

ESTUDOS PRELIMINARES DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE ALGUNS BENZALPIRUVATOS POR TÉCNICAS ACOPLADAS TG/DTA-GC/MS

MIRIAM HISAMI MIYANO^b, LUCILDES PITA MERCURI^b, AFONSO RODRIGUES DE AQUINO^c, MASSAO IONASHIRO^a, CRISTO BLADIMIRO MELIOS^a e JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS^b

^a Instituto de Química de Araraquara – UNESP

^b Instituto de Química da USP – São Paulo

^c Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

E-mails: mhmiyano@quim.iq.usp.br e jdrmatos@quim.iq.usp.br

SYNOPSIS. - Miyano, M.H., Mercuri, L.P., Aquino, A.R., Ionashiro, M., Melios, C.B. & Matos, J.R. 1998. Preliminary studies of thermal decomposition of benzylidenepyruvates by coupled techniques TG/DTA-GC/MS. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 47(4), 301-304.

ABSTRACT

This paper shows results of studies involving analysis and detection of volatile products evolved in thermal decomposition of some benzylidenepyruvate compounds. For this purpose thermal analysis (TG/DTA) were combined with gaseous chromatographic and mass spectrometry (GC/MS) techniques.

Keywords: Thermal analysis, Volatile analysis, Benzylidenepyruvates.

(Recebido em 17/09/98. Aceito para publicação em 09/10/98)

INTRODUÇÃO

Vários estudos abordam a síntese, descrição de propriedades, estabilidade termodinâmica e parâmetros espectroscópicos de compostos sintetizados a partir da condensação aldólica entre o ácido pirúvico e derivados fenil substituídos do benzaldeído. O ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico (DMBP) é um desses α -cetoácidos, cuja preparação e investigação de vários complexos metálicos [1-3] têm sido estudados em solução aquosa. No estado sólido, um estudo mais aprofundado iniciou-se com os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (DMBP) de lantanídeos (III). Os trabalhos descrevem a síntese [1], caracterização e enfatizam o estudo do comportamento térmico desses compostos em diferentes tipos de atmosferas [4,5].

Este trabalho tem por objetivo estabelecer uma metodologia para a análise e detecção dos voláteis libertados na decomposição térmica de alguns benzalpiruvatos, utilizando o sistema de técnicas acopladas TG/DTA-GC/MS. Técnicas termoanalíticas simultâneas, a termogravimetria e a análise térmica diferencial (TG/DTA), são acopladas à cromatografia gasosa e a espectrometria de massa (GC/MS).

PARTE EXPERIMENTAL

Neste estudo foram considerados o ácido 4-

dimetilaminobenzalpirúvico (H-DMBP) e o seu respectivo sal de sódio (Na-DMBP), cuja síntese e caracterização foram abordados anteriormente [1,4,5].

A Figura 1 apresenta a configuração do sistema TG/DTA-GC/MS [6], cujos experimentos podem ser realizados empregando dois modos: o modo DTG-MS, em que os voláteis libertados durante a termodecomposição são carregados diretamente ao detector de massa e o modo DTG-GC/MS, no qual esses voláteis são primeiramente conduzidos para um "trap" de condensação e, em seguida, separados em uma coluna cromatográfica, sendo posteriormente detectados pelo espectrômetro de massa.

No presente trabalho foi escolhido o modo DTG-GC/MS, devido ao fato de que o processo de decomposição térmica liberta uma mistura de voláteis, que requer uma separação prévia na coluna cromatográfica. O procedimento de determinação consiste em submeter a amostra ao processo de decomposição térmica no sistema DTG, cujos voláteis libertados são conduzidos através de uma interface para um tubo "trap", que permanece recoberto por uma unidade de resfriamento contendo gelo seco. Após o término do processo de decomposição, esta unidade de resfriamento é substituída por uma unidade de aquecimento. Os voláteis são carregados para a coluna cromatográfica por uma vazão contínua de gás e separados em ordem crescente de polaridade. Esses compostos são submetidos a uma fonte de íons, onde através de um processo de impacto de elétrons de alta energia são gerados íons

positivos e negativos. Os íons formados são acelerados em direção ao analisador de massas, nesse caso um quadrupolar, no qual variando-se o campo elétrico, pode-se efetuar uma varredura de massas, sendo os íons selecionados direcionados para um sistema de detecção. Como resultado obtém-se os espectros de massas dos compostos analisados na relação massa/carga (m/z).

