

FILIPPE BOCCATO PAYOLLA

Síntese e caracterização de sabões metálicos de lantanídeos (III).

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni

Araraquara

2015

DADOS CURRICULARES

Formação acadêmica/titulação

2015

Doutorado em andamento em Biotecnologia.

Centro Universitário de Araraquara, UNIARA, Brasil.

Orientador: Antonio Carlos Massabni.

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

2013 - 2015

Mestrado em Química Inorgânica (Arar.).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Síntese, caracterização e aplicações de sabões de lantanídeos, Ano de

Obtenção: 2015.

Orientador: Sidney Jose Lima Ribeiro.

Coorientador: Antonio Carlos Massabni.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Palavras-chave: Lantanídeos; Sabões metálicos; Terras raras.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / Área: Química / Subárea: Química Inorgânica.

Grande Área: Engenharias / Área: Engenharia de Materiais e Metalúrgica.

2008 - 2012

Graduação em Química - Bacharelado.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Obtenção e caracterização de nanocompósitos transparentes e condutores de ITO/PVB: caracterizações ópticas e elétricas.

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi.

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Produção bibliográfica

Textos em jornais de notícias/revistas

1. **PAYOLLA, F. B.;** MASSABNI, A. C. As variedades alotrópicas do carbono. Química Viva, São Paulo, 13 fev. 2014.

2. MASSABNI, A. C.; PAYOLLA, F. B. Nobel - O computador ajudando a Química. Informativo CRQ-IV, São Paulo, 15 nov. 2013.

FILIPPE BOCCATO PAYOLLA

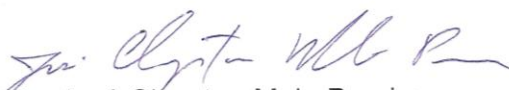
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 09 de outubro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Carlos Massabni - (Co-Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar / São Carlos – SP

Dedico esse trabalho a Deus por ter me concedido capacidade e inteligência.

Aos meus pais e irmão pelo carinho, amor e ensinamentos.

Aos meus amigos pelas conversas, ajuda, momentos de diversão e por estarem sempre presentes nos momentos em que se mostraram mais necessários.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores pela confiança, amizade e por me puxarem de volta quando me distanciei.

Aos companheiros de laboratório, técnicos do Departamento e aos professores que sempre foram prestativos.

Aos funcionários do Instituto de Química de Arararaquara por serem capazes de recepcionar todos tão bem.

“O talento é mais barato que o sal de cozinha. O que separa as pessoas
talentosas das pessoas de sucesso é muito trabalho duro.”

(Stephen King)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Tabela periódica – série dos lantanídeos.

Figura 1.2 – Diagrama de níveis de energia do Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Figura 1.3 – Mecanismos dos processos radiativos e não radiativos dos íons lantanídeos.

Figura 1.4 – Fórmula estrutural do ácido esteárico.

Figura 4.1 – Espectro no infravermelho do behenato de sódio.

Figura 4.2 – Espectro no infravermelho do behenato de neodímio.

Figura 4.3 – Espectro no infravermelho do behenato de európio.

Figura 4.4 – Espectro no infravermelho do behenato de disprósio.

Figura 4.5 – Espectro no infravermelho do behenato de térbio.

Figura 4.6 – Espectro no infravermelho do behenato de térbio entre 1450 e 1075 cm^{-1} .

Figura 4.7 – Espectro no infravermelho do behenato de itérbio.

Figura 4.8 – Representação da ligação entre o behenato bidentado e o íon lantanídeo.

Figura 4.9 – TG-DTG do behenato de sódio.

Figura 4.10 – TG-DTG do behenato de neodímio.

Figura 4.11 – TG-DTG do behenato de európio.

Figura 4.12 – TG-DTG do behenato de disprósio.

Figura 4.13 – TG-DTG do behenato de térbio.

Figura 4.14 – DSC do behenato de sódio.

Figura 4.15 – DSC do behenato de neodímio.

Figura 4.16 – DSC do behenato de európio.

Figura 4.17 – DSC do behenato de disprósio.

Figura 4.18 – DSC do behenato de térbio.

Figura 4.19 – DSC do behenato de itérbio.

Figura 4.20 – Espectro de excitação (619 nm) e emissão (393 nm) do behenato de európio a 298 K.

Figura 4.21 – MEV do behenato de sódio mostrando um aglomerado de cristais.

Figura 4.22 – MEV do behenato de sódio mostrando uma estrutura isolada.

Figura 7.1 – Espectros de excitação e de emissão do behenato de neodímio.

Figura 7.2 – Espectros de excitação e de emissão do behenato de térbio.

Figura 7.3 – Micrografias (MEV) do behenato de európio.

Figura 7.4 – Micrografias (MEV) do behenato de disprósio.

Figura 7.5 – Micrografias (MEV) do behenato de térbio.

Figura 7.6 – Micrografias (MEV) do behenato de itérbio.

Figura 7.7 – Micrografias (MEV) do behenato de sódio.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resultados das análises de %C e %H dos behenatos de lantanídeos obtidos.

Tabela 4.2 – Tabela com os valores dos resíduos das análises termogravimétricas dos complexos obtidos sem pentanol e com pentanol.

Tabela 4.3 – Transições eletrônicas obtidas pelos espectros de excitação e de emissão do behenato de európio a 298 K.

Tabela 4.4 – Valores utilizados para calcular os parâmetros de emissão de Judd-Ofelt do behenato de európio a 298 K.

LISTA DE ABREVIATÖES

DSC – Calorimetria diferencial exploratória.

TG – Termogravimetria.

DTG – Termogravimetria derivada.

IR – Espectroscopia de absorção no infravermelho.

ATR – Reflectância total atenuada.

DR-X – Difractometria de raios-X

%C – Porcentagem de carbono.

%H – Porcentagem de hidrogênio.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

Ln – Lantanídio.

RESUMO

Este trabalho descreve a obtenção de behenatos de Eu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} utilizando uma metodologia simples e que resulta em produtos de bom grau de pureza. Os compostos obtidos foram analisados por IR, TG-DTG, DSC, %C, %H, DR-X, luminescência e MEV. Os resultados confirmam a pureza dos complexos e uma das bandas do IR, picos de DR-X e as imagens obtidas pela MEV mostram a cristalinidade de todos os complexos. As análises de TG-DTG e DSC não indicam um comportamento de cristal líquido, confirmando suposições anteriores. As perdas de massas durante o aquecimento até 1000°C indicam que os compostos perdem fragmentos dos ligantes em temperaturas específicas. Os DR-X dos compostos após o aquecimento mostram que os resíduos finais são condizentes com os óxidos dos íons lantanídeos utilizados. A análise de luminescência mostrou a emissão dos complexos contendo Eu^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+} . Os parâmetros de Judd-Ofelt para o complexo de Eu^{3+} são condizentes com os encontrados na literatura para complexos semelhantes. Não foi possível obter os complexos em sua forma vítrea pois é difícil impedir sua cristalização mesmo utilizando nitrogênio líquido. Dados dos DR-X dos complexos indicam um dos eixos tendo 52 Å de comprimento, valor condizente com ligações ânion behenato-íon lantanídeo-ânion behenato. As estruturas dos complexos não foram totalmente elucidadas e análises mais aprofundadas serão necessárias. Todos os complexos apresentaram proporção molar de 3:1 (L:M).

Palavras-chave: sabões metálicos, behenato, ácido behênico.

ABSTRACT

The present study describes synthesis of Eu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} and Yb^{3+} behenates using a simple methodology resulting on high purity products. The compounds were analyzed using IR-Spectroscopy, TG-DTG, DSC, %C, %H, XRD, luminescence and SEM. The results show the purity of the compounds and, one of the bands of the IR, the XRD analysis and the SEM images, show the high cristalinity of all complexes. TG-DTG and DSC analyses do not show liquid crystal behavior, agreeing with the initial hypothesis. The mass losses until 1000 °C show that the compounds lose ligand fragments at specific temperatures. XRD of the residues are compatible with the respective lanthanide oxides. The luminescence analysis shows that the Eu^{3+} , Nd^{3+} and Tb^{3+} complexes have an appreciable emission. The Judd-Ofelt parameters obtained are compatible with the values found in the literature. It was not possible to obtain the complexes in a glass-form because it is difficult to prevent the crystallization of the complexes even with the use of liquid nitrogen. The XDR data indicate that one of the complexes axis has 52 Å of length, agreeing with a structure containing a behenate-lanthanide ion-behenate. The structures of the complexes were not fully elucidated and more analyses are necessary. All complexes presented a molar ratio of 3:1 (L:M).

Keywords: metallic soaps, behenate, behenic acid.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1	Íons lantanídios	16
1.2	Compostos de coordenação de lantanídios	17
1.3	Sabões metálicos	19
1.4	Sabões metálicos de lantanídios	20
1.5	Ácido esteárico e estearatos	21
1.6	Ácido behênico e behenatos	22
2	OBJETIVOS	23
3	METODOLOGIA	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5	CONCLUSÕES	51
6	REFERÊNCIAS	54
7	APÊNDICES	57

INTRODUÇÃO

Apesar de conhecidos há muito tempo e o estudo das características dos compostos ter sido iniciado nos anos quarenta, os ácidos graxos e sabões metálicos se mostram um campo promissor para pesquisas e desenvolvimento de produtos.

Várias indústrias já os utilizam em composições de cosméticos, graxas, tintas, óleos, alimentos, corantes, vernizes, borrachas, lubrificantes e mais uma infinidade de usos em todo o tipo de indústria. Por serem relativamente baratos e simples de se obter, os sabões metálicos podem ser produzidos *in situ* e sua produção passou a ser ainda maior com os avanços de técnicas de separação dos diferentes ácidos graxos presentes em gorduras e óleos.

Sabões de lantanídios têm interesse comercial pois apresentam luminescência e podem ser utilizados em conjunto com outros materiais para que a absorção de comprimentos de ondas específicos (característicos de cada íon lantanídio) possam ser transferidos para outros íons e, assim, as emissões em comprimentos de ondas diferentes sejam possíveis.

Aplicações em tecnologia foram estudadas por alguns autores e, por apresentarem comportamento de cristais líquidos, os sabões de lantanídios foram cogitados como material para criação de novas telas de cristal líquido. Tais aplicações ainda são cogitadas mas nenhum grande avanço foi citado na literatura.

O interesse científico nos sabões metálicos teve seu auge nas décadas de 60 e 70 mas sua importância industrial ainda é muito grande e, tentando entender melhor as características de compostos com prováveis usos na indústria, esse trabalho retoma o tema mostrando a síntese e a caracterização de lantanídios.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Íons Lantanídios

Os lantanídios são uma série de elementos da tabela periódica (Figura 1.1) com números atômicos variando entre 57 e 71, lantânio e lutécio, respectivamente. Também são chamados de terras raras sendo que essa definição inclui o ítrio e o escândio, de massas atômicas 39 e 21, respectivamente. As configurações eletrônicas dos lantanídios correspondem a $[Xe]4f^{N-1}5d^16s^2$ associadas ao semipreenchimento da subcamada $4f^N$, onde N varia de 1 a 7 e $[Xe]4f^N6s^2$ associadas ao preenchimento da $4f^N$, onde N varia de 8 a 14.

Os íons lantanídios têm o estado de oxidação +3 como o mais estável termodinamicamente e sua configuração eletrônica é $[Xe]4f^N$, tanto no estado sólido como em solução. Existem os estados de oxidação +2 e +4 sendo que todos os íons lantanídios apresentam o estado de oxidação +2 e são facilmente oxidados para o estado +3. Apenas cério, térbio, praseodímio e neodímio apresentam o estado de oxidação +4 em sólidos inorgânicos.

Os lantanídios apresentam características de ácidos duros e coordenam-se preferencialmente com bases duras que contenham oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

Figura 1.1 – Tabela periódica – série dos lantanídios.

1 H 1,01	2 He 4,00																			18 Ar 39,9	19 K 39,1	20 Ca 40,1	21 Sc 44,9	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,9	26 Fe 55,8	27 Co 58,9	28 Ni 58,7	29 Cu 63,5	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	35 Br 79,9	36 Kr 83,8	37 Rb 85,5	38 Sr 87,6	39 Y 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Tc (98)	44 Ru 101	45 Rh 103	46 Pd 106	47 Ag 108	48 Cd 112	49 In 115	50 Sn 119	51 Sb 122	52 Te 128	53 I 127	54 Xe 131	55 Cs 133	56 Ba 137	57-71 Série dos lantanídios	72 Hf 178	73 Ta 181	74 W 184	75 Re 186	76 Os 190	77 Ir 192	78 Pt 195	79 Au 197	80 Hg 201	81 Tl 204	82 Pb 207	83 Bi 209	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Série dos actinídios	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Nh (286)	113 Nh (288)	114 Nh (289)	115 Nh (290)	116 Nh (291)	117 Nh (292)	118 Nh (293)	119 Nh (294)	120 Nh (295)	121 Nh (296)	122 Nh (297)	123 Nh (298)	124 Nh (299)	125 Nh (300)	126 Nh (301)	127 Nh (302)	128 Nh (303)	129 Nh (304)	130 Nh (305)	131 Nh (306)	132 Nh (307)	133 Nh (308)	134 Nh (309)	135 Nh (310)	136 Nh (311)	137 Nh (312)	138 Nh (313)	139 Nh (314)	140 Nh (315)	141 Nh (316)	142 Nh (317)	143 Nh (318)	144 Nh (319)	145 Nh (320)	146 Nh (321)	147 Nh (322)	148 Nh (323)	149 Nh (324)	150 Nh (325)	151 Nh (326)	152 Nh (327)	153 Nh (328)	154 Nh (329)	155 Nh (330)	156 Nh (331)	157 Nh (332)	158 Nh (333)	159 Nh (334)	160 Nh (335)	161 Nh (336)	162 Nh (337)	163 Nh (338)	164 Nh (339)	165 Nh (340)	166 Nh (341)	167 Nh (342)	168 Nh (343)	169 Nh (344)	170 Nh (345)	171 Lu 175
----------------	-----------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------------------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	------------------

1.2. Compostos de coordenação de lantanídeos

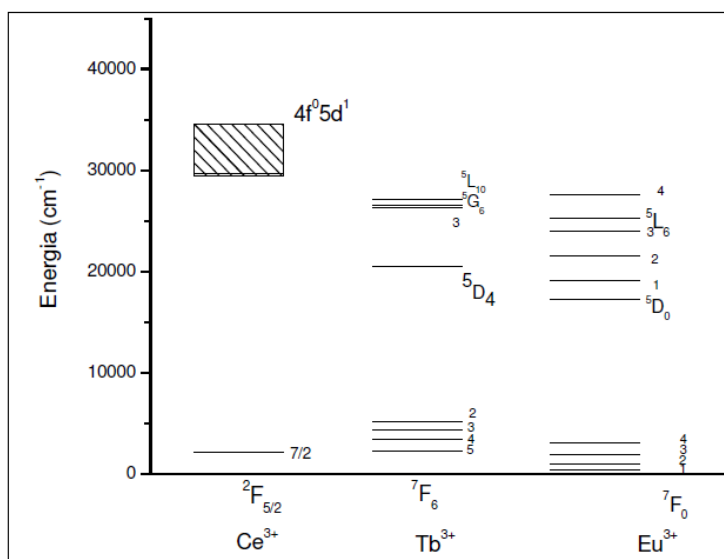
Os compostos de coordenação de lantanídeos podem formar-se a partir de reações químicas que envolvam um ou mais ligantes orgânicos ou íons inorgânicos com sais de terras raras e podem ser obtidos complexos quelatos ou polímeros de coordenação. Complexos de coordenação quelantes formam-se quando dois ou mais átomos do ligante efetuam ligações coordenadas ao mesmo átomo metálico. Polímeros de coordenação são compostos que se estendem “infinitamente” em uma, duas ou três dimensões. As ligações são do tipo metal-ligante em ponte com menor ou maior caráter covalente. O ligante deve ser um grupo orgânico ou inorgânico em ponte. Esses polímeros são também conhecidos como redes de coordenação metalorgânicas ou estruturas metalorgânicas com ligações mais ou menos covalentes entre metal e ligante e também com outras interações (ligação de hidrogênio, eletrostática ou van der Waals).

