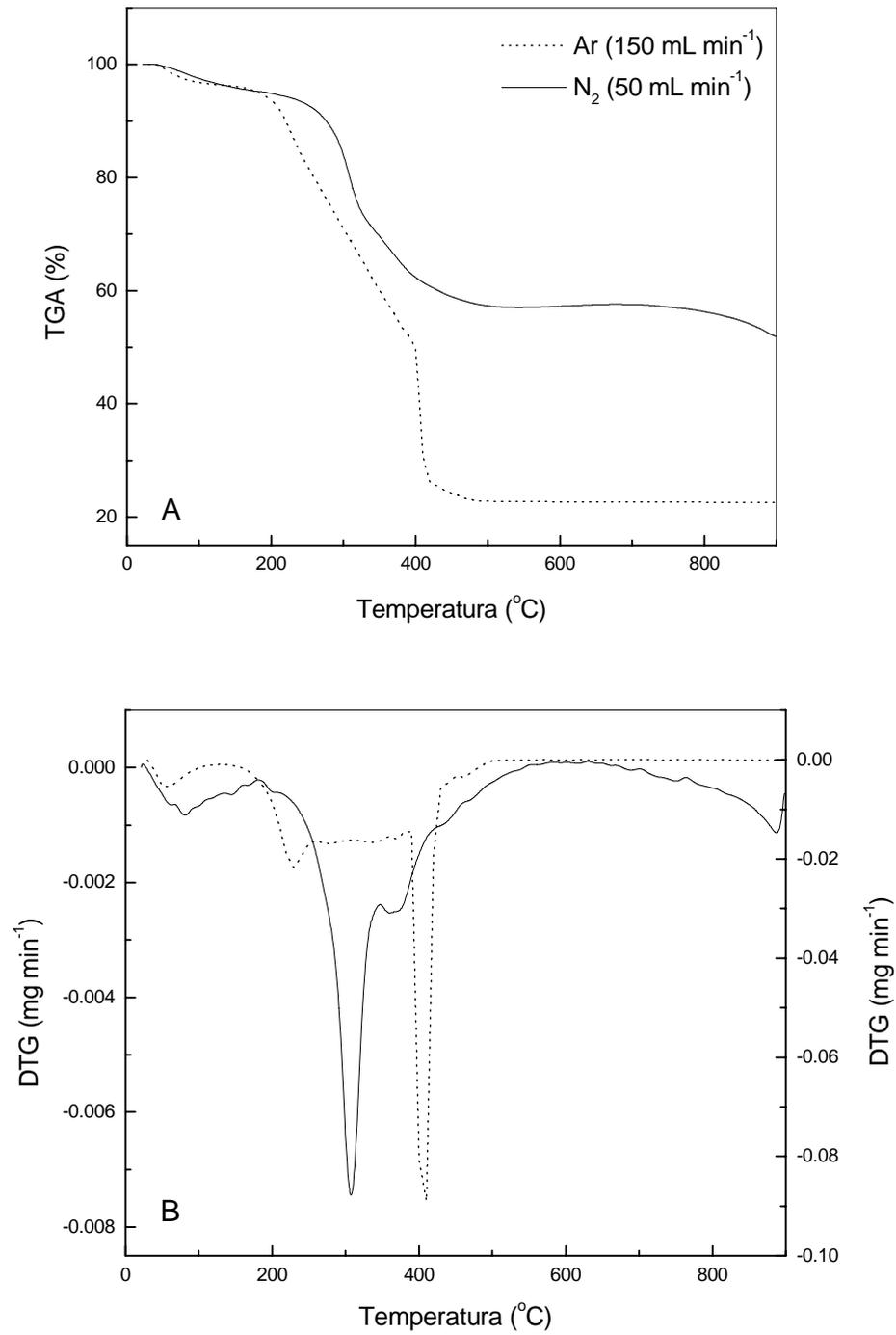


Figura 11. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e ar sintético.

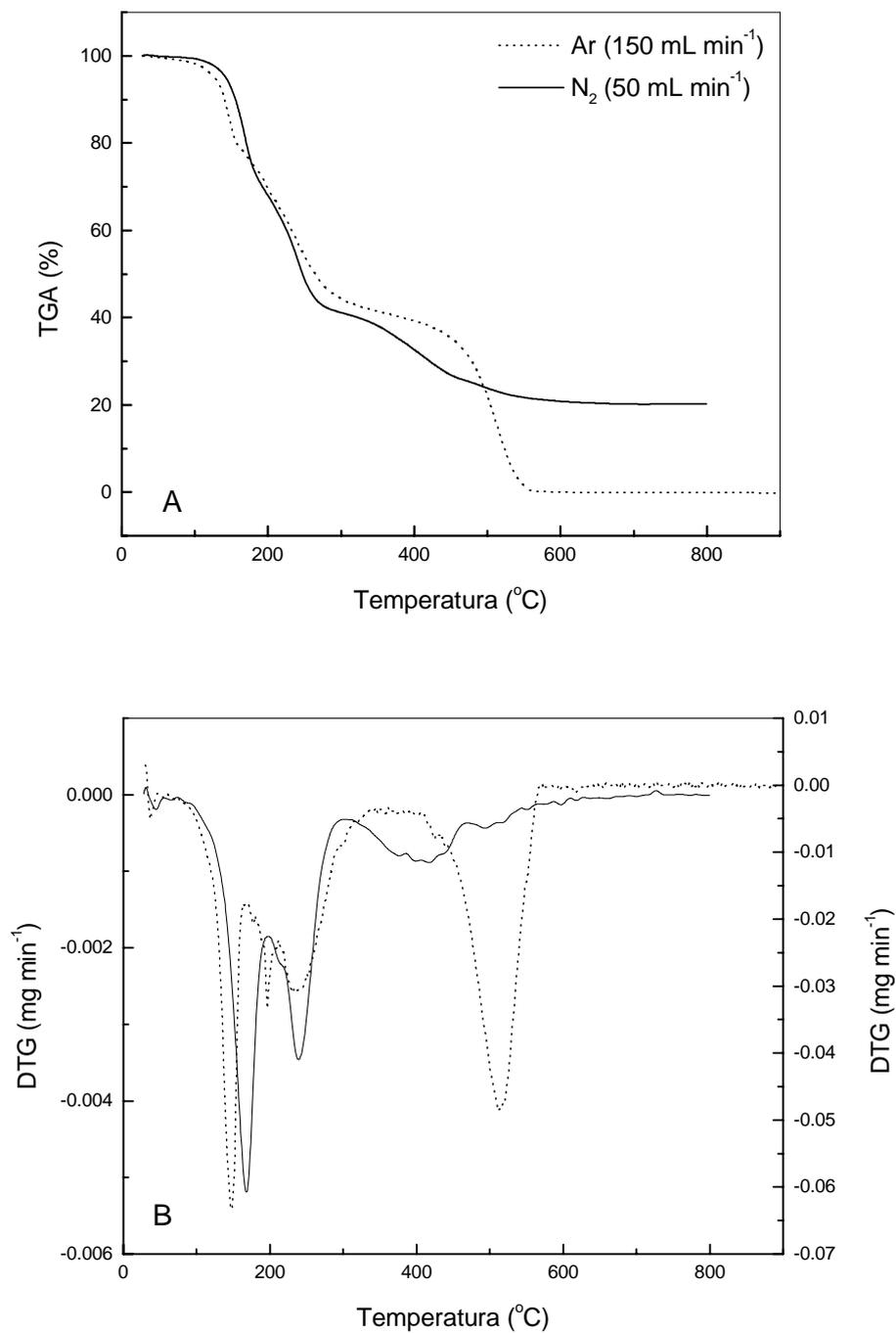


Figura 12. Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o complexo $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de N_2 e ar sintético.

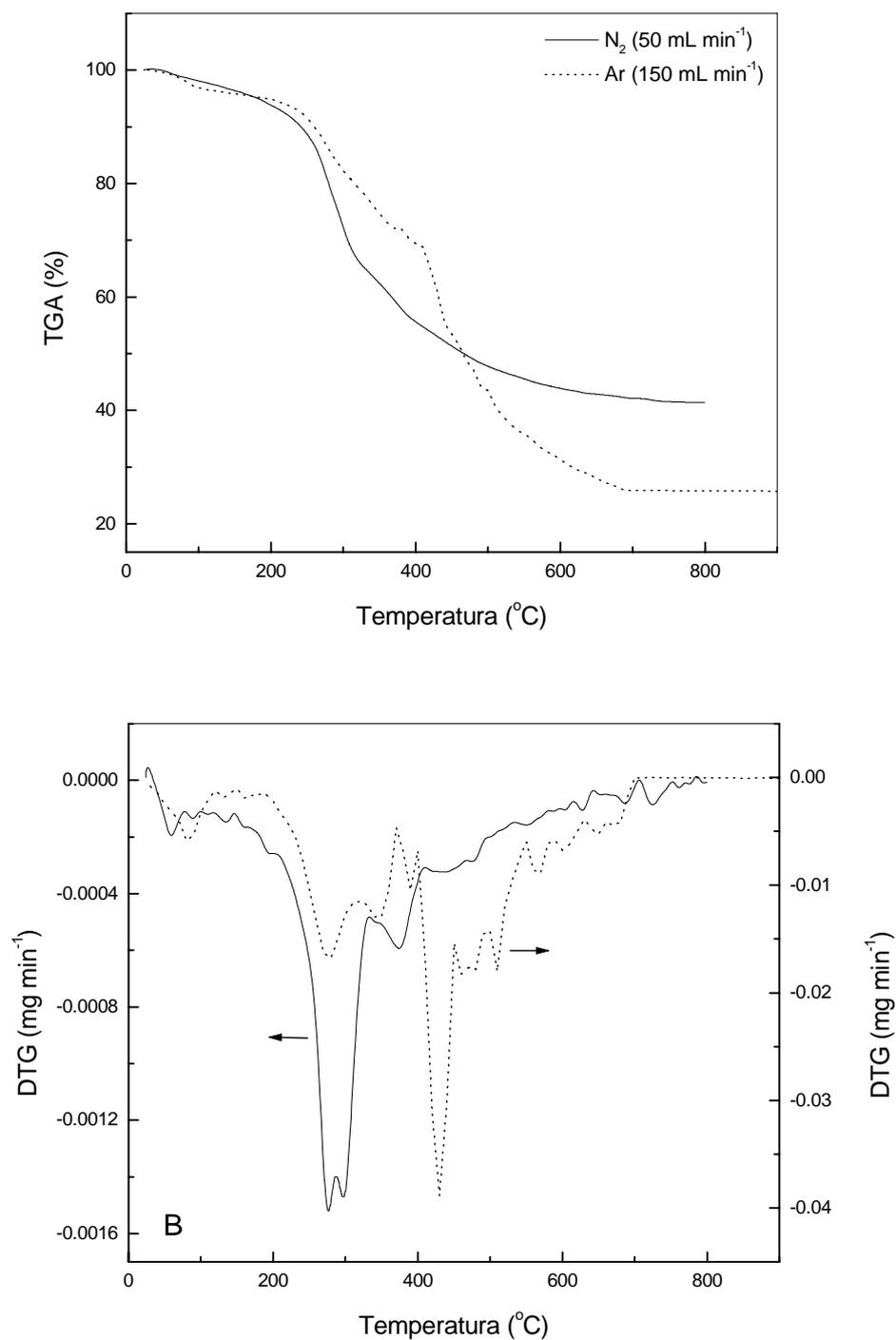


Figura 13 . Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o complexo $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$ em atmosfera de N_2 e ar sintético.

Diferenças com relação ao meio reacional foram também observadas nas curvas de TGA relativamente aos resíduos de decomposição determinados a 800°C, em atmosfera de N₂; resíduos de 58, 22 e 40% foram observados respectivamente para os complexos de Cd(4-DMBP)₂, Hg(4-DMBP)₂ e Bi(4-DMBP)₃. Em atmosfera de ar sintético, resíduos de 22 e 25% foram observados respectivamente para os complexos de Cd(4-DMBP)₂ e Bi(4-DMBP)₃ na mesma temperatura. O complexo de Hg(4-DMBP)₂, por outro lado decompõe-se totalmente nesta temperatura (volatilização). Um significativo efeito na decomposição dos complexos devido ao oxigênio presente no ar sintético é evidente.

