UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês

JOÃO PAULO SANTOS CARMO

GOIÂNIA 2016





TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: [x] Dissertação [] Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: JOÃO PAULO SANTOS CARMO

Título do trabalho: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [X] SIM [] NÃO1

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Bas Paulo Santos Carmo

Data: 25 1 07 12016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês

JOÃO PAULO SANTOS CARMO

Dissertação apresentada ao instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Maria Inês Gonçalves Leles

Co-Orientador : Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro

GOIÂNIA 2016 Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS INSTITUTO DE QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelo discente João Paulo Santos Carmo, em 29/04/2016:

1 coursel of a

Profa. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles - orientadora (IQ/UFG)

Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro - coorientador (IQ/UFG)

Teodono de Pendalha

Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho (UFGD)

Arndaf.

Profa. Dra. Andréa Fernandes Arruda (IQ/UFG)

Dedico este trabalho à minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à minha família pelo apoio incomensurável pela concretização de mais essa etapa da minha vida. Ao meu padrasto Luciano pelo apoio esforço realizado, tanto durante a graduação quanto na pós, para que tudo isso fosse possível. Em especial para minha mãe que não mediu esforços, se abdicando de muitos planos pessoais para que eu pudesse concluir esta importante etapa profissional da minha vida. Agradecer também a minha namorada Rayane Almeida, pelo apoio, paciência, companheirismo durante toda essa jornada.

Aos meus orientadores Maria Inês e Elias Ionashiro pelos ensinamentos durante as orientações e também pelo apoio oferecido durante a realização deste trabalho. Gostaria de agradecer, em especial, ao professor Elias pela amizade e pelos momentos hilários compartilhados durante essa trajetória e antes dela.

Ao Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito "LATIG" (UNESP- Araraquara) por permitir a utilização de todos os equipamentos para este trabalho e também aos amigos Israel, Cleberson, Wilhan, Bruna, Luís e Patrese que por muitas vezes foram solícitos, companheiros e que muito contribuíram, cada um à sua maneira, para a conclusão deste trabalho.

Aos demais amigos e colegas, pelo apoio constante e por também vivenciarem esta experiência de forma intensa, que contribuíram, e muito, para minha formação pessoal. Em especial para os integrantes da República, frequentadores, moradores e todos aqueles que vivenciaram bons momentos naquele recinto. Momentos de discussões acerca da vida cotidiana, política e sempre acompanhados da ingestão altos volumes etílicos.

Ao Instituto de Química pela oportunidade de viver experiências incríveis, em especial ao LEQUAL por todas as vivências e experiências compartilhadas durante a graduação e posterior a ela. Em especial ao professor Márlon e Nyuara pelo incentivo durante toda essa trajetória.

Todos aqueles que de alguma forma estiveram/estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena de ser vivida.

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURASx
LISTAS DE TABELASxii
LISTA DE ABREVIATURAS
RESUMO xiv
ABSTRACT
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Metais de Transição: 1
1.2 Ácido Ftálico e seus Isômeros Constitucionais: 2
1.3 Compostos de Coordenação de metais de transição
2 REVISÃO DA LITERATURA 6
2.1 Metais de transição com outros ligantes carboxílicos6
2.2 Compostos de metais de transição com ligantes Ftalato, Isoftalato e Tereftalato 7
3 OBJETIVOS
3.1 Objetivos Gerais11
3.2 Objetivos Específicos12
4 PARTE EXPERIMENTAL
4.1 Reagentes12
4.2 Metodologia13
4.2.1. Síntese dos carbonatos metálicos:13
4.2.2 Síntese dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês13
4.2.3 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultâneas (TG-DSC e TG/DTG)13
4.2.4 Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (TG-FTIR)14
4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)14
4.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO16
5.1 Análise térmica em atmosfera de ar16
5.1.1 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Simultânea (TG-DSC)16
6.2 Análise Térmica em atmosfera de N $_2$ 31
vii

6.2.1 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto	.31
6.2.2 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Manganês	.36
7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	.46
8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	.49
9 Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (TG-FTIR)	.54
9.1 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto e Manganês	.54
10 CONCLUSÃO	.60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	.62

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Ácido Ftálico (AG, 2012) 2
Figura 2: ácido ftálico (1,2-benzenodicarboxílico) em (a), ácido tereftálico (1,4-
benzenodicarboxílico) em (b) e ácido isoftálico (1,3-benzenodicarboxílico) em (c) 3
Figura 3: Ácido fítico e sua conformação quando há variação do pH. (retirada de (CARLI et
al., 2009))
Figura 4: <i>MOF-5</i> - Zn ₄ (O)Tfta (BENNABI; BELBACHIR, 2015)10
Figura 5- exemplos de MOF's isoreticulares com Zn₄O como unidades de construção
secundárias (modificada de (ROSI et al., 2002)11
Figura 6- Curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de cobalto em
atmosfera de ar
Figura 7 - : curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de cobalto
em atmosfera de ar
Figura 8 - curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de cobalto
em atmosfera de ar
Figura 9 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de manganês em atmosfera
de ar
Figura 10 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de manganês em
atmosfera de ar
Figura 11 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de manganês em
atmosfera de ar
Figura 12 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de cobalto em atmosfera de
N ₂
Figura 13 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de cobalto em atmosfera
de N ₂ 34
Figura 14 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de cobalto em atmosfera
de N ₂ 35
Figura 15 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de manganês em atmosfera
de N ₂
Figura 16 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de manganês em
atmosfera de N ₂
Figura 17 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de manganês em
atmosfera de N ₂
Figura 18 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato,
isoftalato e tereftalato de cobalto, respectivamente, em atmosfera de ar42
Figura 19 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) doftalato, isoftalato
e tereftalato de cobalto, respectivamente, em atmosfera de N ₂ 43
Figura 20 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato,
isoftalato e tereftalato de manganês, respectivamente, em atmosfera de ar44
Figura 21 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato,
isoftalato e tereftalato de manganês, respectivamente, em atmosfera de N ₂ 45
Figura 22 - Curvas DSC, em atmosfera de N ₂ , do ftalato de cobalto em (a), isoftalato de
cobalto em (b) e tereftalato de cobalto em (c)47
х

Figura 23 - Curvas DSC, em atmosfera de N ₂ , do ftalato de manganês em (a), isoftalato de
manganês em (b)48
Figura 24 - FTIR dos ácidos ftálico, isoftálico e tereftálico em (a), e FTIR dos sais destes
ácidos em (b)50
Figura 25 - Modos de coordenação metal-ligante. Os isoftalatos de compostos sintetizados
apresentam modo de coordenação (c)51
Figura 26 - FTIR do ftalato, isoftalato e tereftalato de cobalto em (a) e ftalato, isoftalato e
tereftalato de manganês em (b)52
Figura 27 - Espectro da região do infravermelho de referência do banco de dados EPA Vapor
Phase para água destilada em (a) e CO ₂ em (b)55
Figura 28 - TG-FTIR do Ftalato de cobalto (Gram-schimdt), em atmosfera de ar, em (a); FTIR
do composto em 32,01 min em (b) e em 39,21 min em (c)56
Figura 29 - TG-FTIR (Gram-schimdt) do Ftalato de cobalto em atmosfera de N_2 em (a); FTIR
do composto em 32,4 min em (b), em 38,5 min em (c) e em 45,4 min em (d)57
Figura 30 - TG-FTIR (Gram-Schmidt) do Ftalato de Manganês em atmosfera de N ₂ em (a);
FTIR do composto em 40,01 min em (b) e em 44,03 min em (c)58

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica e estados de oxidação mais comuns
Tabela 2 - valores teóricos e obtidos pelas curvas TG-DSC simultânea de todos os
compostos sintetizados18
Tabela 3 - Temperaturas iniciais (Ti) e finais (Tf) de desidratação e decomposição em (°C)
obtidas da TG-DSC em atmosfera de ar29
Tabela 4: temperaturas iniciais (Ti) e finais (Tf) em °C de desidratação e de decomposição da
matéria orgânica obtidas pelas curvas TG-DSC ema atmosfera de N_2 40
Tabela 5: Valores de entalpia média de desidratação em atmosfera de N_2 46
Tabela 6- Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho dos sais de sódio
e dos compostos sintetizados53

LISTA DE ABREVIATURAS

TG-DSC – Simultaneous Termogravimetry and Diferential Scanning Calorimetry (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea)

DSC – Diferential Scan Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)

FTIR - Fourier Transform Infrared (Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)

TG – Termogravimetry (Termogravimetria)

TG-FTIR – Thermogravimetry Analysis coupled to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)

DTG – Derivative Thermogravimetric (Termogravimetria Derivada)

TG/DTG – Termogravimetry and Derivative Thermogravimetric (Termogravimetria e Termogravimetria Derivada)

MOF – Metal Organic Framework (Redes Metalorgânicas – compostos de estrutura porosa)

RESUMO

É possível observar um aumento de trabalhos referentes a compostos de coordenação e de redes cristalinas usando metais de transição e ligantes orgânicos devido aos seus grandes potenciais de aplicação. O objetivo desse trabalho foi sintetizar os compostos de Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto e Manganês através da reação do carbonato metálico em excesso com os respectivos ácidos estudados. Os compostos sintetizados se apresentaram na forma de sólidos cristalinos e foram caracterizados através das técnicas: Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultânea (TG-DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Termogravimetria acoplada a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (TG-FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A partir das curvas TG-DSC foi possível avaliar a estabilidade térmica e o mecanismo de desidratação, bem como a fórmula mínima dos compostos como sendo CoFta·2,5H₂O, CoIFta·5H₂O, CoTFta·4,5H₂O para os compostos de cobalto e MnFta·0,5H₂O, MnIFta·2,5H₂O e MnTfta para os compostos de manganês. Ainda através dos espectros de infravermelho (FTIR) foi possível sugerir o modo de coordenação entre metal-ligante como em ponte para todos os compostos sintetizados.