As curvas TG/DTA foram obtidas no sistema DTG-50, marca Shimadzu, no intervalo de temperatura de 25-900°C, utilizando massa de amostra de aproximadamente 1 mg, cadinho de alumina para amostra e referência, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ e atmosfera dinâmica de He (50 mL min⁻¹), com pureza de 99,999%.

Os cromatogramas e os espectros de massas foram obtidos, respectivamente, por um cromatógrafo (modelo GC-14B) acoplado ao detector de massa (modelo QP-5000), ambos marca Shimadzu. A temperatura do detector e do injetor foram mantidos a 250°C, utilizando He (pureza 99,999%) como gás de arraste (30 mL min⁻¹). Para a coluna cromatográfica (tipo empacotada) e o tubo "trap" utilizou-se como adsorvente Tenax TA 60/80 mesh.

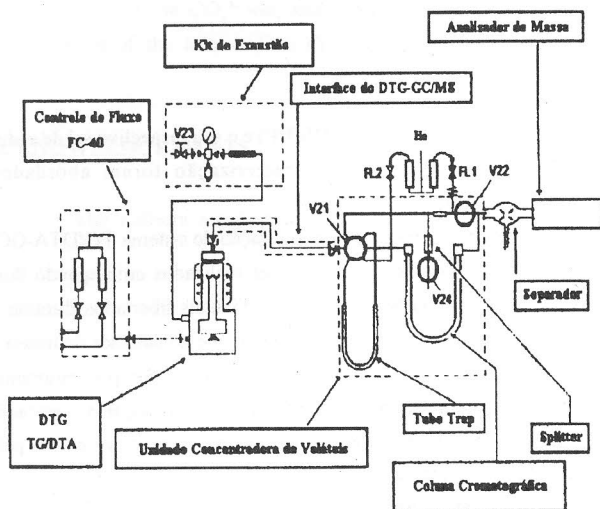


FIG. 1 - Configuração do sistema TG/DTA-GC/MS.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas TG/DTA simultâneas do ácido H-DMBP e do sal de sódio Na-DMBP, respectivamente. As curvas TG mostram que esses compostos são anidros, embora o Na-DMBP apresente tendência de adsorver água superficial do ambiente. Em seguida ocorrem perdas de massa indicando a decomposição térmica total dos compostos. As curvas DTA evidenciam eventos exotérmicos sem retorno a linha base, relativo a processos consecutivos.

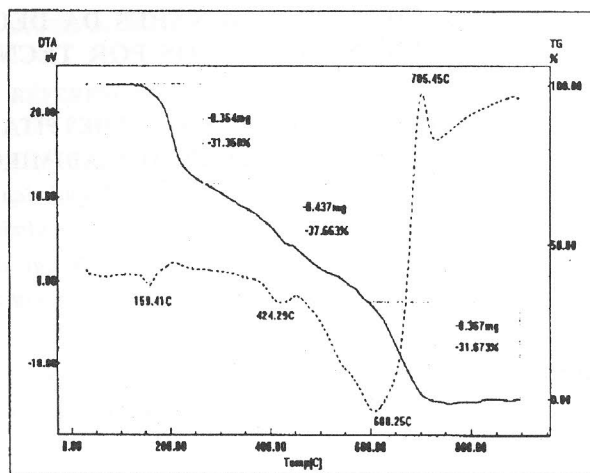


FIG. 2 - Curvas TG/DTA do H-DMBP obtidas em atmosfera dinâmica de He (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, massa de amostra de 1,101 mg.

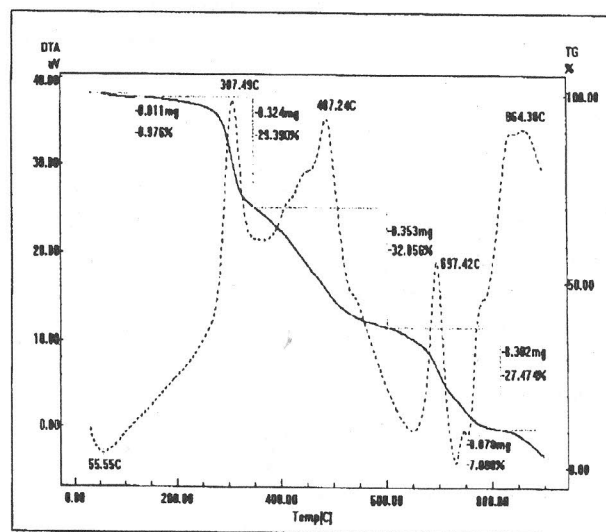


FIG. 3 - Curvas TG/DTA do Na-DMBP obtidas em atmosfera dinâmica de He (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, massa de amostra de 1,159 mg.