Considerando-se as áreas sob os picos, foram determinadas as perdas de massa das diferentes etapas de decomposição para os complexos de Cd²⁺, Hg²⁺ e Bi³⁺, na presença de ar sintético e N₂. Para o complexo Cd(4-DMBP)₂, em atmosfera de N₂, a primeira perda de massa (4%), observada até a temperatura de 180°C, está associada a eliminação de 1,5 mols de H₂O. Na região entre 180-600°C a perda de massa correspondente a 43% do complexo deve-se a eliminação de 2 mols de (CH₃)₂N- e 2 mols de C₆H₅. Acima de 600°C ocorre decomposição de 2 mols de -CH=CH- e a formação de resíduos inorgânicos. Em atmosfera de ar sintético a primeira perda de massa (4%), deve também corresponder a eliminação de 1,5 mols de H₂O. A segunda etapa de decomposição observada até uma temperatura de 440°C, correspondente a 45% da massa total, está associada a provável eliminação de 2 mols de (CH₃)₂NC₆H₅. Na faixa de temperatura de 400-500°C, uma perda de massa de 28%, está relacionada com a eliminação de 2 mols de -CH=CH- e CO₂ gasoso formado a partir da carbonila. O resíduo (20%) ainda observado acima de 500°C, deve-se a presença de produtos inorgânicos como óxidos.

Para o complexo de Hg(4DMBP)₂, as mesma etapas de decomposição, são observadas até aproximadamente 300°C, nos dois meios reacionais. Esta decomposição corresponde a uma perda de massa de 58%, que deve estar associada a eliminação de 0,5 mol de H₂O, 2 mols de (CH₃)₂N C₆H₄ -, 2 mols de -CH=CH- e 2 mols de C=O (formação de CO₂). A perda de massa teórica determinada em função da eliminação dos grupos acima mencionados corresponde a 56%, concordando portanto, com o valor experimental (58%), determinada através das curvas TGA/DTG. Em ar sintético não foi observada a presença de resíduo acima de 550°C. Aparentemente, ocorre a volatilização dos produtos formados

(óxidos) pela decomposição do complexo de Hg^{2+} .

5.4. Parâmetros cinéticos e termogravimétricos da reação de decomposição do ligante e complexos.

Parâmetros cinéticos como a energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) em processos de degradação térmica, podem ser determinados utilizando-se métodos geralmente definidos por diferentes leis e aproximações matemáticas. Neste aspecto métodos como os de Ozawa^{35,36}, Kissinger³⁷, Flynn-Wall e Freeman-Carroll³⁹, tem sido utilizados como modelos para estudos do mecanismo de decomposição e determinação do parâmetros cinéticos relacionados. O método de Freeman-Carroll³⁹ utilizado neste trabalho é um método diferencial que tem como base o estudo da perda de massa em função do tempo e temperatura para uma reação de decomposição a uma velocidade de aquecimento constante. Neste modelo, a velocidade de reação (r), de acordo com as curvas de TGA, 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, considerando-se uma cinética de ordem n , a velocidade é dada pela Equação 1, onde X é a razão entre a massa volatilizada (em uma reação de decomposição) e a massa inicial.

$$F(X) = (1-X)^n \quad (1)$$

Considerando-se as duas contribuições, a velocidade de reação r é descrita através da Equação 2 ou 3 se W for utilizado como a fração da massa remanescente em uma curva de TGA que representa a decomposição térmica. A uma velocidade de aquecimento constante e assumindo-se a

$$r = K(T) \cdot f(x) = A \exp(-E_a/RT) \cdot (1-x)^n \quad (2)$$

$$\ln r = \ln(-dW/dt) = \ln A + n \ln W - E_a/RT \quad (3)$$

ordem de reação igual a unidade (reação de primeira ordem), a Equação 3 pode ser substituída por:

$$\ln(r/W) = \ln([-dW/dt]/W) = E_a(-1/RT) + \ln A \quad (4)$$

Assumindo que a energia de ativação seja constante para uma determinada faixa de temperatura, um gráfico de $\ln([-dW/dt]/W)$ versus $[-1/(RT)]$ nesta faixa deve ser linear e a inclinação igual a E_a . A ausência de linearidade neste gráfico está relacionada com variação no mecanismo de decomposição e por conseqüência variação nos valores de E_a . Portanto, este método pode ser utilizado para correlacionar mudanças no mecanismo de decomposição com os valores de energia de ativação para os sistemas estudados no presente trabalho.

5.4.1. Parâmetros cinéticos para a decomposição do ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de nitrogênio a diferentes velocidades de aquecimento.

A influência da velocidade de aquecimento nos parâmetros cinéticos para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em atmosfera de nitrogênio foi analisada. A Figura 14 representa as curvas de TGA/DTG do ligante nas diferentes velocidades de aquecimento ($\beta=2,5$; 5 ; 10 ; 25 e 40 °C min⁻¹). Considerando-se os principais estágios de decomposição (I, II, III e IV), uma boa similaridade no perfil das curvas de TGA/DTG, é observada. Para $\beta=2,5$ °C min⁻¹, um quinto estágio de decomposição é observado condizente com o efeito de uma velocidade mais lenta de decomposição que favorece uma melhor definição da curva de TGA. Os estágios de decomposição observados a temperaturas

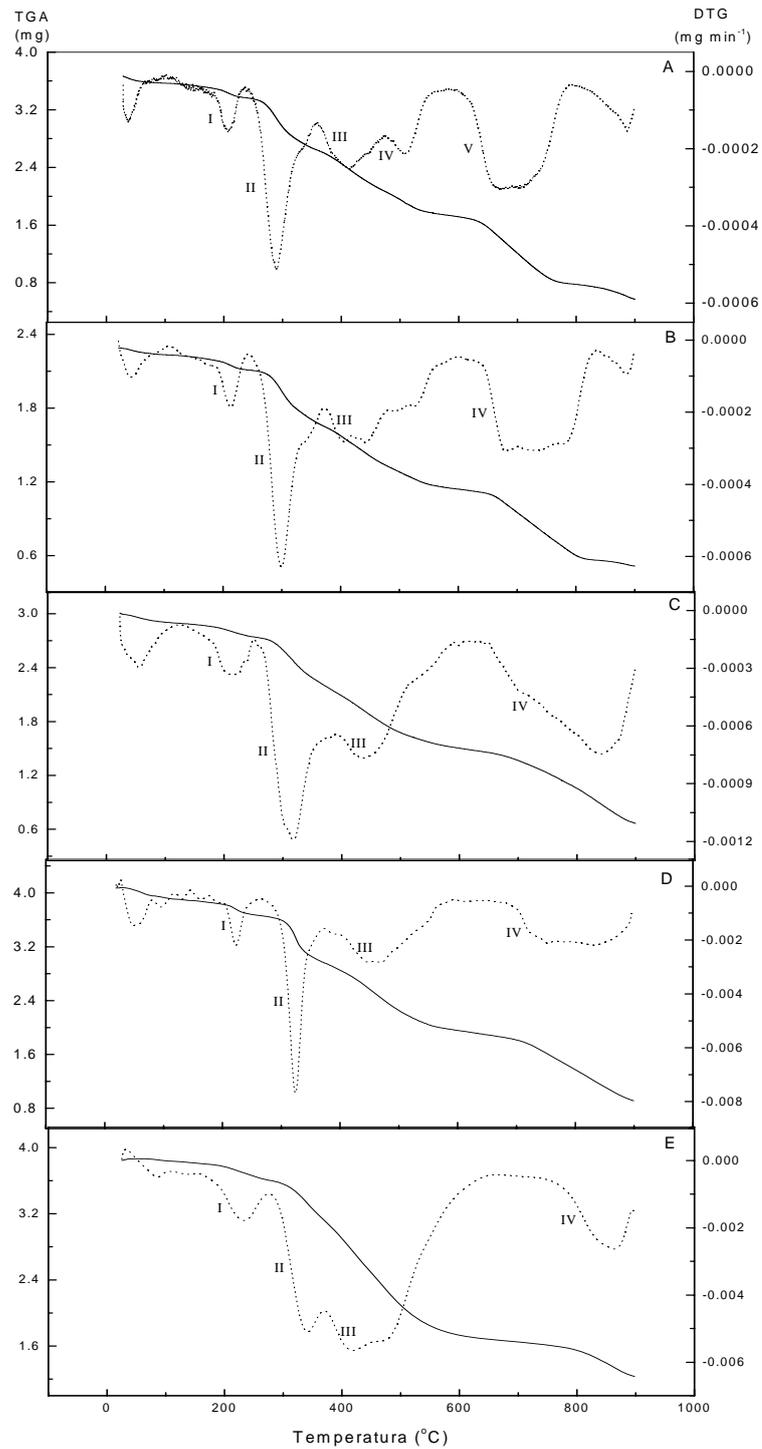


Figura 14 . Curvas de TGA (—) e DTG (····) para a decomposição do ligante Na(4-DMBP) a diferentes velocidades de aquecimento (β): (A) 2,5; (B) 5; (C) 10; (D) 25 e (E) 40°C min⁻¹.

geralmente abaixo ou próximos de 100°C não foram considerados na determinação dos parâmetros cinéticos, tendo em vista que devem estar relacionados com a eliminação de água de adsorção. Os valores de energia de ativação para água de adsorção geralmente são constantes e na faixa de 20-30 kJ mol⁻¹. Um resíduo de 20-25% é observado a partir das curvas de TGA a 900 °C, que conforme descrito anteriormente deve estar associado a formação de produtos inorgânicos mais estáveis termicamente. Com o aumento de β , observa-se uma tendência de deslocamento dos picos máximos de decomposição para temperaturas superiores. Por exemplo, para o estágio I, as temperaturas máximas de decomposição são iguais a 212 e 230 °C para 5 e 40 °C min⁻¹, respectivamente. Por outro lado, para as mesmas velocidades, o estágio IV é observado nas temperaturas de 674 e 860 °C. As mudanças na velocidade de aquecimento e nas temperaturas máximas de decomposição dos principais estágios identificados na Figura 14 refletem as variações nos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 2.

Na Tabela 3 são mostrados os parâmetros termogravimétricos e cinéticos (determinados conforme equação 4) para a decomposição térmica do Na(4-DMBP) a diferentes velocidades de aquecimento. Na Tabela 2 a temperatura (T_{MAX}) está associada aos picos relacionados com os diferentes estágios de decomposição. Independente da velocidade de aquecimento, para cada estágio de decomposição seria de se esperar um único valor de E_a , porém são observados dois ou três valores, sugerindo que devem ocorrer mudanças no mecanismo de decomposição do ligante. Na Tabela 2 o fator pré-exponencial (A) parece estar diretamente relacionado com os valores de E_a . Normalmente para baixos valores de E_a , o $\ln A$ determinado tem um valor negativo, não sendo desta forma considerado na presente discussão. Conforme observado na Tabela 2 o coeficiente de correlação para os valores de E_a determinados através da Equação 4, podem ser considerados razoáveis, indicando que o modelo de Freeman-Carroll pode ser aplicado para este sistema.