Palavras-chave: Ftalato, Isoftalato, Tereftalato, Análise Térmica.

ABSTRACT

It is possible to observe an increase related research for the synthesis of coordination compounds and crystal lattices using transition metals and organic binders due to their great potential applications. The aim of this study was to synthesize the compounds Phthalate, Isophthalate and Terephthalate of Cobalt and Manganese through the reaction of the metal carbonate in excess with their acids studied. The synthesized compounds are presented in the form of crystalline solids. These compounds were characterized using analytical techniques: Simultaneous Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry (DSC-TG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Thermogravimetry Analysis coupled to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG-FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). From the TG-DSC curves was possible to evaluate the thermal stability and the dehydration mechanism as well'as the empirical formula of the compounds as CoFta · 2.5H2O, CoIFta · 5H2O, CoTFta · 4,5H2O for cobalt compounds and MnFta · 0.5H2O, MnIFta · 2.5H2O and MnTfta for manganese compounds. Even through the infrared spectra (FTIR), it was also possible to suggest the metal-ligand coordination mode as bridge for all compounds synthesized.

Keywords : phthalate , isophthalate , terephthalate , thermal analysis .

1. INTRODUÇÃO

1.1 Metais de Transição:

Os elementos de transição, quando puros, são sólidos, conduzem calor, são maleáveis e dúcteis. Os metais de transição possuem uma tendência em formar compostos de coordenação na presença de bases de Lewis (grupos doadores de pares de elétrons), pois em sua forma iônica são pequenos e geralmente possuem carga elevada. (OVERTON et al., 2010)

Os metais de transição, em sua forma elementar, podem ainda estar em uso como materiais estruturais (como Fe, Ti, Cr e Cu), em pinturas (Ti, Cr), em conversores catalíticos automobilísticos (Pt e Rh), em baterias etc. Dessa forma, é notável a importância tecnológica dos metais para áreas, como por exemplo, metalurgia, saúde (química medicinal), catalisadores, cosméticos, dentre outros. (WARRA, 2011)

Dentre os metais de transição, o cobalto (Tabela 1), apresenta um grande interesse tecnológico, devido suas propriedades ferromagnéticas, sendo possível magnetizá-los de forma permanente para a produção de ligas metálicas que funcionam como imãs. Outras aplicações envolvem o desenvolvimento de novos materiais com características magnéticas, como fluídos magnéticos e novos compostos organometálicos. (CARDOSO, 2011; CUNHA et al., 2012)

Já o manganês pode ser encontrado em estados de oxidação diversos (Tabela 1), sendo o estado de oxidação +2 mais abundante e estável. Esse metal é bastante utilizado na fabricação de ligas metálicas quando associado a outros metais como ferro, carbono, antimônio e alumínio. Algumas ligas tem propriedades magnéticas, ampliando o potencial de aplicações destes materiais.

Elemento	Número Atômico	Configuração	Estados de
Químico		Eletrônica	Oxidação (mais
			comuns)
Manganês (Mn)	25	$[Ar] 4s^2 3d^5$	+2, +3 e +6
Cobalto (Co)	27	$[Ar] 4s^2 3d^7$	+2 e +3

Tabela 1- Configuração eletrônica e estados de oxidação mais comuns

1.2 Ácido Ftálico e seus Isômeros Constitucionais:

O ácido ftálico, isoftálico e tereftálico (Figura 2) são isômeros constitucionais, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular, porém se diferenciam pela posição do grupo carboxila no anel benzênico. A fórmula molecular correspondente é $C_8H_6O_4$ e massa molar igual a 166,14 (g/mol). Estes ácidos, apesar de possuírem a mesma fórmula molecular apresentam aplicações bem diferentes nas áreas de desenvolvimento tecnológico.

O ácido ftálico (Figura 2 (a)) é um ácido dicarboxílico aromático sólido de aspecto cristalino com cor branca. É um derivado do benzeno e sendo bastante utilizado na forma de anidrido para síntetizar corantes, perfumes e fibras sintéticas. (WEISSERMEL; ARPE, 2003). O ácido ftálico pode ser obtido através da oxidação do orto-xileno em presença de ar e de óxido de vanádio como catalisador como é mostrado de forma geral na figura 1.

O ácido isoftálico, (Figura 2 (c)) é utilizado em larga escala para produzir poliamidas aromáticas via reação de condensação. Tais poliamidas podem ser utilizadas para a produção de carpetes e roupas. Esse ácido pode ainda ser utilizado para produzir resinas de poliéster insaturadas tendo seu uso em tintas, plásticos e aplicações em embalagens. O ácido isoftálico pode ser obtido através da oxidação do m-xileno em uma mistura com ar e catalisador, semelhante a obtenção do ácido ftálico. (SIQUEIRA et al., 2007)



Figura 1 - Produção de Ácido Ftálico (AG, 2012)

O ácido tereftálico (figura 2 (b)) também pode ser obtido pelo mesmo processo oxidativo ao se utilizar o p-xileno como matéria prima e é comercialmente disponível a baixo custo, atóxico e também pode ser obtido a partir de resíduos de garrafa PET (Poli(tereftalato de Etileno)). O Ácido tereftálico é bastante utilizado em escala industrial como plastificante (brinquedos, plásticos, garrafas e dispositivos médicos).



Figura 2: ácido ftálico (1,2-benzenodicarboxílico) em (a), ácido tereftálico (1,4-benzenodicarboxílico) em (b) e ácido isoftálico (1,3-benzenodicarboxílico) em (c)

A figura 1 apresenta a reação de oxidação do o-xileno para a produção do ácido Ftálico, vale lembrar que a produção dos isômeros (isoftálico e tereftálico) ocorrem de maneira semelhante.

O ácido tereftálico ganha destaque dentre os isômeros devido a grande utilização na produção de polímeros do tipo PET que são produzidos pela reação de esterificação direta entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol em temperaturas próximas a 250°C em meio heterogêneo, dispensando o uso de catalisadores. Esse método é preferível na área industrial devido às etapas do processo de produção que não formam subprodutos interferentes e também pela facilidade em trabalhar com o monômero em termos de purificação.(ROMÃO; ESPINACÉ; PAULI, 2009)

1.3 Compostos de Coordenação de metais de transição.

Nos últimos anos tem aumentado as pesquisas referentes a síntese de polímeros de coordenação, utilizando metais de transição, que se apresentam na forma de redes cristalinas conhecidas como *"metal organic frameworks* -MOF's". Em termos de porosidade, os MOF's ocupam um espaço entre as zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos pois aliam características como sítios polinucleares isolados, interação específica sítio ativo-substrato e possibilidade de ajustar a hidrofobicidade interna.(DANTAS RAMOS; TANASE; ROTHENBERG, 2014; DEY et al., 2014).

De forma geral, a concepção de tais compostos depende da utilização de compostos multidentados que irão interagir com os íons metálicos formando interações do tipo "doadores-aceptores" que corroboram para a formação de estruturas que possuem alta porosidade e forte ligação metal-ligante. Os lantanídeos e os metais de transição são bastante utilizados para a produção dos MOF's que podem ser utilizadas em catálise, liberação controlada de drogas, separação e adsorção de gases.(COOK; ZHENG; STANG, 2013; ROWSELL; YAGHI, 2004)

No que tange à catálise, os MOF's se enquadram entre as zeólitas e materiais mesoporosos que se destacam por possuírem fortes potenciais eletrostáticos no interior da estrutura, o que provoca o abaixamento da energia de ativação entre os reagentes. Os MOF's se destacam por possuírem algumas propriedades, tais como seletividade de poros e a modulação de propriedades eletrônicas que ampliam o seu potencial de aplicação. (FARRUSSENG; AGUADO; PINEL, 2009)

Na área farmacêutica, a liberação controlada de drogas usando Metal-Organic Framework tem chamado a atenção, principalmente para a área que envolve o tratamento de doenças com o uso de terapias com medicamentos mais específicos, ou sejam tratamentos em que a substância seja liberada apenas no local desejado da ação e que produzam menos efeitos colaterais ao organismo. Por outro lado, uma grande preocupação em relação ao desenvolvimento destes compostos está relacionada com a toxicidade para o organismo uma vez que ligantes e metais de transição possuem alta toxicidade. (ORELLANA-TAVRA et al. 2012) Em relação à propriedade de adsorção e separação, os MOF's tem um enorme potencial de utilização devido a quantidade de poros que confere enorme área superficial, como exemplo o MOF - 5 que possibilitou a produção de compostos com área de $6260 \text{ m}^2/\text{g}$. A forte interação existente entre o metal e o ligante torna (em geral) os poros permanentes mesmo após a retirada do solvente, coibindo o colapso da estrutura.(COOK; ZHENG; STANG, 2013)(DEY et al., 2014)

Dessa forma, o trabalho a síntese dos compostos organometálicos de Co e Mn, utilizando os ligantes orgânicos ftalato, isoftalato e tereftalato, com o intuito de caracterizar e realizar um estudo termoanalítico comparativo entre os mesmos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais de transição com outros ligantes carboxílicos

Com o objetivo de realizar um estudo térmico sobre compostos de ácidos dicarboxílicos com manganês, Yukihiko Susuki, em 1994, publicou um trabalho apresentando a síntese de dicarboxilatos de manganês (II), que possuem como fórmula geral, $Mn[OOC(CH_2)_nCOO] \cdot X H_2O$. Nesse sentido, foram estudados a formação dos compostos com os ácidos oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico e sebácito.

