

Síntese, caracterização e estudo termooanalítico do ftalato, isoftalato e tereftalato de cobalto

Santos Carmo J. P., Leles M. I. G., Ionashiro E. Y.*

Instituto de Química, UFG, Campus II, 74001-979, Goiânia-GO, Brazil

Received data 02/10/2015; accepted data 10/11/2015

Available online data 31/12/2015

Resumo

Os compostos de ftalato, isoftalato e tereftalato de cobalto foram sintetizados, através da reação do carbonato de cobalto em excesso com os respectivos ácidos estudados. Os compostos obtidos se apresentaram na forma de sólidos cristalinos com cor violeta. Esses compostos foram caracterizados utilizando técnicas analíticas: Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultânea (TG-DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a termogravimetria acoplada a espectroscopia na região do Infravermelho (TG-FTIR). A partir das técnicas utilizadas foi possível avaliar a estabilidade térmica, o mecanismo de desidratação, a fórmula mínima dos compostos como sendo o (Ftalato de Cobalto = $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, Isoftalato de Cobalto = $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e Tereftalato de Cobalto = $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) e a identidade dos gases gerados pela decomposição térmica do ligante orgânico e sugerir o modo de coordenação entre metal-ligante como sendo *bidentado em ponte* para todos os compostos sintetizados.

Palavras-chave: ftalato, Isoftalato, tereftalato

1. Introdução

A síntese e a caracterização de compostos de coordenação utilizando ligantes orgânicos, como os ácidos carboxílicos aromáticos, têm sido bastante estudados, pois, estes ácidos possuem o átomo de oxigênio de seus grupos multicarboxilatos atuando como base dura que são preferíveis na complexação, e facilitam a formação de estruturas orgânicas tridimensionais denominadas MOF (Metal Organic Frameworks)[1,2]. Estes compostos apresentaram potencial aplicação na área de armazenamento e separação de gases, catálise, luminescência, liberação controlada de fármacos [2]. As propriedades porosas desses compostos podem ser alteradas variando o ligante ou o metal utilizado, e ainda inserir características de acordo com o tipo de metal utilizado, como por exemplo metais que possuem propriedades ferromagnéticas, atribuindo ao composto potenciais aplicações para o armazenamento magnético e blindagem magnética [3].

Apesar de existir diversos estudos envolvendo a caracterização das estruturas dos compostos através da técnica de Raios-X por monocristal [4,5], não foram encontrados muitos trabalhos acerca das propriedades térmicas, e da identidade dos gases gerados a partir da combustão destes compostos.

Objetivos

Sintetizar os compostos sólidos de Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto e caracterizá-los através das técnicas de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultâneas (TG-DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Absorção

na Região do Infravermelho (FTIR), e Termogravimetria acoplada a Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (TG-FTIR).

2. Experimental

2.1. Materiais e reagentes

Ácido Ftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, Sigma-Aldrich 99,9% (m/m));

Ácido Isoftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, Sigma-Aldrich 99% (m/m);

Ácido Tereftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, Sigma-Aldrich 98% (m/m);

Cloreto de Cobalto (II) Hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich 98% (m/m);

Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3), Merck 99%

Nitrato de Prata (AgNO_3) Sigma – Aldrich 99%.

2.2. Metodologia.

2.2.1. Síntese dos compostos Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de cobalto

As sínteses dos compostos foram realizadas misturando aproximadamente 0,8 g de carbonato de cobalto com 0,6 g de ácido Ftálico, Isoftálico ou Tereftálico em aproximadamente 40 mL de água destilada. A mistura resultante foi aquecida à temperatura próxima a 100 °C por um intervalo de tempo de aproximadamente 4 horas, com o intuito de se eliminar CO_2 e deslocar o equilíbrio da reação para a formação do produto desejado. Após este procedimento a solução foi deixada para resfriar a temperatura ambiente, onde foi filtrada, para remover o excesso de carbonato. A solução resultante foi levada ao

* Corresponding author: Tel.: +55 62-3328-1161

E-mail address: jpscquimica@gmail.com (João Paulo Santos do Carmo)

aquecimento novamente até a eliminação total da H_2O , resultante em um sólido de coloração violeta. Os compostos resultantes foram secos e armazenados em dessecador com cloreto de cálcio.

O teor de águas de hidratação, fração orgânica e comportamento térmico dos compostos foram determinados através das curvas TG, utilizando um equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo. Os compostos caracterizados foram analisados utilizando uma massa de aproximadamente 10,0 mg, no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de α -alumina de 100 μ L. As análises foram realizadas em atmosfera de ar seco e também em N_2 , com uma vazão de 50 mL min⁻¹. Os espectros de Infravermelho do Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de sódio e dos compostos de Cobalto, foram realizados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER modelo SPECTRUM 100, com resolução de 4 cm⁻¹ na região compreendida de 4000-600 cm⁻¹, utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) com placa de Se/Zn com cinco varreduras.