Tabela 2. Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica ligante Na(4-DMBP) em nitrogênio a diferentes velocidades de aquecimento.

| β (°C min ⁻¹) | Estágio ^a | T _{MAX} ^b (°C) | E _a (kJ/mol) | LnA | r |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------|--------|
| 2,5 | I | 207 | 24,0 | ----- | 0,9974 |
| | II | 287 | 171,6 | 28,6 | 0,9971 |
| | IIIA | 411 | 85,5 | 6,3 | 0,9937 |
| | IIIB | | 33,3 | ----- | 0,9954 |
| | IV | 505 | 49,8 | ----- | 0,9912 |
| | VA | 660 | 157,9 | 11,3 | 0,9952 |
| | VB | | 333,9 | 35,0 | 0,9990 |
| 5 | IA | 212 | 31,8 | ----- | 0,9957 |
| | IB | | 101,2 | 15,9 | 0,9992 |
| | IC | | 44,0 | 3,7 | 0,9960 |
| | IIA | 296 | 118,2 | 16,5 | 0,9995 |
| | IIB | | 188,1 | 32,1 | 0,9998 |
| | IIIA | 405 | 38,9 | ----- | 0,9962 |
| | IIIB | | 84,4 | 6,5 | 0,9992 |
| | IIIC | | 33,0 | ----- | 0,9993 |
| | IVA | 674 | 435,6 | 47,5 | 0,9993 |
| IVB | | 254,6 | 24,2 | 0,9964 | |
| 10 | I | 210 | 23,9 | ----- | 0,9992 |
| | IIA | 316 | 186,5 | 32,0 | 0,9993 |
| | IIB | | 85,5 | 10,2 | 0,9996 |
| | IIC | | 22,3 | ----- | 0,9942 |
| | III | 435 | 30,0 | ----- | 0,9975 |
| | IVA | 840 | 125,3 | 7,4 | 0,9993 |
| | IVB | | 71,0 | ----- | 0,9982 |
| 25 | I | 222 | 140,6 | 26,8 | 0,9986 |
| | IIA | 323 | 81,3 | 9,0 | 0,9947 |
| | IIB | | 222,8 | 39,0 | 0,9991 |
| | III | 450 | 55,8 | 2,6 | 0,9964 |
| | IVA | 752 | 143,6 | 10,1 | 0,9957 |
| | IVB | | 329,5 | 33,0 | 0,9986 |
| | IVC | | 84,5 | 3,3 | 0,9978 |
| 40 | I | 230 | 44,4 | 3,1 | 0,9958 |
| | II | 340 | 109,7 | 15,5 | 0,9988 |
| | III | 417 | 35,7 | ----- | 0,9988 |
| | IV | 860 | 210,0 | 16,5 | 0,9990 |

^aConforme curvas de TGA/DTG; ^bConforme curvas de DTG

Para $\beta=2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ são observados valores de 24,0 e 171,6 kJ mol^{-1} para os estágios de decomposição I e II, respectivamente, sugerindo a quebra de ligações fracas (I) e fortes (II) do ligante. Conforme discutido anteriormente até 250 $^\circ\text{C}$, além da perda de água, deve ocorrer a decomposição de grupos CH_3 fracamente ligados justificando o baixo valor de E_a determinado. Acima de 250 $^\circ\text{C}$ deve ocorrer a decomposição de grupos $\text{CH}_3\text{N-}$ e C_6H_4 , portanto mais fortemente ligados e em concordância com valores altos de E_a . Na mesma velocidade, o estágio III mostra dois valores de E_a (85,5 e 33,3 kJ mol^{-1}) que devem também estar relacionados com a quebra de ligações fracas do ligante. Este estágio de decomposição pode ser favorecido pelos produtos formados no estágio II diminuindo desta forma a E_a . O gráfico de $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $-1/(RT)$ (Figura 15) mostra a presença de duas regiões lineares correspondentes aos valores de E_a acima mencionados. A mudança de linearidade está geralmente associada a mudanças no mecanismo de decomposição do sistema. Conforme mostrado na Figura 15, a reação de decomposição do ligante é aparentemente favorecida acima de 382 $^\circ\text{C}$ (temperatura de transição). Este favorecimento pode estar relacionado com a presença de produtos de decomposição que podem atuar como catalisadores na decomposição de grupos funcionais mais estáveis do ligante. Dois valores de E_a (157,9 e 333,9 kJ mol^{-1}) são também observados no estágio V (Figura 16; $T_{\text{MAX}}=660^\circ\text{C}$) provavelmente correspondentes a decomposição de grupos insaturados como $-\text{CH}=\text{CH}-$. Esta possibilidade parece evidente se considerarmos o valor de E_a acima da temperatura de transição (333,9 kJ mol^{-1}) que é aproximadamente o mesmo observado para a energia de dissociação da ligação carbono-carbono (320-350 kJ mol^{-1}).⁴⁰ De maneira geral, em sistemas poliméricos, valores de E_a menores que 100 kJ mol^{-1} tem sido relacionados com a quebra de ligações fracas e maiores com a quebra randômica de ligações. Considerando-se que o grupo $-\text{DMBP}$ do ligante apresenta uma estrutura com característica orgânica, os valores de E_a determinados sugerem um comportamento similar ao observado para os sistemas poliméricos.

Para $\beta=5^\circ\text{C min}^{-1}$ os quatro estágios de decomposição analisados apresentam dois ou mais valores de E_a , conforme mostrado nas Figuras 17, 18, 19

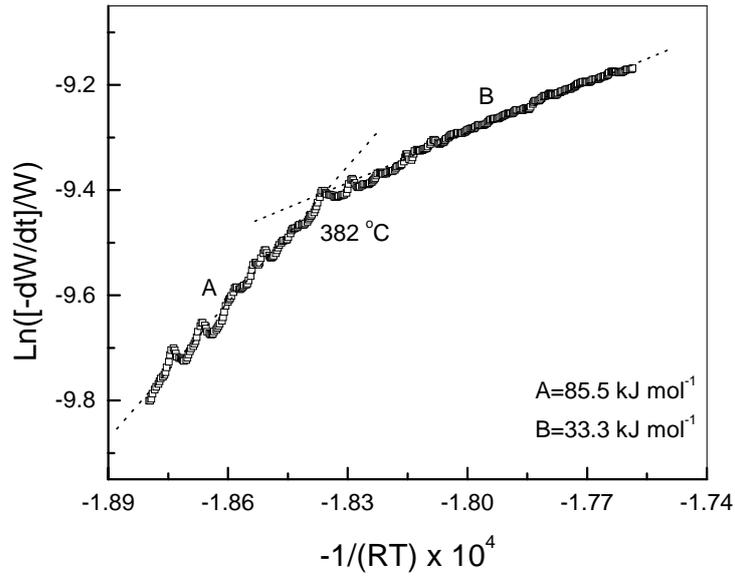


Figura 15. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio III).

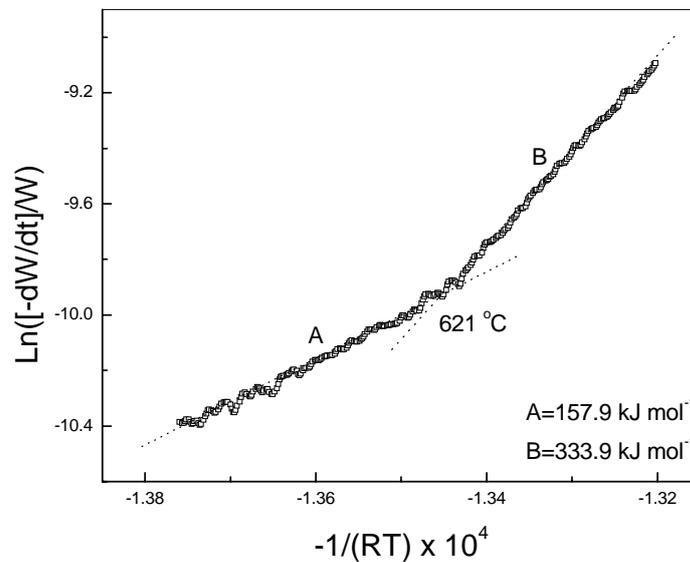


Figura 16. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio V).

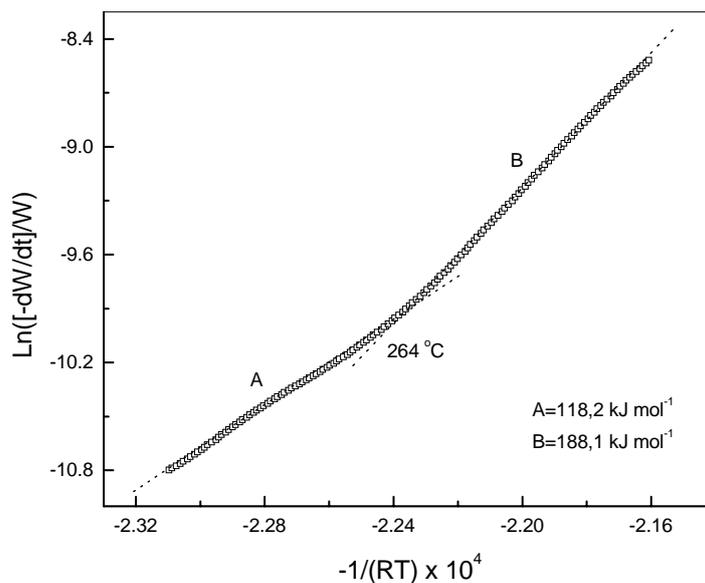


Figura 17. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=5^\circ C \text{ min}^{-1}$; Estágio I).

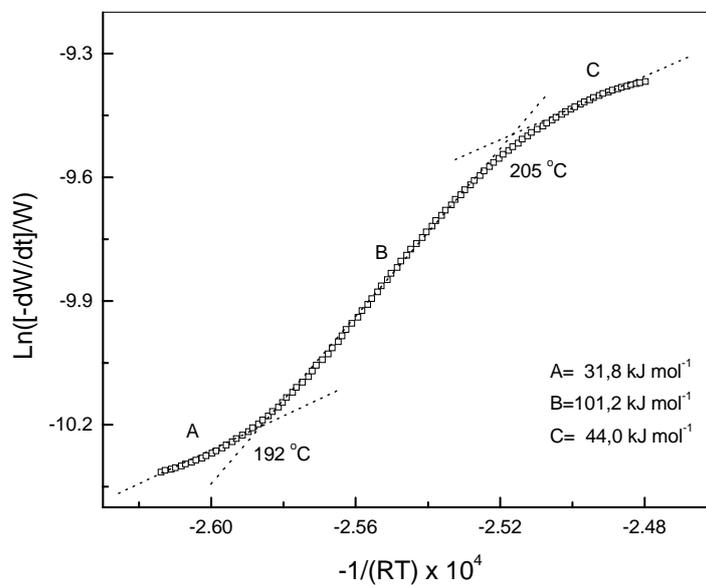


Figura 18. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=5^\circ C \text{ min}^{-1}$; Estágio II).

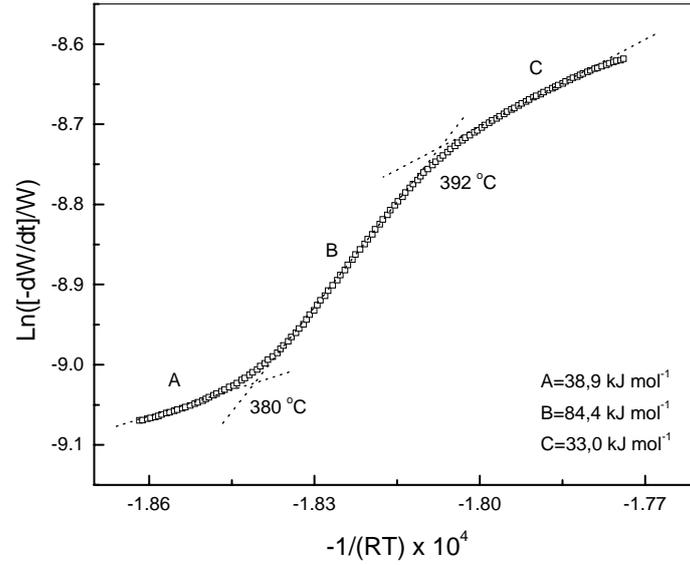


Figura 19. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N₂ ($\beta=5^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio III).

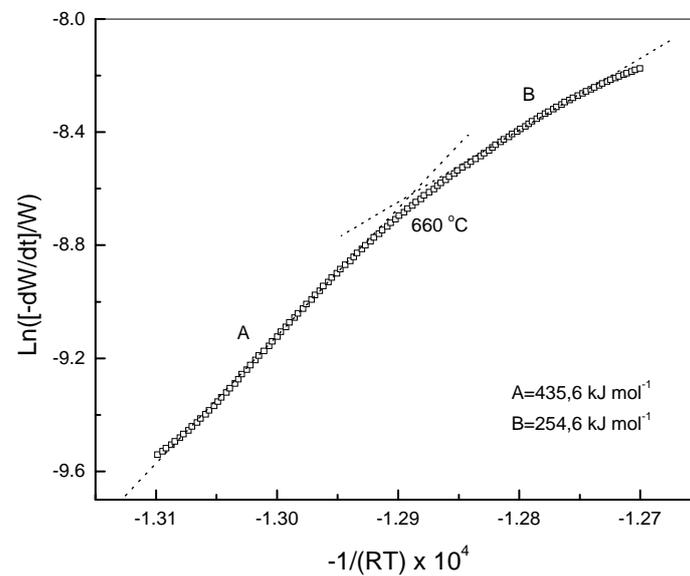


Figura 20. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N₂ ($\beta=5^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio IV).

e 20 . Embora sejam observadas algumas variações em termos dos valores de E_a um comportamento similar ao observado ocorre para a decomposição do ligante a $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$. No estágio II, por exemplo, $E_a=188,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pode ser considerado da mesma ordem de grandeza que o valor de $171,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, observado para $\beta=2,5^\circ\text{C min}^{-1}$. No estágio IV se considerarmos a média dos dois valores de E_a ($435,6$ e $254,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) obtém-se um valor de $E_a=345,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ que é muito próximo ao determinado para o estágio V ($\beta=2,5^\circ\text{C min}^{-1}$) e aparentemente relacionado com a decomposição de grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$ acima discutido.