Os compostos sintetizados foram analisados termicamente através da TG-DTA (em atmosfera de ar, CO₂ e Ar), Raios X, FTIR, realizaram um estudo térmico comparativo entre os compostos: MnC_2O_4 · $2H_2O$; $MnC_3H_2O_4$ · $2H_2O$; $MnC_4H_4O_4$ · $4H_2O$; MnC_5 H_6O_4 · $4H_2O$; $MnC_6H_8O_4$ · H_2O ; $MnC_7H_{10}O_4$ · H_2O ; $MnC_8H_{12}O_4$ · H_2O ; $MnC_9H_{14}O_4$ · H_2O ; MnC_{10} $H_{16}O_4$ · H_2O . Nesse estudo, foi observado a pouca influência da atmosfera em relação às etapas de desidratação. Os autores sugeriram que o manganês interage com os compostos de forma bidentada.(SUZUKI, 1995)

Em 2006 Siqueira et al. realizaram um estudo termoanalítico utilizando Mn, Fe, Co, Ni e Cu para formar compostos de coordenação utilizando como ligantes o benzoato. A síntese foi realizada através da mistura de ácido benzóico com solução saturada de carbonato metálico.

Através da análise térmica diferencial (TG-DTA), determinaram a fórmula química das substâncias, tendo como fórmula geral $M(Bz)_2$, em que M = metal e Bz = benzoato. Destes, o único composto que apresentou água de hidratação foi o ferro com fórmula mínima $Fe(Bz)_2 \cdot 0,5H_2O$. Através da análise dos espectros de infravermelho sugeriram que a interação metal ligante ocorre de forma bidentada. Os resíduos obtidos através da termogravimetria foram Mn₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO e ZnO.(SIQUEIRA et al., 2007)

Posteriormente Carli et al.(2009) realizaram um estudo termoanalítico de complexos de ácido fítico com os metais Manganês e Cobalto. Os complexos foram sintetizados

misturando, em pH 7,0 (ajustado usando KOH 1molL⁻¹⁻), 0,2 mmol de ácido fítico com 0,1mmol de íon metálico contido em soluções em agitação contínua por 2h. Após a precipitação os compostos obtidos foram guardados em dessecadores com sílica gel por 1 semana.



Figura 3: Ácido fítico e sua conformação quando há variação do pH. (retirada de (CARLI et al., 2009))

Os complexos $K_6[Mn(C_6H_{10}O_{24}P_6)]$ e $K_6[Co(C_6H_{10}O_{24}P_6)]$ foram caracterizados através de Termogravimetria (TG) em atmosfera dinâmica de ar sintético com variação da temperatura de 30 a 900°C, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera de ar, variando a temperatura de 20 a 600°C. Os autores concluíram que, para os dois complexos, na primeira etapa, ocorre a desidratação sendo que o fitalato de manganês perde 1H₂O enquanto que o fitato de cobalto perde 2H₂O. Em temperaturas acima de 220°C ocorre, também nos dois casos, perdas de 5 moléculas de H₂O de constituição. Realizaram também um estudo de equilíbrio e espectroscópico, através do primeiro puderam confirmar a presença dos grupos fosfatos ionizados quando variavam o pH e no segundo a interação entre metal-fosfato dos complexos formados.(CARLI et al., 2009)

2.2 Compostos de metais de transição com ligantes Ftalato, Isoftalato e Tereftalato

Estudos relacionados à decomposição térmica envolvendo o ftalato de cobalto foi descrito por Acheson e Galway em 1967, juntos eles sintetizaram o composto por meio da adição de carbonato metálico em ácido ftálico em meio aquoso com posterior evaporação da

água para obtenção do sal como precipitado. O produto obtido por eles é o CoFta \cdot 3H₂O e a análise térmica envolve o estudo cinético da decomposição realizada através de pirólise a várias temperaturas. A pirólise foi realizada variando a temperatura em duas etapas, a primeira de 280 a 370° e a segunda de 400 a 500 °C. (GALWEY, 1968)

A primeira 'etapa' de aquecimento foi realizada a vácuo e traços de ácido e a água de constituição que estavam presentes foram volatilizadas, os principais gases produzidos através da pirólise foram CO₂ e CO. (GALWEY, 1968)

Outro trabalho importante foi realizado por Patil et al (1968) que caracterizou acetatos de lantanídeos (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy e Lu), Cu e Pb e sais dicarboxilatos (malonato, succinato, glutarato, adipato, pimelato e sebacato) de cálcio. (PATIL et al., 1968). A caracterização foi realizada empregando TG-DTA (termogravimetria e análise térmica diferencial) e infravermelho. Através da termogravimetria eles propuseram que a fórmula mínima para os compostos sintetizados pode ser descrita de forma geral como L (CH₃CO₂)₃· \mathbf{n} H₂O em que L representaria La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy e Lu e n variando de 1 a 4. Os óxidos resultantes das decomposições foram Lu₂O₃, Gd₂O₃, La₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O_{3 e} Pr₂O₃. Para o cobre e o chumbo os óxidos resultantes foram CuO e PbO. Através da caracterização por infravermelho, e análise de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos, eles concluíram que a coordenação dos acetatos aos lantanídeos se dá de forma monodentada .(PATIL et al., 1968)

Posteriormente estudos relativos a análise térmica com esses isômeros são descritos por Cardarelli e colaboradores em 1978 e versam sobre a caracterização dos complexos de ácido ftálico com os metais cobalto (II), níquel (II) e cobre (II) e ácido isoftálico e tereftálico também com cobre (II). Esses compostos foram analisados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG) em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) em N₂. Através da TG eles puderam determinar a fórmula mínima como sendo CoFta.2H₂O, NiFta.2H₂O e CuFta. H₂O e ainda CuIfta.4H₂O e CuTfta. H₂O .(CARDARELLI; PUPELLA, 1979). Os autores, ainda através de análises das curvas, puderam estabelecer a ordem de estabilidade do ligante em relação ao metal. Com relação ao tipo de ligante, em ordem decrescente de estabilidade térmica o tereftalato de cobre foi apontado como sendo o mais estável e em seguida o isoftalato de cobre e por ultimo o ftalato de cobre. E em relação ao

metal, mantendo o ligante constante, o composto de cobalto é mais estável que o de níquel e os dois mais estáveis que o de cobre. Dessa forma, em ordem decrescente de estabilidade CuTFta > CuIFta > CuFta e CoFta > NiFta > CuFta .(CARDARELLI; PUPELLA, 1979)

Outro trabalho relevante foi Brzysca e Fonfara (1989) sobre a decomposição térmica do ftalato, isoftalato e tereftalato de zinco. Os autores produziram os compostos através da mistura direta de nitrato de zinco com os carboxilatos de amônio sob aquecimento em pH de 4,5 a 5,0. O precipitado formado foi colocado em banho maria por 30min entre 333-343K depois filtrado e lavado com água para remoção de NH₄⁺. Através da termogravimetria determinaram a fórmula mínima como sendo ZnFta·1H₂O, ZnIFta·2H₂O e ZnTFta·3,5H₂O. Os autores concluíram que o ftalato de zinco possivelmente estaria na forma de dímero, enquanto que o isoftalato e tereftalato de zinco estariam na forma de complexos polinucleares, e ainda que o tereftalato de zinco poderia estar na forma de cadeias devido a posição dos grupos carboxilatos. Os autores também concluíram através da análise termogravimétrica (TG) que o composto mais estável é o tereftalato de zinco. Em todos os casos o resíduo final encontrado foi óxido de zinco (ZnO) e de acordo com os autores foi formado a 983-993k.(CHEMISTRY, 1987)

Estudos recentes mostram que existe um aumento da síntese de complexos de metais de transição com ligantes a base de ácidos carboxílicos aromáticos mistos e também a busca pelas redes metalorgânicas (MOF's).

