

**PATRÍCIA ROBERTA DAMETTO**

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO  
DOS 3-METOXIBENZOATOS DE LANTANÍDEOS(III) E ÍTRIO(III), NO ESTADO  
SÓLIDO”**

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

**Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro**


Araraquara  
2011

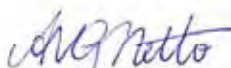
PATRÍCIA ROBERTA DAMETTO

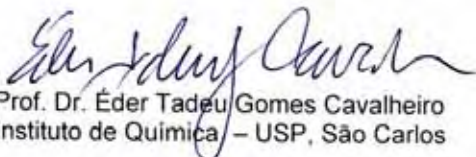
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

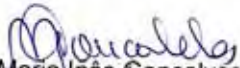
Araraquara, 25 de fevereiro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

  
Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

  
Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro  
Instituto de Química – USP, São Carlos

  
Profª Drª Maria Inês Gonçalves Leles  
Instituto de Química - UFGO, Goiânia

  
Dr. Salvador Claro Neto  
Instituto de Química – USP, São Carlos

## Curriculum Vitae

### 1 - Dados Pessoais:

**Nome:** Patrícia Roberta Dametto

**Data de Nascimento:** 19/06/1982

**Nacionalidade:** Brasileira

**Estado Civil:** Solteira

### 2 - Formação:

#### **Graduação Superior:**

Formada no Curso de Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo "Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Araraquara em 2004.

#### **Pós-Graduação:**

**Mestrado:** Início 01 de março de 2005 e término em 18 de janeiro de 2007

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

**Doutorado:** Início 01 março de 2007 e término em 25 de fevereiro de 2011

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação: Prof. Dr. Massao Ionashiro

## **1 - Participação em Congressos:**

Participação no 10th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 22 – 27 August 2010, Rotterdam, The Netherlands.

- Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid state folates of lighter trivalent lanthanides. Dametto, P. R.; Caires, F. J.; Ambrozini, B.; Ionashiro, M.
- Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid state tartrates of heavy trivalent lanthanides. Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

Participação na 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 28 – 31 de maio de 2010, Águas de Lindóia – São Paulo.

- Síntese, caracterização e estudo Termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de lutécio(III) e ítrio(III). Dametto, P. R.; Ambrozini, B.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.
- Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos tartaratos de térbio(III) e disprósio(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

Participação no VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 25 – 28 de abril de 2010, São Pedro- São Paulo.

- Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cristais de 3-metoxibenzoatos de túlio(III), itérbio(III) e ítrio(III). Dametto, P. R.; Ambrozini, B.; Ionashiro, M.
- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos tartaratos de Ho(III) e Er(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

Participação no Workshop 2009 de Pós-Graduação em Química e em Biotecnologia – IQ-UNESP, 15 anos do PPG em Biotecnologia.

Participação no 17º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 18 -20 de outubro de 2009, Araraquara – São Paulo.

- Comparação entre o comportamento térmico do benzoato de neodímio(III) com o 3-metoxibenzoato de neodímio(III). Dametto, P. R.; Locatelli, J. R.; Ambrozini, B.; Carvalho, C. T.; Siqueira, A. B.; Ionashiro, M.

Participação no XLIX Congresso Brasileiro de Química 03 – 04 de outubro de 2009, no centro de Eventos do Hotel Plaza São Rafael, na Cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul – Brasil.

- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de Tb(III) e Dy(III). Dametto, P. R.; Ambrozini, B.; Carvalho, C. T.; Locatelli, J. R.; Ionashiro, M.

- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos L-tartaratos de Ce(III) e Nd(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Locatelli, J. R.; Ionashiro, M.

- Estudo do comportamento térmico e análise dos gases liberados por TG-DTA-MS do ácido 2-metoxicinamapirúvico. Carvalho, C. T.; Siqueira, A. B.; Locatelli, J. R.; Caires, F. J.; Lima, L. S.; Dametto, P. R.; Ambrozini B.; R. S. Nunes; Ionashiro, M.

Participação no IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, São Carlos, 27 de Julho de 2009.

- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de Tm(III) e Yb(III). Dametto, P. R.; Ambrozini, B.; Carvalho, C. T.; Locatelli, J. R.; Ionashiro, M.

- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos L-tartaratos de Eu(III) e Gd(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

Participação no XLVIII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, realizado de 29 de setembro a 3 outubro de 2008, no Centro de Convenções da Federação das

Indústrias do Estado do Rio de Janeiro - FIRJAN, na Cidade de Rio de Janeiro – Brasil.

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de Ho(III) e Er(III). P. R. Dametto, A. B. Siqueira, C.T. Carvalho, B. Ambrozini, M. Ionashiro.

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantânio(III), cério(III) e praseodímio(III), no Estado Sólido. C. T. Carvalho, A. B. Siqueira, P. R. Dametto, M. Ionashiro.

Participação no 14<sup>th</sup> International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry eVI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. September 18, 2008.

- Synthesis, Characterization and Thermal Studies on Solid State 3-methoxybenzoate of Europium and Gadolinium. P. R. Dametto, A. B. Siqueira, C.T. Carvalho, B. Ambrozini, J. R. Locatelli, M. Ionashiro.

- Synthesis, Characterization and Thermal Studies on Solid State L-Tartrate of Lantanium, Praseodymium and Samarium. B. Ambrozini, A. B. Siqueira, C.T. Carvalho, P. R. Dametto, J. R. Locatelli, M. Ionashiro.

III Encontro Regional dos usuários de Técnicas Termoanalíticas São Carlos – SP, 05 de novembro de 2007.

- Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de ítrio (III), neodímio (III) e samário (III) no estado sólido. C.T. Carvalho (PG), A. B. Siqueira (PG), E. Y. Ionashiro (PQ), E. C. Rodrigues (PG), G. Bannach (PQ); J. R. Locatelli (PQ); P. R. Dametto (PG); Cardoso T.F.M; M. Ionashiro (PQ).

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metoxibenzoatos de Eu (III), Gd (III) e Tb (III), no Estado Sólido. A. B. Siqueira (PG), C.T. Carvalho (PG)

E. Y. Ionashiro (PQ), E. C. Rodrigues (PG), G. Bannach (PQ); J. R. Locatelli (PQ); P. R. Dametto (PG); Cardoso T.F.M; M. Ionashiro (PQ).

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico Comparativo dos Benzoatos de lantânio (III), praseodímio (III) e neodímio (III), no Estado Sólido em Atmosfera de AR e CO<sub>2</sub>. J. R. Locatelli (PQ); C.T. Carvalho (PG); A. B. Siqueira (PG); E. Y. Ionashiro (PQ); E. C. Rodrigues (PG); G. Bannach (PQ); P. R. Dametto (PG); Cardoso T.F.M; M. Ionashiro (PQ).

Participação no XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, realizado de 17 – 21 de setembro de 2007, no Centro de Eventos do Hotel Praia Mar, na Cidade de Natal, Rio Grande do Norte – Brasil.