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q10 da TA Instruments, utilizando-se um intervalo de temperatura de 30 a 350 °C, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com fluxo de 50 mL.min⁻¹ usando como gás N_2 . As massas das amostras utilizadas foram de aproximadamente de 2,0 mg em cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho similar vazio.

A análise os produtos gasosos gerados pela análise termogravimétrica (TG) foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico Mettler TG-DSC acoplado com um espectrômetro de infravermelho Nicolet com célula gasosa e um detector DTGS KBr. O forno e a célula gasosa (250 °C) foram acopladas por uma linha de aço inoxidável aquecida (300 °C) com 120 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro. A linha foi purgada com ar seco (50 mL min⁻¹). O sistema FTIR foi realizado com 32 varreduras por segundo a uma resolução de 4 cm⁻¹.

3. Resultados and Discussão

Os dados analíticos e termoanalíticos dos compostos estudados estão dispostos na Tabela 1. A partir destes resultados foi possível de se determinar a estequiometria dos compostos estudados, a qual está de acordo com a fórmula geral $ML \cdot nH_2O$, onde M = Cobalto, L = Ftalato, Isoftalato ou Tereftalato, e n = 2,5; 5 e 4,5 respectivamente.

Tabela 1: Dados termoanalíticos obtidos a partir das curvas TG-DSC em ar.

Composto	H ₂ O		Ligante		Óxido	
	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.
CoFTA·2,5H ₂ O	17,39	16,80	52,21	52,67	30,39	29,93
CoIFTA·5H ₂ O	29,09	28,77	44,64	45,28	26,27	25,63
CoTFTA·4,5 H ₂ O	26,28	26,66	47,11	47,33	26,61	26,39

Os dados espectroscópicos dos sais de Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de sódio e os compostos de cobalto estão dispostos na Figura 1 e na Tabela 2.

Para se sugerir o tipo de coordenação entre o metal e o ligante, foi utilizado a região entre 1700- 1400 cm⁻¹ pois esta região é potencialmente mais informativa na determinação dos sítios de coordenação da molécula [6].

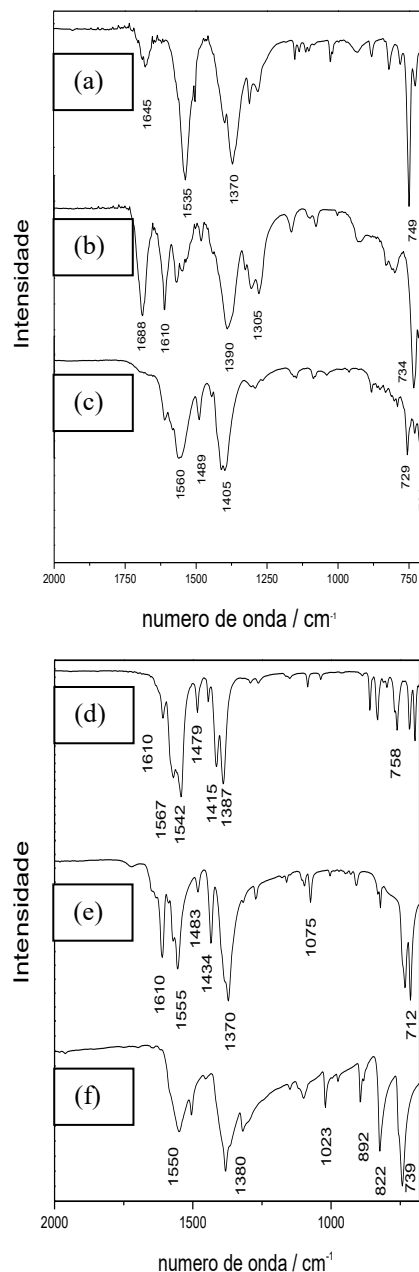


Figura 1: Espectros de infravermelho do a) Ftalato de cobalto; b), Isoftalato de cobalto; c) Tereftalato de cobalto; d). Ftalato de sódio; e) Isoftalato de sódio e f) Tereftalato de sódio.