Zhang e colaboradores sintetizaram quatro novos polímeros de coordenação com cobalto e derivados de ácido ftálico. Os derivados usados foram o $[H_24apa = ácido 4-aminoftálico]$, [bpy = 4,4-bipiridina], $[H_23npa = ácido - 3-nitroftálico]$, $[H_23adpa = Ácido 3-(4-amino-1,3-dioxo-isoindolin-2-il)ftalico]$, [btx = 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-il-methil) benzeno, $[H_24npa = Ácido 4-nitroftálico]$. Os autores conseguiram produzir os cristais [Co(4apa)(H2O)], [Co(bpy)(3npa)], $[Co(bpy)_{1.5}(3adpa)]$, $[Co(btx)_{0.5}(4npa)(H_2O)_2]$ através da mistura do nitrato de cobalto hexaidratado com os ligantes em um recipiente de aço inoxidável revestido com teflon em 25 mL de água, a mistura foi levada ao aquecimento a 150 °C por 2 dias. Após formados, foram resfriados a temperatura ambiente e lavados com água. Usando a técnica de difratometria de raios x conseguiram realizar a determinação das estruturas cristalinas e posteriormente realizaram estudos de susceptibilidade magnéticas desses compostos. Os autores afirmam que os ligantes derivados de ácidos ftálico são bastante

importantes para a formação das redes, principalmente para a forma final do cristal. (ZHANG et al., 2013)

Em 2006 um grupo de cientistas publicaram a síntese uma rede metalorgânica, Zn₄(O)Tfta (Figura 4(BENNABI; BELBACHIR, 2015)), (*Metal Organic Framework- MOF*) usando o ácido tereftálico como ligante e o zinco como metal em N,N-dietilformamida usando radiação microondas. Os autores misturaram quantidades equimolares de nitrato de zinco tetraidratado em N,N- dietilformamida, a mistura presente no tubo foi aquecida a 95°C por 9 min, e em seguida deixada resfriar até a temperatura ambiente. Os compostos obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. (CHOI et al., 2006)



Figura 4: MOF-5 - Zn₄(O)Tfta (BENNABI; BELBACHIR, 2015)

Apesar de terem apresentado a síntese do *MOF-5* através do uso de radiação, sua síntese pode ser realizada de outras maneiras, e ainda, pode ocorrer com a variação do ligante e mantendo o grupo Zn_4O unidade de construção secundária (Secondary Building Unit – SBUS), pode-se alterar o tamanho dos poros mantendo a rigidez e aumentar ainda o potencial de aplicação para tal composto. Como pode ser observado na figura 4.(ROSI et al., 2002)



Figura 5- exemplos de MOF's isoreticulares com Zn_4O como unidades de construção secundárias (modificada de (ROSI et al., 2002)

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

Com o intuito de se realizar um estudo térmico comparativo entre os compostos sintetizados, o trabalho teve os seguintes objetivos:

Sintetizar os compostos de Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto, e Manganês

Caracterizar os compostos através das técnicas: Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultânea (TG-DSC), Termogravimetria derivada (DTG); Calorimetria Exploratória Diferencial (TG-DSC), Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (TG-FTIR), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). Investigar a estequiometria, grau de hidratação, comportamento térmico, entalpia de desidratação dos compostos, a decomposição térmica e a interação metal-ligante.

3.2 Objetivos Específicos

- TG-DSC e TG/DTG: determinar a estabilidade térmica dos compostos, presença de transformações físicas e variações de massa envolvidas nas etapas de decomposição térmica, e ainda a fórmula geral dos compostos através dos cálculos estequiométricos.
- TG-FTIR: identificar os gases produzidos em cada etapa de decomposição térmica dos compostos.
- DSC: investigar a energia envolvida nos processos de desidratação dos compostos e através dos resultados quantitativos das entalpias de desidratação inferir o grau de hidratação dos compostos sintetizados.
- FTIR: sugerir, com base no deslocamento das bandas de absorção do grupo carboxilato em relação ao mesmo livre (na forma de sal), o modo de coordenação metal-ligante que pode ser bidentado, bidentado em ponte ou ainda monodentado.
- Realizar um estudo comparativo térmico dos compostos sintetizados variando o ligante e mantendo o metal.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

- Ácido ftálico (C₆H₄(COOH)₂, Sigma-Aldrich 99,9% (m/m));
- Ácido isoftálico (C₆H₄(COOH)₂, Sigma-Aldrich 99% (m/m));
- Ácido tereftálico (C₆H₄(COOH)₂, Sigma-Aldrich 98% (m/m));
- Cloreto de cobalto (II) Hexahidratado (CoCl₂.6H₂O), Sigma-Aldrich 98% (m/m);
- Bicarbonato de sódio (NaHCO₃), Merck 99%
- Nitrato de prata (AgNO₃) Sigma Aldrich 99%.
- Cloreto de manganês (II) tetrahidratado (MnCl₂.4H₂O), Sigma-Aldrich 98% (m/m)

4.2 Metodologia

4.2.1. Síntese dos carbonatos metálicos:

Os carbonatos metálicos foram preparados através da mistura direta das soluções dos respectivos cloretos metálicos com a solução de carbonato ácido de sódio. O precipitado gerado foi filtrado e lavado com água destilada até a eliminação total de cloretos, o qual foi verificado através do teste qualitativo com solução acidificada de nitrato de prata.

4.2.2 Síntese dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês

As sínteses dos compostos foram realizadas misturando o carbonato metálico em excesso, previamente adicionado em 20 mL de água destilada, com os respectivos ácidos (ftálico, isoftálico e tereftálico), também em 20mL. A mistura foi aquecida à temperatura próxima a 100 graus Celsius 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 então foi filtrada, e lavada com água destilada. A solução resultante foi aquecida novamente até a completa eliminação da água destilada e obtenção dos compostos sólidos organometálicos . Os compostos resultantes foram então secos e armazenados em dessecador com cloreto de cálcio como agente dessecante.

4.2.3 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial Simultâneas (TG-DSC e TG/DTG)

As curvas TG-DSC dos compostos sintetizados foram obtidas em um equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo. Este equipamento possui sensibilidade de 0,1 µg, e pode

realizar análises no intervalo de temperatura ambiente até 1600 °C, com sensibilidade de balança de 0,1 μ g. Os compostos caracterizados foram analisados utilizando uma massa de aproximadamente 10 mg, no intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinhos de α -alumina de 100 μ L. A atmosfera utilizada foi de ar seco, com uma vazão de 50 mL min⁻¹. Este equipamento foi controlado pelo software STARe da própria Mettler Toledo e o equipamento foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante. As curvas DTG, foram obtidas através da derivação das curvas TG obtidas.

4.2.4 Termogravimetria Acoplada a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (TG-FTIR)

As análises foram realizadas utilizando o sistema térmico Metler Toledo modelo TG/DSC-1 acoplado a um espectrômetro iS10 Nicolet, com um detector DTGS e Janela de KBr. O forno do analisador térmico foi acoplado à célula gasosa do espectrômetro (aquecida a 250°C) através de um tubo de transferência de aço inoxidável de 120 cm de comprimento, 3 mm de diâmetro e aquecido à uma temperatura de 300 °C, ambos foram purgados com N₂ seco a uma vazão de 50 mL. min⁻¹. Os espectros no infravermelho foram registrados com 32 varreduras por espectro, a uma resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q10 da TA Instruments, utilizando-se um intervalo de temperatura entre 30 a 350° C, razão de aquecimentode 10° C.min⁻¹, com fluxo de 50mL.min⁻¹ usando como gás N₂ a. As massas das amostras utilizadas foram de aproximadamente 2 mg em cadinho de alumínio fechado com tampa perfurada e como referência um cadinho similar vazio.

4.2.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados 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 e número de varredura igual a 32.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise térmica em atmosfera de ar

A partir das curvas TG-DSC e DSC foi possível determinar a fórmula mínima, a estabilidade térmica, a quantidade de água de hidratação, o comportamento térmico durante as etapas (desidratação e decomposição), e as entalpias de desidratação que nos permitiu sugerir o grau de interação entre as águas de hidratação e o composto. Os cálculos foram realizados (IONASHIRO, 2005) e a fórmula mínima encontrada para os compostos estudados obedece a estequiometria de ML. nH₂O, onde M = cobalto ou manganês, L = ftalato, isoftalato e tereftalato, e n = 2,5; 5 e 4,5 para o cobalto e n = 0,5; 2,5 e 0 para manganês respectivamente.

A maioria dos compostos apresentaram águas de cristalização em sua composição, as quais foram eliminadas com o aquecimento, gerando etapas de desidratação no caso do cobalto e para o manganês uma única etapa. Após a perda de água, o ligante orgânico, sofreu decomposição, gerando Co_3O_4 para os compostos de cobalto e Mn_3O_4 para os compostos de manganês como resíduo final. As curvas TG-DSC e DSC, serão discutidas, para cada composto a seguir.

5.1.1 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Simultânea (TG-DSC)

5.1.1.1 Cálculo da fórmula mínima a partir das curvas TG-DSC

Com o intuito de determinar a fórmula mínima utilizou-se os dados obtidos a partir das curvas TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados. As curvas apresentam as etapas de desidratação e decomposição através da relação da massa (em %) pela variação de temperatura da amostra em °C.

A fórmula mínima de um composto pode ser determinada dividindo a massa (em gramas ou variação em porcentagem) pela massa molar da molécula que está sendo eliminada e em seguida realizar a divisão dos resultados obtidos pelo menor valor encontrado.

Normalmente torna-se necessário a multiplicação dos valores para a obtenção de números inteiros. Como exemplo segue abaixo o cálculo para o ftalato de cobalto.

Teor
$$_{(H_{2O})} = \frac{16,891\%}{18,02} = \frac{0,9372}{0,3687} \cong 2,5$$

Teor (Ligante)
$$=$$
 $\frac{52,654\%}{142,79} = \frac{0,3687}{0,3687} = 1$

$$\text{Teor}_{(\text{resfduo})} = \frac{30,456 \ \%}{80,262} = \frac{0,3797}{0,3687} \cong 1$$

Os índices estequiométricos para cada elemento da fórmula molecular (H_2O , ligante e metal) foram determinadas, dividindo os valores correspondentes das perdas de massa, dos mesmos, obtidos a partir das curvas TG-DSC, pelos seus correspondentes valores de massa molecular. No caso do ligante, foram descontados, os valores de hidrogênio (devido a desprotonação total do ligante) e do número de mols de oxigênio da molécula orgânica, não é eliminada, pois compõe o resíduo final.