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III) no Estado Sólido. P. R. Dametto, A. B. Siqueira, C.T. Carvalho, M. Ionashiro.

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metoxicinamalpiruvatos de lantânio (III), cério (III) e praseodímio (III), no Estado Sólido. C.T. Carvalho, A. B. Siqueira, P. R. Dametto, M. Ionashiro.

- Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metoxibenzoatos de Yb(III), Lu (III) e Y (III), no Estado Sólido. A. B. Siqueira, C.T. Carvalho, P. R. Dametto, E. Y. Ionashiro, G. Bannach, M. Ionashiro.

## 2 - Trabalhos Publicados e Aceitos

1- AMBROZINI, B.; DAMETTO, P. R.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state tartrates of heavy trivalent lanthanides and yttrium(III). Aceito em 20/01/2011 para ser publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

2- DAMETTO, P. R.; CAIRES, F. J.; AMBROZINI, B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of light trivalent lanthanides folates on solid state. Aceito em 30/11/2010 para ser publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

3- DAMETTO, P. R.; AMBROZINI, B. ; SIQUEIRA, A. B. ; CARVALHO, C. T. ; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state 3-methoxybenzoates of heavy trivalent lanthanides and yttrium(III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, p. 933-939, 2010.

4- DAMETTO, P. R.; AMBROZINI, B.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of europium and gadolinium 3-methoxybenzoate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 765-768, 2009.

5- AMBROZINI, B.; DAMETTO, P. R.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid tartrates of light trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 761-764, 2009.

6- DAMETTO, P. R.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M.. Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides. **Eclética Química**, v. 32, p. 17 – 21, 2007.

7- DAMETTO, P. R.; FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Phosphite Determination in fertilizers after online sequential sample preparation in a flow injection system. **J. Agric. Food Chem.**, v.55, p. 5980–5983, 2007.

8- CAMPOS, M. L. A. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; DAMETTO, P. R.; FRANCISCO, J. G.; COELHO, C. H. Dissolved organic carbon in rainwater: Glassware decontamination and sample preservation and volatile organic carbon. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8924–8931, 2007.



## DEDICATÓRIA

*A Deus, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida!!!*

*Aos meus amados pais Roberto e Regina,  
pelo amor, ensinamento, confiança e apoio!*

*Aos meus irmãos Alessandra e Gabriel, pela união, companheirismo, compreensão, amizade e  
carinho!*

*Aos meus avós já falecidos: Elza Garcia Marques Gomes e Pedro Dametto que sempre  
acreditaram em mim!*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que Ele fez em minha vida principalmente neste último ano de Doutorado em que muitos obstáculos precisei enfrentar e a Virgem Maria que sempre me acompanhou iluminando o meu caminho.

Aos meus pais, irmãos e cunhado que estiveram ao meu lado me dando força e incentivo em todos os momentos difíceis.

A toda minha família (avós, tios e primos) que sempre torceram e acreditaram em mim.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro pelos ensinamentos, amizade e porque acreditou em meu potencial me incentivando a cursar o Doutorado. Já havia te falado isto, mas vale repetir: só fiz o Doutorado porque você me incentivou e me deu todas as condições necessárias para que eu pudesse concretizar mais esta etapa na minha vida. Muito obrigada!!!

A Capes pela bolsa concedida.

Ao Ricardo José Giagio e Irene Alves de Assumpção Costa pelas análises de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Aos professores Adelino Vieira de Godoy Netto, João Olímpio Tognolli e Carlos Alberto de Simone pelas discussões no Exame Geral de Qualificação e em trabalhos paralelos.

Às minhas grandes amigas: Silvana, Vanessa, Beatriz e Kelly que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos compartilhando alegrias e tristezas.

Às minhas amigas: Néia, Juliana, Michele, Josi, Elaine, Adriana, Sônia, Adélia e Sandrinha que neste último ano foram muito importantes na minha vida.

A todos os meus amigos de graduação do Curso de Licenciatura 2000.

Aos meus amigos de equipe do Grupo Latig: Adriano, Cláudio, Beatriz, Flávio, Liliane e Locatelli pelos ensinamentos e discussões no decorrer do trabalho.

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação Sandra, Célia, Patrícia e Wennia pelo atendimento atencioso e amigo.

Às Bibliotecárias pela amizade e eficiente atendimento.

Aos Funcionários do IQ-UNESP, Campus de Araraquara pela prestação de serviço.

Aos amigos do IQ-UNESP: Lidi, Renata, Jorge, Adri, Luciano, João, Vanessa, Cris, Ednaldo, Vinícius, Rafael, aos amigos do Paraná, aos amigos do Departamento de Química Orgânica, aos amigos do GEA pela amizade, carinho, discussões e muitos momentos de descontração e divertimento.

*Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se. E que companhia nem sempre significa segurança. Começa a aprender que beijos não são contratos e que presentes não são promessas. Começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança.*

*Aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão.*

*Descobre que se leva anos para construir confiança e apenas segundos para destruí-la...*

*Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém...Algumas vezes você tem de aprender a perdoar a si mesmo.*

*Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, em vez de esperar que alguém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida! Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar.*

Trechos do poema **O Menestrel** de William Shakespeare.

## RESUMO

Foram sintetizados em solução aquosa os compostos  $[\text{Ln}(\text{3-MeO-Bz})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes e Y(III) e 3-MeO-Bz representa o 3-metoxibenzoato. Os compostos foram sintetizados por adição estequiométrica do ligante nas respectivas soluções de cloretos ou nitratos de lantanídeos, sob agitação. A precipitação dos compostos foi instantânea e a caracterização foi realizada utilizando-se de métodos convencionais como: difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e as técnicas termoanalíticas TG/DTG (termogravimetria / termogravimetria derivada), TG – DTA (termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea) e DSC (calorimetria exploratória diferencial). Estas técnicas forneceram informações sobre desidratação, modos de coordenação, comportamento térmico, composição e estrutura dos compostos sintetizados. Com os resultados das curvas TG e da complexometria, pôde-se estabelecer a fórmula geral de cada composto sintetizado. Pela análise dos difratogramas de raios X foi observado que todos os compostos sintetizados são cristalinos sem evidência de isomorfismo. A observação dos espectros na região do infravermelho sugeriram uma coordenação quelante-bidentada do ligante aos respectivos centros metálicos. As curvas TG - DTA e DSC forneceram informações inéditas e importantes sobre o comportamento e a decomposição térmica dos compostos sintetizados.

Palavras-Chave: 3-metoxibenzoato, síntese, caracterização, comportamento térmico.