Normalmente o número de coordenação dos complexos de lantanídeos pode variar de 6 a 12 no estado sólido ou em solução.

À medida que o ligante interage na esfera de coordenação dos Ln^{3+} , os níveis eletrônicos originados nos orbitais $4f$ dos Ln^{3+} são ligeiramente afetados pelo campo externo do ligante apresentando um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos. Tal fato ocorre porque nos Ln^{3+} , exceto no lantânio +3, os orbitais $4f$ são considerados internos e estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais externos $5s^2 5p^6$. É possível observar tal característica nos espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos de lantanídeos que apresentam bandas estreitas e de baixa intensidade. Essas bandas apresentam caráter complexo em função do grande número de níveis eletrônicos, como pode ser visto na Figura 1.2. Sendo assim, os estados de energia dos íons lantanídeos são originados devido à quebra de degenerescência da configuração $4f^N$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante. A partir disso, observam-se muitas propriedades químicas e físicas semelhantes ao íon livre e fortes evidências de caráter predominantemente iônico das ligações Ln^{3+} -ligante.

A ausência de direcionalidade das interações entre o Ln^{3+} e o ligante, faz com que o número de coordenação e a geometria destes complexos sejam determinados principalmente pelo tamanho do íon central e pelas características do ligante. Estas características podem ser a conformação energética, o tamanho, a natureza da carga dos grupos doadores e a interações entre estes grupos.

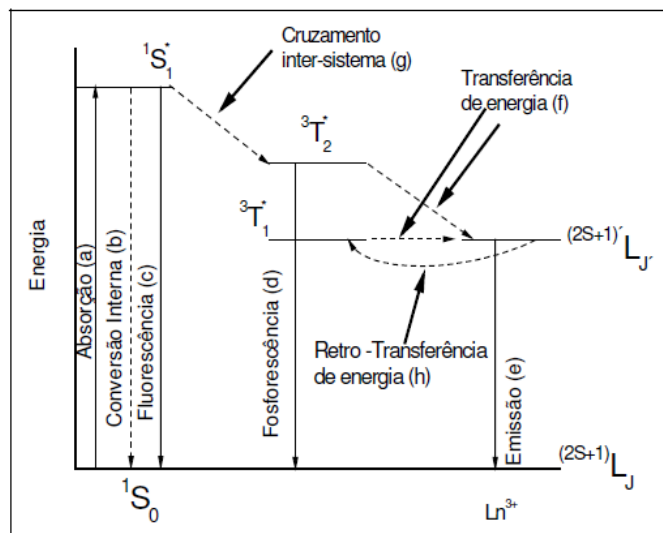
Figura 1.2 – Diagrama de níveis de energia do Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} .



Fonte: adaptação BLASSE, GRABMAIER, 1994.

Na Figura 1.3 é possível observar os mecanismos de emissão dos íons lantanídeos, através da população do estado excitado e subsequente relaxação para o estado fundamental, através do decaimento radiativo (emissão de fótons) e não radiativos (relaxação multifônons, cruzamento intersistema, conversão interna, transferência de energia).

Figura 1.3 – Mecanismos dos processos radiativos e não radiativos dos íons lantanídeos.



Linhas tracejadas e cheias: processos não radiativos e radiativos, respectivamente.

1.3. Sabões metálicos

Um sabão, como o termo é comumente usado, é o sal de sódio ou de potássio de ácidos orgânicos de alta massa molecular, como, por exemplo, palmitato de sódio, estearato de potássio e oleato de sódio [1]. Os sabões metálicos diferem dos sabões comuns pelo fato de apresentarem em suas composições outros metais não pertencentes à família dos metais alcalinos. Eles apresentam algumas propriedades dos sabões comuns: são insolúveis em água e, em geral, sua solubilidade cresce com a cadeia em solventes orgânicos apolares [2,3].

Os sabões metálicos têm sido utilizados industrialmente há mais de um século. Estão presentes em tintas, vernizes, graxas, lubrificantes, secantes, cosméticos, produtos farmacêuticos e plásticos [2,4]. Na década de 50 eram utilizados cerca de 27 metais e 12 ácidos graxos para a obtenção de sabões metálicos e sua preparação era limitada pela produção de ácidos graxos de alto grau de pureza. Os principais sabões obtidos eram os estearatos, linoleatos, palmitatos, oleatos e naftenatos de Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} [2].

As propriedades físicas e químicas dos sabões metálicos dependem dos metais e dos ácidos graxos utilizados. Sabões de ácidos saturados são, em geral, sólidos amorfos e quando finamente divididos. As cores são similares às cores dos sais dos respectivos cátions. Por exemplo, os sais de Ni^{2+} são verdes, de Cu^{2+} são verde-azulados, de Co^{2+} são roxos, de Fe^{3+} são marrom-avermelhados, de Al^{3+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} são brancos [2,4,5].

Os sabões metálicos não possuem pontos de fusão característicos, mas sim, faixas de temperaturas nas quais ocorre a fusão. A temperatura de fusão é mais dependente do número de átomos de carbono e da presença ou não de insaturações do que do metal presente no sabão. As temperaturas de fusão descritas na literatura nem sempre estão em concordância entre si, pois, sabões isentos de ácidos graxos livres ou de sais/óxidos do metal que não reagiram são de difícil obtenção [5-8].

1.4. Sabões metálicos de lantanídeos

Embora os sabões de terras-raras sejam estudados há algum tempo, a ocorrência de mesomorfismo (do grego *mesos* morphe: entre dois estados) foi constatada apenas recentemente. Marques *et al.* [9] encontraram características de cristais líquidos em sabões de Ce (III). Binnemans *et al.* [10] descreveram o comportamento de mesofases de tetradecanoatos de lantanídeos (III) e homólogos de cadeias maiores.

O processo de vitrificação de complexos de ânions de ácidos graxos com lantanídeos é pouco conhecido. Binnemans *et al.* [11] descreveram a formação de materiais vítreos resfriando complexos líquido-cristalinos de lantanídeos e Corkery e Martin [12] obtiveram decanoatos de európio (III) vitrificados e decanoatos de lantanídeos (III) dopados com európio (III). A característica comum desses complexos é a presença de longas cadeias alquílicas que dificultam a cristalização dos compostos fundidos.

Vidros dopados com lantanídeos têm atraído muito interesse pelo seu potencial uso em lasers ou componentes ativos em dispositivos fotônicos [13-15]. Esses materiais são obtidos pela fusão, seguida de rápido resfriamento.

Cristais líquidos apresentam propriedades características tanto de líquidos como de sólidos. Eles são fluidos como os líquidos, mas se orientam como cristais [15]. As várias fases dos cristais líquidos (mesofases) podem ser caracterizadas pelo seu arranjo posicional (moléculas ordenadas em uma estrutura) ou quanto à sua orientação (moléculas apontando para a mesma direção).

Alguns sabões de lantanídeos apresentam propriedades de cristais líquidos o que é de grande interesse tecnológico. Dodecanoatos de lantânio, cério, praseodímio e neodímio apresentam características de materiais mesógenos [16]. Sabões de terras-raras e suas combinações de propriedades óptico-luminescentes e magnéticas com a organização supramolecular dos cristais líquidos podem permitir a obtenção de materiais funcionais com propriedades físicas singulares [15-17].

Sabões metálicos são conhecidos também pelo seu uso em catálise. Por exemplo, o naftenato de molibdênio catalisa a reação de propileno com peróxidos orgânicos resultando em óxido de propileno. Sabões metálicos são também utilizados como catalisadores em processos de oxidação de alguns compostos orgânicos. Pesquisas em catálises específicas, utilizando sabões de lantanídeos, é um campo a ser explorado.

Alguns autores obtiveram carboxilatos de cério (III) de cadeias longas que poderiam ser utilizados como filmes poliméricos fotossensíveis e Mehrotra *et al.* [18] apresentaram os resultados de alguns carboxilatos trivalentes de lantanídeos (III) com interesse especial nas propriedades de suas soluções.

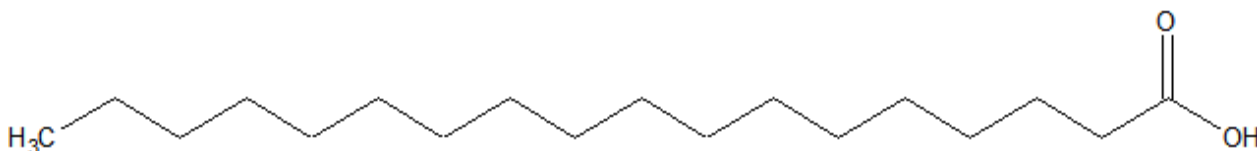
1.5. Ácido esteárico e estearatos

O ácido octadecanóico, mais conhecido como ácido esteárico, é um ácido graxo saturado (monocarboxílico) de cadeia linear contendo 18 átomos de carbono e um grupo COOH. Encontrado em gorduras vegetais e animais, é obtido pelo tratamento da gordura com água e altas pressões. Sua fórmula está na Figura 1.4.

Amplamente usado nas indústrias alimentícia e farmacêutica e de lubrificantes o ácido esteárico é um ácido graxo muito estudado graças à sua versatilidade e fácil obtenção. Usado em graxas, lubrificantes, como aditivos em suplementos alimentares, camada de proteção em metais, plásticos e fármacos, este ácido apresenta aplicações simples bem como aplicações em tecnologias mais avançadas. Binnemans *et al.* [12] mostraram ser possível obter materiais vítreos de estearatos de lantanídeos. Tais materiais apresentam propriedades ópticas similares às dos vidros-óxidos contendo lantanídeos sendo obtidos pela rápida refrigeração dos estearatos de lantanídeos fundidos.

Também é possível usar o ácido esteárico para se obter nanopartículas de prata pelo aquecimento do estearato de prata até a oxidação do estearato a CO₂. Algumas pesquisas mostram que o ácido esteárico pode ser o menos prejudicial para o organismo humano que os outros ácidos graxos, o que sustenta seu uso em cápsulas e comprimidos de fármacos.

Figura 1.4. Fórmula estrutural do ácido esteárico.



1.6. Ácido behênico e behenatos

O ácido docosanóico, mais conhecido como ácido behênico, é um ácido graxo saturado (monocarboxílico) de cadeia linear contendo 22 átomos de carbono e um grupo COOH. O behenato de prata é comumente usado como material térmico-fotográfico.

Os carboxilatos de prata de cadeia linear apresentam uma estrutura em camadas e, mesmo que essa estrutura ainda não esteja totalmente esclarecida, houve muitos avanços na sua elucidação.

O behenato de prata está entre os behenatos mais estudados, pois ele é usado como referência para calibração de difratômetros de raios-X. A aplicação

mais conhecida do ácido behênico é na obtenção de nanopartículas de prata. Liu *et al.* [19] estudaram a decomposição térmica do behenato de prata e a formação de nanopartículas. É possível obter nanopartículas de 7 nm de diâmetro aquecendo-se o behenato de prata a 190 °C. O aumento da temperatura acarreta a formação de nanopartículas maiores.

Outra característica interessante do ácido behênico e dos ácidos graxos em geral é sua capacidade de formar dímeros. As ligações O-H atuam como doadores de prótons e as ligações C=O atuam como receptores de prótons, fazendo com que esses ácidos sejam suscetíveis a estudos de ligação de hidrogênio. Os dímeros do ácido behênico podem ser *cis* ou *trans* e eles coexistem na fase cristalina em todas as temperaturas. É possível alterar a proporção das formas *cis* e *trans* variando-se a temperatura. A forma *trans* é favorecida em baixas temperaturas sendo 96% da composição total a uma temperatura de 10 K [20].

OBJETIVOS

Esse trabalho tem por objetivo a obtenção de behenatos de íons lantanídeos e sua caracterização pois, apesar de já terem sido descritos na literatura, foram caracterizados apenas na forma de filmes finos e não existem informações dos complexos na forma cristalina ou vítrea.

METODOLOGIA

Os complexos foram obtidos utilizando-se cloretos e nitratos dos íons lantanídeos preparados a partir dos óxidos de neodímio, európio, disprosio, térbio e itérbio (Lumitech, 99,5%), ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95%) e ácido behênico (Sigma-Aldrich, 99%).

O ácido graxo selecionado foi adicionado a 100 mL de uma solução de água, etanol e pentanol 1:1:1 (v/v/v) sob aquecimento e agitação constantes. Após a dissolução, foi adicionada quantidade equimolar de hidróxido de sódio (solução 0,50 mol.L⁻¹), gota a gota. O aquecimento foi interrompido e a agitação foi mantida por 1 hora.