Na decomposição do ligante a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ não são observados valores de E_a maiores que 300 kJ mol^{-1} . O perfil da curva de DTG (Figura 14C) correspondente ao quarto estágio de decomposição mostra uma perda de massa menos acentuada sugerindo uma decomposição mais prolongada e portanto necessitando de menos energia para a quebra dos grupos mais estáveis do ligante. A história térmica da amostra pode ser responsável pelo comportamento observado. Nesta velocidade de aquecimento são observados três valores de E_a no estágio II (Figura 21) e dois no estágio IV (Figura 22) confirmando mudanças no mecanismo de decomposição com o aumento da temperatura.

Os valores de E_a determinados para os estágios de decomposição I a III quando $\beta=25^\circ\text{C min}^{-1}$, são maiores aos observados nas demais velocidades para os mesmos estágios. É interessante observar que já no estágio I um valor de $140,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ foi determinado, sugerindo que na T_{MAX} de 222°C e $\beta=25^\circ\text{C min}^{-1}$ a decomposição ocorre via cisão randômica do ligante. No estágio de decomposição II (Figura 23), duas regiões lineares são observadas sendo que o valor de E_a muda de $81,2$ para $222,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, confirmando o comportamento acima discutido. No estágio de decomposição IV (Figura 24) as mudanças do mecanismo de decomposição são evidentes, observando-se na região B um valor de $E_a= 329,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, que deve estar associado a decomposição de estruturas carbônicas insaturadas como discutido acima.

Um único valor de E_a foi determinado para cada estágio de decomposição para $\beta=40^\circ\text{C min}^{-1}$. Como nesta velocidade de aquecimento o aumento de

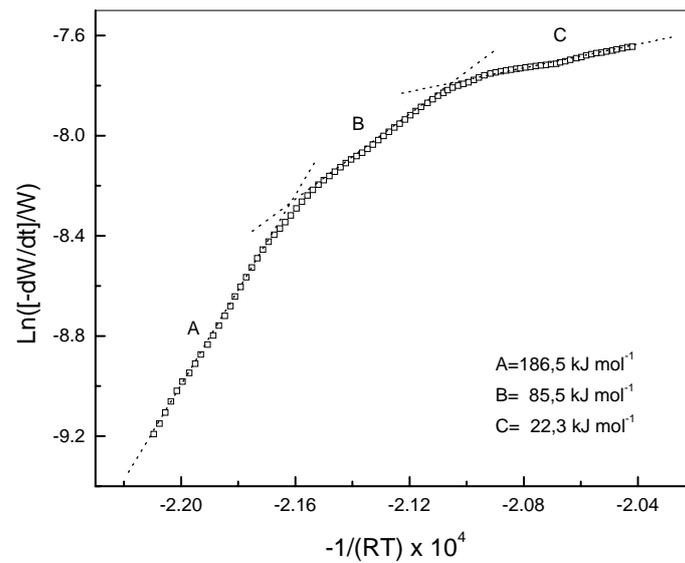


Figura 21. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=10^\circ C \text{ min}^{-1}$; Estágio II).

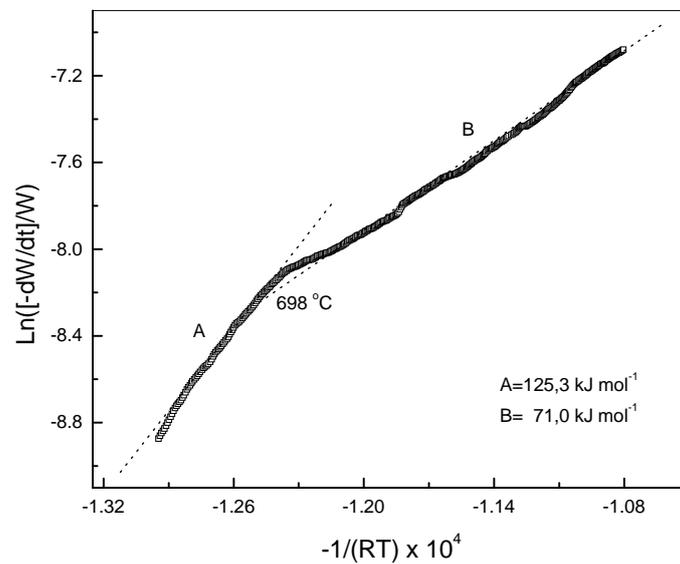


Figura 22. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=10^\circ C \text{ min}^{-1}$; Estágio IV).

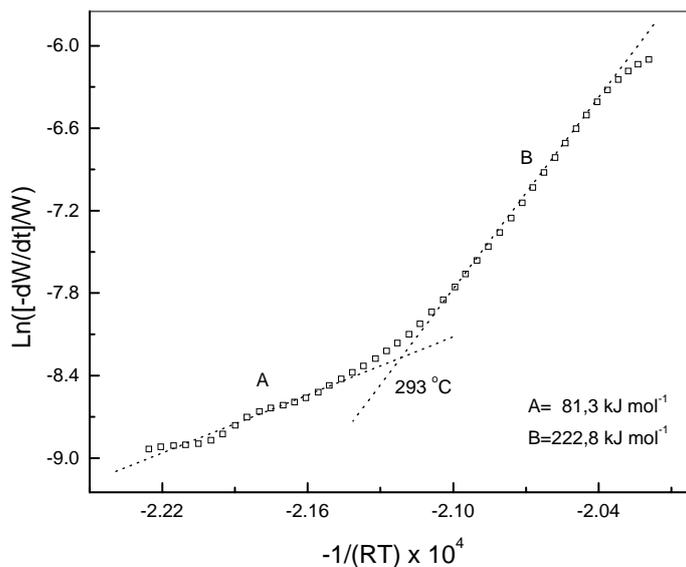


Figura 23. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=25^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II).

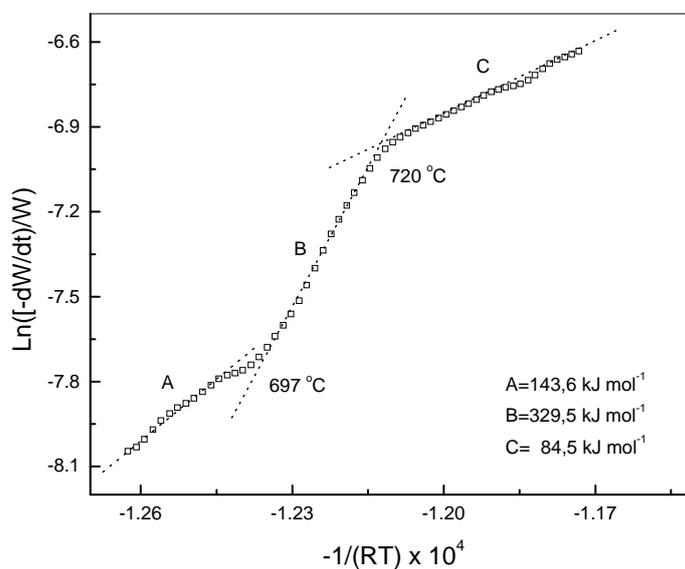


Figura 24. Gráfico de $\ln\left(\frac{-dW/dt}{W}\right)$ versus $-1/(RT)$ conforme Equação 4 para a decomposição térmica do ligante Na(4-DMBP) em N_2 ($\beta=25^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio IV).

temperatura ocorre a um tempo extremamente reduzido, a quebra das ligações mais estáveis do ligante parece ser favorecida. O método de Freeman-Carroll permite a determinação dos valores de E_a para cada um dos estágios de decomposição observados nas curvas de TGA/DTG, dentro de um razoável coeficiente de correlação. Esta característica justifica o grande número de diferentes valores de E_a observados na Tabela 2. Por outro lado, na estrutura do ligante Na(4-DMBP) são observados grupos com diferentes tipos de ligações atômicas e portanto de característica mais ou menos estável termicamente. Como discutido anteriormente (ver item 5.2), a decomposição de grupos como $-CH_3$, CH_3N- , C_6H_4 , $-CH=CH-$ e $-CO-$ pode estar associada a diferentes fatores relacionados tanto com o aquecimento como a história térmica da amostra. Embora, independente da velocidade de aquecimento, praticamente a mesma tendência seja observada nos valores de E_a da Tabela 2, alguns pontos importantes devem ser destacados. Primeiramente, a grande variação de E_a em termos do valor numérico, sugere diferentes mecanismos de decomposição para o Na(4-DMBP). A mudança de mecanismo é evidenciada também nas diferentes regiões lineares observadas nos gráficos $\ln(-dW/dt)/W$ versus $-1/(RT)$ (conforme Equação 4) para a maioria dos estágios de decomposição representados na Figura 14. De maneira geral dois mecanismos de decomposição parecem evidentes, um associado a cisão de ligações fracas (baixos valores de E_a) e outro relacionado com a cisão randômica (altos valores de E_a) dos grupos funcionais mostrados acima. A cisão das ligações pode também sofrer a influência de produtos de decomposição (gasosos ou não), principalmente quando na forma de radicais livres. Nos estágios onde ocorrem duas ou mais regiões lineares e portanto mais de um valor de E_a , as regiões de transição (não lineares) estão aparentemente associadas a reações competitivas nas diferentes etapas de decomposição.

5.4.2. Parâmetros cinéticos para a decomposição em atmosfera de nitrogênio do complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ a diferentes velocidades de aquecimento.

As Figuras 25, 27, 29 e 31, representam as curvas de TGA/DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{DMBP})_2$, em atmosfera de N_2 e nas velocidades de aquecimento (β) 5, 10, 20 e $40^\circ\text{C min}^{-1}$. Conforme observado, independente da velocidade de aquecimento, um único estágio principal de decomposição ocorre. Os valores de energia de ativação, fator pré-exponencial e parâmetros termogravimétricos determinados para cada velocidade de aquecimento através da equação 4 e considerando-se o principal estágio de decomposição, são mostrados na Tabela 3. Para o mesmo estágio de decomposição foram obtidos dois ou três valores de E_a , concordando com as diferentes inclinações (regiões lineares) observadas nos gráficos $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $[-1/(RT)]$ (Figuras 26, 28, 30 e 32). Conforme observado para outros sistemas⁴⁰ a temperatura máxima de decomposição do $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ aumenta com a velocidade de aquecimento. A 5°C , para uma decomposição correspondente a aproximadamente 40% (Estágio I), foram obtidos valores de E_a de 96,4, 26,4 e $77,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ associados as diferentes inclinações observadas na Figura 26. Este estágio de decomposição ocorre numa faixa de temperatura aproximada de $200\text{-}500^\circ\text{C}$ e os valores de E_a devem estar associados a decomposição dos grupos mais fracamente ligados, como $(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$ e C_6H_5 . Aparentemente, a decomposição do grupo ácido do ligante (carbonila) ocorre a temperaturas acima de 600°C quando o meio reacional é o N_2 . É importante ressaltar que a complexação com o metal ocorre via grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) aumentando desta forma a estabilidade térmica do complexo. Por outro lado, a variação nos valores de E_a sugerem mudanças no mecanismo de decomposição cujas transições ocorrem nas temperaturas de 209 e 237°C .