## ABSTRACT

Solid state compounds of the type  $[\text{Ln}(\text{3-MeO-Bz})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where Ln stands for trivalent La to Lu and Y(III) and 3-MeO-Bz is 3-methoxybenzoate, have been synthesized. The solid state compounds were prepared by stoichiometric addition slowly of the ligand solution to the respective metal chloride or nitrate solutions, with continuous stirring. The precipitation of the compounds was instantaneous and the characterization was performed using conventional methods such as: X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis, complexometry, simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), derivative thermogravimetry (DTG), differential scanning calorimetry (DSC). These techniques provided information about dehydration, coordination modes, thermal behavior, composition and structure of synthesized compounds. From TG curves and complexometry results, a general formula could be established for these compounds in the solid state. The X-ray powder patterns pointed out that the synthesized compounds have a crystalline structure without evidence concerning to the formation of isomorphous series. The infrared spectroscopy data suggest that 3-methoxybenzoate acts as a chelating bidentate ligand towards the metal ions considered in this work. The TG - DTA and DSC curves provided new and important information concerning the thermal behaviour and thermal decomposition of these compounds.

Keywords: 3-methoxybenzoate, synthesis, characterization, thermal behavior.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fórmula estrutural do ácido benzóico.....	37
<b>Figura 2.</b> Fórmula estrutural do ânion benzoato.....	37
<b>Figura 3.</b> Fórmula estrutural do ácido 3-metoxibenzóico.....	38
<b>Figura 4 (a).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0350 mg).....	61
<b>Figura 4 (b).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1868 mg).....	61
<b>Figura 4 (c).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,4024mg).....	62
<b>Figura 4 (d).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,9783 mg).....	63
<b>Figura 4 (e).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,3994 mg).....	63
<b>Figura 4 (f).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2662 mg).....	64
<b>Figura 4 (g).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,8886 mg).....	65
<b>Figura 4 (h).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Gd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1448 mg).....	65
<b>Figura 4 (i).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Tb}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2435 mg).....	66
<b>Figura 4 (j).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,4687 mg).....	66
<b>Figura 4 (k).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,2150 mg).....	67
<b>Figura 4 (l).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Y}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,1948 mg)....	67
<b>Figura 4 (m).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,1588 mg).....	68
<b>Figura 4 (n).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 6,9973 mg).....	68

<b>Figura 4 (o).</b> Curvas TG/DTG do composto $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 6,9156 mg).....	69
<b>Figura 5 (a).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0350 mg).....	70
<b>Figura 5 (b).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1868 mg).....	70
<b>Figura 5 (c).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Pr}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,4024 mg).....	71
<b>Figura 5 (d).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,9783 mg).....	71
<b>Figura 5 (e).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Sm}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (m = 7,2662 mg).....	72
<b>Figura 5 (f).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,8886 mg).....	72
<b>Figura 5 (g).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Gd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1448 mg).....	73
<b>Figura 5 (h).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Tb}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2435 mg).....	73
<b>Figura 5 (i).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,2150 mg).....	74
<b>Figura 5 (j).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,4687 mg).....	74
<b>Figura 5 (k).</b> Curva TG-DTA do composto $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,3994 mg).....	75
<b>Figura 5 (l).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,1588 mg).....	75
<b>Figura 5 (m).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 6,9973 mg).....	76
<b>Figura 5 (n).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 6,9156 mg).....	76
<b>Figura 5 (o).</b> Curvas TG-DTA do composto $\text{Y}(\text{3-MeO-Bz})_3$ (m = 7,1948 mg).....	77
<b>Figura 6.</b> Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do composto de $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ .....	77



**Figura 7.** Curvas DSC dos compostos: (a)  $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 4,9060 mg); (b)  $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,0910 mg); (c)  $\text{Pr}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,2270 mg); (d)  $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,0520 mg); (e)  $\text{Sm}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,2550 mg); (f)  $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,1620 mg); (g)  $\text{Gd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5,0390 mg); (h)  $\text{Tb}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,0050 mg); (i)  $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 5,1090 mg); (j)  $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,1350 mg); (k)  $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (m = 5,0340 mg); (l)  $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 5,0700 mg); (m)  $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 4,9330 mg); (n)  $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 4,9000 mg); (o)  $\text{Y}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 5,2000 mg).....80

**Figura 8.** Difractogramas de raios X pelo método do pó do composto  $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$  aquecido até: (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 225 °C..... 81

**Figura 9.** Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 3-metoxibenzoico.....82

**Figura 10.** Espectro de absorção na região do infravermelho do sal 3-metoxibenzoato de sódio.....83

**Figura 11.** Disposição dos ligantes ao redor do centro metálico.  
M = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).....85

**Figura 12.** Espectro de absorção na região do Infravermelho dos 3-metoxibenzoatos de (a) Na, (b) La(III), (c) Ce(III), (d) Pr(III), (e) Nd(III), (f) Sm(III), (g) Eu(III), (h) Gd(III), (i) Tb(III), (j) Dy(III), (k) Ho(III), (l) Er(III), (m) Tm(III), (n) Yb(III), (o) Lu(III) e (p) Y(III).....86

**Figura 13.** Difractogramas de raios X pelo método do pó dos 3-metoxibenzoatos de (a) La(III), (b) Ce(III), (c) Pr(III), (d) Nd(III), (e) Sm(III), (f) Eu(III), (g) Gd(III), (h) Tb(III), (i) Dy(III), (j) Ho(III), (k) Er(III), (l) Tm(III), (m) Yb(III), (n) Lu(III) e (o) Y(III).....88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição percentual (massa) de TR e tório (Th) em alguns minerais <sup>11</sup> .....	32
<b>Tabela 2.</b> Toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio.....	40
<b>Tabela 3.</b> Reagentes utilizados na síntese dos 3-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio.....	53
<b>Tabela 4.</b> Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados.....	56
<b>Tabela 5.</b> Dados complexométricos, análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados.....	59
<b>Tabela 6.</b> Intervalo de temperatura ( $\theta$ ), perda de massa ( $\Delta m$ ) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.....	78
<b>Tabela 7.</b> Dados espectroscópicos dos 3-metoxibenzoatos de Na, La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-MeO-Bz	3-metoxibenzoato
Ln	Lantanídeos(III) e ítrio(III)
EDTA	Ácido etileno diamino tetracético
SDT	Técnica diferencial simultânea
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EGA	Análise de gás desprendido
EGD	Deteção de gás desprendido
DMA	Análise Dinâmico - Mecânica
M	Metal
L	Ligante
pH	$\log 1/[H^+]$
TR	Terras raras
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LED	Light Emitting Diode
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
LATIG	Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito

## LISTA DE SÍMBOLOS

g – Grama

Kg - Kilograma

°C – Graus Celsius

L – Litro

pH – Potencial hidrogeniônico

mg – Miligrama

$\Delta G$  – Variação de energia livre do sistema

$\Delta H$  – Variação da entalpia

$\Delta S$  – Variação da entropia

cm – Centímetro

min – Minuto

kV – Quilovolts

mA - Miliamper

$\lambda$  – Comprimento de onda

Å - Angstrom

mL – Mililitro

kJ – Kilojoule

$\nu_{\text{ass}}$  - ( $\text{COO}^-$ ) – Estiramento assimétrico do grupo carboxilato