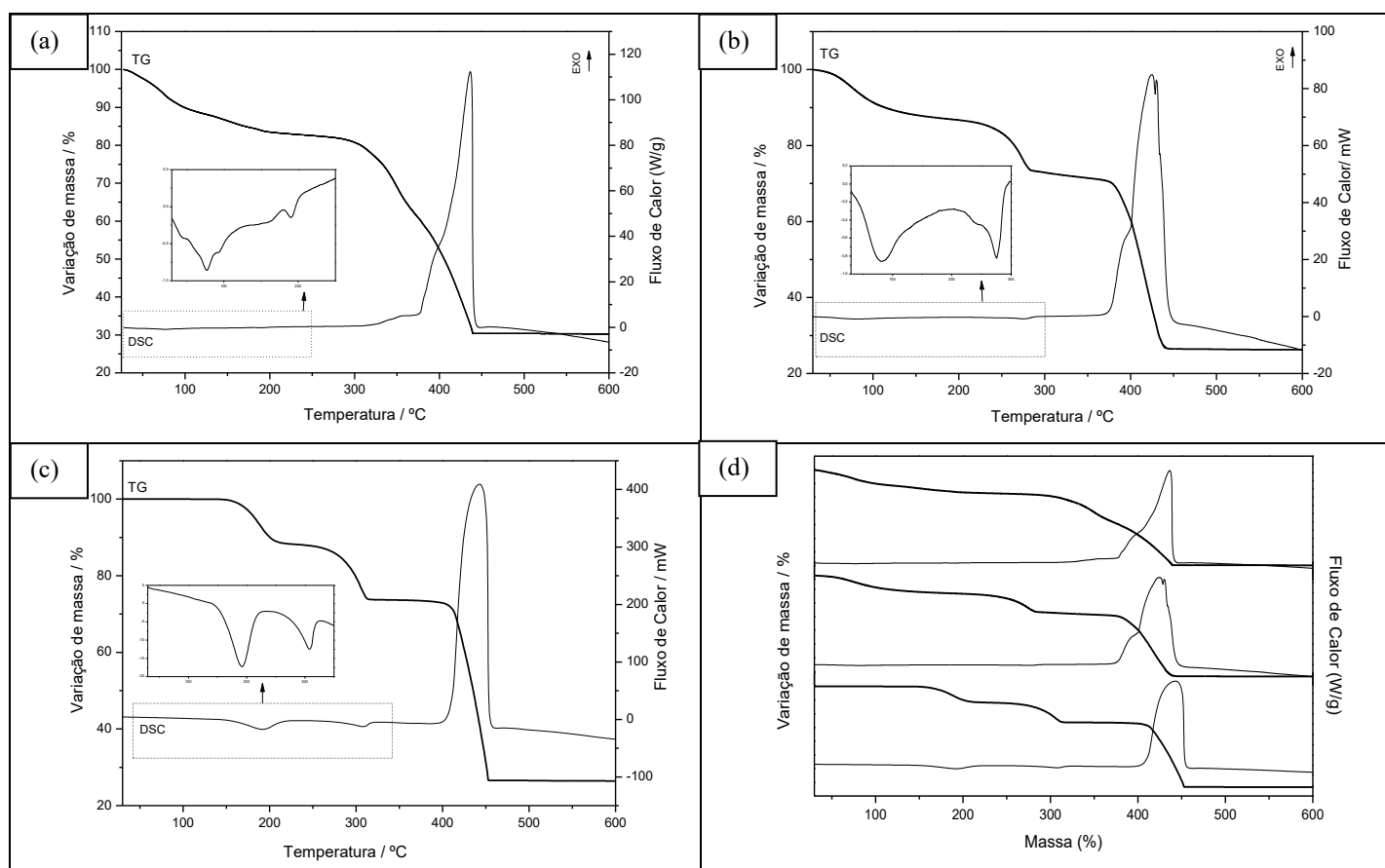
Tabela 2: Dados espectroscópicos de absorção na região do infravermelho para os compostos sintetizados. Números de onda de estiramento mais importantes.

Composto	ν_{OH}	$\nu_{assCO_2^-}$	$\nu_{simCO_2^-}$	$\Delta\nu_{CO_2^-}$	Sugestão de coordenação
Na ₂ Fta Cofta.2,5 H ₂ O	3215 3384	1555 1535	1370 1370	185 192	Bidentado em ponte
Na ₂ Ifta CoIfta.5H ₂ O	3365 3088	1542 1568	1379 1390	163 178	Bidentado em ponte
Na ₂ Tfta CoTfta.4,5H ₂ O	--- 3290	1550 1560	1380 1405	170 155	Bidentado em ponte

ν_{OH} = Estiramento simétrico do grupo OH; $\nu_{assCO_2^-}$ = estiramento assimétrico do carboxilato;
 $\nu_{simCO_2^-}$ = estiramento simétrico do carboxilato, $\Delta\nu(CO_2^-) = [\nu_{ass}(CO_2^-) - \nu_{sim}(CO_2^-)]$