Após o período de agitação, foi adicionada quantidade equimolar de cloreto/nitrato do íon lantanídeo 3:1 (L:M) gota a gota, sob constante agitação até ocorrer a precipitação de um sólido aparentemente branco. A solução contendo o precipitado branco foi mantida em repouso por 24 horas, para garantir uma melhor formação de cristais e, após esse período, foi feita a filtração e a lavagem do precipitado (água, etanol, pentanol e acetona, 3 vezes cada).

Após a lavagem, o complexo resultante foi mantido em dessecador contendo silicagel por 3 dias. Os complexos foram macerados e armazenados em frascos eppendorf.

Os espectros no infravermelho do sal de sódio e dos complexos foram obtidos usando-se um espectrômetro FT-IR Vertex 70 da Bruker com acessório ATR e os espectros dos ácidos puros foram obtidos usando-se o espectrômetro FT IR Nicolet iS5 da Thermo Fischer Scientific Inc. em pastilhas de KBr. A região analisada em todos os casos foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

As curvas de DSC foram obtidas usando-se o *TA Instruments Differential Scanning Calorimeter (DSC-2920)* com fluxo de nitrogênio de 70 mL/min, sendo que os eventos exotérmicos estão direcionados para cima. Todas as curvas foram obtidas usando-se uma programação cíclica de aquecimento e resfriamento.

As curvas termogravimétricas dos complexos foram registradas utilizando-se o equipamento *SEIKO EXSTAR 6000 Simultaneous DTA-TGA*. Os compostos foram analisados de acordo com as seguintes condições experimentais: atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de 20°C / min. e intervalo de temperatura de 25°C a 900°C. Foram utilizados cadinhos de α -alumina.

As análises de luminescência foram obtidas utilizando um fluorímetro da Horiba Jobin Yvon, modelo Spex Fluorolog-3 com lâmpada de xenônio de 400 W.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os compostos analisados apresentaram proporção molar 3:1 (L:M), ou seja, Bh_3Nd , Bh_3Eu , Bh_3Dy , Bh_3Tb e Bh_3Yb .

As análises de IR apresentaram resultados similares para todos os behenatos de lantanídeos e para confirmar a coordenação dos ligantes behenato foi utilizada a diferença (Δ) entre as bandas relativas aos estiramentos antissimétrico (ν_a) e simétrico (ν_s) do grupo COO^- .

O behenato de sódio é um composto iônico e, portanto, seu Δ foi utilizado como referência. Valores de Δ maiores indicam que o behenato apresenta coordenação a um íon metálico por apenas um dos átomos de oxigênio (monodentado), valores de Δ menores indicam coordenação a um íon metálico por dois átomos de oxigênio (bidentado) e valores de Δ ligeiramente menores indicam coordenação a dois íons metálicos por dois átomos de oxigênio do mesmo ligante (ponte) [21].

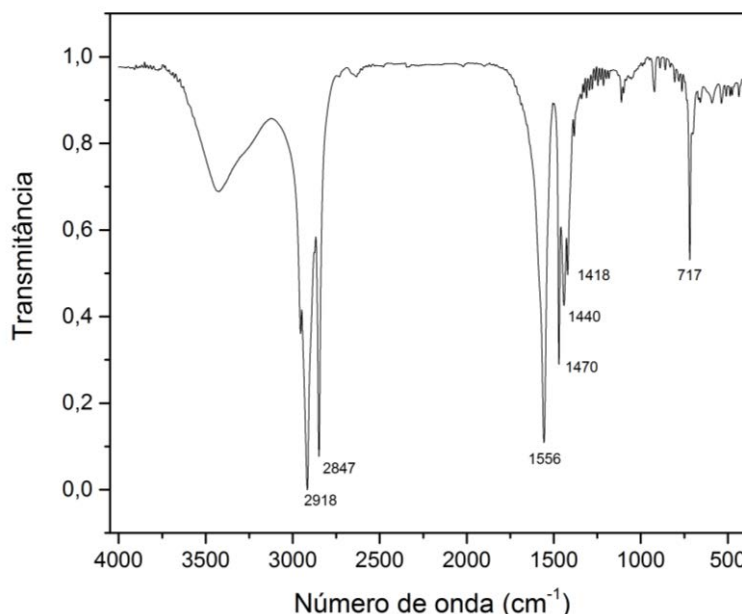
O espectro no infravermelho do behenato de sódio da Figura 4.1 apresenta bandas características e comuns ao behenato de prata já conhecido da literatura [22].

As duas bandas intensas em 2487 e 2918 cm^{-1} do behenato de prata foram atribuídas às vibrações simétricas $\nu_s(\text{CH}_2)$ e antissimétricas $\nu_a(\text{CH}_2)$ do grupo metileno, respectivamente. Os dois picos estreitos e intensos em 1556 e 1418 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e antissimétrico $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ do grupo carboxilato, respectivamente. O pico em 717 cm^{-1} foi atribuído à vibração no plano do grupo CH_2 quando existem mais de 4 grupos CH_2 no ligante e as bandas bem resolvidas entre 1400 e 1100 cm^{-1} indicam que todos as cadeias alquílicas do behenato de sódio estão na conformação *trans*.

É possível observar, em todos os compostos, a banda larga do estiramento do grupo O–H da água em 3500 cm^{-1} o que demonstra que a obtenção de complexos totalmente isentos de água é difícil de ocorrer. O tempo e as condições de armazenamento das amostras mostraram a tendência de os complexos absorverem moléculas de água e apresentarem uma (mono) ou meia (hemi) molécula de água na fórmula molecular.

O Δ_{BhNa} foi de 138 cm^{-1} e esse valor será usado para identificar o tipo de ligação entre os átomos de oxigênio dos ligantes behenato e os íons lantanídios.

Figura 4.1 – Espectro no infravermelho do behenato de sódio.

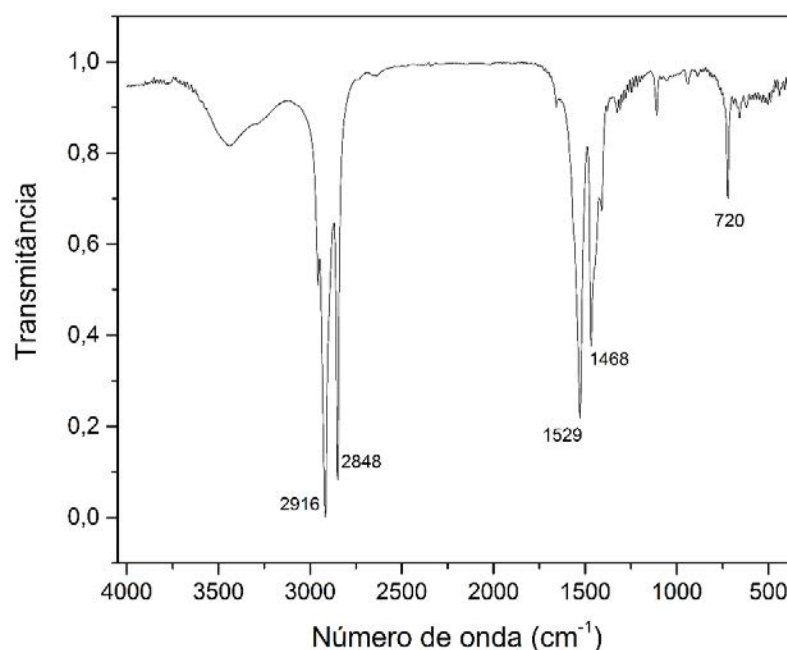


Na Figura 4.2 está o espectro no infravermelho do behenato de neodímio (Bh_3Nd) e a identificação das suas bandas será feita de modo semelhante ao do behenato de sódio. As duas bandas intensas em 2916 e 2848 cm^{-1} foram atribuídas a $\nu_s(\text{CH}_2)$ e a $\nu_a(\text{CH}_2)$. Os picos estreitos em 1529 e 1468 cm^{-1} podem ser atribuídos a $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e a $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ e o pico estreito em 720 cm^{-1} aos grupos CH_2 o que indica um empacotamento da cadeia cristalina numa estrutura triclinica ou hexagonal o que acontece com alguns carboxilatos de prata.

A banda característica do estiramento da ligação O–H em 3500 cm^{-1} evidencia a presença de água não sendo possível afirmar o número de moléculas de água por molécula do complexo.

O Δ_{BhNd} obtido foi de 61 cm^{-1} , aproximadamente metade do valor obtido para o behenato de sódio, e indica que cada ligante behenato deve estar ligado ao neodímio pelos dois átomos de oxigênio, sendo, portanto, um ligante bidentado.

Figura 4.2 – Espectro no infravermelho do behenato de neodímio.



O espectro do behenato de európio (Bh_3Eu) da Figura 4.3 não apresenta bandas diferentes do behenato de neodímio, evidenciando, assim, a semelhança na coordenação dos behenatos nos dois complexos.

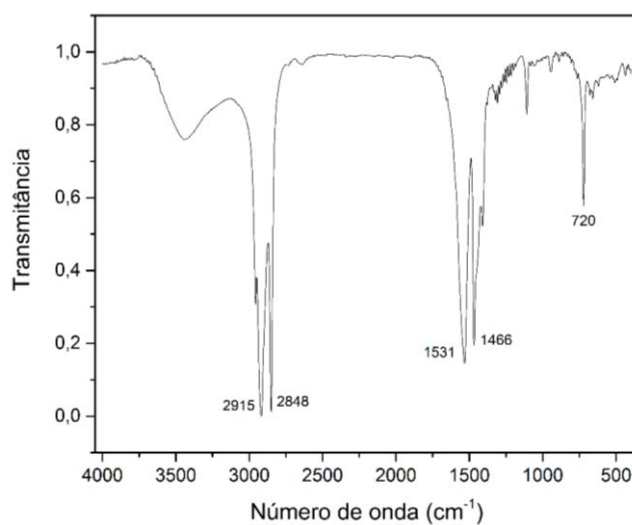
As bandas em 2915 e 2848 cm^{-1} foram atribuídas a $\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$, respectivamente. As bandas em 1531 e 1466 cm^{-1} são referentes a $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, respectivamente. O pico estreito e intenso em 720 cm^{-1} é um indicativo do empacotamento cristalino triclinico ou hexagonal dos behenatos ligados ao íon Eu^{3+} .

Novamente a banda larga em 3500 cm^{-1} indica a presença de água na amostra e a dificuldade de armazenamento por causa da umidade do ar.

O Δ_{BhEu} obtido para o behenato de európio foi de 65 cm^{-1} e indica a presença de behenatos coordenados por ambos os oxigênios, sendo assim, um ligante bidentado.

O espectro do behenato de disprosio (Bh_3Dy) da Figura 4.4 também não difere muito dos espectros dos outros complexos de lantanídios obtidos.

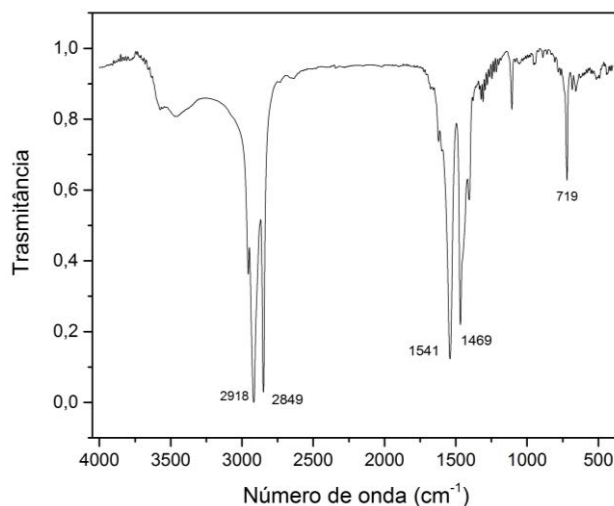
Figura 4.3 – Espectro no infravermelho do behenato de európio.



As bandas intensas em 2918 e 2849 cm⁻¹ foram atribuídas a $\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$, respectivamente. Os picos estreitos em 1541 e 1469 cm⁻¹ foram atribuídos a $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ e serão utilizados para calcular o Δ e propor o tipo de ligação entre o Dy³⁺ e os behenatos.

O pico intenso em 719 cm⁻¹ novamente indica o empacotamento cristalino dos ligantes em uma estrutura triclinica ou hexagonal. As bandas entre 1400 e 1100 cm⁻¹ são referentes aos grupos CH₂ presentes nos behenatos. A presença de água no complexo é evidenciada pela banda larga em 3500 cm⁻¹ e é uma banda que ocorre para todos os complexos obtidos.

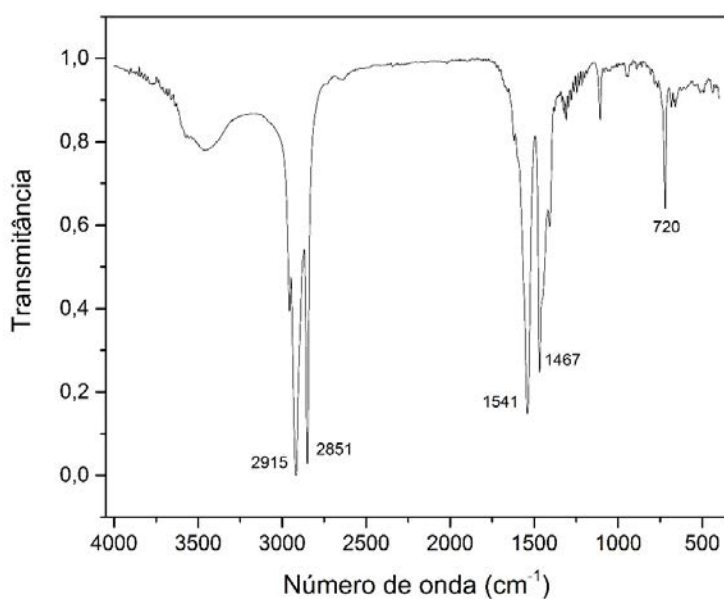
Figura 4.4 – Espectro no infravermelho do behenato de disprosio.



O Δ_{BhDy} obtido para o behenato de disprósio foi de 72 cm^{-1} o que indica que os behenatos são ligantes bidentados. Essa suposição será confirmada quando as análises para determinação da estrutura dos complexos forem terminadas.

Na Figura 4.5 está o espectro no infravermelho do behenato de térbio (Bh_3Tb).

Figura 4.5 – Espectro no infravermelho do behenato de térbio.