Os valores obtidos para cada um dos elementos, são referentes ao número de mols de cada, supondo uma massa de 100 gramas (porcentagem) dividindo todos os valores pelo menor valor obtido, temos a proporção de cada um deles, obtendo-se então a fórmula mínima do composto.

Foi considerado em caráter de comparação, os cálculos de perda de massa teóricos, supondo a fórmula mínima obtida, foram calculados a partir da massa utilizada, e os valores calculados, foram comparados aos obtidos na curva TG-DSC. Os valores teóricos e calculados podem ser observados na Tabela 2.

H₂O % _{teórica} =
$$\frac{2,5H_2O}{CoFta \cdot 2,5H_2O} \times 100\% = \frac{40,05 \ g}{268,1 \ g} \times 100\% = 16,803 \ \%$$

Ligante %
$$_{\text{teórica}} = \frac{(L)}{\text{CoFta} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{444,45 \ g}{268,1 \ g} \times 100\% = 53,259 \ \%$$

Resíduo %
$$_{\text{teórica}} = \frac{((\text{Co}_3\text{O}_4)/3)}{\text{CoFta}\cdot2,5\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{80,262g}{268,1g} \times 100\% = 29,938\%$$

Variação (Δ) entre o valor teórico e o obtido pela curva TG - DSC:

 $H_2O = 16,803 - 16,891 = \text{-} 0,088\%$

Ligante = 53,259 - 52,654 = 0,605%

Resíduo = 29,937 - 30,454 = -0,517%

Compostos	H ₂ O (%)		Ligante (%)		Óxido (%)		Resíduo
-	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Óxidos
CoFta·2,5H ₂ O	16,803	16,891	53,261	52,654	29,938	30,456	Co ₃ O ₄
ColFta·4,5H ₂ O	26,662	26,757	46,949	46,767	26,389	26,515	Co ₃ O ₄
CoTFta·4,5H ₂ O	26,662	26,186	46,949	47,465	26,389	26,348	Co ₃ O ₄
MnFta·H ₂ O	3,95	4,102	62,609	62,343	33,441	33,442	Mn ₃ O ₄
MnIFta·H ₂ O	17,057	16,566	54,066	53,787	28,878	29,343	Mn ₃ O ₄
MnFta·H ₂ O			65,185	64,49	34,817	34,873	Mn ₃ O ₄

Tabela 2 - valores teóricos e obtidos pelas curvas TG-DSC simultânea de todos os compostos sintetizados

Dessa forma, como se pode observar, através da Tabela 2, a relação entre os valores encontrados pela análise termogravimétrica e os valores teóricos calculados obtiveram uma variação (Δ) em torno de \pm 0,5%, o qual é aceitável devido ao erro do equipamento.

5.1.1.2 Curva TG-DSC simultânea dos Ftalatos, Isoftalatos e Tereftalatos de Cobalto e Manganês

5.1.1.2.1 Ftalato de Cobalto

O composto de Ftalato de Cobalto (Figura 6), apresentou as duas perdas de massas, consecutivas e sobrepostas, atribuídas à perda de água de hidratação, que ocorreu no intervalo de temperatura de 30°C a 218°C (tabela 3) referente a perda de 2,5 moléculas de água (Calc = 16,803%; TG = 16,891%). Essas duas perdas de massa atríbuídas aos picos endotérmicos na curva DSC simultânea, em 45°C, 76°C, 94°C e em 190°C. A curva TG/DTG e o perfil da curva DSC (ampliação Figura 6 (a)), indicam que o processo de desidratação ocorre de forma complexa.

Após a etapa de desidratação, podemos observar a formação de um composto anidro estável até a temperatura de 265 °C, onde o mesmo sofre a oxidação da matéria orgânica até 440°C. Esta etapa ocorre em uma velocidade relativamente lenta, quando comparada aos outros compostos de Cobalto, e a curva TG/DTG sugere que esta oxidação não ocorre de forma homogênea, possivelmente podem devido aos diversos processos, consecutivos e sobrepostos que ocorrem simultaneamente.

Esta oxidação foi ainda associada aos picos exotérmicos em 350, 395 e 436°C na curva DSC. Sugerindo que a oxidação da parte orgânica pode estar ocorrendo em pelo menos três etapas de decomposição. (Calc. =53,261% ; TG= 52,654%)Após a etapa de oxidação da matéria orgânica, foi gerado como resíduo a mistura estequiométrica de óxido de cobalto (II) e óxido de cobalto (III), na fõrmula Co₂O₃.CoO, o qual esta representado como Co₃O₄ (Calc. = 29,937%; TG = 30,4545%). A formação deste resíduo está em concordância com a literatura.(CHEN; WU; SELLONI, 2011)(ROTH, 1964).



Figura 6- Curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de cobalto em atmosfera de ar

6.1.1.2.2 Isoftalato de Cobalto

O isoftalato de cobalto (Figura 7) perde inicialmente 5 moléculas de água em três etapas consecutivas no intervalo de temperatura de 30°C a 180°C e 180 a 286°C (Tabela 3). e entre 286 °C até 356°C (Calc = 28,77% ; TG = 28,88 %), As duas primeiras perdas de massa, ocorrem na forma de duas perdas de massa bem definidas que ocorrem de forma consecutiva, e foram associadas aos picos endotérmicos na curva DSC nas temperaturas de 80 e 275°C. A última perda, etapa que forma um "patamar", ocorre de forma lenta com ausência de um evento endotérmico na curva DSC. A identidade desta última perda de massa foi confirmada realizando o aquecimento do composto em tubo de ensaio e recolhendo o material condensado.

A oxidação da matéria orgânica, ocorre logo após a saída da última molécula de água, no intervalo de temperatura de 360°C à 455°C (Calc= 46,949%; TG= 46,727%). Comparativamente, esta etapa ocorre de forma rápida, quando comparado ao composto de CoFta. As curvas TG/DTG apresentam nesta etapa a presença de pelo menos três picos sobrepostos, indicando que a oxidação da matéria orgânica, não ocorre de forma homogênea, sugerindo que as diferentes partes da molécula se decompõe em momentos diferentes. Esta etapa de oxidação foi associada aos eventos exotérmicos na curva DSC, em 392°C, 492°C e 430°C picos sobrepostos gerando como resíduo final o Co₃O₄ (Calc = 26,3898%; TG = 26,515%).


Figura 7 - : curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de cobalto em atmosfera de ar

6.1.1.2.3 Tereftalato de Cobalto

A desidratação do composto de tereftalato de cobalto ocorreu no intervalo de temperatura de 134°C a 323 °C. (Tabela 3) A desidratação ocorre na forma de 2 perdas de massa bem definidas (Calc= 26,662%; TG= 26,186%). A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 134 a 227°C, referente a perda de 1 molécula de H₂O. A segunda perda ocorre no intervalo de temperatura de 238-323°C perdendo 3,5 moléculas de água. Essas perdas foram associadas aos picos em 192 e 308°C na DSC simultânea, destacados na ampliação da Figura 8 (a).

Após a desidratação, ocorre que a formação de um composto anidro estável ocorre, até a temperatura de 381 °C. Após essa temperatura ocorre a oxidação da matéria orgânica até 456°C (Calc= 46,949%; TG= 47,465%), em uma etapa de perda de massa relativamente rápida, quando comparada aos outros compostos de cobalto. A curva TG/DTG, indica que o mecanismo de oxidação ocorre de uma forma mais simples do que o observado para os outros compostos. Essa etapa foi sinalizada com um único pico exotérmico largo na DSC, com máximo em 480°C. Após a oxidação da matéria orgânica ocorre a formação do resíduo óxido de cobalto Co_3O_4 (Calc= 26,389%; TG= 26,348%).



Figura 8 - curvas TG-DSC simultâneas em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de cobalto em atmosfera de ar

6.1.1.2.4 Ftalato de Manganês

O composto de ftalato de manganês (Figura 6) apresentou uma única etapa de desidratação no intervalo de temperatura de 117 °C a 252 °C (Tabela 3), referente a perda de 0,5 molécula de água (TG = 4,102%, Calc = 3,95%), a qual foi atribuída ao pico endotérmico na curva DSC em 193 °C.

Após a etapa de desidratação, o composto anidro formado apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 340 °C, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica até a temperatura de 473 °C (TG = 62,34%, Calc = 62,60%) associada a um evento exotérmico que se apresenta na forma de um pico, na DSC simultânea , intenso em 455 °C. Os resultados obtidos a partir da curva DTG e da curva DSC, nos permite sugerir que a oxidação da matéria orgânica para este composto ocorre de forma homogênea e simples, com ausência de processos mais complexos nesta etapa. A partir de 473 °C ocorre a formação do resíduo da mistura estequiométrica dos íons de Manganês (II) e Manganês (III) na fõrmula Mn_2O_3 .MnO, o qual será representado pela fórmula Mn_3O_4 (TG = 33,442 , Calc = 33,44) A formação deste resíduo está em concordância com a literatura.(CARLI et al., 2009; MANN; SPARKS, 1988)



Figura 9 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de manganês em atmosfera de ar

O isoftalato de manganês apresentou uma curva similar ao ftalato de manganês com uma única etapa de desidratação que ocorre no intervalo de temperatura de 29 °C a 255 °C (Tabela 3), referente a 2,5 moléculas de água (Calc= 17,057, TG = 16,566), associado ao pico endotérmico em 133 °C.