Para $\beta=10, 20$ e $40^\circ\text{C min}^{-1}$ os valores de E_a para a decomposição do complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ aumentam com a temperatura, contrariamente ao observado para $\beta=5^\circ\text{C min}^{-1}$. Por exemplo, para $\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$, o gráfico de $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $-1/(RT)$ relativo ao estágio de decomposição I (Figura 28), mostrou três diferentes regiões lineares com valores de E_a iguais a $44,3, 72,6$ e

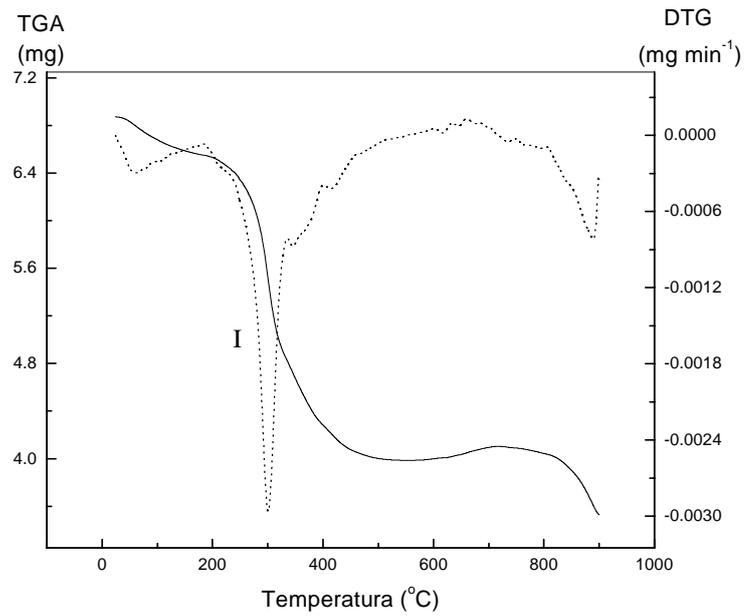


Figura 25. Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$).

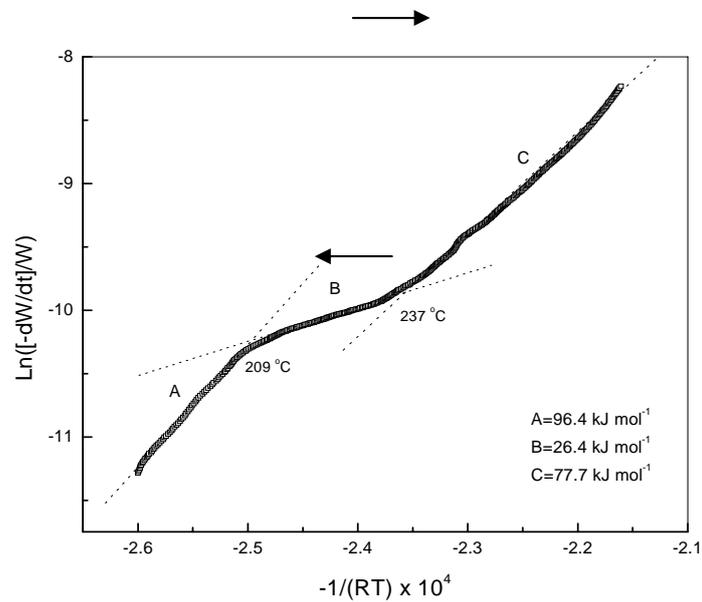


Figura 26 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I)

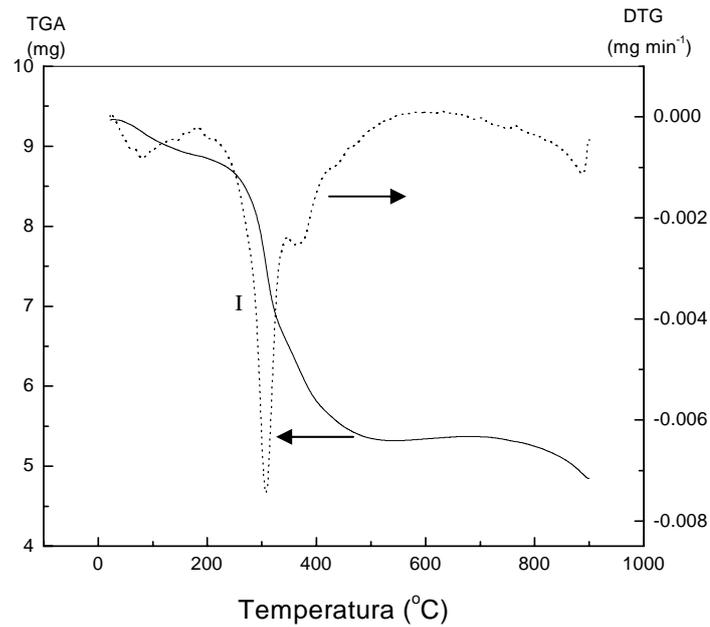


Figura 27 . Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$).

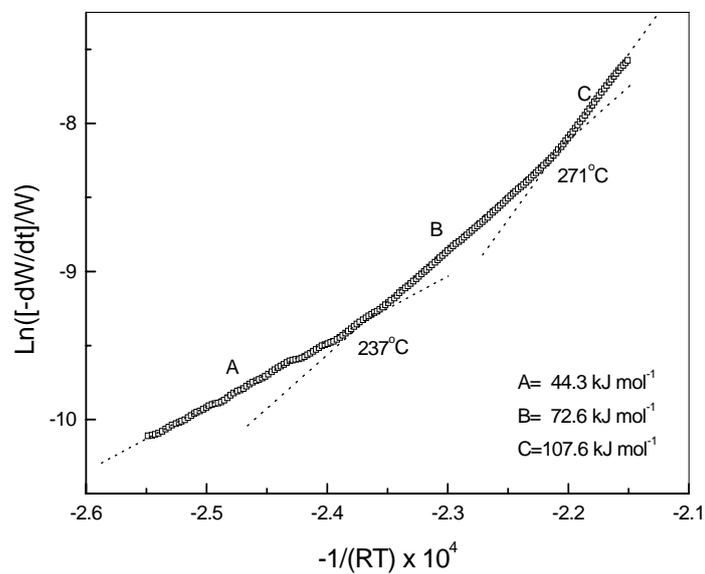


Figura 28. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

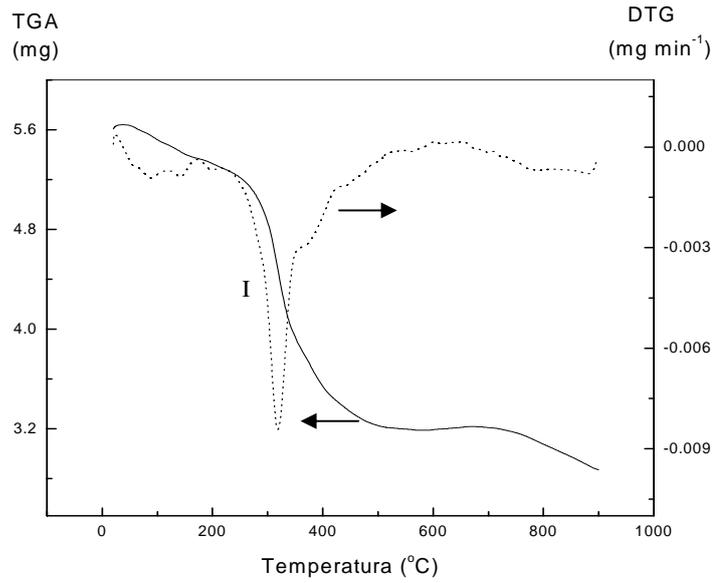


Figura 29. Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta=20^\circ\text{C min}^{-1}$).

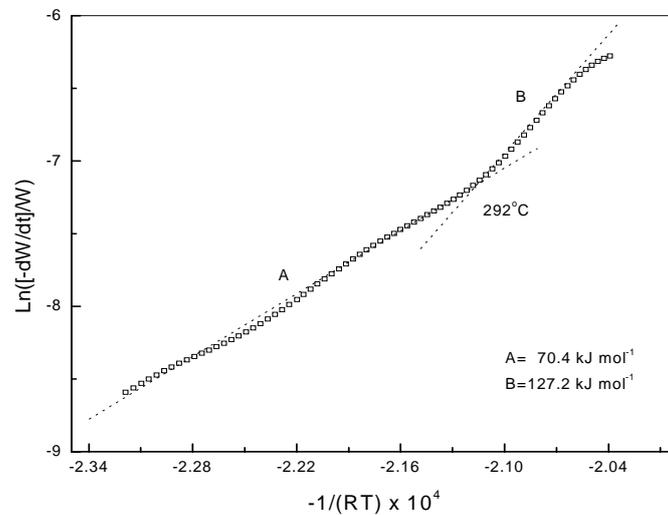


Figura 30 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

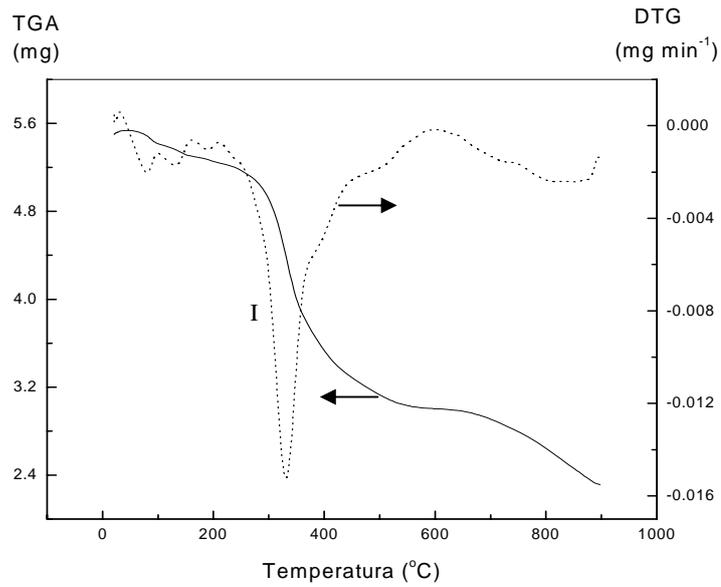


Figura 31 . Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 40^\circ\text{C min}^{-1}$).

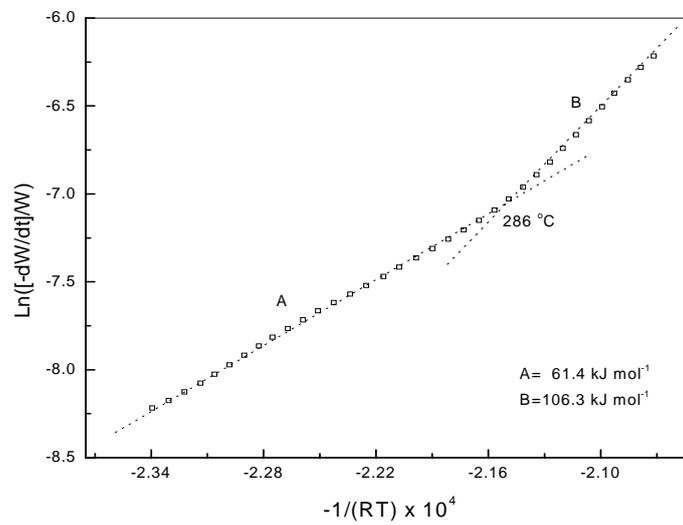


Figura 32. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em N_2 ($\beta = 40^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

Tabela 3. Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica do complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de nitrogênio.

| β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) | Estágio ^a | T_{MAX}^b ($^{\circ}\text{C}$) | E_a (kJ/mol) | LnA | r |
|--|----------------------|--|-------------------|------|--------|
| 5 | IA | 297 | 96,4 | 13,8 | 0,9993 |
| | IB | | 26,4 | --- | 0,9997 |
| | IC | | 77,7 | 8,4 | 0,9994 |
| 10 | IA | 303 | 44,3 | 1,1 | 0,9990 |
| | IB | | 72,6 | 7,8 | 0,9995 |
| | IC | | 107,6 | 15,6 | 0,9995 |
| 20 | IA | 317 | 70,4 | 7,7 | 0,9980 |
| | IB | | 127,2 | 19,8 | 0,9990 |
| 40 | IA | 329 | 61,4 | 6,2 | 0,9997 |
| | IB | | 106,3 | 15,8 | 0,9992 |

^aDefinida a partir das curvas de TGA/DTG.

^bDeterminada considerando-se a derivada (DTG).

107,6 kJ mol⁻¹. Nesta velocidade de aquecimento, mudanças no mecanismo ocorrem nas temperaturas de 237 e 271°C. Embora seja observada uma tendência de aumento de E_a com a temperatura, os valores determinados estão relacionados com a cisão de ligações fracas no complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$.