$\nu_{\text{sim}}$  - ( $\text{COO}^-$ ) – Estiramento simétrico do grupo carboxilato

$\Delta \nu$  – Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato

$\Theta$  – Intervalo de temperatura

$\Delta m$  – Variação de massa

$\Delta T$  – Variação de temperatura

$K_a$  – Constante de ionização ácida

dQ – Derivada do calor

dT – Derivada da temperatura

dH – Derivada da entalpia

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	23
1.1 Análise Térmica.....	23
1.1.1 Termogravimetria (TG).....	24
1.1.2 Termogravimetria Derivada (DTG) .....	24
1.1.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	25
1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	25
1.2 Análise Elementar .....	26
1.3 Complexometria com EDTA.....	26
1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	27
1.5 Difractometria de raios X.....	28
2. CONSIDERAÇÕES TERRAS RARAS, ÁCIDO BENZÓICO E SEUS DERIVADOS .....	30
2.1 Terras raras.....	30
2.1.1 Ocorrência e abundância dos lantanídeos .....	30
2.1.2 Propriedades dos lantanídeos.....	32
2.1.3 Aplicações .....	34
2.2 Ácido Benzóico e seus derivados.....	37
2.2.1 Utilização do ácido benzóico e seus derivados .....	38
2.2.2 Toxicidade do ácido benzóico e seus derivados .....	39
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	42
3.1 Estudos em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados.....	42
3.1.1 Estudos em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados utilizando a técnica espectroscopia na região do infravermelho .....	43
3.2 Estudos dos compostos de ácido benzóico e seus derivados no estado sólido .....	44
4. OBJETIVO.....	52

5. PARTE EXPERIMENTAL.....	53
5.1 Reagentes.....	53
5.2 Soluções.....	54
5.2.1 Preparação dos cloretos metálicos .....	54
5.2.2 Preparação do ligante 3-metoxibenzoato de sódio .....	54
5.2.3 Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos.....	55
5.3 Métodos e Técnicas .....	57
5.3.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG – DTA) .....	57
5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	57
5.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	57
5.3.4 Difractometria de raios X pelo método do pó .....	58
5.3.5 Titulometria de Complexação.....	58
5.3.6 Análise Elementar .....	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
6.1 Curvas TG/DTG .....	60
6.2 Curvas TG-DTA.....	69
6.3 Curvas DSC .....	79
6.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	82
6.4.1 Descrição dos principais grupos vibracionais do ácido 3-metoxibenzóico .....	82
6.4.2 Descrição dos principais grupos vibracionais do sal 3-metoxibenzoato de sódio.....	83
6.4.3 3-Metoxibenzoatos de sódio e dos compostos sintetizados.....	84
6.5 Difractogramas de raios X.....	87
7. CONCLUSÃO.....	89
8. DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS.....	90

REFERÊNCIAS.....	91
------------------	----

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Análise Térmica

Desde o início do século passado, várias técnicas de análise vêm sendo desenvolvidas com o intuito de estudar o comportamento da matéria em função da temperatura.

A Análise Térmica é um conjunto das técnicas (TG, DTA, DSC, DMA, EGD, etc) e foi introduzida no Brasil pelo Prof. Ernesto Giesbrecht, no início da década de 60, e em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt que publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras<sup>1</sup>.

A definição de Análise Térmica adotada pelo Conselho da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em 2006 e publicada por Rouquerol em 2007<sup>2</sup>: “Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”.

Nos sistemas termoanalíticos a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogos à transformação ocorrida. Este sinal de saída após a amplificação adequada é aplicado a um instrumento de leitura<sup>1</sup>.

O programador de temperatura pode ser ajustado para manter constante a temperatura da amostra (operação isotérmica) e/ou pode ser ajustado para fazer com que a sua temperatura varie linearmente com o tempo; a razão de aquecimento pode e deve ser ajustada de acordo com as peculiaridades próprias das transformações que a amostra deverá sofrer<sup>1</sup>.

Verifica-se um aumento relativamente grande de pesquisas que utilizam técnicas termoanalíticas como: Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás Desprendido (EGD), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), etc. Estas técnicas são utilizadas para caracterizar e estudar o comportamento térmico de materiais, além de fornecer informações como: a



variação de massa, água livre e água ligada, pureza do composto, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc.

Wendlandt<sup>3</sup> e Lyptay<sup>4</sup> publicaram vários exemplos dos tipos de técnicas de análise térmica utilizadas e suas aplicações a numerosas áreas de pesquisa. As técnicas mais amplamente difundidas e utilizadas são TG e DTA seguida de DSC e DMA.

O campo da Análise Térmica tem crescido muito e esse crescimento pode ser avaliado pelo número de publicações que aparecem na literatura.

### **1.1.1 Termogravimetria (TG)**

Na Termogravimetria (TG) o experimento é feito em uma termobalança e a propriedade física medida é a variação da massa enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

A temperatura do forno e/ou da amostra são determinados por meio de um par termoelétrico, ou, mais raramente através de um termômetro de resistência. A localização do sensor de temperatura deve estar o mais próximo possível da amostra<sup>1</sup>.

### **1.1.2 Termogravimetria Derivada (DTG)**

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG, na qual os degraus, obtidos nas curvas TG, são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra<sup>1</sup>.

### 1.1.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Análise Térmica Diferencial (DTA) a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre o material de referência e amostra. A técnica consiste em um forno aquecido eletricamente com um suporte dotado de duas ou mais cavidades (câmaras ou células) idênticas e simétricas. Em cada uma destas cavidades, coloca-se a junção de um termopar; a amostra é colocada em uma das câmaras, e na outra é colocada à substância inerte (material de referência), cuja capacidade térmica seja semelhante a da amostra. Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos linearmente, e a diferença de temperatura entre ambos  $\Delta T = (T_r - T_a)$ , é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo<sup>1</sup>.

### 1.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona  $dQ/dT \times T$  ou  $dH/dT$ .

Pelas técnicas DTA e DSC propriedades físicas como: fusão, evaporação, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, e outras. Transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem eventos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem eventos exotérmicos.

Como descrito anteriormente, as técnicas DSC e DTA fornecem informações semelhantes, mas possuem vantagens e desvantagens uma em relação à outra. A DTA não fornece informações quantitativas sobre os processos exotérmicos ou endotérmicos, mas possui a vantagem de ser utilizada em altas temperaturas (até 2400 °C). Na DSC a variação de entalpia que ocorre nas transformações da amostra durante o aquecimento pode ser

medida quantitativamente. Uma desvantagem da DSC em relação à DTA é que nesta técnica, o intervalo de temperatura é relativamente baixo, no máximo até 750 °C e usando cadinho de alumínio o máximo permitido é 600 °C<sup>1</sup>.