O composto anidro formado, apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 331 °C, onde ocorreu a oxidação da matéria orgânica até a temperatura de 474 °C (Calc= 54,066, TG = 53,787) em uma única etapa de perda de massa, associada ao pico endotérmico em 440°C. A curva DTG, junto com o perfil obtido na curva DSC, indicou que a oxidação da matéria orgânica para este composto é similar ao observado para o composto de ftalato de manganês, sugerindo uma decomposição simples e homogênea, que ocorre em uma única etapa. Após a etapa de oxidação o resíduo final gerado foi Mn₃O₄ (Calc= 28,878, TG = 29,343).



Figura 10 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de manganês em atmosfera de ar

6.1.1.2.6 Tereftalato de Manganês

O composto de tereftalato de manganês se apresentou anidro, o mesmo apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 319 °C, onde ocorreu a oxidação da matéria orgânica até a temperatura de 451°C (Tabela 3), associado ao pico exotérmico intenso em 444°C. A curva DTG apresentou 2 picos na etapa de oxidação da matéria orgânica, indicando que a oxidação para este composto deve ocorrer de forma diferente do que o observado para os compostos de Ftalato e Isoftalato, indicando que a oxidação não ocorre de maneira homogênea, e provavelmente deva estar ocorrendo quebras fracionadas da molécula orgânica. Devido a grande quantidade de energia liberada por esta etapa, não foi possível observar mais de uma etapa de liberação de energia na curva DSC. O resíduo final formado após a etapa de decomposição térmica da fração orgânica foi o $Mn_3O_4(Calc = 65,185\%; TG = 64,49\%)$.

Após esta etapa, ocorre a formação do resíduo Mn_3O_4 (Calc = 34,817%; TG = 34,873%) e se manteve estável até o final da análise.

	Desidratação				Decomposição	
	1° Etapa		2° Etapa		Etapa	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
Compostos						
CoFta·2,5H ₂ O	30	80	110	218	265	440
CoIFta·5H ₂ O	30	155	208	356	360	455
CoTFta·4,5H ₂ O	134	227	238	323	381	456
MnFta·0,5H ₂ O	117	252			340	473
MnIFta·2,5H ₂ O	29	255			331	474
MnTFta					319	451

Tabela 3 - Temperaturas iniciais (Ti) e finais (Tf) de desidratação e decomposição em (°C) obtidas da TG-DSC em atmosfera de ar.



Figura 11 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de manganês em atmosfera de ar

6.2 Análise Térmica em atmosfera de N2

6.2.1 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto

As curvas TG-DSC e TG/DTG dos compostos de cobalto (figura 12, 13 e 14). O processo de desidratação dos compostos em atmosfera de N_2 é o mesmo em atmosfera de ar, já que a condutibilidade térmica do N_2 é muito próxima ao ar.

Podemos observar que a etapa de pirólise ocorre em temperaturas mais elevadas, em processos mais complexos do que os observados para a oxidação da matéria orgânica.

Para o composto de ftalato de cobalto (Figura 12), composto desidratado apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 267°C. A pirólise da matéria orgânica ocorre no intervalo de temperatura de 267 à 690°C, associados aos picos endotérmicos em 347, 420 e 489°C. A partir da curva DTG sugere-se que a decomposição da molécula orgânica esteja acontecendo em pelo menos 5 etapas.

Já o isoftalato de cobalto apresentou a sua estabilidade até a temperatura de 373°C, onde ocorre a pirólise da matéria orgânica até a temperatura de 760°C, associada aos picos endotérmicos em 436, 469 e 535 °C. Podemos observar que a velocidade de pirólise é maior quando comparado ao mesmo fenômeno no composto de ftalato de cobalto. A curva DTG indica picos melhor definidos, o que sugere que os eventos estejam ocorrendo de forma menos sobreposta, do que o observado no composto de Ftalato de Cobalto.

O tereftalato de cobalto se apresentou estável até a temperatura de 420°C, onde ocorre o processo de pirólise até a temperatura de 697°C associado aos picos endotérmicos da curva DSC em 464, 501, 542, 578 e 619°C. A curva TG/DTG, apresenta quatro perdas de massa bem definidas, porém o número de picos na curva DSC, indica que o processo de pirólise, deve estar ocorrendo em mais etapas, do que o observado na curva TG. O resíduo final para os três compostos, não pode ser determinado, porém, sugere-se que o resíduo seja formado por uma mistura não estequiométrica de óxido de cobalto no intervalo de temperatura entre 684-704°C, para os três compostos. Após a formação deste óxido, podemos observar um ganho de massa, que é a oxidação dos óxidos formados, devido a uma provável contaminação de ar, devido ao forno não ser hermeticamente fechado



Figura 12 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de cobalto em atmosfera de N_2



Figura 13 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de cobalto em atmosfera de N2



Figura 14 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de cobalto em atmosfera de N_2

6.2.2 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Manganês

O processo de desidratação e de decomposição da matéria orgânica para os compostos de manganês, em N₂, foram similares aos processos realizados em atmosfera de ar seco.

As curvas apresentaram um comportamento térmico similar no que se refere à formação de um composto anidro estável até as temperaturas de 337, 320 e 327 °C para os compostos de ftalato, isoftalato e tereftalato de manganês respectivamente. O processo de pirólise, para os compostos anidros de ftalato e tereftalato ocorreram em duas etapas de perda de massa (sobrepostas) entre 337° e 554°C (picos endotérmicos associados em 446 e 475), 327° e 549°C (picos endotérmicos associados em 444 e 475°C) respectivamente enquanto que para o isoftalato entre 320° e 584°C (pico endotérmico associado em 462).

As curvas TG/DTG e TG-DSC, sugerem que a pirólise do ftalato e tereftalato de manganês ocorrem de forma similar, em pelo menos duas etapas de pirólise, enquanto que a pirólise do isoftalato, alcança temperaturas maiores, ocorrendo apenas em uma única etapa de decomposição da matéria orgânica. O composto gerado a partir da pirólise não pode ser identificado a partir da curva TG, pois até a temperatura final, a perda de massa ainda não havia se completado. Provavelmente o resíduo final é formado por uma mistura de diversos óxidos de Manganês.



Figura 15 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do ftalato de manganês em atmosfera de N2



Figura 16 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do isoftalato de manganês em atmosfera de N2



Figura 17 - Curvas TG-DSC em (a) e TG/DTG em (b) do tereftalato de manganês em atmosfera de N_2

	Desidratação				Decomposição	
	Primeira Etapa		Segunda Etapa		Etapa	
	Ti	Tf	Ti	Tf	Ti	Tf
Compostos						
CoFta·2,5H ₂ O	37	120	120	216	267	690
CoIFta·5H ₂ O	30	189	273	357	357	760
CoTFta·4,5H ₂ O	129	225	230	333	420	697
MnFta·0,5H ₂ O	118	262			337	554
MnIFta·2,5H ₂ O	29	270			320	584
MnTFta					327	549

Tabela 4: temperaturas iniciais (Ti) e finais (Tf) em °C de desidratação e de decomposição da matéria orgânica obtidas pelas curvas TG-DSC ema atmosfera de N_2

6.1.1.2.6 Estudo comparativo do Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto e Manganês

As curvas de cada composto nas diferentes atmosferas estão dispostas nas Figuras 18, 19, 20 e 21. Sendo que a 18 e a 19 são referentes aos compostos de cobalto em atmosfera de ar e N_2 , respectivamente. Enquanto que a 20 e a 21 referentes aos compostos de manganês, em atmosfera de ar e N_2 , respectivamente. Uma comparação dos perfis da curva dos compostos estudados indica que a posição funcional na molécula orgânica do ligante orgânico tem um grande impacto nas propriedades térmicas dos mesmos. A Tabela 3 mostra as temperaturas iniciais e finais para os compostos estudados em atmosfera de N_2

Podemos observar a partir das curvas TG-DSC e TG/DTG, para o composto de cobalto hidratado que a estabilidade térmica aumenta na ordem Ftalato < Isoftalato< Tereftalato. Ainda também que aparentemente na mesma ordem, esses compostos hidratados são mais estáveis, pois as etapas de perda de massa apresentam uma melhor definição, diminuindo a sobreposição da perda das moléculas de água a medida que uma diminuição do efeito estérico, ou seja, um maior afastamento dos grupos funcionais dos ligantes em análise. Podemos observar também, seguindo a mesma ordem, que existe um aumento na estabilidade térmica do composto anidro.

A medida que a estabilidade térmica aumenta, o perfil de oxidação e pirólise da matéria orgânica ocorre de maneira mais rápida, sugerindo uma oxidação mais homogênea, mesma ordem. De alguma forma, apenas o composto de isoftalato de cobalto apresentou a

perda lenta de meia molécula de água no intervalo de 286 – 363°C. Tanto nas curvas em atmosfera de ar quanto na de nitrogênio.

Este comportamento está de acordo com o tipo de conformação geométrica e fatores estéricos do composto formado. Provavelmente os compostos de tereftalato e isoftalato, devem estar formando uma rede polimérica, o qual aumenta a estabilidade térmica com uma melhor acomodação das águas de hidratação. O composto de ftalato de cobalto deve estar formando um composto com ligações em ponte entre duas moléculas de ligante e dois metais formados como sugerido por o que esta de acordo com os resultados obtidos por Cardarelli e colaboradores (CARDARELLI; PUPELLA, 1979) em um estudo similar. As análises TG-DSC e TG/DTG para os compostos de Manganês indicaram que a estabilidade térmica das águas de hidratação e do composto anidro não seguem a mesma ordem do observado para o Cobalto.

