

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TERMODECOMPOSIÇÃO DO 4-METOXIBENZALPIRUVATO DE LANTANÍDIOS(III) E DE ÍTRIO(III), NO ESTADO SÓLIDO

Lincoln C.S. de Oliveira, Clóvis A. Ribeiro, Cristo B. Melios e Massao Ionashiro (Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual Paulista, C.P. 355 - 14.800 - Araraquara - SP).

ABSTRACT

Preparation, Characterization and Thermal Decomposition of 4-Methoxybenzylidenepyruvate of Lanthanides(III) and Yttrium(III) in Solid State.

Solid State compounds involving Ln and 4-MeO-BP, where Ln = lanthanides(III) and yttrium(III), 4-MeO-BP = 4-methoxybenzylidenepyruvate⁽¹⁾, were prepared by addition of ligand to the corresponding metal ions chlorides, both in aqueous solutions. The precipitates were washed with distilled water and dried in a forced circulation oven⁽²⁾.

Thermogravimetry - Derivative Thermogravimetry (TG-DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Powder Patterns have been used in the Study of these compounds⁽³⁾.

I - INTRODUÇÃO

Trabalhos recentes evidenciam que os sistemas binários do tipo M-L, envolvendo vários íons metálicos dentre eles os Lantanídeos(III) e ítrio(III), o ligante 4-Metóxi-benzalpiruvato, além de outros derivados do ácido pirúvico, constituem um novo grupo de agentes cromogênicos⁽⁴⁾.

Considerando que os trabalhos descritos na literatura foram em sua maioria realizados em solução⁽⁴⁾, o presente trabalho faz parte de um estudo sistemático desses compostos no estado sólido, visando principalmente a caracterização e estudo do comportamento térmico dos mesmos.

II - PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos sólidos do Ln(4-MeO-BP)₃, onde Ln=Lantanídeos(III) e ítrio(III) e 4-MeO-BP = 4-Metóxi-benzalpiruvato, foram preparados a partir do Na-4-MeO-BP e dos respectivos cloretos de Lantanídeos e de ítrio⁽²⁾.

As curvas termogravimétricas-derivadas derivadas (curvas TG-DTG) e as curvas calorimétricas exploratórias diferencial (DSC)⁽³⁾ foram obtidas utilizando-se o sistema termobalizador Mettler, TA 4000.

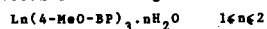
As curvas TG-DTG foram obtidas, utilizando-se massas de amostra da ordem de 7 mg, razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, fluxo de ar sintético com vazão de 250 ml.min⁻¹, em cadinho de α-alumina.

As curvas DSC, foram obtidas, utilizando-se massas de amostra da ordem de 7 mg, razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, fluxo de ar sintético com vazão de 250 ml.min⁻¹, em cadinho de alumina.

Os difratogramas de raios-x, pelo método do pó, foram obtidos no difratômetro horizontal HGZ 4/B da RDA com contador proporcional e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Bretano. O tubo utilizado foi de cobre e filtro de níquel, λ = 1,5418 Å.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das curvas TG, foi possível determinar o teor de ligante, bem como os de Lantanídeos e ítrio, tabela I, proporcionando assim o estabelecimento da estequiometria desses compostos, que seguiram a fórmula geral:



As curvas TG também permitiram verificar que as perdas de massa ocorreram em quatro ou cinco etapas entre 30 a 720 °C. Exceção do composto de Cério, onde as perdas de massa ocorrem em três etapas consecutivas entre as temperaturas de 30 e 400 °C.

A menor estabilidade deste composto, atribui-se a reação exotérmica, de oxidação do Ce(III) a Ce(IV).

Nas curvas TG desses compostos, observou-se que a desidratação dos compostos das terras cálicas (La-Sm) ocorre em temperatura superior (até 174 °C) aos compostos das terras ítricas(até 146 °C).

Através das perdas de massa observadas nas curvas TG, foi possível propor os mecanismos de termodecomposição.

Nas curvas DSC, observa-se picos endotérmicos e exotérmicos em correspondência com as perdas de massa observada nas curvas TG-DTG.

Nos difratogramas de raios-x, verifica-se que os compostos das terras cálicas (La-Sm), apresentam estrutura cristalina, enquanto que nos compostos das terras ítricas (Eu-Lu e Y) os mesmos evidenciam estrutura não cristalina.

TABELA 1: Resultados Termoanalíticos dos Complexos Ln(4-MeO-BP)₃.nH₂O. L = lantanídeos(III) e ítrio(III), 4-MeO-BP = 4-metóxi-benzalpiruvato.

COMPLEXOS	H ₂ O		4-MeO-BP		Ln ₂ O ₃	
	EXP	TEOR (%)	EXP	TEOR (%)	EXP	TEOR (%)
La	4,939	4,558	79,01	79,39	20,99	20,61
Ce	3,264	3,452	77,83	78,01	22,17	21,99
Pr	3,433	3,449	78,03	78,27	21,97	21,73
Nd	2,339	2,316	78,15	78,37	21,85	21,63
Sm	2,339	2,298	77,26	77,76	22,74	22,25
Eu	4,255	4,587	77,85	77,60	22,16	22,40
Gd	3,863	3,379	76,91	77,34	23,09	22,66
Tb	3,578	3,373	76,49	76,67	23,51	23,33
Dy	3,850	3,357	76,32	76,84	23,68	23,17
Ho	2,835	2,256	75,96	76,34	24,04	23,66
Er	3,537	3,337	76,36	76,38	23,74	23,62
Tm	3,433	3,330	75,86	76,23	24,15	23,77
Yb	3,702	3,313	76,07	75,84	23,93	24,16
Lu	3,869	3,269	75,41	75,66	24,59	24,34
Y	4,193	3,694	84,26	84,58	15,74	15,42

REFERÊNCIAS

1. M. Reimer, Addition Reactions of Unsaturated Alpha Ketonic Acids, J. Amer. Soc., **48**, 2454 (1926).
2. M.H. Miyano, Preparação, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos(III) e de ítrio(III). Dissertação de Mestrado, IQ-UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 1990.
3. W.W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Second Editions, John Wiley & Sons, 1974.
4. H. Redigolo, Estabilidade Termodinâmica de Sistemas Binários envolvendo íons Metálicos e o 4-Metóxi-benzalpiruvato, em Solução Aquosa. Dissertação de Mestrado, IQ-UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 1990.