Nos sais de sódio dos compostos a banda forte próxima a 1550 e a banda media próxima a 1380 são atribuídas respectivamente as frequências assimétricas e simétricas dos grupos carboxilatos [7,8]. A análise das frequências das bandas $\nu_{as}(COO^-)$ e $\nu_{sim}(COO^-)$ dos compostos sintetizados indicam que o colbalto está interagindo com os ligantes de forma bidentada em ponte, com uma equalização incompleta do comprimento da ligação [8,9]. Outras frequências observadas em 3384, 3088 e 3290 cm^{-1} , são atribuídas as águas de hidratação, 770 a 730 cm^{-1} , 810 a 680 cm^{-1} e 860 a 800 cm^{-1} referentes à deformação angular (C-H) fora do plano, em 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C=C do anel aromático [6].

As curvas TG-DSC dos compostos em atmosfera de ar estão dispostas na Figura 2, enquanto que aquelas obtidas em atmosfera de N₂ são apresentadas na figura 3. Todos os compostos apresentaram águas de cristalização em sua composição, gerando, uma (Ftalato) e duas etapas (Isoftalato e Tereftalato) bem definidas de perda de massa. Após a perda de água, foi formado um intermediário anidro estável até temperaturas superiores a 200 °C, onde ocorreu a decomposição da fração orgânica em uma ou duas etapas, gerando Co₃O₄ em ar e uma mistura de CoO e Co₃O₄ em atmosfera de N₂, como resíduo final. As curvas TG-DSC, serão discutidas, para cada composto a seguir.

**Figura 1:** Curvas TG-DSC, em atmosfera de ar, dos compostos sintetizados em (a) Ftalato de cobalto, em (b) Isoftalato de Cobalto, (c) Tereftalato de Cobalto (d) análise comparativa das 3 curvas.