O isoftalato de manganês apresentou uma maior estabilidade térmica do que os compostos de ftalato e tereftalato de manganês os quais apresentaram estabilidade térmica, e mecanismo de decomposição térmica muito similares. O Composto de isoftalato de manganês apresenta uma etapa de oxidação e pirólise mais lenta quando comparado com os outros dois compostos, a diferença entre o ftalato e o tereftalato de manganês é que o tereftalato se apresentou de forma anidra, apesar das várias tentativas de hidratação do composto.



Figura 18 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato , isoftalato e tereftalato de cobalto, respectivamente, em atmosfera de ar



Figura 19 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) doftalato , isoftalato e tereftalato de cobalto, respectivamente, em atmosfera de N_2 .



Figura 20 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato , isoftalato e tereftalato de manganês, respectivamente, em atmosfera de ar.



Figura 21 - Curvas TG-DSC em (a), (b) e (c) e TG/DTG em (d), (e) e (f) do ftalato , isoftalato e tereftalato de manganês, respectivamente, em atmosfera de N_2 .

7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas DSC obtidas no intervalo de temperatura de 30 a 350°C para os compostos seguir as curvas relativos à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos compostos de ftalato, isoftalato e tereftalato de cobalto. Calculando a área da curva do gráfico DSC, obtemos a entalpia. A partir da massa molar do composto e a massa utilizada, calculou-se a entalpia molar de desidratação para cada composto sintetizado.

Compostos	ΔH (Kj/mol) 1º etapa	ΔH (Kj/mol) 2º etapa
CoFta·2,5H ₂ O	108,76	
Colfta·5H ₂ O	80,57	40,46
CoTfta·4,5 H ₂ O	153,89	31,08
MnFta·0,5 H ₂ O	5,512	
MnIfta·2,5 H ₂ O	131,36	
MnTfta		

Tabela 5: Valores de entalpia média de desidratação em atmosfera de N2

Os valores das entalpias médias de desidratação estão dispostos na tabela 4, e para os compostos de cobalto podemos observar que o tereftalato apresentou maior entalpia de desidratação seguido pelo isoftalato de cobalto e ftalato de cobalto. Esse comportamento sugere que as moléculas de água estão melhor acomodadas nos compostos, onde os grupos funcionais carboxilatos estão mais afastados na molécula, devido a fatores estéricos. Podemos observar o mesmo comportamento para os compostos de manganês, com exceção do composto de tereftalato de manganês que se apresentou na forma de um anidro estável



Figura 22 - Curvas DSC, em atmosfera de N_2 , do ftalato de cobalto em (a), isoftalato de cobalto em (b) e tereftalato de cobalto em (c).



Figura 23 - Curvas DSC, em atmosfera de N_2 , do ftalato de manganês em (a), isoftalato de manganês em (b).

8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A Figura 24 mostra os espectros dos ácidos e os respectivos sais derivados. É possível observar que os ácidos apresentam bandas como por exemplo o estiramento simétrico do anel aromático em torno de 1600 cm⁻¹; o estiramento assimétrico do anel próximo a 1500 cm⁻¹; deformação angular lateral do anel em torno de 1375 cm⁻¹. Os picos de deformação angular C-H fora do plano ocorre entre 900 e 690 cm⁻¹. Absorções de estiramento C—H sp² próximos a 3000 cm⁻¹ e estiramento C=O (carbonila de ácidos) na forma de um pico largo entre 1700 a 1730 cm⁻¹.

Já os sais de sódio e os compostos sintetizados (Figura 24 e 25), apresentaram no lugar do estiramento da carbonila, pico forte em 1700 cm⁻¹ o estiramento do carboxilato (RCO₂⁻), o qual apresentam dois modos de vibração, que são o estiramento assimétrico forte próximo a 1600 cm⁻¹ e o estiramento simétrico forte próximo a 1400 cm⁻¹ dessa forma, podemos concluir que o grupo carboxila está interagindo com o metal em questão. (PAVIA 2010; NAKAMOTO, 2014).

A partir da comparação entre a diferença de valores entre os estiramentos simétrico e assimétrico do Grupo carboxilato, $\Delta v(CO_2^-) = [v_{ass}(CO_2^-) - v_{sim}(CO_2^-)])$, de um determinado composto, com a diferença dessas bandas obtidas para o sal de sódio, $\Delta v(CO_2^-) = [v_{ass}(CO_2^-) - v_{sim}(CO_2^-)]$, é possível sugerir o tipo de interação metal ligante entre o grupo carboxilato e o metal em questão.



Figura 24 - FTIR dos ácidos ftálico, isoftálico e tereftálico em (a), e FTIR dos sais destes ácidos em (b).

Essa relação foi proposta por Deacon e Philips em 1980 através de uma pesquisa realizada, através do infravermelho, com diversos tipos de acetatos e trifluoroacetatos de estruturas conhecidas e determinadas por cristalografia, em que eles observaram que se o Δv estiver muito maior que quando comparado ao carboxilato livre (sal de sódio) sugere-se que a coordenação seja monodentada. Enquanto que se o Δv for menor que quando comparada ao sal teremos uma coordenação bidentada (ou quelante) e ainda se o Δv estiver muito maior que os valores para os bidentados (ou quelante) e próximos ao do sal é visto que a coordenação se dá em ponte. (NAKAMOTO, 2014)

Com o objetivo de se sugerir uma tendência no modo de coordenação utilizamos à comparação da separação das bandas no carboxilato livre (a exemplo do sal de sódio) com os compostos de coordenação sintetizados. Neste trabalho focamos nossa análise na região de 1700 a 1400 cm⁻¹, uma vez que esta é a região com maior potencial nos fornecer informações a fim de se determinar os modos de coordenação.(PAVIA,2010)



Figura 25 - Modos de coordenação metal-ligante. Os isoftalatos de compostos sintetizados apresentam modo de coordenação (c)







Figura 26 - FTIR do ftalato, isoftalato e tereftalato de cobalto em (a) e ftalato, isoftalato e tereftalato de manganês em (b).

Através da análise, observa-se que, os valores das diferenças das vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos dos compostos sintetizados não se distanciaram muito dos valores encontrados para os sais, dessa maneira, sugere-se que os ligantes interagem com os metais *em ponte*. A tabela 6 apresenta tais valores e a figura 26 o modo de coordenação sugerido.

Composto	V _{OH}	V _{assCO2}	V _{simCO2}	$\Delta v_{\rm CO2}$	Sugestão de coordenação	
Na ₂ Fta	3215	1542	1387	155		
Cofta.2,5 H ₂ O	3384	1535	1370	192	Em ponte	
Na ₂ Ifta	3365	1555	1370	185	Em ponte	
CoIfta.5H ₂ O	3088	1568	1390	178		
Na ₂ Tfta		1550	1380	170		
CoTfta.4,5H ₂ O	3290	1560	1405	155	Em ponte	
Na ₂ Fta	3215	1542	1387	155		
Mnfta.0,5 H ₂ O	3070	1548	1412	136	Em ponte	
Na ₂ Ifta	3365	1555	1370	185		
MnIfta.2,5H ₂ O	3273	1545	1376	169	Em ponte	
Na ₂ Tfta		1550	1380	170		
MnTfta.		1550	1413	137	Em ponte	

Tabela 6- Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho dos sais de sódio e dos compostos sintetizados

vOH = Estiramento simétrico do grupo OH ; $v_{ass}CO_2^-$ = estiramento assimétrico do carboxilato; $v_{sim}CO_2^-$ = estiramento simétrico do carboxilato, $\Delta v(CO_2^-) = [v_{ass}(CO_2^-) - v_{sim}(CO_2^-)]$.

9 TERMOGRAVIMETRIA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (TG-FTIR)

9.1 Ftalato, Isoftalato e Tereftalato de Cobalto e Manganês

Foram realizadas as análises dos gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos sintetizados, tanto em atmosfera de ar, quanto em atmosfera de N_2 .

As curvas TG juntamente ao gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt para os dados da análise TG-FTIR acoplada representando a intensidade dos gases liberados, e os espectros de FTIR nos tempos de liberação de maior volume gasoso observado, estão dispostas nas Figuras 28, 29 e 30.

Os resultados obtidos da oxidação da matéria orgânica para todos os compostos em atmosfera de ar foi o CO_2 , H_2O e traços de monóxido de Carbono, a Figura 28 mostra a análise de gases para o composto de ftalato de cobalto para atmosfera de ar como representativo de todos os compostos. Estes perfis foram comparados com um banco de dados do próprio equipamento que são apresentados na Figura 27.



Figura 27 - Espectro da região do infravermelho de referência do banco de dados EPA Vapor Phase para água destilada em (a) e CO_2 em (b).



Figura 28 - TG-FTIR do Ftalato de cobalto (Gram-schimdt), em atmosfera de ar, em (a); FTIR do composto em 32,01 min em (b) e em 39,21 min em (c).



Figura 29 - TG-FTIR (Gram-schimdt) do Ftalato de cobalto em atmosfera de N_2 em (a); FTIR do composto em 32,4 min em (b), em 38,5 min em (c) e em 45,4 min em (d)


Figura 30 - TG-FTIR (Gram-Schmidt) do Ftalato de Manganês em atmosfera de N_2 em (a); FTIR do composto em 40,01 min em (b) e em 44,03 min em (c).