## 1.2 Análise Elementar

O analisador CHNS é um instrumento automático que analisa os elementos mais comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. A análise elementar consiste na combustão completa de uma amostra orgânica de massa conhecida que resulta como produtos  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{SO}_2$ . O vapor produzido pela reação é passado por um tubo contendo cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para reter a água e depois por um outro tubo contendo hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), para reter o gás carbônico em forma de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função de suas condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, N e S na amostra<sup>5</sup>.

## 1.3 Complexometria com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica<sup>6</sup>. Este fato está relacionado com as elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, pois o EDTA atua como um ligante hexadentado, formando um quelato o qual forma complexos octaédricos com vários íons.

As primeiras titulações complexométricas de terras raras foram feitas com pH 8-9 na presença de ácido tartárico ou cítrico, para evitar a hidrólise e precipitação dos metais, porém, é mais adequado usar as soluções em pH 5-6, sem ácido tartárico ou cítrico, com alaranjado de xilenol como indicador.

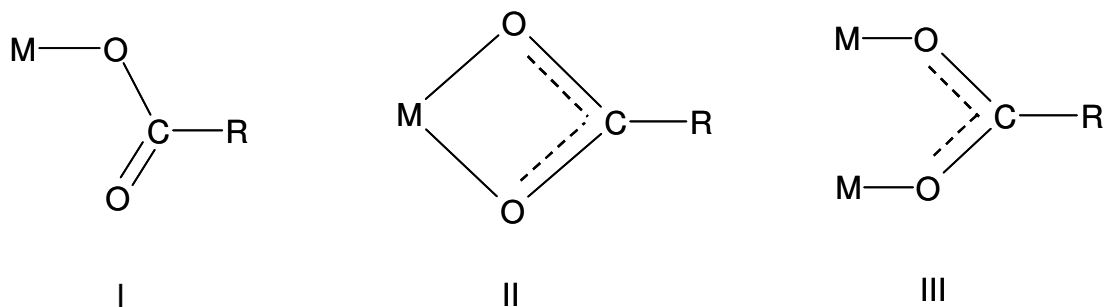
## 1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de microondas, o que equivale aos números de onda de  $12900 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . A faixa de maior uso está situada entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao infravermelho médio. A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho consiste na investigação da interação entre radiação infravermelha e a matéria. Quando uma substância é exposta a radiações de infravermelho, a quantidade da radiação absorvida é diferente para cada componente, por isso é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas.

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características dos ligantes e ânions que, geralmente, ocorrem na região de média frequência ( $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações características da ligação metal – ligante, que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de  $600 \text{ cm}^{-1}$ ). Nessa região obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal – ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal – ligante são de difícil interpretação, pois nesta região também ocorrem as vibrações do retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido. A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações do tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas<sup>7</sup>.

O íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico ( $\nu_{\text{assim}}$ ), observada entre  $1650$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$  e a outra banda mais fraca, referente ao estiramento simétrico ( $\nu_{\text{sim}}$ ), que é observada em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas:



A estrutura I é característica de complexos unidentados, a estrutura II está relacionada a complexos quelantes – bidentados e a estrutura III a complexos em ponte. Com base em estudos de espectros na região do infravermelho de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips<sup>8</sup>, concluíram que: considerando o valor de  $\Delta\nu$  como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do íon carboxilato [ $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ ], para a estrutura I, os valores de  $\Delta$  são muito maiores que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Quando os valores de  $\Delta$  são significativamente menores que os valores iônicos, deve-se avaliar o  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ . Para a estrutura II o  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$  do composto sintetizado é menor que o  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$  do composto iônico. Para a estrutura III o  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$  do composto sintetizado é maior que o  $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$  do composto iônico.

### 1.5 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma outra técnica espectroscópica, que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Por difratometria de raios X de múltiplos cristais pode-se analisar a estrutura de monocristais, heteroestruturas epitaxiais e filmes finos quanto à perfeição, uniformidade e propriedades de interfaces, mapeamento do espaço recíproco, etc<sup>9,10</sup>.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após, a colisão com o elétron,

muda sua trajetória, mas, mantém a mesma fase e energia do fóton incidente. Portanto, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, ou seja, cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

As condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg,  $n \lambda = 2d \sin \theta$ , onde  $n$  é um número inteiro (ordem de difração),  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)<sup>9,10</sup>.

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades atômicas ou eletrônicas, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos<sup>9,10</sup>.

## 2. CONSIDERAÇÕES TERRAS RARAS, ÁCIDO BENZÓICO E SEUS DERIVADOS

### 2.1 Terras raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC recomenda usar a expressão “metais de terras raras (TR)” para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e do metal lântanio (La) ao lutécio (Lu). O termo “lantanídeos”, inclui os elementos de números atômicos 58 a 71 [cério (Ce) ao Lu]. Embora o Sc seja significamente diferente em seu comportamento quando comparado com as TR, sua inclusão na série é justificada com base nas suas propriedades químicas. Ele é trivalente, tem raio iônico de 0,81Å, é menor do que o último membro da série dos lantanídeos ( $\text{Lu}^{3+}$ , 0,85Å) e muitas de suas propriedades podem ser previstas pela extrapolação nessa série. A diferença em relação às TR é, contudo, tão grande que causa uma descontinuidade, tendo como consequência que, nos procedimentos analíticos para o Sc, não se comporte como uma TR típica. Para ilustrar este ponto de vista não é preciso examinar mais do que seu comportamento em três dos principais métodos de separação das TR. Pode-se afirmar então que o Sc ocupa uma posição intermediária entre as TR típicas e os elementos tetravalentes do grupo IV B (Ti, Zr, Hf).

Assim, freqüentemente, nos artigos e relatórios publicados na literatura, o termo “terras raras” acata a recomendação da IUPAC e inclui os elementos lantanídeos (Ce a Lu), La, Y e Sc<sup>11</sup>.

#### 2.1.1 Ocorrência e abundância dos lantanídeos

Os lantanídeos são os quatorze elementos que seguem o La na tabela periódica, e nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do La. O La é o elemento protótipo e apesar da recomendação da IUPAC, o termo lantanídeos inclui o próprio La<sup>11</sup>.

Como dito anteriormente, os lantanídeos são conhecidos como TR, dada a sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos. Hoje sabe-se que não são raros e a abundância na litosfera

é relativamente alta. Com exceção do promécio que não ocorre na natureza, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são TR menos abundantes, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)<sup>12</sup>.

Cério é o lantanídeo mais abundante, porque em geral as propriedades nucleares fazem com que os elementos com número atômico (Z) par sejam mais abundantes<sup>11</sup>.

Uma reportagem extraída do Jornal da Ciência em abril/2002<sup>13</sup>, mostrou que:

O consumo anual de terras-raras supera a marca de 70 mil toneladas. O valor do mercado é significativo e, de acordo com o consultor de prospecção do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), Alfred Leroy Trujillo, chega a US\$ 2 bilhões anuais. A primeira grande fonte mundial desses elementos foi encontrada no Brasil. A exploração das areias monazíticas, localizadas nas praias de Cumuruxatiba-Bahia, começou em 1886, para atender à demanda por produção de mantas incandescentes de lampiões a gás. O país foi o maior produtor mundial da indústria mineira de terras-raras até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos. Ainda assim, o país deixou de lado a produção dos concentrados de terras-raras em 1995, quando produziu 110 toneladas de óxidos. Hoje, a sua única usina de produção está fechada.