Para $\beta=20$ e $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ os gráficos de $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $-1/(RT)$ (Figuras 28 e 30) mostraram duas diferentes regiões lineares, sendo que as mudanças no mecanismo de decomposição ocorrem nas temperaturas de 292 e 286°C, respectivamente. Os valores de E_a determinados para $\beta=20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foram 70,4 e 127,2 kJ mol⁻¹, condizentes com a cisão de ligações fracas relacionadas provavelmente com a estrutura do ligante. Para $\beta=40^{\circ}\text{C min}^{-1}$, os valores foram 61,4 e 106,3 kJ mol⁻¹ para as duas regiões lineares respectivamente, portanto similares aos valores acima discutidos.

Uma análise mais detalhada e comparativa dos valores de E_a bem como dos parâmetros termogravimétricos pode ser feita considerando-se a Tabela 3. Para todos os estágios analisados o coeficiente de correlação (r) pode ser considerado bom, sugerindo portanto, que o método de Freeman-Carroll pode ser aplicado na determinação dos parâmetros cinéticos do complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$, independentemente da velocidade de aquecimento. É importante destacar que em todas as curvas TGA/DTG para as velocidades consideradas, o estágio I representa aproximadamente 40% de decomposição total da amostra. Esta decomposição ocorre até uma temperatura aproximada de 500°C e deve estar relacionada com a quebra de ligações fracas já que os valores de E_a determinados são menores ou próximos de 100 kJ mol^{-1} , que é um valor considerado como limite para a quebra deste tipo de ligação em outros sistemas.⁴⁰ Por outro lado, a evidente mudança no mecanismo de reação associada a variação nos valores de E_a e fator pré-exponencial, refletem a existência de etapas competitivas na decomposição do complexo, na faixa de temperatura considerada.

5.4.3. Parâmetros cinéticos para a decomposição em atmosfera de nitrogênio e ar sintético dos complexos $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$, $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ e $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$.

As curvas de TGA/DTG relativas a decomposição do complexo $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em atmosfera de nitrogênio ($\beta=10^\circ\text{C min}^{-1}$) são mostradas na Figura 27 (seção 5.4.2). Conforme observado, uma única perda que corresponde a aproximadamente 43% da massa total ocorre na temperatura máxima de 300°C . Uma estimativa teórica para esta percentagem de perda sugere que esta deve estar associada a eliminação de grupos $(\text{CH}_3)_2\text{-N-}$ e C_6H_5 , conforme discutido na seção 5.3. O cálculo dos parâmetros cinéticos, considerando-se uma reação de primeira ordem, estão relacionados, portanto, com este único estágio de decomposição. O gráfico de $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $-1/(RT)$, de acordo com o método de Freeman-Carroll, apresenta três regiões lineares (Figura 28 ; seção 5.4.2) com valores de E_a iguais a 44,3 , 72,6 e $107,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estes valores

sugerem a quebra de ligações fracas no complexo, principalmente até a temperatura de 271°C (segunda transição) e devem estar relacionados com a decomposição dos grupos CH₃. Acima desta temperatura, o valor de $E_a=107,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ está aparentemente associado a decomposição do grupo C₆H₅ mais estável termicamente. A decomposição –CH=CH– e –CO– deve ocorrer a temperaturas superiores.

Em presença de ar sintético o perfil das curvas TGA/DTG para o mesmo complexo muda significativamente (Figura 33). São observados três estágios de decomposição que correspondem a eliminação de aproximadamente 83% da massa total do ligante. Conforme observado na Tabela 4, os valores de E_a determinados para o estágio de decomposição I ($75,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) e II ($58,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza que os observados em atmosfera de N₂. No estágio III, o valor de $274,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ deve estar associado a decomposição de grupos –CH=CH– e –CO– que além de mais estáveis termicamente devem estar mais fortemente ligados ao centro metálico (Cd²⁺).

O comportamento observado na decomposição do complexo Bi(4-DMBP)₃ pode ser considerado similar ao do Cd²⁺ (Figuras 34 e 35). Dois e quatro estágios de decomposição são observados em atmosfera de N₂ e ar sintético, respectivamente. Nas mesmas condições, 55 e 65% da massa total do complexo decompõem-se até a temperatura de 600°C. Em N₂, diferentes regiões lineares são observadas (Figuras 36 e 37) em ambos os estágios de decomposição. Por outro lado, os valores de E_a relacionados com o estágio II, são extremamente baixos e portanto pouco significativos para a decomposição do complexo a uma temperatura próxima a 400°C (Tabela 4). Para o estágio de decomposição I ($T_{MAX}=178^\circ\text{C}$), os valores de E_a 49,3 e $114,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, são da mesma ordem de grandeza que os determinados para o complexo de Cd²⁺ ($T_{MAX}=169^\circ\text{C}$) e portanto devem também estar relacionados com a decomposição dos grupos (CH₃)₂-N- e C₆H₅. A Figura 36 caracteriza de forma clara duas regiões lineares com transição a 253°C sugerindo mudanças no mecanismo de decomposição. Em atmosfera de ar sintético valores de E_a menores que 100 kJ mol^{-1} são observados para os está-

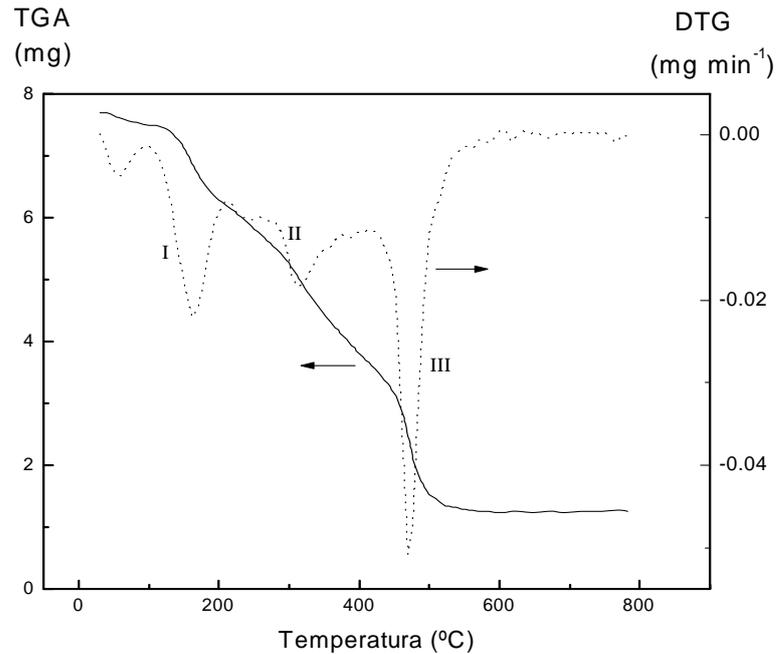


Figura 33 . Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Cd}(4\text{-DMBP})_2$ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$).

gios de decomposição [(Figura 38), II (Figura 39) e III] que ocorrem a temperaturas menores que 400°C . Estes valores devem estar relacionados com a decomposição dos grupos CH_3 e C_6H_5 , provavelmente mais fracamente ligados ao metal. O valor de $E_a = 352,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 4) determinado no estágio IV ($T_{\text{MAX}}=465^\circ\text{C}$) deve corresponder a quebra de ligações C–C (grupos $-\text{CH}=\text{CH}-$) como discutido anteriormente para o ligante $\text{Na}(4\text{-DMBP})$ (seção 5.4.1).

O complexo de $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ mostra três estágios de decomposição em atmosfera de nitrogênio até uma temperatura aproximada de 400°C (Figura 40). Em ar sintético, no entanto, dois estágios de decomposição são observados, sendo que o segundo ocorre a uma temperatura aproximada de 550°C (Figura 41). Esta diferença em termos de temperatura reflete-se na percentagem de material decomposto, ou seja, em ar sintético o grau de decomposição atinge 94% a 600°C , enquanto que em nitrogênio alcança 80%. De qualquer forma observa-se

Tabela 4. Parâmetros termogravimétricos e cinéticos para a decomposição térmica dos complexos de Cd^{2+} , Hg^{2+} e Bi^{3+} .

| Complexo | Estágio ^a | T _{MAX} ^b (°C) | E _a (kJ mol ⁻¹) | LnA | r |
|---|----------------------|---------------------------------------|---|-------|--------|
| Cd(4-DMBP) (N ₂) | IA | 303 | 44,3 | 1,1 | 0,9993 |
| | IB | | 72,6 | 7,8 | 0,9995 |
| | IC | | 107,6 | 15,6 | 0,9995 |
| Cd(4-DMBP) (Ar) | I | 230 | 75,9 | 15,7 | 0,9950 |
| | II | 400 | 58,5 | 6,4 | 0,9944 |
| | III | | 274,0 | 40,5 | 0,9900 |
| Hg(4-DMBP) ₂ (N ₂) | IA | 169 | 85,1 | 10,6 | 0,9995 |
| | IB | | 52,2 | | 0,9995 |
| | IC | | 80,0 | 8,6 | 0,9993 |
| | IIA | 220 | 37,9 | 2,3 | 0,9991 |
| | IIB | | 19,4 | ---- | 0,9990 |
| | IIC | | 78,3 | 12,0 | 0,9995 |
| | III | 420 | 55,8 | 2,9 | 0,9981 |
| Hg(4-DMBP) ₂ (Ar) | IA | 165 | 77,2 | 8,3 | 0,9996 |
| | IB | | 56,0 | 1,3 | 0,9998 |
| | IC | | 92,7 | 12,7 | 0,9994 |
| | IIA | 545 | 76,5 | 4,9 | 0,9993 |
| | IIB | | 144,6 | 15,7 | 0,9990 |
| Bi(4-DMBP) ₃ (N ₂) | IA | 178 | 49,3 | 3,3 | 0,9992 |
| | IB | | 114,2 | 18,1 | 0,9995 |
| | IIA | 374 | 23,2 | ---- | 0,9997 |
| | IIB | | 12,0 | ---- | 0,9930 |
| | IIC | | 34,3 | ---- | 0,9995 |
| Bi(4-DMBP) ₃ (Ar) | IA | 267 | 113,9 | 22,7 | 0,9993 |
| | IB | | 38,6 | 1,2 | 0,9970 |
| | IIA | 349 | 19,8 | ---- | 0,9996 |
| | IIB | | 42,5 | 0,5 | 0,9990 |
| | IIC | | 66,9 | 5,4 | 0,9990 |
| | III | 397 | 79,7 | 7,3 | 0,9997 |
| | IV | | 465 | 352,9 | 51,9 |

^aDefinidos a partir das curvas de TGA/DTG. ^bDeterminada considerando-se a derivada (DTG).

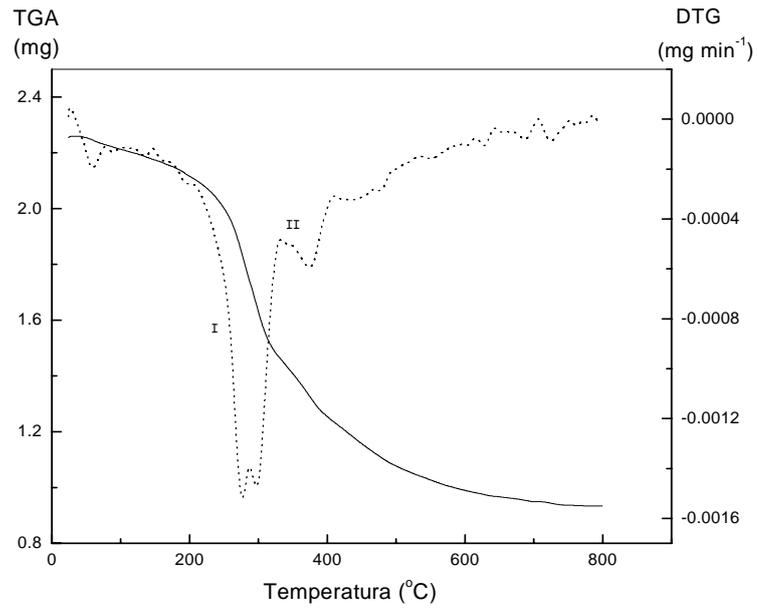


Figura 34 . Curvas de TGA e DTG para o sistema Bi(4-DMBP)_3 em nitrogênio ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$).