Na pirólise em N₂ para os compostos de cobalto, foram identificadas a eliminação de traços de ácido benzóico juntamente com CO₂ e H₂O. Para a curva de ftalato de cobalto (Figura 29 (a)), no intervalo de 22 a aproximadamente 34 minutos, observamos que há a liberação predominantemente de CO₂ e H₂O. Podemos observar que no intervalo de 34 a 42, começa a ser liberado traços de ácido benzóico (Figura 29 (c)), o qual foi identificado pelas bandas em 3590 cm⁻¹ referente ao estiramento O-H do ácido; em 3082 referente ao estiramento C-H do anel aromático; 1761, referente ao estiramento C=O da carbonila; em 1611, referente ao estiramento simétrico do anel aromático, em 1346 referente deformação angular fora do plano do COH; e em 1285 referente ao estiramento simétrico do COH do ácido.(PAVIA, 2010).

No intervalo de tempo entre 44 minutos até o final da pirólise (figura 29 (d)), foi observado a liberação de CO_2 e traços de CO para compostos de Isoftalato e Tereftalato de Cobalto, foi constatado que houve a liberação de ácido benzóico durante a pirólise, porém em concentrações bem menores. Foi possível ainda observar que a liberação de ácido benzóico para o composto de Tereftalato de Cobalto foi menor que a do Isoftalato que foi menor que a observada para o Ftalato, indicando que provavelmente os compostos de Tereftalato de Cobalto, por apresentar uma estrutura mais estável, provavelmente gera uma pirólise mais homogênea, formando assim menos subprodutos.

Já para os compostos de Manganês, foi possível observar que houve em grande parte a liberação de CO_2 e H_2O , e uma concentração muito pequena de um composto orgânico em 41,15 e 43,95 minutos.

Através da análise dos picos em 3052 (estiramento C-H de anel benzênico); 1596 (estiramento do anel aromático) 1273 - 1000 (deformação angular C-H no plano) e em 918 (deformação angular C-H fora do plano), pôde-se sugerir que uma quantidade muito pequena de benzeno esteja sendo liberada. O pico em 1596, não está bem definido, pois coincide na região das bandas de H₂O, não sendo possível afirmar se a banda observada seja realmente uma banda do anel aromático.

10 CONCLUSÃO

Os compostos obtidos através da síntese 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·2,5H₂O, CoIfta·5H₂O, CoTfta·4,5H-₂O, MnFta·2,5H₂O, MnIfta·0,5H₂O e CoTfta para os compostos sintetizados.

Para os compostos de cobalto, através da análise da estabilidade térmica em atmosfera de ar, foi possível estabelecer uma ordem decrescente de estabilidade térmica das etapas de desidratação. Essa estabilidade pode estar relacionada as características do ligante, como por exemplo o tereftalato apresentou ser mais estável e com isso tendo também a decomposição da matéria orgânica ocorrendo em temperaturas superiores ao isoftalato, que por sua vez, é maior que quando comparado ao ftalato de cobalto.

Por outro lado, quando se compara as etapas de decomposição da matéria orgânica, observa-se que o tereftalato de cobalto apresenta menor Δt (variação de temperatura), em relação ao isoftalato de cobalto, que por sua vez apresenta menor Δt que o ligante ftalato de cobalto. Com isso, podemos dizer que a cinética de decomposição da matéria orgânica para o tereftalato de cobalto ocorre com uma maior velocidade que quando comparada com o isoftalato de cobalto, que por sua vez, é mais rápido que quando comparado com o ftalato de cobalto. Isso pôde ser observado tanto em atmosfera de ar quanto em N₂

. Para os compostos de manganês, observou-se que o ftalato de manganês é mais estável que os demais compostos sintetizados, pois sua etapa de decomposição da matéria orgânica ocorre em temperaturas maiores. Em relação à cinética de decomposição da matéria orgânica, o ftalato de manganês apresenta menor Δt , dessa forma, podemos concluir que esta etapa ocorre com maior velocidade que quando comparado aos outros compostos. Através da Termogravimetria acoplada a Espectroscopia de Infravermelho (TG-FTIR) tanto em atmosfera de ar quanto de N_2 pôde-se constatar a liberação de CO_2 e H_2O e traços de CO para todos os compostos sintetizados. Em atmosfera de N_2 , Foi possível observar a liberação de ácido benzóico em maior concentração para o ftalato de cobalto e em menores concentrações para isoftalato e tereftalato de cobalto. Em relação aos compostos de manganês, sugere-se que esteja sendo liberado traços de benzeno.

Através da Espectroscopia de Infravermelho foi possível analisar os estiramentos assimétricos e simétricos dos compostos sintetizados e comparar com os sais de sódio. Com isso, pôde-se sugerir uma tendência no modo de coordenação metal-ligante baseando nos estudos de Deacon e Phillips sugerindo coordenação *em ponte*, tendo em vista que os valores para $\Delta v(CO_2^{-})$ se mostraram relativamente próximos aos valores encontrados para seus respectivos sais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AG, S. Kinetics of the Selective Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride. p. 44, 2012.

BENNABI, S.; BELBACHIR, M. In situ polymerization of the metal-organic framework 5 (*MOF-5*) by the use of maghnite-H + as a green solid catalyst. v. 6, n. 3, p. 271–277, 2015.

CARDARELLI, E.; PUPELLA, A. Complexes of Cobalt (II), Nickel(II) and Copper(II) with the benzenedicarboxylic acids. Thermal properties. Thermochimica Acta, v. 33, p. 267–273, 1979.

CARDOSO, L. H. G. Nanopartículas Magnéticas De Ferritas Mistas De Cobalto E Zinco. p. 109, 2011.

Brzyska, W.; Wanczoska-fonfara, D. *Thermal decompositions of zinc(II)* benzenedicarboxylates. v. 35, n. Ii, p. 727–733, 1987.

CHEN, J.; WU, X.; SELLONI, A. *Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure*. ArXiv, p. 24, 2011.

CHOI, J. Y; KIM, J; Jhung, H.S;Kim, K.H;Chang, J.; Chae, K.G. *Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework*, *Zinc Terephthalate MOF-5*. Bull Korean Chemical Society, v. 27, n. 10, p. 1523–1524, 2006.

COOK, T. R.; ZHENG, Y. R.; STANG, P. J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. Chemical Reviews, v. 113, n. 1, p. 734–777, 2013.

CUNHA, T.T;STUMPF,H.O;PEREIRA,C.L. Síntese, Caracterização e estudo das propriedades magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto e cobre. Artigo. v. 35, n. 9, p. 1776–1781, 2012.

DANTAS RAMOS, A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicaçõões em catálise. Quimica Nova, v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

CARLI, L.et al. Equilibrium, thermoanalytical and spectroscopic studies to characterize phytic acid complexes with Mn(II) and Co(II). Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 20, n. 8, p. 1515–1522, 2009.

DEY, C. et al. *Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, v. 70, n. 1, p. 3–10, 2014.

FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. *Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis.* Angewandte Chemie - International Edition, v. 48, n. 41, p. 7502–7513, 2009.

GALWEY, A. K. The thermal decom

position of cobalt phtalate and some observations on the decomposition of cobalt benzoate. v. 30, n. 1965, p. 2383–2391, 1968.

IONASHIRO, M. . Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. 1ª Edição ed.São Paulo: Giz Editorial e Livraria Ltda, 2005. v. 1ª edição

MANN, S.; SPARKS, N. Oxidation of manganese and formation of Mn_3O_4 (hausmannite) by spore coats of a marine Bacillus sp. Applied and environmental microbiology, v. 4, n. 8, p. 3–7, 1988.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coodination compounds. Part Algarss, 2014.

ORELLANA-TAVRA, C. et al. *Amorphous metal-organic frameworks for drug delivery*. Chemical Communications, v. 00, n. 73, p. 1–3, 2012.

OVERTON, T. et al. Inorganic chemistry. 2010.

PAVIA, D.L et al. Introdução à Espectroscopia. 4º Edição. 2010

PATIL, K. C. et al. Infrared spectra and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. Canadian Journal of Chemistry, v. 46, p. 257–265, 1968.

ROMÃO, W.; ESPINACÉ, M. A. S.; PAULI, M. A. DE. *Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem.* Instituto de Química, Unicamp, v. 19, n. 2, p. 121–132, 2009.

ROSI, N. L. et al. *Advances in the chemistry of metal–organic frameworks*. CrystEngComm, v. 4, n. 68, p. 401–404, 2002.

ROTH, W. L. The magnetic structure of Co₃O₄. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 25, n. 1, p. 1–10, 1964.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. Microporous and Mesoporous Materials, v. 73, n. 1-2, p. 3–14, 2004.

SIQUEIRA, A. B. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 318–322, 2007.

SUZUKI, Y. *Preparation and thermal dehydration of manganese (II) dicarboxylate hydrates*. Thermochimica Acta, v. 255, p. 155–170, 1995.

WARRA, A. A. *Transition metal complexes and their application in drugs and cosmetics A Review.* Jornal of Chemical and. Pharmaceutical Research, v. 3, n. January, p. 951–958, 2011.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. Oxidation Products Ethylene. [s.l: s.n.].

ZHANG, S.-Y. et al. Syntheses, structural diversities and magnetic properties of four new *Co(II)* coordination polymers with phthalic acid derivatives. Polyhedron, v. 51, n. C, p. 283–291, 2013.