Isso não significa que os estudos científicos e tecnológicos sobre o tema estejam abandonados. Alfred Trujillo defende a concentração de esforços e investimentos na prospecção das terras-raras. Para ele, isso pode significar um avanço tecnológico inestimável para o Brasil. Esse trabalho de prospecção está sendo desenvolvido pelo CGEE, que realiza estudos mais aprofundados para verificar a possibilidade de reinserção do Brasil no mercado internacional de terras-raras.

Os especialistas priorizam entre outras, uma reserva significativa em Catalão (GO), a cerca de 150 km de Brasília. A jazida recebeu o nome de Córrego do Garimpo e tem reservas potenciais de 30 milhões de toneladas de minério de monazita com teor médio de 7,56% de óxidos de terras raras (OTRs).

Outra reserva de destaque no Brasil é a Mina do Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM). Trata-se de uma das maiores reservas de xenotima do mundo. A xenotima está sendo estocada como



subproduto da produção de cassiterita na região.(Assessoria de Comunicação do CGEE).

A Tabela 1 mostra a composição percentual das TR e do tório presentes em alguns minerais.

**Tabela 1.** Composição percentual (massa) de TR e tório (Th) em alguns minerais<sup>11</sup>.

	Monazita	Bastnaesita	Xenotima	Gadolinita
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	25,7	3,2	1
CeO <sub>2</sub>	44	49,8	4,4	2
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	4,8	0,8	2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15,6	2,8	5
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1,8	1,2	5
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	Traços	8,1	Traços
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,9	2,8	5
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,002	-----	0,9	0,5
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	-----	7,6	6
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	-----	1,8	1
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	-----	5,9	4
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	-----	0,8	0,6
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	-----	5	4
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	-----	0,3	0,6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0,2	61,5	60
ThO <sub>2</sub>	9	0,1	0,5	-----

### 2.1.2 Propriedades dos lantanídeos

Os lantanídeos apresentam estado de oxidação (+3). Este estado de oxidação, não depende apenas da configuração eletrônica, mas também do balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções<sup>12</sup>. Alguns minerais que possuem TR no estado trivalente são relativamente pobres em európio, visto que sua tendência é ocorrer no estado divalente<sup>11</sup>.

Outra característica muito importante dos lantanídeos é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo do núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência<sup>14</sup>.

Pela classificação de Pearson<sup>15</sup>, os íons lantanídeos são duros e por isso coordenam-se com átomos doadores de elétrons como: oxigênio, nitrogênio e enxofre. O número de coordenação pode variar de 6 a 12 por serem íons trivalentes grande, mas os mais comuns são 8 e 9.

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por absorções e emissões ópticas) implica numa peculiaridade interessante dos íons de terras raras, relacionada com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção. Diferentemente dos metais de transição, os espectros dos TR<sup>3+</sup> apresentam transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão, fato este importantíssimo em aplicações tecnológicas que dependem da geração de imagens coloridas<sup>16</sup>.

A luminescência é uma propriedade muito característica dos íons lantanídeos e ocorre devido às transições f-f. Como os íons lantanídeos não possuem absorvidade molar alta, a luminescência por excitação direta ao íon é pouco eficiente, por isso, utiliza-se um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central, conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência de

energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon<sup>12</sup>.

### 2.1.3 Aplicações

Os lantanídeos apresentam várias aplicações industriais e biológicas. Na indústria metalúrgica, o “mischmetal” (composição típica La  $\cong$  25%, Ce  $\cong$  50%, Pr  $\cong$  6%, Nd  $\cong$  15%, Fe  $\cong$  3 e 1% de impurezas como Si e Pb) é muito utilizado. Por exemplo, quando adicionado a ligas de magnésio estas passam a ter propriedades mecânicas muito melhores, como boa resistência a altas pressões e alto poder de tensão. Ligas deste tipo são utilizadas em componentes aeronáuticos, em motores de aviões a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites, operando a temperaturas superiores a 200 °C. Quando adicionado pequenas quantidades de “mischmetal” ao ferro fundido acarretam melhora na qualidade da liga. Com isso, este ferro passa a ter melhor resistência ao choque, maior força e ductilidade. Entretanto, o maior uso do “mischmetal” é como aditivo para tratamento do aço. Quando adicionado ao aço elimina impurezas de enxofre e oxigênio por causa da alta afinidade dos lantanídeos por esses elementos. O maior uso deste aço é na fabricação de chapas e em encanamentos para gases e óleos.

O “mischmetal” também é usado na fabricação de baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico (que apresentam alta capacidade e tempo de vida longo) e em síntese orgânica (reações tipo Barbier, Grignard e Reformatsky)<sup>12</sup>.

Outra grande aplicação dos íons lantanídeos é em catálise, quando são usados geralmente na forma de óxidos, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Quando utilizados em catálise, os íons lantanídeos são usados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas)<sup>12</sup>. Por exemplo, Imamura *et al.* (1995)<sup>17</sup> estudam a atividade catalítica de lantanídeos suportados em aluminossilicatos e observaram a atividade catalítica de európio e itérbio na hidrogenação de alquenos, alquinos e dienos.

Na indústria de vidro o cério é um dos elementos mais empregados. O primeiro estudo de cério em vidro foi feito por Schott em 1880; este é usado na forma de óxido nos materiais de polimento de vidro e também na descoloração do mesmo. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe(II) a Fe(III); assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante utiliza-se um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para a coloração azul-violeta e Pr para cor verde<sup>12</sup>.

A luminescência é uma importante característica dos íons lantanídeos. No entanto, como descrito anteriormente, estes íons não absorvem tão bem a radiação, sendo necessária a adição de um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Vale destacar que materiais luminescentes são chamados de fósforos e existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras que são utilizados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. Esses materiais, também são usados em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- $\gamma$  e elétrons), etc. Pode-se observar que as aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna<sup>12</sup>.

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas.

Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, ou outros íons, tais como Zn(II), Mg(II), Fe(II) e Fe(III), fornecendo informações sobre esses

materiais e os processos químicos ocorridos com biomoléculas que contém estes elementos<sup>12</sup>.

Os complexos de terras raras são utilizados em imunologia para diagnóstico clínico. Esse método baseado no uso de marcadores luminescentes é chamado de fluoroimunoensaio e é utilizado na investigação de enzimas, anti-corpos, células e hormônios. Há muitas vantagens em utilizar os íons lantanídeos como marcadores luminescentes, pois é um método seguro, de baixo custo e apresenta maior especificidade. Os ensaios são mais sensíveis que radioimunoensaios e a luminescência pode ser medida rapidamente, com alto grau de sensibilidade e exatidão<sup>12</sup>.