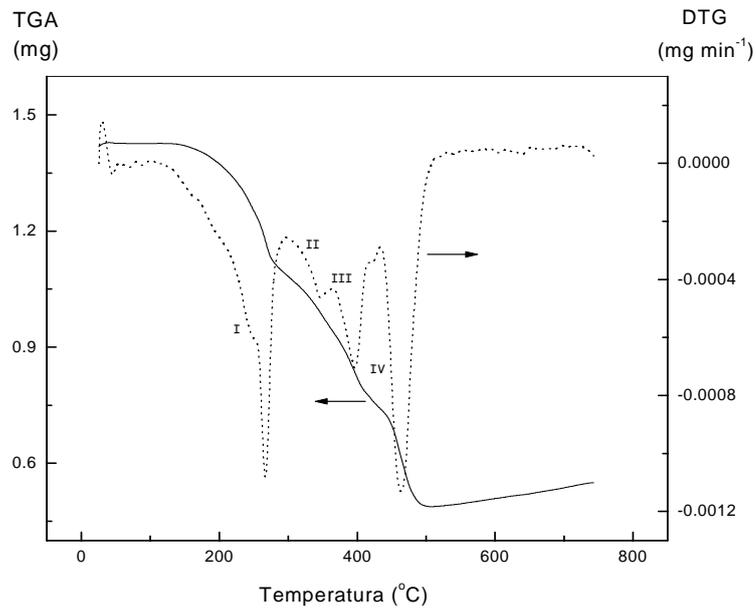


Figura 35 . Curvas de TGA e DTG para o sistema Bi(4-DMBP)_3 em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$).

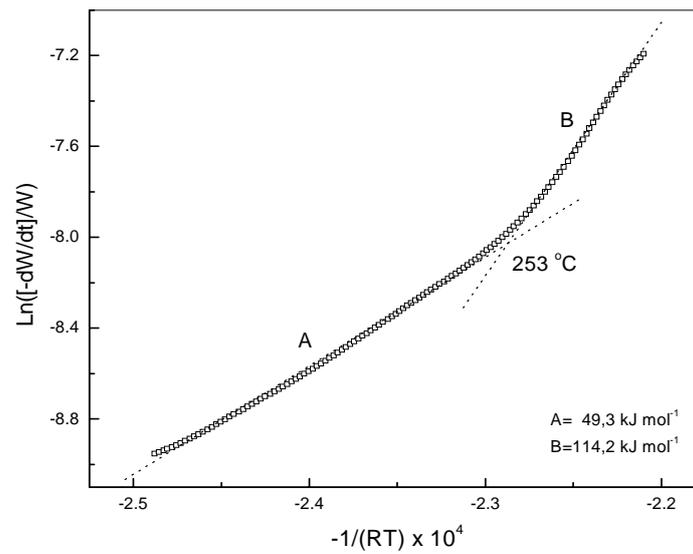


Figura 36 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$ em N_2 ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

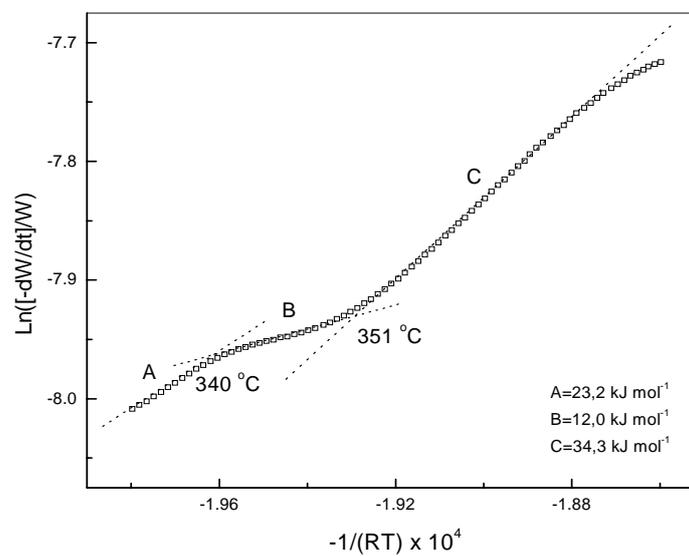


Figura 37 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$ em N_2 ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II).

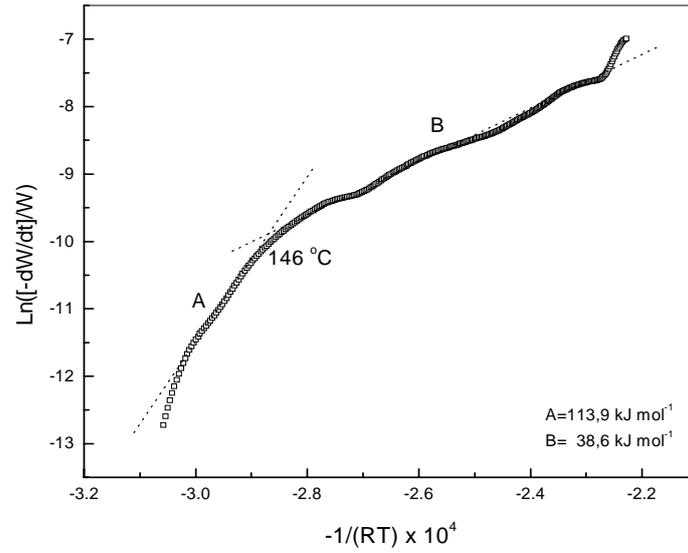


Figura 38 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

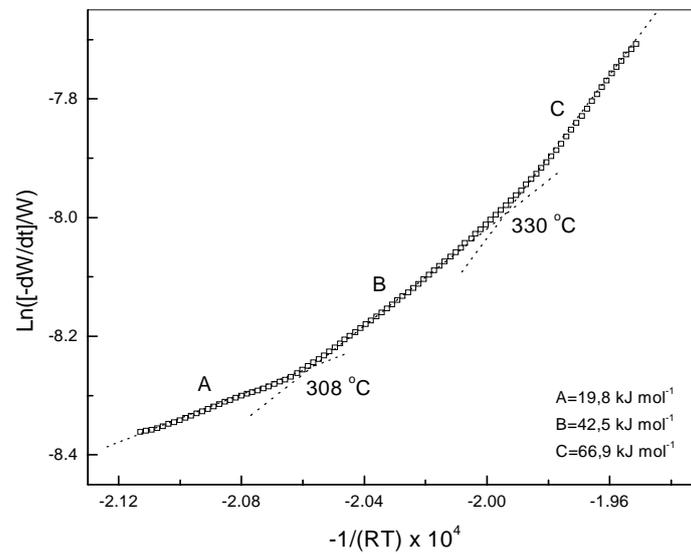


Figura 39 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema $\text{Bi}(4\text{-DMBP})_3$ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II).

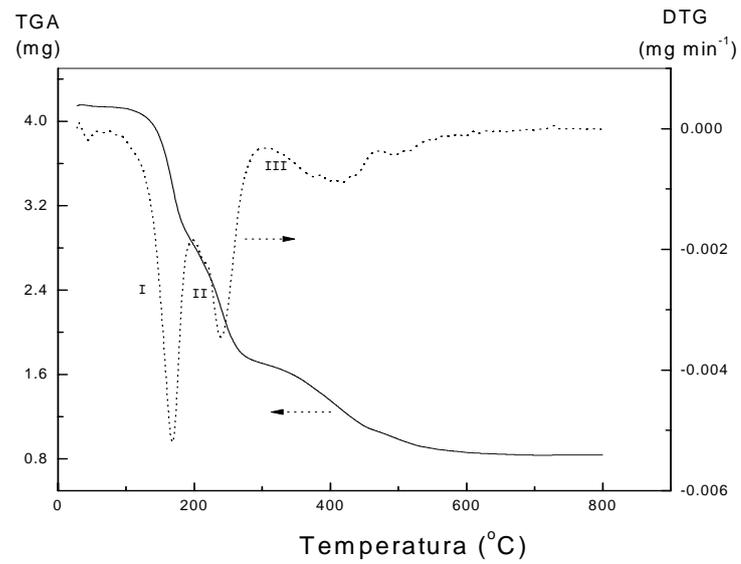


Figura 40 . Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ em nitrogênio ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$).

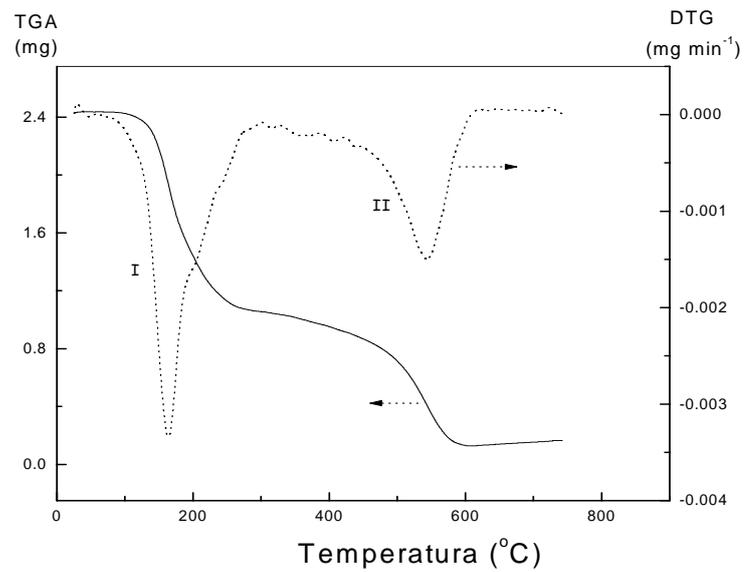


Figura 41 . Curvas de TGA e DTG para o sistema $\text{Hg}(4\text{-DMBP})_2$ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$).

que na presença de ar a decomposição do complexo de Hg^{2+} é quase total provavelmente devido a característica inerente ao metal. Os valores de E_a mostrados na Tabela 5 para a decomposição do complexo em N_2 são da mesma ordem de grandeza que os complexo de Cd^{2+} e Bi^{3+} . Por outro lado, em ar sintético um valor de $E_a=144,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ é observado para o complexo de Hg^{2+} no estágio IIB ($T_{\text{MAX}}=545^\circ\text{C}$). Este valor é pequeno quando comparado com os complexos Cd^{2+} e Bi^{3+} , cujos valores para os últimos estágios de decomposição alcançam 274,0 ($T_{\text{MAX}}=400^\circ\text{C}$) e 352,9 ($T_{\text{MAX}}=465^\circ\text{C}$) kJ mol^{-1} , respectivamente. Geralmente, a decomposição a altas temperaturas está associada a altos valores de E_a , ou seja, um comportamento contrário ao observado. A decomposição observada a aproximadamente 550°C no complexo de Hg^{2+} deve estar relacionada com sub-produtos de reação como óxidos que aparentemente são volatilizados sem quebra de ligações, justificando o baixo valor de E_a em comparação com os demais complexos. No complexo de Bi^{3+} , o estágio IV ocorre a 465°C com $E_a=352,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ comparável a energia associada a quebra de ligações C–C como discutido anteriormente. Aparentemente sub-produtos de reação (inorgânicos) decompõem-se a temperaturas superiores a 600°C neste complexo, como mostrado pela presença de 35% de resíduo nesta temperatura.

Os gráficos de $\text{Ln}([-dW/dt]/W)$ versus $-1/(RT)$ para a decomposição do complexo de Hg^{2+} , considerando-se uma cinética de primeira ordem, mostram variação nos valores de E_a , indicativo de mudanças no mecanismo de reação (Figuras 42, 43, 44 e 45). Esta variação não é muito significativa se considerarmos o primeiro estágio de decomposição tanto em N_2 como em ar sintético. Por outro lado, uma mudança mais acentuada é observada nos estágios II devido provavelmente aos efeitos associados a temperatura de decomposição.