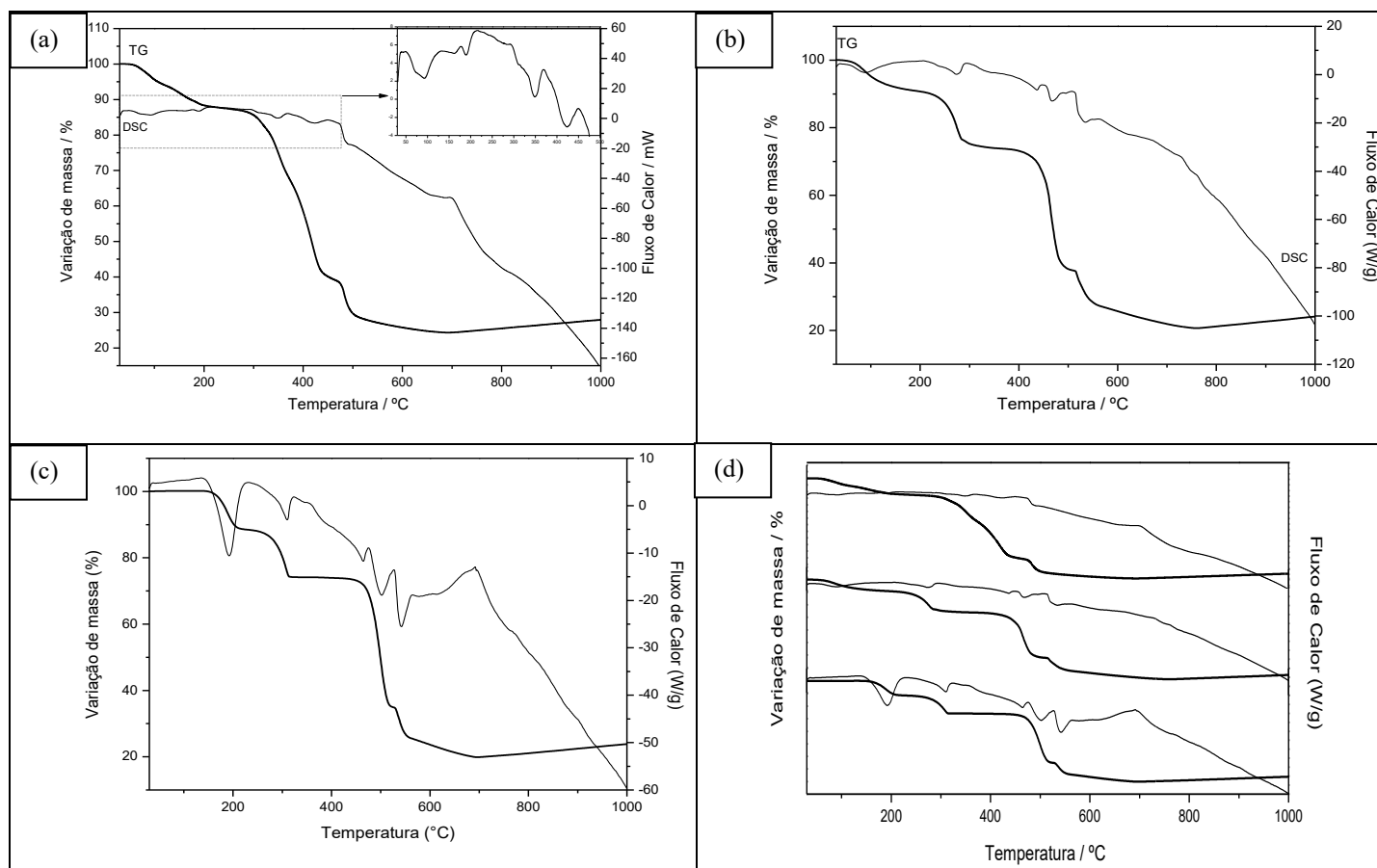


Figura 3: Curvas TG-DSC, em atmosfera de N_2 , dos compostos sintetizados em (a) ftalato de cobalto, em (b) Isoftalato de Cobalto.(c) Tereftalato de Cobalto (d) análise comparativa das 3 curvas.

3.1. Análise Térmica

3.1.1. Ftalato de Cobalto

O composto de Ftalato de Cobalto (Figura 2a) apresentou as duas perdas de massas, consecutivas, atribuídas à perda de água de hidratação, que ocorreu no intervalo de temperatura de 30 °C a 218 °C referente a perda de 2,5 moléculas de água (Calc = 16,80%; TG = 17,39%). Essas duas perdas de massa foram acompanhadas de picos endotérmicos na curva DSC simultânea, em 45 °C, 76 °C, 94 °C e em 190 °C

Após a perda de água de hidratação, o composto apresentou-se na forma de anidrido estável até a temperatura de 265 °C, onde o mesmo sofre a oxidação da matéria orgânica em duas etapas consecutivas e sobrepostas, no intervalo de temperatura de 265 °C e 440 °C (Calc. = 52,67% ; TG= 52,21%). Os picos exotérmicos na curva DSC em 350 °C, 395 °C e um pico intenso em 436 °C indica que esteja ocorrendo pelo menos 3 eventos térmicos, nessa etapa de oxidação. O resíduo final foi o Co_3O_4 , (Calc. = 29,93%; TG = 30,39%) que se manteve estável até a temperatura de 600 °C, o qual foi a temperatura final de nossa análise.

Na curva DSC com calorímetro (Figura 4a), observou-se três picos endotérmicos intensos, que sugere que o processo de desidratação ocorre de forma consecutiva em temperaturas muito próximas, de uma forma mais complexa do que o observado na curva TG. A entalpia molar de desidratação foi de 110,7 KJ mol⁻¹.

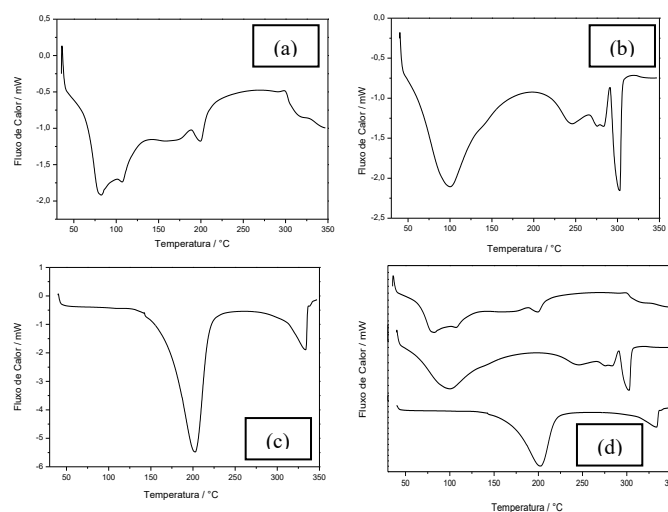


Figura 2: Curvas DSC, em atmosfera de N_2 , dos compostos sintetizados em (a) Ftalato de cobalto, em (b) Isoftalato de Cobalto.(c) Tereftalato de Cobalto (d) análise comparativa das 3 curvas.

