

APLICAÇÃO DE TG E DSC NO ESTUDO DE COMPLEXOS DE 1,4-BIS(3-CARBÓXI-3-OXO-PROP-1-ENIL)BENZENO COM ALGUNS ÍONS Ln (III)

Aline A. München^{1(IC)*}, Beatriz Eberhardt^{2(IC)}, Lincoln Carlos S. Oliveira^{3(PQ)}, Maria Inês Gonçalves Léles^{4(PQ)}, José Dilson S. Oliveira^{1(PQ)}. [*aliny @msn.com](mailto:aliny@msn.com).

¹ PETq-Unioeste, CECE - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, C. P. 520, Toledo/PR, CEP 85.903-000

² CECE - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, C. P. 520, Toledo/PR, CEP 85.903-000

³ DQ - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Filinto Muller, 1555, Campo Grande/MS, CEP 79074-460

⁴ DQA - Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás, C. P. 131, Goiânia/GO, CEP 74001-970

Palavras Chave: Termogravimetria, DSC, Bis-BP, Lantanídeos

Introdução

Neste trabalho propôs-se aplicar a Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no estudo do comportamento térmico de compostos do 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno com La (III), Ce (III) e Pr (III), no estado sólido.

Os complexos sólidos foram analisados por meio da TG, utilizando-se atmosfera de N₂/Ar (40/60 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e cadinho de platina, em equipamento TGA Q50 TA Instruments, e DSC, utilizando-se atmosfera de Ar (60 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e cadinho de alumínio, em equipamento Mettler Toledo.

Resultados e Discussão

As curvas TG de compostos ilustram perdas de massa em três etapas, em consonância com os eventos endotérmicos e exotérmicos verificados por meio das curvas DSC.

TABELA 1 – Valores correspondentes a cada etapa de perda de massa obtidos das curvas TG dos complexos analisados.

COMPOSTO	Δm (mg)	ΔT (°C)	TG	CALC.
La ₂ L ₃ .nH ₂ O	0,684	30-172	8,26	8,30
m _i =8,278mg	4,160	172-498	50,25	49,99
Pt	1,092	498-733	13,20	13,41
Ce ₂ L ₃ .nH ₂ O	0,484	30-177	7,66	7,59
m _i =6,318mg	3,102	177-288	49,10	48,92
Pt	0,864	288-390	13,68	14,50
Pr ₂ L ₃ .nH ₂ O	0,592	30-174	8,91	8,96
m _i =6,643mg	3,862	174-468	58,13	57,90
Pt	0,250	468-576	3,76	3,92

Δm=variação de massa; ΔT=intervalo de temperatura; %TG=valor experimental expresso em porcentagem obtido por meio das curvas TG; %CALC.=valor teórico calculado; L=Bis-BP; n=grau de hidratação; mi=massa inicial; Pt=cadinho de Platina.

Observou-se a formação dos óxidos La₂O₃, CeO₂ e Pr₆O₁₁, acompanhados de resíduo carbonizado como resíduo final, exceto para o complexo de Ce. Houve formação de resíduo do ligante já na segunda etapa de perda de massa e

formação de carbonatos como compostos intermediários instáveis nas condições das análises: Ln₂(CO₃)₃ para os complexos de La e Ce e Ln₂O₂CO₃ para o de Pr.

TABELA 2 – Etapas de perda de massa no processo de decomposição térmica dos complexos.

COMPOSTO	PERDAS PARCIAIS
La ₂ L ₃ .nH ₂ O	1 ^a 5,5 H ₂ O
	2 ^a Pir. lig., formando La ₂ (CO ₃) ₃ e res.
	3 ^a 3 CO ₂ e CO, formando La ₂ O ₃ e R
Ce ₂ L ₃ .nH ₂ O	1 ^a 5,0 H ₂ O
	2 ^a Pir. lig., formando Ce ₂ (CO ₃) ₃ e res.
	3 ^a 3 CO e 2 CO ₂ , formando 2 CeO ₂
Pr ₂ L ₃ .nH ₂ O	1 ^a 6,0 H ₂ O
	2 ^a Pir. lig., formando Pr ₂ O ₂ CO ₃ e res.
	3 ^a 1,5 CO e 1/3 O, formando 1/3Pr ₆ O ₁₁ + R

L=Bis-BP; n=grau de hidratação; mi=massa inicial; Pir.=pirólise; lig.=ligante; Pir. lig.= pirólise do ligante; res.=resíduo do ligante; R=resíduo carbonizado.

Para os complexos anidros, verificou-se estabilidade térmica entre 172 e 177 °C. A etapa inicial de perda de massa corresponde à desidratação dos compostos, caracterizada como evento endotérmico nas curvas DSC. As demais etapas correspondem à decomposição do ligante, por processo exotérmico lento de perda de massa, exceto para o composto de Ce, que apresentou perda de massa correspondente à segunda etapa de forma brusca e acentuada, com perda parcial de massa do ligante.

Conclusões

Os dados das curvas TG permitiram definir a estabilidade térmica, as etapas da decomposição térmica, o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos, de fórmula geral M₂L₃.nH₂O, com 5,0 < n < 6,0.

Agradecimentos

DQ/UFMS, DQA/UFGO e PET/SESu/MEC.

¹ OLIVEIRA, J. D. S. *Et al. Eclética Química*, 2005, 30 (3), 73.

² BABA, A. I. *et al., Synthetic Communications*, 1994, 24(7), 1029.