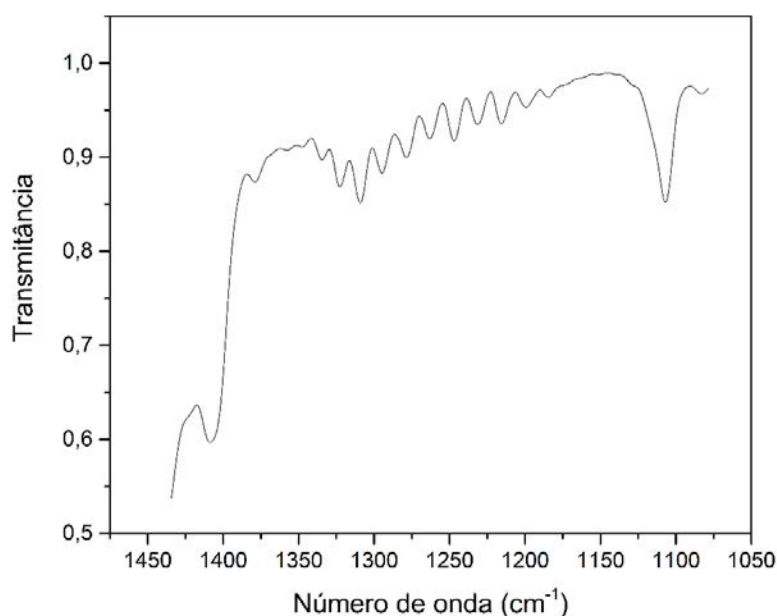


As bandas intensas em 2915 e 2851 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$, respectivamente. As bandas estreitas em 1541 e 1467 cm^{-1} serão utilizadas no cálculo do Δ e foram atribuídas a $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, respectivamente. A banda em 720 cm^{-1} indica o empacotamento cristalino triclinico ou hexagonal dos ligantes e sua intensidade parece ser diretamente proporcional à cristalinidade do complexo sólido.

A banda larga em 3500 cm^{-1} evidencia a presença de água e as bandas entre 1400 e 1100 cm^{-1} , apresentadas na Figura 4.6, são referentes aos grupos CH_2 dos behenatos.

O Δ_{BhTb} obtido para o behenato de térbio foi de 74 cm^{-1} e também indica os behenatos presentes como sendo ligantes bidentados.

Figura 4.6 – Espectro no infravermelho do behenato de térbio entre 1450 e 1075 cm^{-1} .



É possível observar a presença de bandas bem resolvidas entre 1400 e 1100 cm^{-1} no espectro da Figura 4.6. Essas bandas são características da vibração angular antissimétrica fora do plano dos grupos CH_2 e indicam que todos as cadeias alquílicas dos behenatos estão numa conformação *trans*.

O espectro do behenato de itérbio (Bh_3Yb) apresenta as mesmas bandas dos outros complexos, como pode ser observado na Figura 4.7.

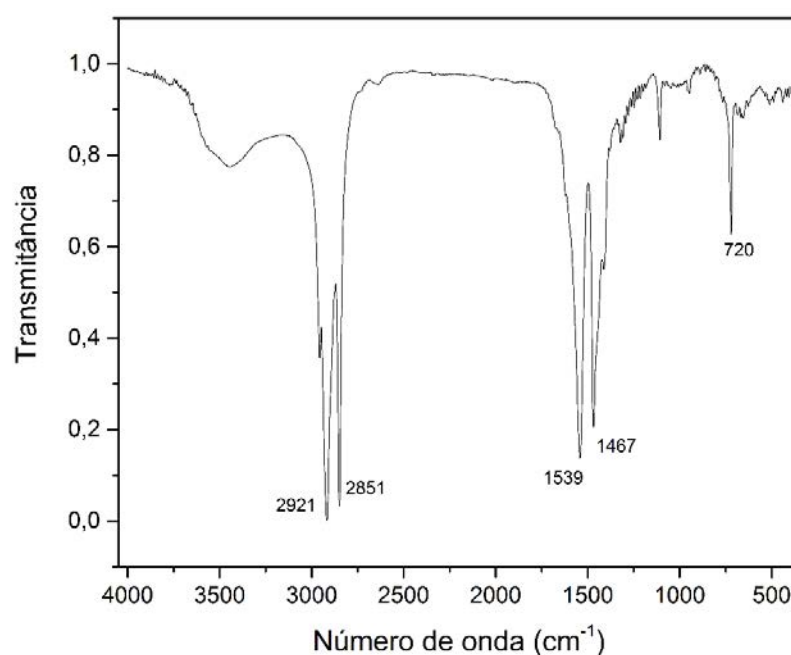
As bandas em 2921 , 2851 , 1539 e 1467 cm^{-1} foram atribuídas ao $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_a(\text{CO}_2^-)$, respectivamente. A banda em 720 cm^{-1} indica a cristalinidade dos ligantes behenatos bem como seu empacotamento triclinico ou hexagonal.

Novamente é possível observar a banda larga em 3500 cm^{-1} característica do estiramento do grupo O-H da água.

O Δ_{BhYb} obtido para o behenato de itérbio foi de 72 cm^{-1} e indica que os behenatos presentes são ligantes bidentados.

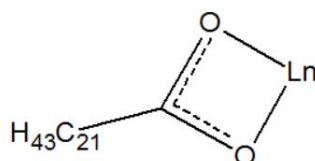
Não foi possível observar nos espectros bandas na região de 1700 cm^{-1} que são características do grupo COOH o que indica que todo o ácido behênico adicionado no início da síntese foi complexado ou eliminado nas etapas de lavagem.

Figura 4.7 – Espectro no infravermelho do behenato de itérbio.



Por meio do cálculo do Δ de cada complexo foi possível identificar que todos os complexos apresentam os behenatos como ligantes bidentados. Na Figura 4.8 está uma representação das ligações entre os behenatos e os íons lantanídeos.

Figura 4.8 – Representação da ligação entre o behenato bidentado e o íon lantanídeo.



Os resultados das análises dos espectros no infravermelho são muito parecidos com os resultados esperados já que os íons lantanídios têm características muito similares com esse tipo de ligante. Quando comparados com os estearatos, descritos previamente, é possível observar a semelhança nos espectros bem como a semelhança visualmente pois todos os complexos são pós brancos. Quando fundido e resfriado rapidamente o estearato de neodímio apresenta uma coloração azulada e apresenta características de materiais vítreos. Não foi possível observar esse comportamento com o behenato de neodímio pois os suportes utilizados para fusão e resfriamento não são capazes de suportar uma mudança de temperatura tão alta quanto a que julgamos necessária para se evitar a cristalização dos complexos.

A titulação de metal com EDTA apresentou valores próximos dos esperados para 4 amostras: behenatos de neodímio, európio, disprósio e itérbio.

O behenato de neodímio apresentou uma diferença de aproximadamente 10% do esperado e essa diferença representa um valor de aproximadamente 120 g.mol^{-1} na massa molar do complexo.

O behenato de európio diferiu 5% do valor esperado e a diferença na sua massa molar é de aproximadamente 54 g.mol^{-1} .

O behenato de disprósio apresentou 4% de diferença em relação ao valor calculado e aproximadamente 42 g.mol^{-1} em sua massa molar.

O behenato de térbio teve a maior diferença entre os valores calculado e obtido, que foi em torno de 32%. Não é possível afirmar as causas dessa diferença já que o método utilizado tem a limitação da solubilidade do complexo e do ácido behênico e fica difícil afirmar que todos os íons metálicos foram

liberados em solução. As análises de %C e %H vão ajudar a validar esse valor. Essa diferença de 32% dá uma diferença de 380 g.mol^{-1} na massa molar do complexo.

O behenato de itérbio apresentou um resultado de análise do metal mais próximo do calculado, com desvio de apenas 1% o que faz com que sua massa molar tenha uma diferença de apenas 6 g.mol^{-1} em relação à massa molar esperada para o complexo.

Os resultados obtidos das análises de %C e %H foram agrupados na Tabela 4.1 e confirmam a obtenção dos complexos relativamente puros. Foi desconsiderada a presença de água nos complexos já que a massa de uma molécula de água é, aproximadamente, apenas 1,5% da massa molar dos complexos.

Tabela 4.1 – Resultados da análise de %C e %H dos behenatos de lantanídeos obtidos.

Complexos	Massa total	Calculados		Obtidos	
		%C	%H	%C	%H
BhNa	362,58	73%	12%	70%	13%
Bh₃Nd	1161,20	68%	11%	66%	11%
Bh₃Eu	1168,96	68%	11%	66%	12%
Bh₃Dy	1179,50	67%	11%	66%	13%
Bh₃Tb	1175,92	67%	11%	62%	11%
Bh₃Yb	1190,04	67%	11%	66%	13%

Os valores obtidos são condizentes com os resultados esperados e para a maioria das amostras não passa de 3%. O behenato de térbio apresentou a maior diferença (5%) na análise de carbono.

Quando interpretadas conjuntamente as análises de %C e %H, titulação dos íons metálicos e espectroscopia no infravermelho, confirmam a formação dos behenatos de íons lantanídeos de bom grau de pureza. A diferença encontrada na titulação do Tb^{3+} provavelmente é devida à dificuldade de

formação e solubilização do ácido behênico após o tratamento dos complexos com ácido sulfúrico 0,100 mol.L⁻¹ antes da titulação.

Os resultados das análises confirmam as expectativas de formação de complexos com estequiometria 3:1 (L:M).

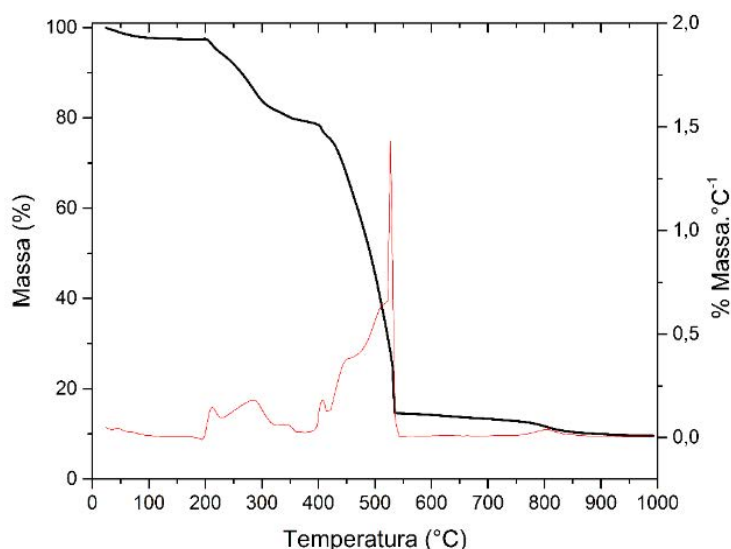
Acreditamos que os complexos sejam hemi ou monohidratados, mas essa suposição será confirmada após mais análises e determinação das estruturas dos complexos.

A análise termogravimétrica do behenato de sódio da Figura 4.9, indica que ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2,6% que pode ser identificada como a perda de água da amostra. Como a temperatura na qual ocorre a perda é baixa fica evidente que a água presente é de hidratação.

Na segunda etapa ocorre a perda de aproximadamente 20% da massa total da amostra e na terceira etapa ocorre a perda de 64% da massa. Ocorre ainda uma perda final de 5% e calcula-se que o resíduo final, Na₂O, apresentaria uma massa de 8,5% da massa inicial. O valor obtido foi de 9,5% e é um valor considerado muito bom.

O behenato de neodímio apresentou 3 etapas de perda de massa, como é possível observar na Figura 4.10. A primeira etapa pode ser identificada como uma perda de água de cristalização ou hidratação, devido à temperatura em que ela ocorre. A segunda etapa é uma perda de 28% da massa total e a terceira etapa é uma perda de 58% que resulta numa massa final de 12,6% da massa inicial. A massa do resíduo foi calculada como sendo 14,5% da massa inicial e a diferença entre o resultado obtido e calculado pode ser considerada muito boa.

Figura 4.9 – TG-DTG do behenato de sódio.

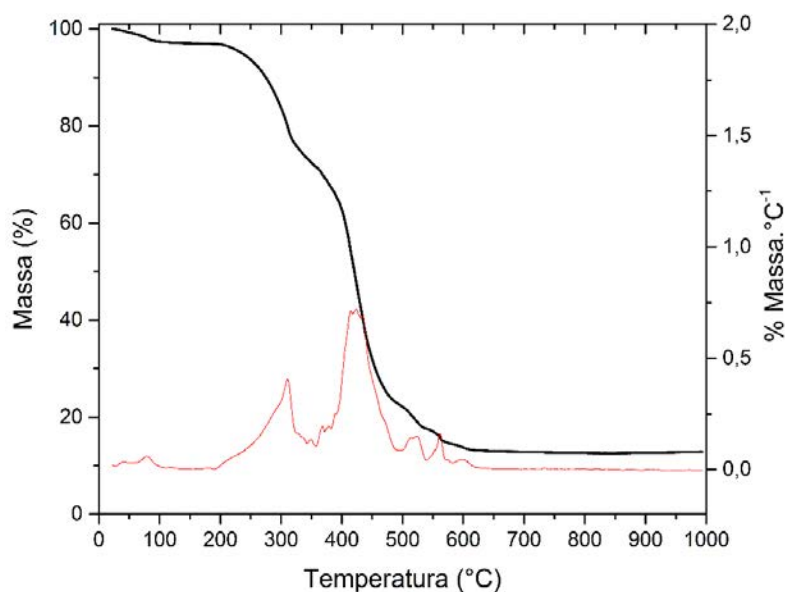


A análise termogravimétrica do behenato de európio pode ser dividida em quatro etapas distintas, como é possível observar na Figura 4.10. A primeira etapa consiste numa perda de 1,7% de massa e pode ser identificada como a perda de água não coordenada. A temperatura em que a perda cessa é próxima de 100 °C, o que indica que não há coordenação das moléculas de água ao íon Eu^{3+} .

A análise termogravimétrica do behenato de európio pode ser dividida em quatro etapas distintas, como é possível observar na Figura 4.11. A primeira etapa consiste numa perda de 1,7% de massa e pode ser identificada como a perda de água não coordenada. A temperatura em que a perda cessa é próxima de 100 °C, o que indica que não há coordenação das moléculas de água ao íon Eu^{3+} .