3.1.2. Isoftalato de cobalto

O Isoftalato de cobalto (Figura 2b) perde inicialmente 5 moléculas de água em duas etapas de perdas de massa consecutivas no intervalo de temperatura de 30 °C a 317 °C (Calc = 28,77% ; TG = 29,09%), acompanhadas pelos picos endotérmicos em 80 °C e em 275 °C. A última perda de massa não libera calor suficiente para gerar um evento térmico detectável pela curva DSC.

Após a desidratação, o composto apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 356 °C quando ocorre a oxidação da matéria orgânica com (Calc= 45,28%; TG= 44,64%) até 455 °C três eventos exotérmicos, sendo um ombro em 392 °C, um pico exotérmico intenso que tem um desdobramento em 492 °C e 430 °C. A curva TG-DSC sugere que esta etapa de oxidação da matéria orgânica ocorre em 2 ou mais etapas consecutivas e sobrepostas, acompanhada de 3 eventos térmicos na curva DSC. O resíduo final de Co_3O_4 com (Calc = 25,63%; TG = 26,27%) se manteve estável até temperaturas superiores à 600 °C.

A análise em DSC com calorímetro (Figura 4b), nas etapas de desidratação permitiu obter uma melhor resolução da mesma, a qual apresentou 4 picos endotérmicos, indicando que, como o composto de Ftalato de Cobalto, a desidratação ocorre de uma maneira mais complexa com eventos consecutivos, e sobrepostos com temperaturas muito próximas entre si. A entalpia de desidratação molar para este composto foi de 148,7 KJ mol⁻¹.

3.1.3. Tereftalato de Cobalto

O Tereftalato de cobalto (Figura 2c) apresentou duas etapas de desidratação em que ocorre a perda de 4,5 moléculas de água, sendo a primeira iniciando em 150 °C até 326 °C (Calc=26,66%; TG=26,28%), acompanhadas de dois picos endotérmicos intensos na DTA em 208 °C e 322 °C. A análise, em aparelho DSC com calorímetro (Figura 4c), foi possível observar dois picos intensos em 200 °C e 330 °C.

O perfil das curvas TG e DSC, indicam a formação de intermediários hidratados estáveis, perdendo aproximadamente 2 e 2,5 moléculas de água na primeira e segunda etapa respectivamente. Após as etapas de desidratação, foi observada a formação de um composto anidro estável até a temperatura de 430 °C, quando se inicia a decomposição da matéria orgânica até 490 °C com (Calc= 47,33%; TG= 47,11%), acompanhada de um único pico exotérmico largo com máximo em 480 °C.

O perfil da curva TG para este composto, é muito similar ao observado para o composto de isoftalato de Cobalto, com a diferença que o mesmo ocorre em um intervalo de temperatura menor ($\Delta T = 60$ °C). Uma comparação deste evento térmico com outros compostos, indica que a decomposição da matéria orgânica neste caso ocorra de uma forma mais uniforme do que o observado para os outros compostos. Após a oxidação da matéria orgânica ocorre a formação do resíduo de óxido de cobalto Co_3O_4 (Calc= 26,39%; TG= 26,61%).

A curva DSC em calorímetro (Figura 4c) apresenta 2 picos endotérmicos bem definidos com entalpias de desidratação molar de 158,2 KJ mol⁻¹ e 31,2 KJ mol⁻¹ respectivamente, similar ao observado na curva TG-DSC.

3.1.4. Atmosfera de N₂

O processo de desidratação dos compostos em atmosfera de N₂ (Figura 3) é o mesmo em atmosfera de ar, já que a condutibilidade térmica do N₂ é muito próxima ao ar. Após a desidratação o evento de decomposição da matéria

orgânica ocorre em temperaturas superiores em comparação com as curvas em atmosfera de ar, com exceção do Ftalato de Cobalto (Figura 3a), onde a estabilidade do composto anidro foi a mesma.

A decomposição da matéria orgânica nos três compostos em atmosfera de N₂ se deu de forma similar, apresentando três etapas de perda de massa, sendo a primeira atribuída a pirólise da matéria orgânica, a segunda como a decomposição da mistura de carbonato de cobalto e óxido de cobalto entre 442 - 504 °C, e a queima do resíduo carbonáceo formado entre 504 - 663 °C, com formação de uma mistura de CoO e Co_3O_4 . O ganho de massa após esta temperatura provavelmente se deve a oxidação do CoO formado a Co_3O_4 , devido a entrada de contaminação de O₂, já que o forno não é hermeticamente fechado.