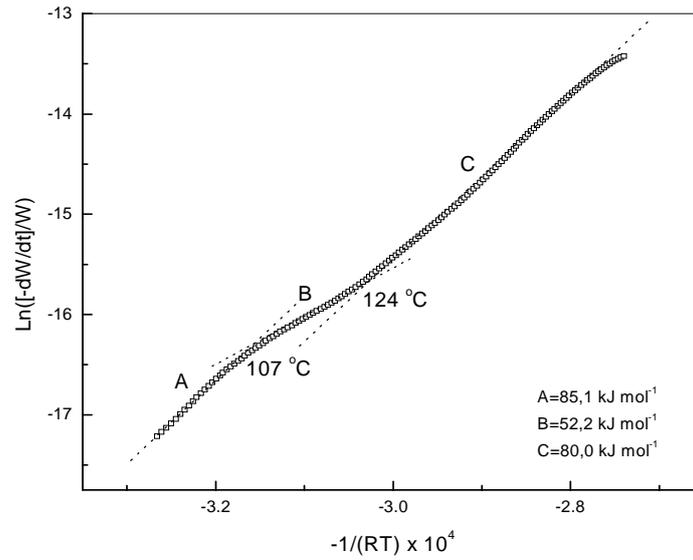


Figura 42 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema Hg(4-DMBP)₂ em nitrogênio ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

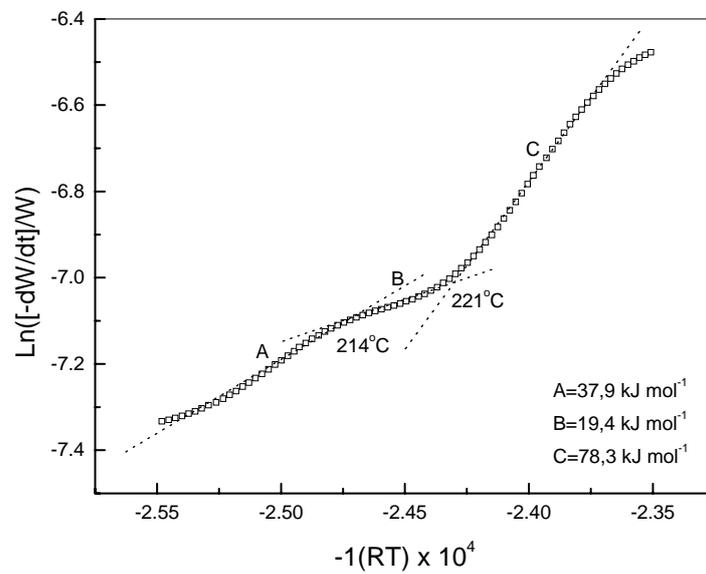


Figura 43 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema Hg(4-DMBP)₂ em nitrogênio ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II).

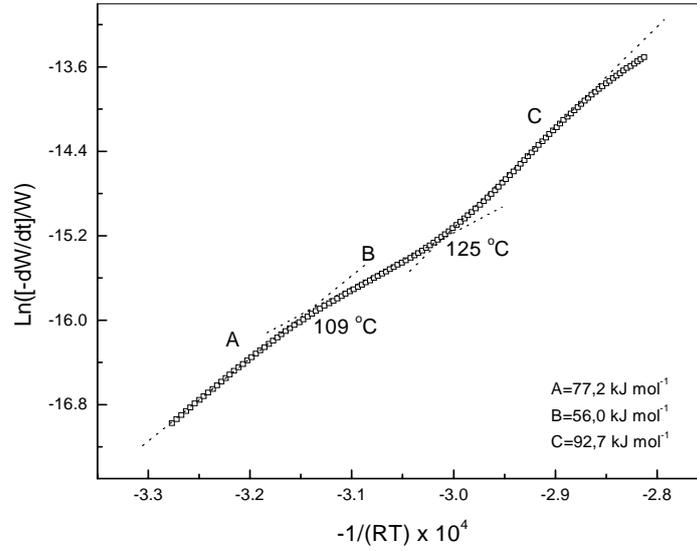


Figura 44 . Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema Hg(4-DMBP)₂ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio I).

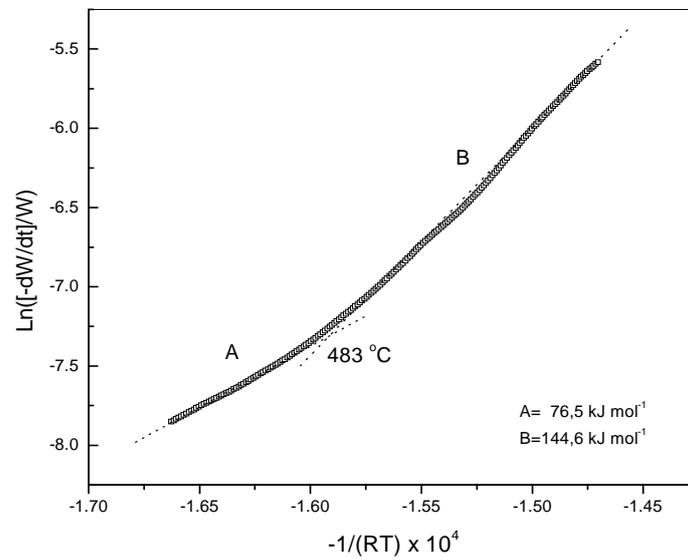


Figura 45. Gráfico da cinética de primeira ordem (Eq. 4) para o sistema Hg(4-DMBP)₂ em ar sintético ($\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$; Estágio II).

6. Conclusões

Os perfis das curvas termogravimétricas para a decomposição do ligante Na(4-DMBP) e complexo Cd(4-DMBP)₂ em diferentes velocidades de aquecimento, são similares. Aparentemente as velocidades mais lentas favorecem a decomposição provavelmente devido a um aquecimento mais homogêneo da amostra.

Uma maior estabilidade térmica do ligante e dos complexos de Cd(II), Hg(II) e Bi(III) foi observada em atmosfera de N₂. Nesta condição, resíduos de até 58% (Cd(II)) foram observados a 800°C. Em atmosfera de ar sintético e na mesma temperatura, resíduos de aproximadamente 20% foram observados tanto para o ligante como para os complexos de Cd(II) e Bi(III). Para o complexo de Hg(II), por outro lado, os sub-produtos da reação de decomposição (óxidos) volatilizam totalmente a 600°C na presença de ar sintético.

Os cálculos experimentais de perda de massa de acordo com as curvas de TGA/DTG correspondem aos cálculos teóricos considerando a estrutura química do ligante.

Os valores de energia de ativação (E_a) determinados de acordo com o método de Freeman-Carroll sugerem uma maior estabilidade dos complexos de Cd(4-DMBP)₂ e Bi(4-DMBP)₃ em relação ao Hg(4-DMB)₂. Por outro lado, para um mesmo estágio de decomposição foram observados diferentes valores de E_a , indicativo de mudanças no mecanismo de reação. O mecanismo de decomposição do ligante e complexos parece estar associado tanto a ruptura de ligações fracas, com valores de $E_a < 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, como a cisão randômica das cadeias cujos valores de E_a chegam até 300 kJ mol^{-1} , comparável a quebra de ligações C-C.

6. Referências

1. Claisen, L.-Ber, 14; 2472, 1881.
2. Melios, C. B., "Estudo Espectrofotométrico de Sistemas Binários, Ternários envolvendo íons metálicos e benzilidenopiruvatos : Equilíbrio em Solução Aquosa".1985.
3. Smith, R. M., Martell, A. E. and Motekaitis, R.J. Inorg. Chim. Acta. 99 : 207, 1985.
4. Davey, E. P. and Knott, E. B.- V.S. Patent, 2, 444, 153, (june, 8, 948), apud Chemistry, Abstr . ,42, p. 578 ed, 1948.
5. Melios, C. B., Delsin, A. M.,Tognolli, J. O. and M.Molina,Ecl, Quim., 6 : 51, 1981
6. Kageura, M.; Ohkura, Y. and Moniose, T. Chem.Pharm. Bull , 19:_2294, 1971.
7. Melios, C.B. "Sobre a determinação de ácido pirúvico em meios biológicos através da interação aldeídos aromáticos- piruvato"- Araraquara, FFCL, Tese de Doutorado, 1973.
8. Fieser, L. and Fieser, M. Química Orgânica, Editorial Grijalbo, México,D.F.1960 p.251, 408 e 825.
9. Nielsen, A. T.; Houllihan, W. J.The Aldol Condensation in Orgânic Reations, vol. 16, Wiley, New York, 1968.
10. Tognolli, J. O. Ácidos Benzalpirúvicos: Investigação do Comportamento polarográfico. Araraquara, IQ-UNESP, Tese de Doutorado, 1992.
11. Delsin, A. M.; Ácidos Benzalpirúvicos : Preparação e Propried. Interação com íons metálicos. Monografia, IQAr.- UNESP, 1980.
12. Fertoni, F.L. "Estabilidade Termodinâmica de Sistema Binários envolvendo CU (II), ions de metais Alcalino-Terrosos e Benzalpiruvatos em Solução Aquosa ". Dissertação de Mestrado, IQAr- UNESP, 1988.
13. Melios, C. B. Sistemas Binários e Ternários envolvendo Cu (II) e Benzalpiruvatos. Equilibrio em Solução Aquosa. Tese de Livre Docência, IQAr-UNESP, 1987.
14. Melios, C. B., Ionashiro, M., Redigolo, H., Miyano, M. H. and Molina M. Eu. J. Solid State Inorg. Chem. 28, (1991), 291.
15. Siqueira, O. S., Melios, C. B., Redigolo H., Ionashiro M. e Molina M. Química Nova, 14, (Supl.), (1991), 70.

16. Torres, V. R., 'Interação de íons metálicos com o 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em Solução Aquosa". Dissertação de Mestrado, IQAr- UNESP, 1984.
17. Delsin. A.M. Ácidos Benzalpirúvicos: Preparação e Propriedades. Interação com íons metálicos. Monografia, IQAr.- UNESP,1980.
18. Melios, C. B., Torres, V. R., Mota, M. H., Tognolli, J. O., Molina M.. *Analyst*. 109, (1984.), 385.
19. Redigolo, H. "Estabilidade Termodinâmica de Sistemas Binários envolvendo íons metálicos e o 4-metoxibenzalpiruvato em Solução Aquosa ". Araraquara, IQAr-UNESP, 1989.
20. Newkirk, A.E. & Aliferis, *Anal. Chem.* 30, (1958) 982.
21. Marques, R.N. "Interação dos Íons metálicos com Benzalpiruvatos. Equilíbrio em Solução Aquosa". Monografia, IQAr- UNESP, 1993.
22. Miyano, M. H., Narimatsu, L. E. S., Wandermuren, M.N, & Matos, J. R. 1996. Result of elemental analysis associated with thermogravimetry, *An. Ass. Bras. Quím.*, 45(4), 185-190.
23. Erdey, L. & Gál, S.1963. *Talanta*. 10,23.
24. Costa. W. Preparação e Caracterização do Comportamento Térmico dos 4-MeOBP; 4-DMBP; CP; 4-DMCP de Alumínio, Gálio, Índio e Escândio.
25. Rasesa, D. E., Oliveira, L. C. S., Melios, C. B., Ionashiro, M. *Termochim. Acta*. 250(1995), 151.
26. Rasesa, D. I."Preparação, Caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvato de Mg (II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III) e Th(IV). Araraquara, IQAr- UNESP- Tese de Mestrado,
27. E.Schnitzler, "Preparação, Caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamaldeídeos de metais Alcalino-terrosos (exceto Be e Ra) e alguns metais de transição". Tese de Doutorado, IQAr-UNESP, 1998.
28. Schnitzler, L. E., Filho, C. M. A.S., Fernandes, N. S., Melios, C.B. & Ionashiro. 1999. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium. *An. Asso.Bras. Quím.* 48(1), 37-42.
29. Smith, R.M., Martell, A.E. and Motekaitis, R.J.- *Inorg. Chim. Acta*, 99:207,1985.
30. Toma, H. E.; *Química Bioinorgânica*. Org. Est. Americanos, v.29, Washington, DC, (1984).
31. Melson, G. A.; *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*. Plenum Press New York and London, (1979).

32. Kaim, W. and Schwederski, B. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. Wiley, (1991).
33. Ochiai, E. I. Bioinorganic Chemistry- An Introduction. Alyn and bacon Mass, (1977).
34. Melios, C. B.; Mota V.R.; M. H.; Tognolli, J. O. and Molina, M. Analyst, 109 (1984):385-9.
35. Ozawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, 38, 1881.
36. Ozawa, T., J. Therm. Anal. 1970, 2, 301.
37. Kissinger, H.E., Anal. Chem. 1957, 29, 1702.
38. Flynn, J.H., J. Therm Anal. 1983, 27, 95.
39. Freeman, E.S. and Carroll, B., J. Phys. Chem. 1958, 62, 394.
40. Kiang, J.K.Y.; Uden, P.C.; Chien, J.C.W. Polym. Degrad. Stab., 2: 113 (1980)
41. Chan, J.H.; Balke, S.T., The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. Polym. Degrad. Stab., 57: 135-149 (1997).