A segunda etapa é uma perda de 32% de massa, a terceira etapa consiste na perda de 28% e a última etapa é uma perda de 24% de massa. O resíduo final era de 14,5% da massa inicial e o valor calculado para o resíduo foi de 15%. Este resultado e os valores obtidos na titulação do metal indicam uma proporção molar de 3:1 (L:M) para o complexo de európio.

Figura 4.10 – TG-DTG do behenato de neodímio.

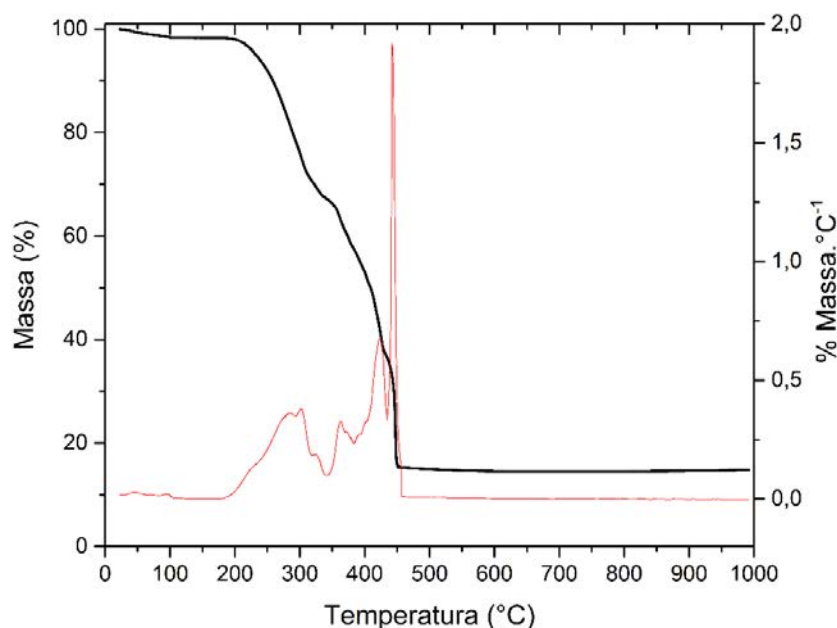


O behenato de disprósio apresentou 3 perdas de massa distintas na análise termogravimétrica e as curvas da análise podem ser observadas na Figura 4.12. A primeira perda de massa foi identificada como sendo a perda de água não coordenada e ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C. A segunda perda consiste em 19% de massa e vai de 200 a aproximadamente 300 °C. Uma perda de 65% de massa entre 350 e 500 °C foi delimitada como a terceira e última etapa.

O resíduo calculado foi de 15,7% e o resíduo obtido foi de 14,6%. Novamente é possível utilizar esses dados juntamente com a titulação do Dy³⁺ para afirmar que a composição do complexo é de 3:1 (L:M).

A análise termogravimétrica do behenato de térbio apresentou valores condizentes com os valores calculados. Não foi possível identificar a causa dos problemas das sínteses anteriores, mas, para esclarecimento, os resultados obtidos nas primeiras sínteses serão avaliados posteriormente para melhor entendimento daquele produto obtido. A Figura 4.13 mostra a análise termogravimétrica do behenato de térbio.

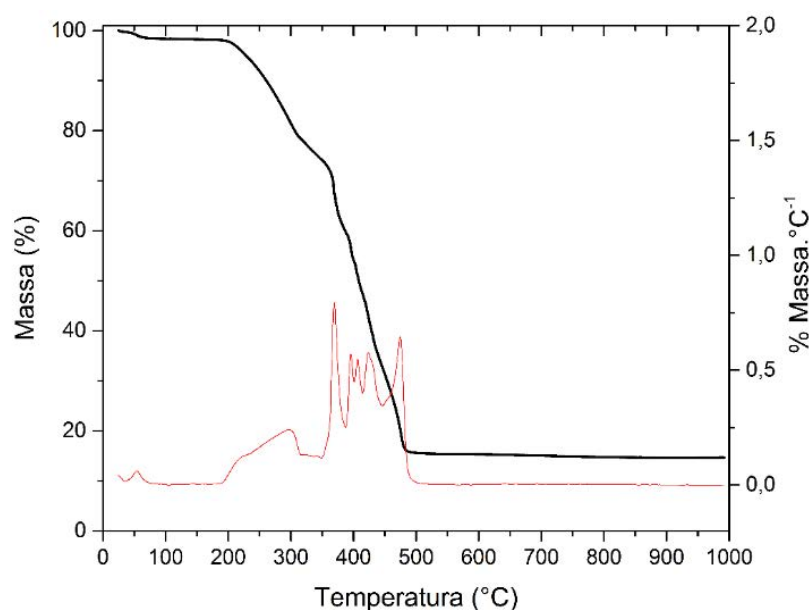
Figura 4.11 – TG-DTG do behenato de európio.



A primeira etapa de perda de massa do behenato de térbio consiste numa perda de 1,8% da massa total e foi identificada como sendo a evaporação da água de cristalização/hidratação. Tal etapa ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C, indicando que a água presente não está coordenada ao Tb³⁺.

A segunda etapa inicia-se em aproximadamente 200 °C e termina em 300 °C com uma perda de massa de 21% da massa total da amostra. A terceira etapa termina aproximadamente em 400 °C e uma perda de 17%. A quarta etapa termina em aproximadamente 450 °C e uma perda de massa de 24%. A última etapa termina em aproximadamente 480 °C e gera um resíduo que tem 15,1% da massa inicial da amostra, o que é compatível com o resultado calculado de 15,9%.

Figura 4.12 – TG-DTG do behenato de disprósio.



A análise termogravimétrica do behenato de itérbio apresentou 5 etapas sendo a primeira a perda de 1,1% de massa relativa à água de cristalização. A segunda etapa ocorre entre 200 e 300 °C e consiste na perda de 8% da massa inicial do complexo. A terceira etapa ocorre de 300 a 370 °C e demonstra ser uma perda de 22% de massa. A quarta etapa ocorre entre 370 e 425 °C sendo uma perda de 28% da massa inicial. A etapa final ocorre entre 425 e 475 °C e um resíduo final com 17.8% da massa inicial do complexo. O valor calculado foi de 16,6% e mostra que o valor obtido pela análise pode ser considerado muito bom.

Foi possível observar que a mudança na composição dos solventes da primeira síntese (etanol:água) para pentanol:etanol:água (1:1:1) rendeu bons resultados já que os complexos foram obtidos sem a presença de ácido behênico livre. Também é possível comparar os resultados das análises termogravimétricas dos complexos obtidos com a mistura etanol:água (1:1), como pode ser visto na Tabela 4.2.

Figura 4.13 – TG-DTG do behenato de térbio.

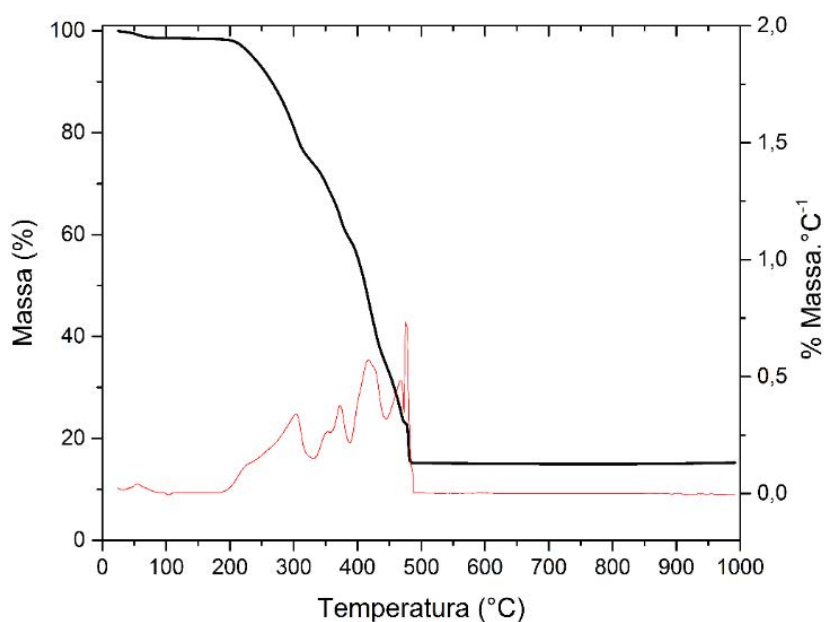


Tabela 4.2 – Tabela com os valores dos resíduos das análises termogravimétricas dos complexos obtidos sem pentanol e com pentanol.

	Resíduo	Síntese sem pentanol	Síntese com pentanol
	Calculado (%)	Obtido (%)	Obtido (%)
Bh₃Nd	14,5	15,3	12,8
Bh₃Eu	15,0	17,0	14,6
Bh₃Dy	15,8	15,3	14,6
Bh₃Tb	15,9	34,9	15,9
Bh₃Yb	16,53	14,0	17,7

Analizando os dados das análises termogravimétricas pode-se propor a proporção 3:1 (L:M) para todos os complexos obtidos nas sínteses utilizando o pentanol. O ácido behênico foi mais facilmente solubilizado na mistura contendo o álcool de 5 carbonos, o que facilitou a reação com o hidróxido de sódio e a posterior obtenção dos complexos utilizando cloreto e nitrato de lantanídeos.

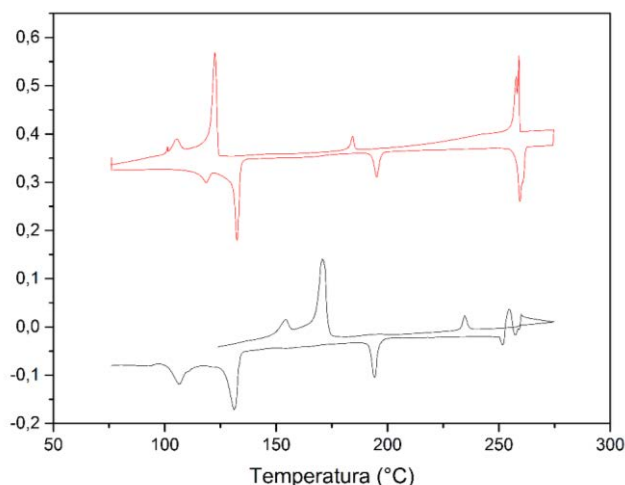
As análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram utilizadas para se observar a fusão dos complexos, evidenciar a presença de água e avaliar o comportamento dos complexos quando aquecidos e resfriados, em seguida.

Os resultados foram muito parecidos para todos os complexos: um fenômeno endotérmico em temperaturas próximas de 110 °C na etapa de aquecimento e um evento exotérmico próximo de 90 °C na etapa de resfriamento. Tais resultados mostram que todos os behenatos de lantanídeos não se comportam como cristais líquidos, a comprovação da complexação dos behenatos já que a temperatura de fusão dos complexos é maior que a temperatura de fusão do ácido behênico e a cristalização das amostras indicando que o aquecimento e o resfriamento são processos reversíveis.

A Figura 4.14 mostra a análise de DSC do behenato de sódio em dois ciclos de uma etapa de aquecimento e uma etapa de resfriamento cada.

Como é possível observar em ambas as curvas (em preto para o primeiro ciclo e vermelho para o segundo ciclo) o comportamento do behenato de sódio é condizente com mudanças de fase durante o aquecimento e o resfriamento. Não é possível afirmar exatamente quais mudanças ocorrem devido ao aquecimento e ao resfriamento, mas é possível identificar quatro eventos endotérmicos durante o aquecimento e quatro eventos exotérmicos durante o resfriamento. Supõe-se que o primeiro evento endotérmico seja a fusão do behenato de sódio e os eventos endotérmicos subsequentes sejam reorientações das moléculas e mudanças de fase. Os eventos exotérmicos são, provavelmente, a mudança para a fase mais estável na temperatura do evento.

Figura 4.14 – DSC do behenato de sódio.

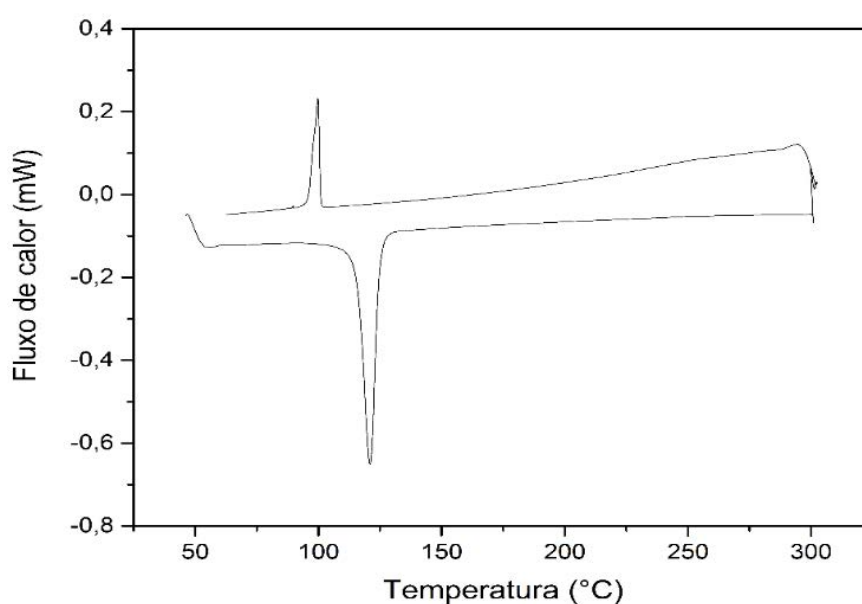


Vermelho: primeiro ciclo. Preto: segundo ciclo

Para se obter com precisão as fases e as estruturas do behenato do sódio quando aquecido e resfriado é necessário utilizar a difratometria de raios-X nas temperaturas dos eventos endotérmicos e exotérmicos e tal análise deverá ser feita futuramente.

O behenato de neodímio apresenta apenas um evento endotérmico e um evento exotérmico, compatíveis com fusão e recristalização do complexo. A fusão inicia-se em aproximadamente 105 °C e a recristalização inicia-se em 101 °C na etapa de resfriamento, como é possível observar na Figura 4.15. Pelo cálculo das áreas de cada pico é possível notar a diferença entre a energia absorvida e a energia liberada, evidenciando que não há recristalização total da amostra. A diferença das áreas dos picos endotérmico e exotérmico é de 6,33 e o valor da divisão entre a área do pico endotérmico e a área do pico exotérmico é de 0,074. Tais valores podem indicar que a maior parte da amostra não volta à sua estrutura inicial, o que é compatível com a aparência da amostra observada no final da análise.