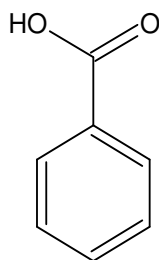
Na Medicina, muitos estudos estão sendo feitos a fim de viabilizar a utilização dos íons lantanídeos como agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN). Os agentes de contraste são substâncias paramagnéticas que alteram os tempos de relaxação dos prótons da água dos tecidos onde se localizam e podem ser detectados com facilidade. A intensidade da imagem de RMN é alterada indiretamente por uma substância paramagnética administrada ao corpo, pois encurta os tempos de relaxação  $T_1$  e/ou  $T_2$  dos prótons da água dos tecidos<sup>12</sup>.

O íon  $Gd^{3+}$  é utilizado clinicamente como agente de contraste por ser paramagnético e possuir um momento magnético muito alto. Esse é um fator muito importante no efeito de relaxação, pois os íons com maior momento magnético são os mais eficientes nos seus efeitos de relaxação protônica [12].

Como foi descrito, os íons lantanídeos apresentam várias aplicações industriais e biológicas e fazendo a combinação de diversas inovações na área de síntese inorgânica, química do estado sólido, caracterização analítica, ciências dos materiais, ciências biológicas e que propiciarão o desenvolvimento de novas aplicações destes elementos em diversas áreas.

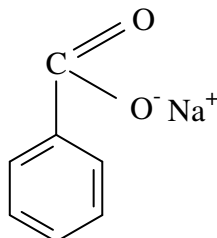
## 2.2 Ácido Benzóico e seus derivados

O ácido benzóico ( $C_6H_5COOH$ ) (Figura 1) é um sólido branco cristalino, classificado como um ácido carboxílico aromático, pois contém o grupo carboxila ligado diretamente ao anel benzênico. Tem massa molar igual a  $122,12 \text{ g mol}^{-1}$ , apresenta ponto de fusão em  $122,4 \text{ }^\circ\text{C}$  (começa a sublimar em  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e ponto de ebulição em  $249,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . A sua solubilidade em água é baixa ( $2,9 \text{ g L}^{-1}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de ionização ácida,  $K_a = 6,4 \times 10^{-5}$  e  $pK_a = 4,20$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); é solúvel em etanol e muito pouco solúvel em benzeno e acetona<sup>18</sup>. O ácido benzóico, pode ser obtido através da oxidação do tolueno, do benzeno e de outros compostos orgânicos e ocorre naturalmente em muitas plantas e animais. Mais de 90% do ácido benzóico comercial é convertido diretamente a fenóis e caprolactamas (utilizadas na produção do nylon)<sup>19</sup>.



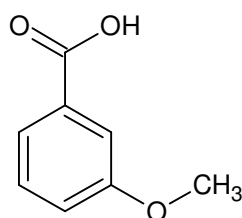
**Figura 1.** Fórmula estrutural do ácido benzóico.

O benzoato de sódio,  $C_6H_5COONa$ , (Figura 2) é obtido através da neutralização do ácido benzóico pela solução de hidróxido de sódio, tem massa molar igual a  $144,10 \text{ g mol}^{-1}$  e ponto de fusão por volta de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . É um sólido cristalino estável e sua solubilidade em água é alta ( $550\text{-}630 \text{ g L}^{-1}$ , a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e é solúvel em etanol, metanol, etilenoglicol<sup>18</sup>.



**Figura 2.** Fórmula estrutural do benzoato de sódio.

O ácido 3-metoxibenzóico,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , também conhecido como ácido *m*-metoxibenzóico ou *m*-anísico (Figura 3), é um composto sólido branco cristalino de massa molar igual a  $152,15 \text{ g mol}^{-1}$ , com ponto de fusão que varia entre  $106 - 108 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de ebulição que varia entre  $170 - 172 \text{ }^\circ\text{C}$ . É pouco solúvel em água e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de ionização ácida,  $K_a = 8,1 \times 10^{-5}$  e  $\text{p}K_a = 4,09$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>20</sup>. O ácido 3-metoxibenzóico é um derivado do cresol e apresenta propriedades anti-sépticas. É muito utilizado na indústria de perfumes e farmacêutica, de forma direta e como intermediário para fármacos e outras sínteses orgânicas; também é utilizado principalmente na fabricação de tinturas, fotoiniciadores e produtos agroquímicos<sup>21</sup>.



**Figura 3.** Fórmula estrutural do ácido 3-metoxibenzóico.

### 2.2.1 Utilização do ácido benzóico e seus derivados

Devido à modernidade e a correria do dia-a-dia surgiu à necessidade da praticidade, principalmente na alimentação, e por isso são adicionadas algumas substâncias aos alimentos com a finalidade de conservá-los. O ácido benzóico e o benzoato de sódio são substâncias responsáveis pela conservação, porém o benzoato de sódio é mais utilizado devido à sua maior solubilidade, pois em solução o sal pode se transformar na forma ácida, que é a forma mais ativa. A molécula ácida não dissociada penetra na célula bacteriana e bloqueia a oxidação da glicose e do piruvato durante o processo respiratório<sup>22</sup>.

Além de serem utilizados na indústria alimentícia são empregados como conservantes em bebidas, cremes dentais, soluções de limpeza bucal,

materiais dentários, cosméticos e produtos farmacêuticos, devido ao seu poder de inibição de leveduras e de um grande número de bactérias<sup>23</sup>.

Os benzoatos e seus derivados contribuem para o aumento da resistência, flexibilidade e dureza de polímeros, assim como o estudo de suas propriedades elétricas<sup>24</sup>.

Tanto o ácido benzóico como os benzoatos e seus derivados são utilizados como padrões em muitos experimentos farmacológicos<sup>25-29</sup>. Também são utilizados como anestésicos<sup>30</sup> e estabilizantes, nas drogas utilizadas para tratamento de tuberculose<sup>31</sup>.

### **2.2.2 Toxicidade do ácido benzóico e seus derivados**

Estudos foram feitos sobre a toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio em várias espécies de animais que foram expostas a curta ingestão oral dessas substâncias. Diferentes resultados foram observados com dependência da quantidade administrada. Os sintomas observados foram: depressão, perda de apetite, convulsão, excitação, danos celulares e mortalidade, como apresentado na Tabela 2<sup>32</sup>.