Várias programações de temperatura foram testadas para otimização de parâmetros como separação, resolução e intensidade dos picos. Observou-se que a separação cromatográfica dos produtos volatilizados na decomposição térmica dos compostos ocorre numa programação de temperatura para um tempo de retenção relativamente alto, quando comparado com outros tipos de materiais, como mostra a Tabela 1.

TABELA 1

Programação de Temperatura do Cromatógrafo com Tempo Total de 52 minutos.

PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA		
Razão de Aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	80	5
10	160	10
10	240	10
10	300	5

As Figuras 4 e 5 apresentam o cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa de cada pico, obtidos com a programação de temperatura da Tabela 1. Os picos iniciais que aparecem nesses cromatogramas, considerados como picos mal resolvidos (separados no mesmo tempo de retenção) são atribuídos a gases como CO₂, CO, O₂ e outros, visto que a coluna utilizada não é apropriada para separação desses gases.

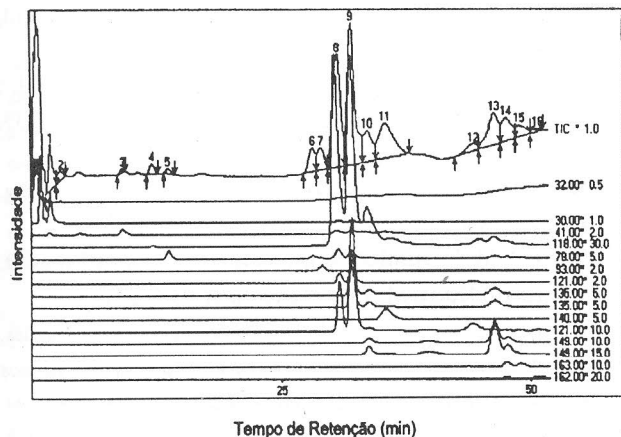


FIG. 4 - Cromatograma total do H-DMBP e os respectivos cromatogramas de massa, obtidos com tempo de retenção de 52 minutos, detector = 1,0 kV, relação massa/carga no intervalo de scan de 1 segundo.

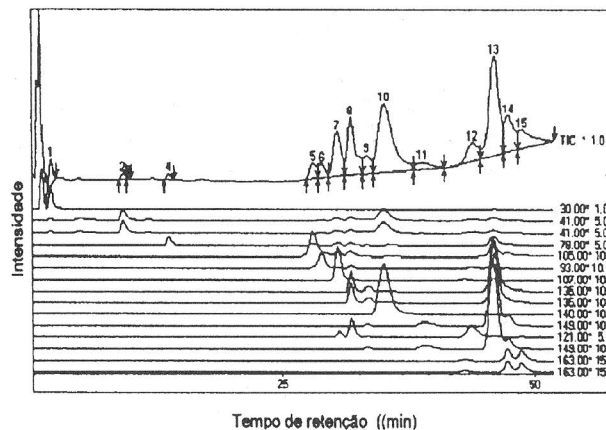


FIG. 5 - Cromatograma total do Na-DMBP e os respectivos cromatogramas de massa, obtidos com tempo de retenção de 52 minutos, detector = 1,0 kV, relação massa/carga no intervalo de scan de 1 segundo.

Observa-se que alguns picos apresentaram baixa intensidade, indicando a presença de compostos com concentrações relativamente menores, quando comparados com os picos mais intensos. Para cada pico separado, ou seja, para cada pico apresentado no cromatograma, foram obtidos os respectivos espectros de massas.

A partir da comparação dos espectros obtidos com os contidos na biblioteca de dados [7] foi possível identificar os compostos voláteis resultantes da decomposição térmica. Os resultados obtidos a partir dessa comparação são apresentados nas Tabelas 2 e 3. Em relação ao detector de massas, utilizou-se o método de detecção no intervalo de massa molecular de 30 a 350, e intervalo de "scan" de 1 segundo.