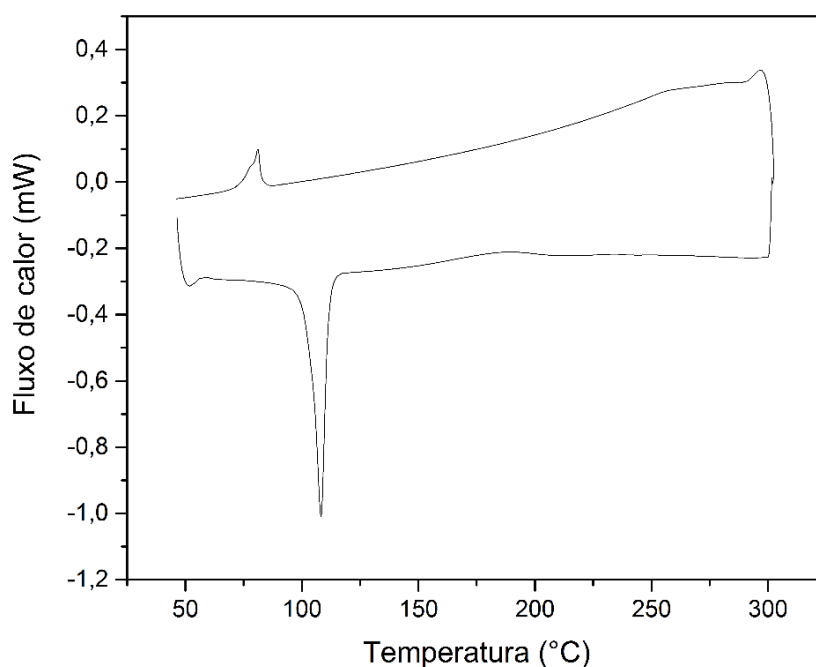
Figura 4.15 – DSC do behenato de neodímio.



O behenato de európio teve comportamento muito semelhante ao do behenato de neodímio. A fusão e a cristalização ocorreram aproximadamente em 96 e 85 °C, respectivamente. A diferença entre as áreas dos picos endotérmico e exotérmico é de 13,27 e a divisão entre elas é de 0,024 e pode ser um indicativo de uma baixa cristalinidade do produto final.

A Figura 4.16 mostra a análise de DSC do behenato de európio e é possível evidenciar a diferença entre as intensidades dos dois picos existentes.

Figura 4.16 – DSC do behenato de európio.



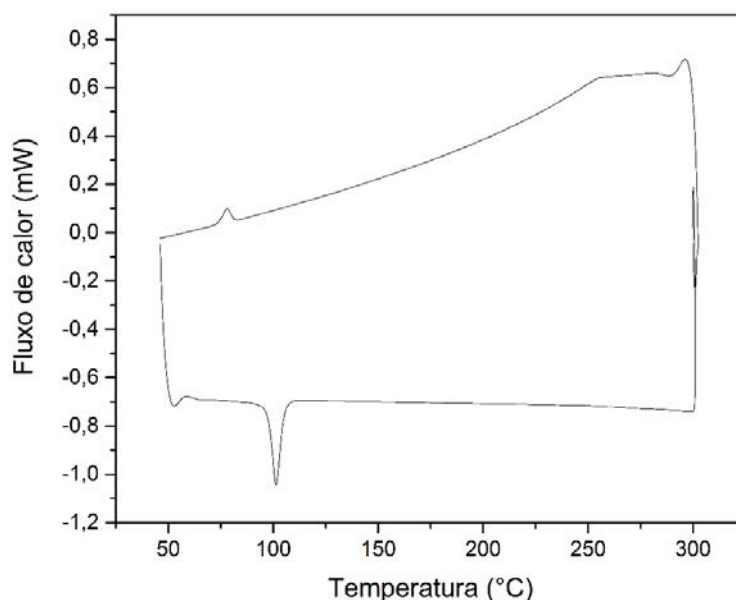
O gráfico de DSC do behenato de disprósio pode ser visto na Figura 4.17 e os valores obtidos para o início da fusão e o início da cristalização foram de 94 e 84 °C, respectivamente.

Foi encontrada uma diferença de 15,05 entre as áreas dos picos endotérmico e exotérmico e o resultado da divisão entre eles foi de 0,026. Esse valor pequeno indica a grande diferença entre a energia absorvida e a energia liberada e a análise de raios-X do resíduo final pode esclarecer se a cristalinidade da amostra realmente diminuiu quando a amostra é fundida e a seguir resfriada.

O behenato de térbio apresentou resultados semelhantes e, novamente, observando-se a Figura 4.18 é possível notar a grande diferença entre os picos de absorção e de liberação de energia.

Os valores encontrados para as diferenças entre as áreas foi de 6,81 e a divisão entre as áreas foi de 0,038. A fusão teve início em 92 °C e a cristalização teve início em 84 °C. A grande diferença entre as áreas confirma a vitrificação parcial da amostra.

Figura 4.17 – DSC do behenato de disprósio.



A Figura 4.19 mostra os resultados da análise de DSC do behenato de itérbio e as diferenças entre os picos endotérmico e exotérmico são evidentes. A fusão teve início em 95 °C e a cristalização teve início em 85 °C. A diferença entre as áreas dos picos foi de 4,89 e a divisão entre esses valores é de 0,022.

Os resultados obtidos são condizentes com as observações feitas ao final das análises de DSC das amostras. O resíduo final não era, visualmente, similar às amostras antes da análise. Todos os complexos tinham aparência de vidro e, no caso do behenato de neodímio, o resíduo final tinha a cor azul característica dos complexos de neodímio.

Os pontos de fusão indicam que houve formação dos complexos e a ausência de ácido behênico livre em todos os casos

Foram obtidos os espectros de excitação e de emissão de quase todos os complexos, mas apenas os resultados do behenato de európio serão discutidos. Os outros espectros obtidos estão no Apêndice 1.

Os espectros de excitação e de emissão do behenato de európio estão na Figura 4.20 e a discussão dos resultados será feita utilizando-se os valores obtidos dessa análise.

Figura 4.18 – DSC do behenato de térbio.

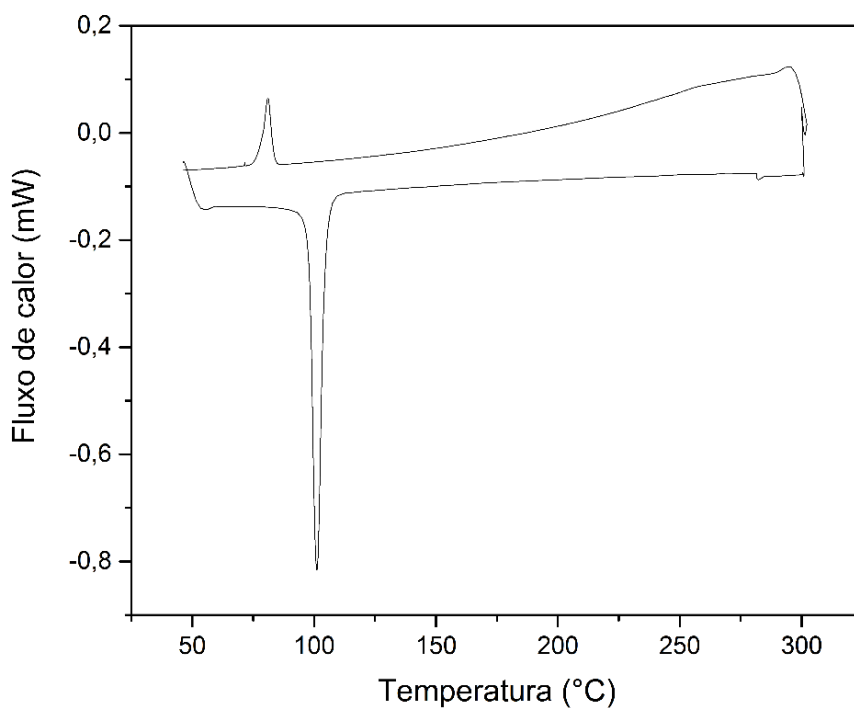


Figura 4.19 – DSC do behenato de itérbio.

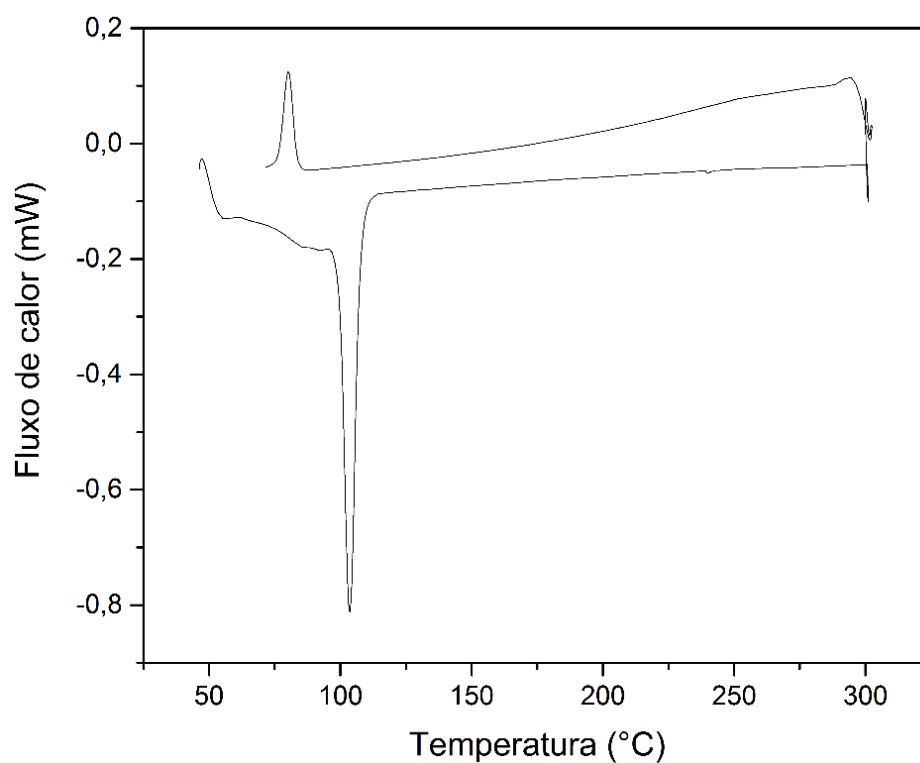
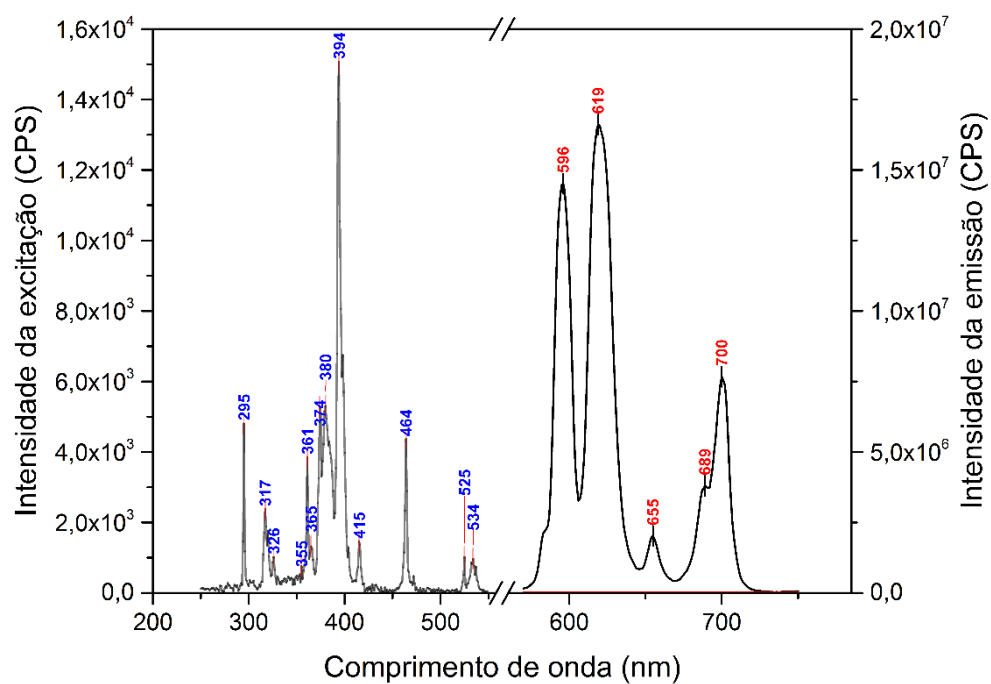


Figura 4.20 – Espectro de excitação (393 nm) e emissão (619 nm) do behenato de európio a 298 K.



Na Tabela 4.3 é possível observar as transições eletrônicas atribuídas aos picos dos espectros de absorção e de emissão do behenato de európio.

Foram utilizados os espectros não corrigidos para que fosse possível obter os parâmetros de Judd-Ofelt. As áreas das bandas foram integradas e pela divisão da área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pela área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode-se supor que existem mais íons Eu^{3+} em posições que não têm centro de simetria do que em posições que têm centro de simetria (75% e 25%, respectivamente).

Tabela 4.3 – Transições eletrônicas obtidas pelos espectros de excitação e de emissão do behenato de európio a 298 K.

Excitação		Emissão	
Comprimento de onda (nm)	Transição	Comprimento de onda (nm)	Transição
317, 326	$^7F_0 \rightarrow ^5H_3$	596	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
355, 361, 365	$^7F_0 \rightarrow ^5D_4$	619	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
374, 380	$^7F_0 \rightarrow ^5L_7$	655	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
394	$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$	689, 700	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
464	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$		

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados utilizando as expressões 4.1 a 4.8.

$$\frac{S_{0J}}{S_{01}} \cdot \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \cdot A_{01} = A_J \quad (4.1)$$

$$A_{0J} = A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04} = A_{RAD} \quad (4.2)$$

$$A_{TOTAL} = \frac{1}{\tau_{EXP}} \quad (4.3)$$

$$A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (4.4)$$

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} n^3 \sigma_{01}^3 \quad (4.5)$$

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (4.6)$$

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \cdot 10^8 \sigma_{02}^3 \chi} \quad (4.7)$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{1,66 \cdot 10^8 \sigma_{04}^3 \chi} \quad (4.8)$$

J varia de 1 a 4 na expressão 4.1.