Podemos observar a partir das curvas obtidas que a posição funcional na molécula orgânica do ligante orgânico tem um grande impacto nas propriedades térmicas dos mesmos. Podemos observar que as temperaturas de desidratação e de decomposição da matéria orgânica que o ligante Tereftalato apresentou maior estabilidade térmica que o ligante Isoftalato, que por sua vez, apresentou maior estabilidade que com o ligante Ftalato, para ambas atmosferas. Dessa forma, podemos dizer que a estabilidade térmica obedece a ordem $\text{CoTFta} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O} > \text{CoIFta} \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{CoFta} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, o que está de acordo com os resultados obtidos por Cardarelli e colaboradores [5] em um estudo similar. Podemos observar também que quanto maior a estabilidade térmica do composto, mais rápida ocorre a sua decomposição.

Podemos observar também que essa ordem de estabilidade está de acordo com o grau de afinidade do ligante com as águas de hidratação. O composto de Tereftalato apresentou maior estabilidade térmica e etapas de perdas da água de hidratação melhor definidas isso provavelmente deve ocorrer devido a fatores estéricos da molécula, onde a conformação para, deve fornecer uma maior acomodação do metal e da água na estrutura cristalina do composto.

3.2. Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia na região do Infravermelho (TG-FTIR)

Utilizando a técnica acoplada de TG-FTIR (Figura 5), foi possível de se obter os principais produtos formados a partir da decomposição térmica da matéria orgânica em Atmosfera de N₂. Os compostos gasosos produzidos na pirólise da matéria orgânica foi principalmente CO₂ e H₂O e uma pequena quantidade de um composto orgânico desconhecido. Pelo registro das bandas em 3590 (estiramento O-H), 3082 (estiramento C-H de anel aromático), 1765 (estiramento C=O) 1611 (estiramento simétrico de anel aromático), 1344 (deformação angular COOH) e 1274 (estiramento COOH), podemos sugerir que o composto formado poderia ser ácido benzóico. Podemos observar também que a quantidade de formação deste composto diminui na ordem $\text{CoFTA} > \text{ColsoFTA} > \text{CoTFTA}$. A última perda de massa gera CO₂ e CO, pois se trata da decomposição do resíduo carbonáceo formado.