TABELA 2

Resultados obtidos a partir do espectro de massa de cada pico do cromatograma total dos produtos volatilizados na decomposição térmica do composto H-DMBP.

Pico N°	Tempo de Retenção (min)	Composto Identificado
1	2,104	formaldeído
2	3,160	metanol
3	9,357	acetonitrila
4	12,293	clorofórmio
5	13,861	benzeno
6	28,228	benzenometanamina
7	29,075	2-metil,piridina
8	30,729	3-etil-5-metil,piridina

TABELA 2

Resultados obtidos a partir do espectro de massa de cada pico do cromatograma total dos produtos volatilizados na decomposição térmica do composto H-DMBP. Cont. ...

Pico N°	Tempo de Retenção (min)	Composto Identificado
9	32,065	N,N,2-trimetil-benzeno
10	33,724	N,N,2-trimetil-benzeno
11	35,531	metanamina
12	44,417	1-etenil-2-piridinona
13	46,459	N,N,3,5-tetrametil-benzeno
14	47,675	N,N,2,6-tetrametil-benzeno
15	49,013	Alfa-nitro-p-xileno
16	50,883	Alfa-nitro-p-xileno

TABELA 3

Resultados obtidos a partir do espectro de massa de cada pico do cromatograma total dos produtos volatilizados na decomposição térmica do composto Na-DMBP.

Pico N°	Tempo de Retenção (min)	Composto Identificado
1	1,517	formaldeído
2	8,883	acetonitrila
3	9,633	acetonitrila
4	13,433	benzeno
5	27,500	benzenometanamina
6	28,600	4-metil-piridina
7	29,667	N-metil-anilina
8	31,300	N,N,2-trimetil-benzenamina
9	33,117	N,N,3-trimetil-benzenamina
10	34,117	metanamina
11	38,050	N-(2,4-dimetilfenil)-formamida
12	41,117	1-etenil-2-piridinona
13	44,717	N,N,3,5-tetrametil-benzenamina
14	46,983	2,3-dimetoxi-benzonitrila
15	48,317	2,3-dimetoxi-benzonitrila

CONCLUSÕES

A partir da interpretação dos resultados obtidos, observa-se que, provavelmente, ocorreram reações e/ou rearranjos dos voláteis libertados na decomposição, com a formação de novos compostos. Essa proposição é baseada observando-se alguns compostos derivados de aminas heterocíclicas aromáticas, como os derivados da piridina, que podem estar sendo formados durante a decomposição térmica. A identificação de compostos como a benzenometanamina e derivados da benzenamina resultam de perdas parciais da molécula do composto durante a decomposição. Porém, a identificação de clorofórmio e metanol, que não deveriam aparecer, é explicada porque esses compostos são utilizados na síntese do ácido H-DMBP.

A obtenção de cromatogramas com melhor separação está sendo estudada, de forma a definir as etapas de decomposição térmica desses compostos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de Bolsas; à Sinc do Brasil pelo suporte técnico fornecido; à FAPESP pela concessão da instrumentação utilizada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MELIOS, C.B.; TORRES, V.R.; MOTA, M.H.A.; TOGNOLLI, J.O. & MOLINA, M. 1984. *Analyst*, 109, 385.
- MELIOS, C.B.; SOUZA CAMPOS, J.T.; MAZZEU, L.L.; MOLINA, M. & TOGNOLLI, J.O. 1987. *Inorg. Chim. Acta*, 139, 163.
- MELIOS, C.B.; REDIGOLO, H. & MOLINA, M. 1989. *J. Inorg. Biochem.*, 36, 307.
- MIYANO, M.H.; MELIOS, C.B.; RIBEIRO, C.A.; REDIGOLO, H. & IONASHIRO, M. 1993. *Termochim. Acta*, 221, 53.
- MIYANO, M.H. 1996. Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, "Estudo Termoanalítico dos 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) em Diferentes Atmosferas".
- Shimadzu Corporation, Instruction Manual for DTG-GCMS - DTG-50 and GCMS-QP5000, Kyoto, Japan, 1996.
- Biblioteca de Dados NIST, Software da Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan, 1996.