S_{0J} e S_{01} são as áreas das bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, respectivamente.

σ_{0J} e σ_{01} são os baricentros das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em cm^{-1} , respectivamente.

A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$.

τ_{EXP} é o tempo de vida experimental.

A_{RAD} é o coeficiente de emissão espontânea radiativo.

A_{NRAD} é o coeficiente de emissão espontânea não radiativo.

$\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ é o fator de correção de Lorentz.

$n = 1,5$, é o índice de refração do meio.

η é a eficiência quântica.

Foram encontrados dois tempos de vida experimentais para os íons Eu^{3+} e os valores podem ser vistos na Figura 4.21. Os valores dos parâmetros Judd-Ofelt encontrados foram agrupados na Tabela 4.4 sendo o $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$.

Tabela 4.4 – Valores utilizados para calcular os parâmetros de emissão de Judd-Ofelt do behenato de európio a 298 K.

Emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$		Emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	
Área da transição	18,86	Área da transição	8,23
A_{02}	83,48	A_{04}	36,42
Judd-Ofelt ($\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$)	2,8	Judd-Ofelt ($\Omega_2/10^{-20} \text{ cm}^2$)	2,5
A_{RAD}	176,30		
$A_{TOTAL\ 0,81}$	1234,57		
$A_{TOTAL\ 0,17}$	5649,72		
η_{maior}	14%		
η_{menor}	3%		

Os valores obtidos para os complexos são aproximadamente 6 vezes menores que os valores de Judd-Ofelt de vidros óxidos. Não foi possível obter, até o presente momento, os complexos vitrificados. Tentativas iniciais não resultaram em materiais uniformes e a quantidade de complexo obtida por síntese não é suficiente para se obter material vítreo suficiente para a análise de sua luminescência. Tentativas posteriores serão feitas e os resultados serão avaliados frente aos valores já conhecidos dos vidros óxidos.

Espera-se que os resultados da luminescência do behenato de európio ajudem a encontrar a estrutura do complexo uma vez que foi possível identificar que os íons Eu^{3+} estão localizados, majoritariamente, em estruturas não centrossimétricas.

Os resultados das análises de difratometria de raios-X dos resíduos obtidos ao final das análises termogravimétricas foram condizentes com as fichas cristalográficas de Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_4O_7 e Yb_2O_3 .

Através de análises preliminares dos difratogramas dos complexos foi possível identificar os seguintes parâmetros de rede para os behenatos de neodímio, európio e disprósio: $a = 5.78$, $b = 59.71$, $c = 7.53$, Volume = $1967 \text{ \AA}^3$.

É muito provável que esses valores não sejam os mais corretos pois foram obtidos utilizando-se os difratogramas dos complexos que foram sintetizados sem a utilização do pentanol e, devido à presença de ácido behênico e proporções variáveis de M:L, novos difratogramas deverão ser obtidos para os complexos preparados com pentanol.

É difícil supor um arranjo espacial para os complexos, mas não seria novidade se a estrutura for mais complicada que o esperado. Por se tratar de um ácido graxo de 22 carbonos sem insaturações, o arranjo espacial do ácido behênico é muito livre e passível de torções, podendo ter, inclusive, comportamento de supramolecular.

O Apêndice 2 contém as micrografias obtidas utilizando-se a MEV e observando-se os cristais formados nas amostras. A suposição da maior cristalinidade do behenato de európio dentre todas as amostras fica comprovada.

O behenato de neodímio teve sua visualização dificultada pela aceleração do feixe e a amostra, ao ser focada, apresentou pontos de carbonização, o que dificultou a obtenção de imagens satisfatórias de sua morfologia.

O behenato de sódio apresentou estruturas compactas, como pode ser visto na Figura 4.21 e na Figura 4.22.

Figura 4.21 – MEV do behenato de sódio mostrando um aglomerado de cristais.

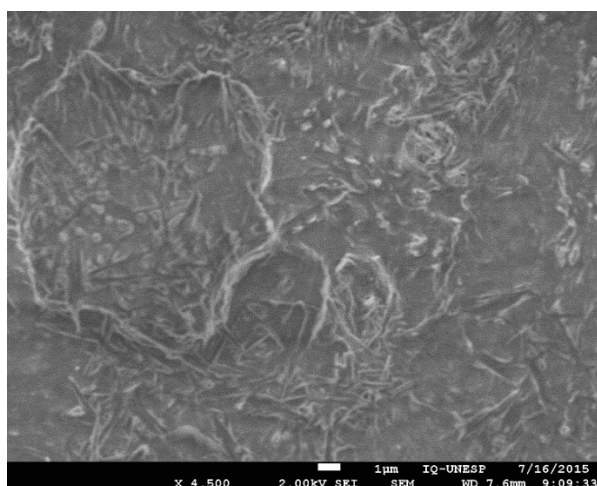
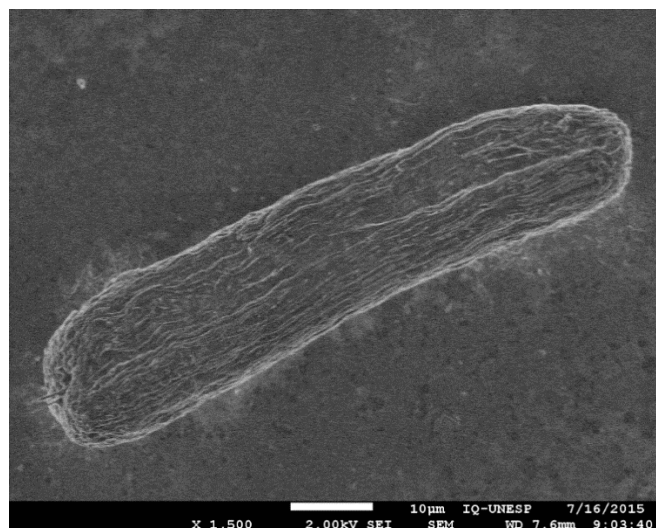


Figura 4.22 – MEV do behenato de sódio mostrando uma estrutura isolada.



CONCLUSÕES

Foram obtidos os behenatos de Eu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} sendo que tais complexos têm aparência de um pó esbranquiçado. As análises de IR comprovaram a pureza de todos os complexos bem como a cristalinidade. As bandas características do grupo COO^- foram analisadas para que fosse possível supor o tipo de ligação como sendo bidentada, entre o íon metálico central e o grupo carboxilato dos ligantes.

As análises de TG e DSC também confirmaram o bom grau de pureza dos complexos e mais estudos deverão ser feitos para identificar as perdas sofridas durante a análise de TG. Como esperado, os complexos não apresentam comportamento de cristal líquido, provavelmente devido à longa cadeia carbônica saturada do ligante. O behenato de sódio apresenta um comportamento muito interessante, quando aquecido e resfriado, e análises mais específicas de DSC e DR-X serão necessárias para a identificação de todas as transformações e mudanças de fase que ocorreram no aquecimento.

As análises de luminescência apresentaram resultados condizentes com os resultados já descritos na literatura e, mesmo que até o presente momento não tenha sido possível obter os complexos na sua forma vítrea, é muito provável que os resultados de luminescência dos complexos em tal forma sejam similares aos dos estearatos de lantanídeos na forma vítrea. A luminescência dos estearatos de lantanídeos vítreos são comparáveis com a luminescência de vidros-óxidos contendo os mesmos lantanídeos. Análises mais aprofundadas serão feitas para melhor esclarecimento das estruturas dos complexos.

As análises de DR-X não foram concluídas e, por se tratar de uma análise complicada, tendo em vista a impossibilidade de obtenção de um monocristal, acredita-se que mais estudos sejam necessários até a elucidação das estruturas dos complexos. Parece correto, até o presente momento, afirmar que um dos eixos apresenta tamanho aproximado de 52 Å que é compatível com um ligante behenato-íon metálico-ligante behenato. Os outros dois eixos apresentam tamanhos variados.

Foram feitas tentativas de se obter outros sabões de lantanídios mas os ácidos graxos insaturados não se mostraram bons ligantes para a formação de tais tipos de complexos. A formação de compostos cerosos ou oleosos tornou difícil a caracterização e a manipulação dos produtos formados, que foram descartados. Foram utilizados os ácidos oléico, o ricinoléico além do esteárico.

Comparando os behenatos de lantanídios com os estearatos de lantanídios descritos por Binnemans *et al.* fica evidente a similaridade entre eles. Visualmente os behenatos e os estearatos são indistinguíveis. As excitações e as emissões dos estearatos e dos behenatos, na forma de pó, ocorrem nos mesmos comprimentos de onda e têm praticamente as mesmas intensidades. Como os espectros de emissão e de excitação dos behenatos na forma vítrea não foram obtidos, não foi possível comparar suas excitações e emissões.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Primeiramente, vamos tentar obter monocristais dos complexos o que facilitaria imensamente a eludicação de suas estruturas.

Algumas perguntas ainda exigem respostas: como obter os behenatos de lantanídios em sua forma vítrea? É possível utilizar esses compostos em materiais ou dispositivos fotônicos? Por quanto tempo os complexos vítreos demorariam para que a cristalização se iniciasse? É possível utilizar o behenato para se obter complexos com dois íons lantanídios diferentes para que ocorra o efeito antena?

As perguntas citadas acima precisam de respostas e é muito provável o aparecimento de mais perguntas durante a execução das próximas etapas. É possível notar que as perspectivas futuras nessa área de pesquisa são excelentes.

Trabalhos futuros deverão ser desenvolvidos para o esclarecimento das estruturas dos complexos, aplicações, novos ligantes e utilização de combinações contendo 2 ou mais lantanídios. Os sabões metálicos poderão ser utilizados como precursores de nanopartículas de metais de transição como ouro e prata.

REFERÊNCIAS

- 1 INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC compendium of chemical terminology – the gold book**. 1997. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/>>. Acesso em: 05 jun. 2015.
- 2 BOSSERT, R. G. The metallic soaps. **Journal of Chemical Education**, v. 27, n. 1, p. 10-15, 1950.
- 3 ROBINET, L.; CORBEIL, M. C. The characterization of metal soaps. **Studies in Conservation**, v. 48, n. 1, p. 23-40, 2003.
- 4 WENDT, R. E.; WAGNER, E. F. Applications of fatty acids in metallic soaps. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 31, n. 11, p. 590-593, 1954.
- 5 WHITMORE, W. F.; LAURO, M. Metallic soaps—their uses, preparation, and properties. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 646-649, 1930.
- 6 KOENIG, A. E. On the stearates and palmitates of the heavy metals with remarks concerning instantaneous precipitations in insulating solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 5, p. 951-961, 1914.
- 7 RAUE, R.; KUNDE, K.; ENGEL, A. Azo dyes, 4. Cationic dyes. In: ELVERS, B. et al. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. v. 4, chap. 4, p. 577-598.
- 8 DALEN, M. B.; MAMZA, P. A. P. Some physico-chemical properties of prepared metallic soap-driers of aluminium, copper and zinc. **Science World Journal**, v. 4, n. 3, p. 7-9, 2009.
- 9 MARQUES, E. F.; BURROWS, H. D.; MIGUEL, M. da G. The structure and thermal behavior of some long chain cerium (III) carboxylates. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n. 12, p. 1729-1736, 1998.
- 10 BINNEMANS, K. et al. Influence of the lanthanide contraction on the transition temperatures of rare-earth containing metallomesogens with Schiff base ligands. **Chemical Physics Letters**, v. 300, n. 3, p. 509-514, 1999.
- 11 BINNEMANS, K.; JONGEN, L.; GÖRLLER-WALRAND, C. Optical properties of vitrified rare-earth soaps. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4796-4799, 2001.
- 12 CORKERY, R. W.; MARTIN, J. P. D. Laser spectroscopy and hole burning of europium laurate and europium-doped lanthanum laurate. **Journal of Luminescence**, v. 82, n. 1, p. 1-8, 1999.

- 13 MINISCALCO, W. J. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses In: DIGONNET, M. J. F. (Ed.). **Rare earth doped fiber lasers and amplifiers**. New York: Marcel Dekker, 1993. Chap. 2.
doi:10.1201/9780203904657.ch2.
- 14 WEBER, M. J. Rare earth lasers. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam, 1979, v. 4, chap. 35, p. 275-316.
- 15 GAN, F. **Optical and spectroscopic properties of glass**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 283 p.
- 16 LI, H. et al. Self-assembled multibilayers of europium alkanoates: structure, photophysics, and mesomorphic behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21669-21676, 2005.
- 17 BYLINA, D. V.; MIRNAYA, T. A.; VOLKOV, S. V. Phase diagrams of liquid-crystal binary systems of lanthanum (III) laurate with some divalent metal laurates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 639-641, 2006.
- 18 MEHROTRA, K. N.; CHAUHAN, M.; SHUKLA, R. K. Viscosity of lanthanide soaps in mixed organic solvents. **Tenside, Surfactants, Detergents**, v. 33, n. 4, p. 319-322, 1996.
- 19 LIU, X. et al. Thermal decomposition process of silver behenate. **Thermochimica Acta**, v. 440, n. 1, p. 1-6, 2006.
- 20 BELYI, V. I. et al. Photoluminescence from a system of multimolecular layers of the rare earth metal behenates. **Thin Solid Films**, v. 419, n. 1, p. 189-193, 2002.
- 21 NAKAMOTO, K. Applications in inorganic chemistry. In: _____. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 1997. Part B, section IV-3, p. 265-273.
- 22 LIU, X. et al. Preparation, characterization and thermal behavior of silver behenate nanocrystals. **Chinese Science Bulletin**, v. 51, n. 5, p. 515-520, 2006.

APÊNDICE A – Espectros de excitação e emissão dos complexos de neodímio e térbio.

Figura 7.1 – Espectro de excitação e emissão do behenato de neodímio.