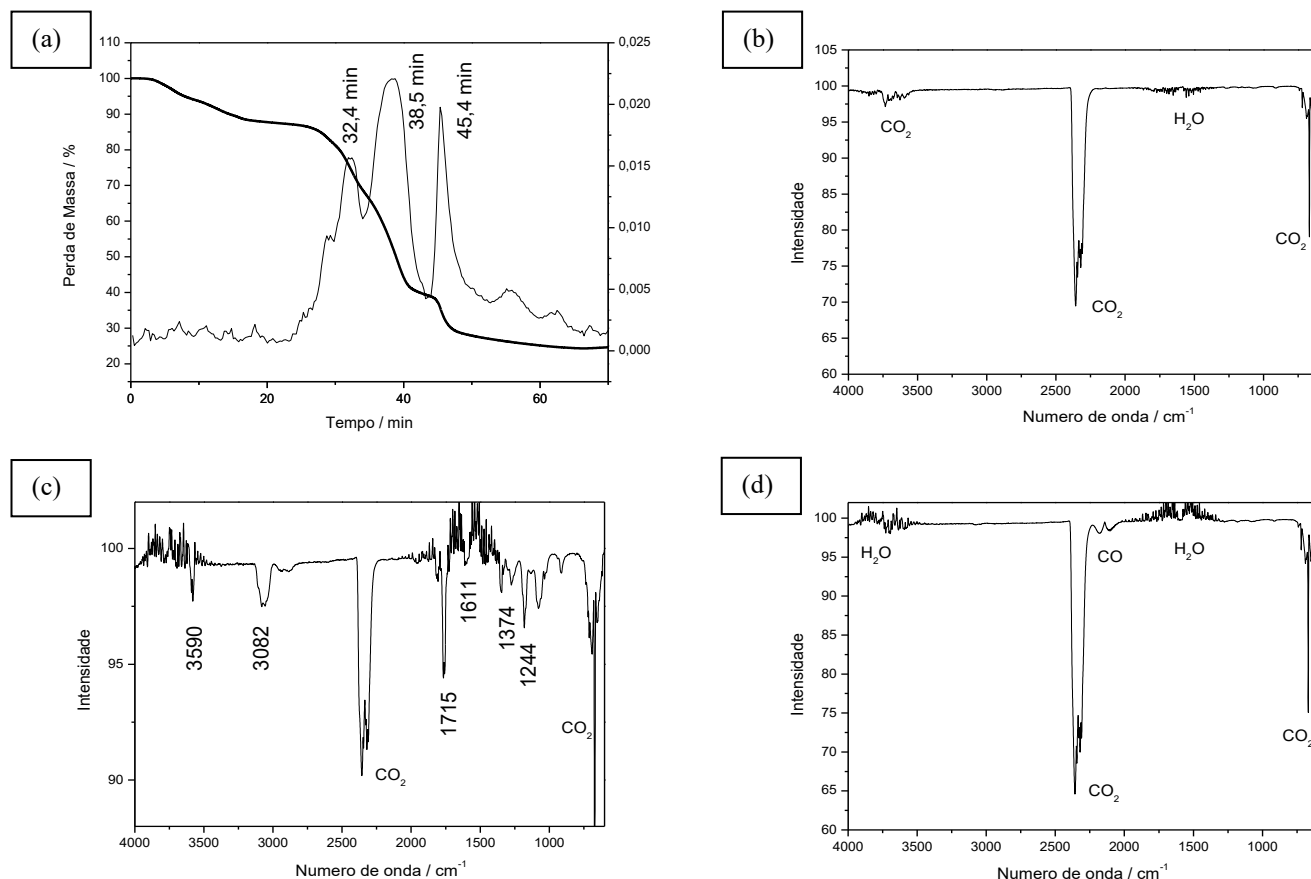


Figura 5: Análise de TG acoplado a FTIR do composto CoFTA como representativo da série em atmosfera de N_2 a) Gráfico TG – Gram-schmidt; b) FTIR dos gases a 32,4 minutos de análise; c) FTIR dos gases gerados a 38,5 minutos de análise d) FTIR dos gases gerados a 45,4 minutos de análise.

4. Conclusão

A síntese dos compostos foi realizada com sucesso e os compostos obtidos apresentaram-se como sólidos cristalinos e através da caracterização pela Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea foi possível estabelecer a estequiometria através das perdas de massa em cada etapa (desidratação e decomposição) como sendo $CoFta \cdot 2,5H_2O$, $CoIfa \cdot 5H_2O$ e $CoTfta \cdot 4,5H_2O$ para os compostos sintetizados.

No que diz respeito à estabilidade térmica dos compostos foi possível observar que o ligante Tereftalato de Cobalto apresentou ser mais estável em relação à decomposição da matéria orgânica se decompondo em temperaturas superiores ao Isoftalato, que por sua vez, é maior que quando comparado ao Ftalato.

Através da Espectroscopia de Infravermelho foi possível sugerir uma tendência no modo de coordenação metal-ligante baseando nos estudos anteriores de Deacon e Phillips para os compostos sintetizados como bidentado em ponte para os compostos sintetizados tendo em vista que os valores para $\Delta\nu(CO^{2-})$ se mostraram relativamente próximos aos valores encontrados para seus respectivos sais.

Referências

- [1] Aliouane, K. Djeghri, A. Guehria-Laidoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte. Synthesis, structure and thermal behaviour of a barium-glutarate framework, *J. Mol. Struct.* 2006.08.015. 832 (2007) 150–155. doi:10.1016/j.molstruc.
- [2] Ramos, A.L.D ;Tanase,S. Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise, *Quim. Nova.* 37 (2014) 123–133. doi:10.1590/S0100-40422014000100021.
- [3] G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daiguebonne, a. Caneschi, N. Mahé, Sterically-induced synthesis of 3d–4f one-dimensional compounds: A new route towards 3d–4f single chain magnets, *Inorganica Chim. Acta.* 361 (2008) 3997–4003. doi:10.1016/j.ica.2008.03.040.
- [4] Galwey, A.K. The Thermal Decomposition of Cobalt and Some Observations on the Decomposition of Cobalt Benzoate. *The Queen's*, 30 (1968) 2383–2391.
- [5] Cardarelli, E. Pupella, A. Complexes of Cobalt (II), Nickel(II) and Copper(II) with the benzenedicarboxylic acids. *Thermal properties*, *Thermochim. Acta.* 33 (1979) 267–273.

- [6] Pavia, D.L.Lampman, G.M. Kris,G.S.VyVyan, J.R. Introdução a Spectroscopia,Dep.Quim. Western, Washington. Cengage Learning.
- [7] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and, Handb. Vib. Spectrosc. (2006) 1872–1892. doi:10.1002/0470027320.s4104.
- [8] Deacon,G.B.Phillips, Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type ofcarboxylate coordination, Coord. Chem. Rev. 33 (1980) 227–250.
- [9] Sutton,C.C.R. Silva,G.Franks, G.V. Modeling the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bonding Geometry and Stretching Mode Wavenumber Shifts, Chem. - A Eur. J. 21 (2015) 6801–6805. doi:10.1002/chem.201406516.