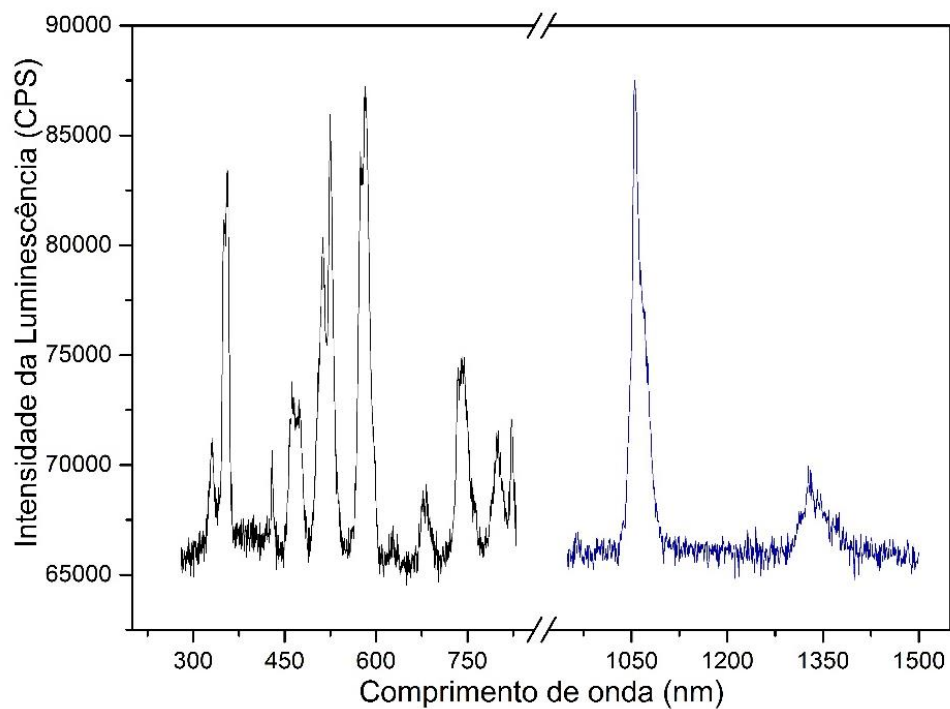
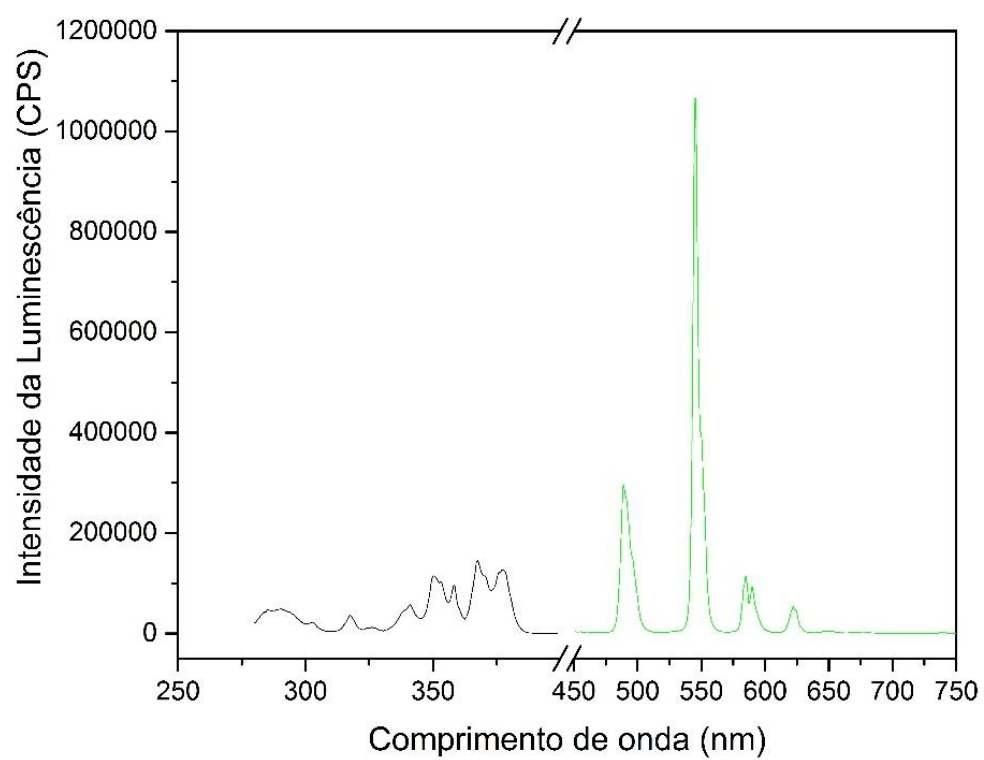


Figura 7.2 – Espectro de excitação e emissão do behenato de térbio.



APÊNDICE B – MICROGRAFIAS DOS COMPLEXOS OBTIDOS

Figura 7.3 – Micrografias (MEV) do behenato de európio.

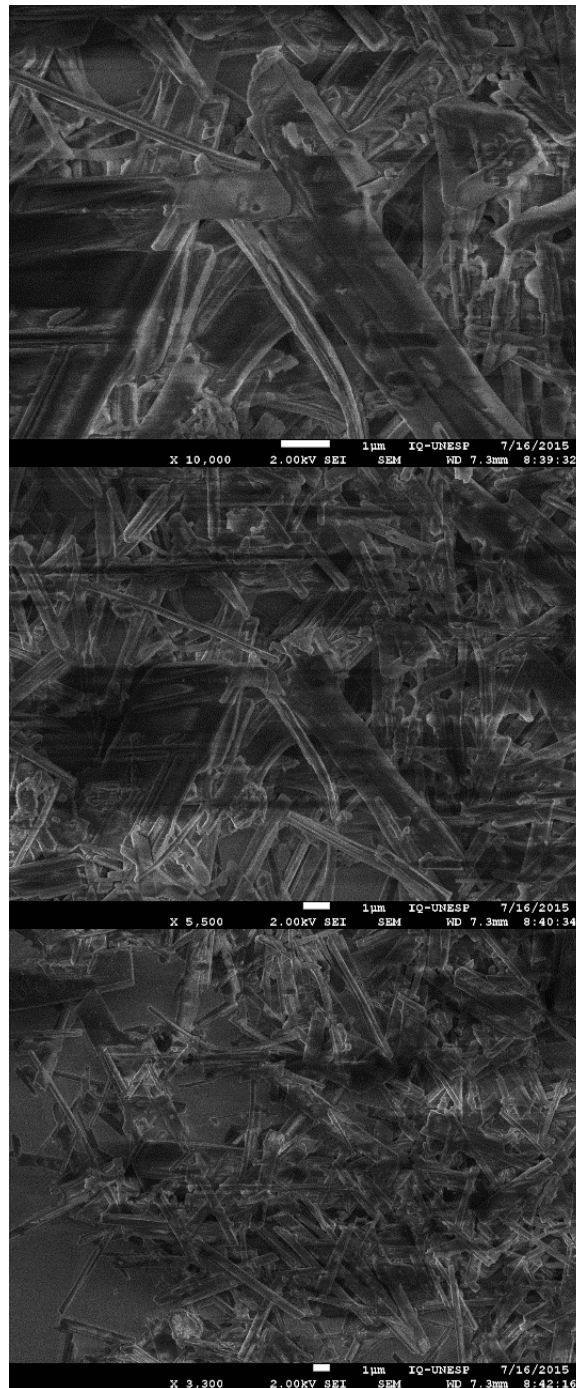


Figura 7.4 – Micrografias (MEV) do behenato de disprósio

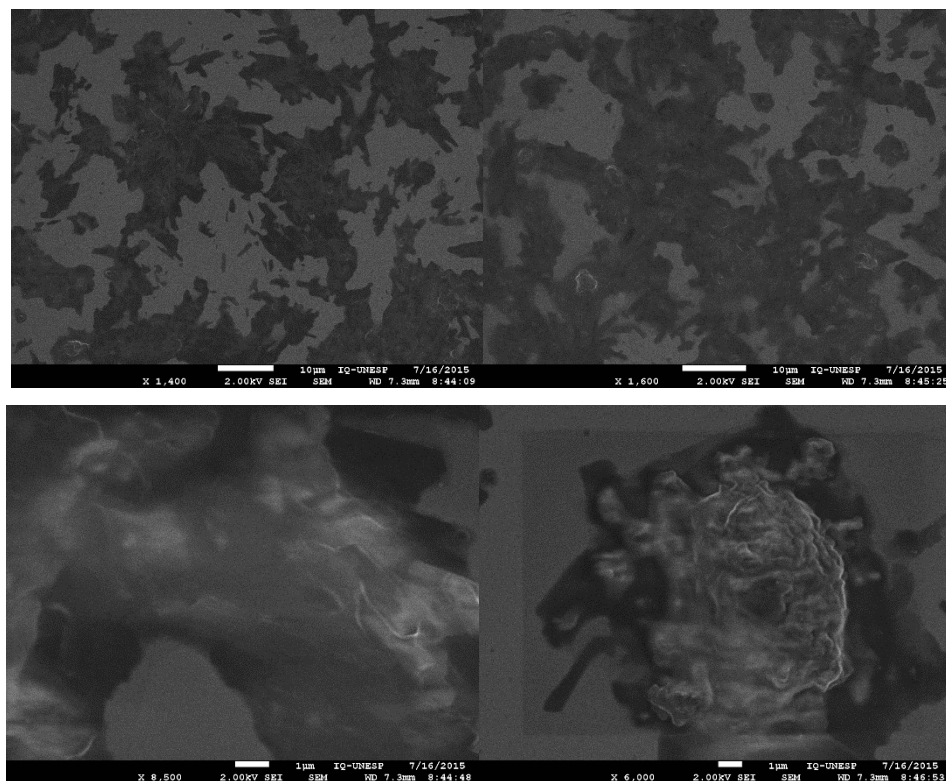


Figura 7.5 – Micrografias (MEV) do behenato de térbio

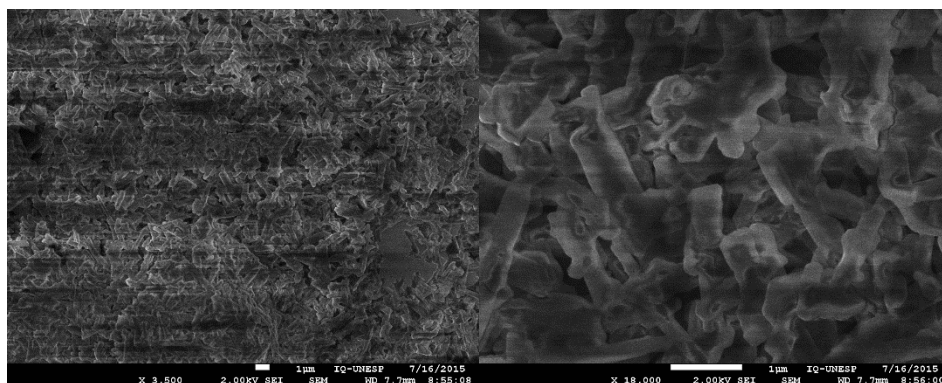


Figura 7.6 – Micrografias (MEV) do behenato de itérbio

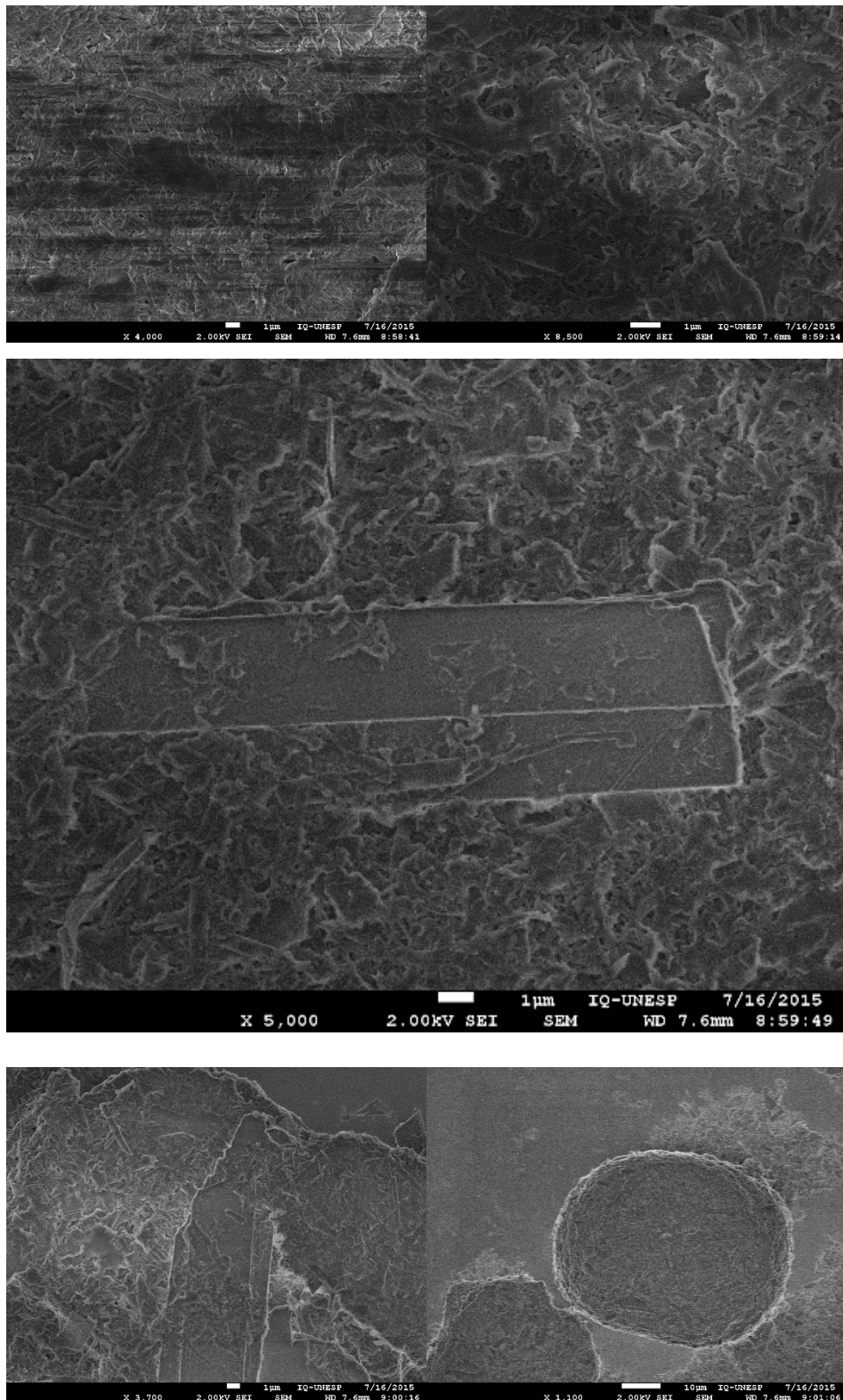


Figura 7.7 – Micrografias (MEV) do behenato de sódio