**Tabela 2.** Toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio.

<b>Categoria</b>	<b>Espécies testadas</b>	<b>Tempo</b>	<b>Nível</b>	<b>Resultados</b>
Aguda	Rato		1,7 – 4,0 g Kg <sup>-1</sup> (massa corporal)	50 % mortalidade
	Coelhos, gatos, cachorro		1,4 – 2,0 g Kg <sup>-1</sup> (massa corporal)	100 % mortalidade
Subcrônica	Camundongo	3 meses	80 mg Kg <sup>-1</sup> (massa corporal)	Aumento da taxa de mortalidade
	Camundongo	5 dias	3 % da dieta	50% mortalidade
	Camundongo	3meses	4 % da dieta	Nenhum efeito
	Humano	3 meses	1g dia <sup>-1</sup>	Nenhum efeito
	Humano	14 dias	12 g	Nenhum efeito
	Humano	60 – 100 dias	0,3-4,0 g	Nenhum efeito
	Humano	Vários dias	5-10 g	Nenhum efeito
Crônico	Camundongo	17 meses	40 mg Kg <sup>-1</sup> (massa corporal por dia)	Perturbação de crescimento
	Rato	18 meses	40 mg Kg <sup>-1</sup> (massa corporal por dia)	Perturbação de crescimento
	Rato	2 semanas	5% da dieta (como benzoato de sódio)	100 % mortalidade
	Rato		1,5 % da dieta	Taxa de crescimento diminuída
	Rato	2 semanas	1% da dieta (como benzoato de sódio)	Nenhum efeito

Não há registro de estudos sobre o efeito à exposição ou inalação do ácido benzóico ou do benzoato de sódio. Estas substâncias são levemente irritante à pele humana e aos olhos e após ingeridas pelo ser humano são rapidamente absorvidas pelo sistema gastrointestinal (coenzima A, presente no intestino) e excretados pela urina na forma do ácido hipúrico<sup>33</sup>.

Algumas medidas de segurança em relação ao ácido benzóico são encontradas no site da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)<sup>34</sup>. Conforme descrito pela CETESB, em caso de vazamento deste ácido deve-se evitar o contato com o sólido, manter as pessoas afastadas, parar o vazamento (se possível), chamar os bombeiros, isolar e remover o material derramado, ficar contra o vento e usar neblina d'água para baixar o vapor. Os vapores do ácido benzóico fundido podem formar misturas explosivas com o ar.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Estudos em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados

Alguns trabalhos descritos na literatura sobre solução aquosa do ácido benzóico e seus derivados com os lantanídeos determinam os parâmetros termodinâmicos e faz a verificação das propriedades físico-químicas, magnéticas e luminescentes<sup>35</sup>.

Choppin *et al.* (1982)<sup>36</sup> determinaram os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ) de formação dos complexos de benzoatos e de seus derivados orto, meta e para-metóxi de lantanídeos por potenciometria e titulações calorimétricas. Em comparação com a distribuição de cargas dos átomos de carbono nos ligantes isolados e complexados pôde ser observado uma relação direta com a constante de estabilidade do complexo e constante de ionização dos ácidos, refletindo a forte natureza iônica da ligação metal-ligante<sup>36,37</sup>.

Yun *et al.* (1999)<sup>38</sup> estudaram os parâmetros termodinâmicos dos derivados 4-amino, 4-hidroxi e 4-nitrobenzoatos com lantanídeos e verificaram que a estabilidade dos complexos é afetada pela natureza dos substituintes. As constantes de estabilidade dos complexos aumentam para os ligantes que possuem grupos retiradores fortes de elétrons no anel aromático,  $\text{NO}_2$ . Nesse estudo, para comprovar a presença dos efeitos de ressonância e efeitos de indução dos ligantes na complexação o cálculo teórico das distribuições de carga nos átomos de carbono dos ligantes foi utilizado.

Pirkes *et al.* (1983)<sup>39</sup> por titulação potenciométrica determinaram as constantes de estabilidade dos *o*-metoxibenzoatos de Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) e Tm(III) em soluções de água e etanol. Foi observado que as constantes não variaram sistematicamente ao longo da série com o aumento do número atômico.

Wang *et al.* (1999)<sup>40</sup> estudaram a complexação de lantanídeos trivalentes com ácidos carboxílicos aromáticos por métodos espectroscópicos e por medidas do tempo de vida de luminescência. Através das medidas das constantes de estabilidade destes complexos (1:1), pôde ser observado uma correlação linear das constantes de estabilidade com a basicidade dos ligantes.

As medidas do decaimento de luminescência mostraram as influências dos substituintes no anel aromático nos sítios de coordenação dos complexos.

Arnaud *et al.* (2000)<sup>41</sup>. investigaram as propriedades luminescentes dos quelatos de térbio com os ácidos *o*- e *p*- hidroxibenzóico e *o*- e *p*- aminobenzóico. Os autores observaram que a luminescência é sensivelmente aumentada quando os grupos OH- ou -NH<sub>2</sub> estão na posição orto ao grupo carboxílico, mas desaparece quase que completamente quando o EDTA é adicionado à solução. Os estudos de luminescência destes complexos também mostraram que estes ligantes apresentam números equivalentes de energia e se coordenam como ligantes bidentados.

Em função da baixa solubilidade as drogas da Química Medicinal têm baixa biodisponibilidade, nesse contexto a preparação de drogas que se comportem como sais é de grande importância. Parshad *et al.* (2004)<sup>42</sup> utilizaram vários compostos *p*-substituídos derivados do ácido benzóico na preparação de sais de N-metilbenzilamina e N,N-dimetilbenzilamina. As análises cristalográficas e térmicas indicaram que o aumento da solubilidade é causado pela diminuição das ligações de hidrogênio que leva à queda da energia do retículo cristalino.

Por titulação potenciométrica e com a ajuda de programas de computador Tyagi *et al.* (2005)<sup>43</sup> estudaram complexos de Eu(III), Gd(III) e Tb(III) com derivados do ácido benzóico em meio de dioxano-água (30:70 v/v). Neste trabalho foram determinadas as constantes de formação de várias espécies intermediárias.

### **3.1.1 Estudos em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados utilizando a técnica espectroscopia na região do infravermelho**

Em 1968, Taylor *et al.*<sup>44</sup> realizaram estudos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) com o ácido benzóico e os benzoatos de Na, Pr(III), Nd(III), Er(III) e Tm(III). As modificações das frequências de várias bandas indicam que o íon benzoato atua como um ligante bidentado. Todos os compostos estudados puderam ser distinguidos um do outro devido aos espectros na região do infravermelho.

Lewandowski *et al.* (1983 e 1986)<sup>45,46</sup> investigaram as estruturas dos complexos de lantanídeos como o ácido benzóico e o íon benzoato utilizando espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), ultravioleta (UV) e espectroscopia Raman. Para determinar o efeito da coordenação metal-ligante os espectros na região do IV foram comparados com o espectro do benzoato de sódio. Os resultados evidenciaram que os íons lantanídeos perturbam o sistema aromático em menor proporção que o sódio. A análise das vibrações ativas no Raman e no IV, e as transições eletrônicas dos espectros na região do visível e ultravioleta, proveram informações sobre os efeitos da coordenação do metal no sistema aromático do ligante. O sódio quando comparado aos lantanídeos proporciona uma maior perturbação ao sistema aromático do ligante.

### **3.2 Estudos dos compostos de ácido benzóico e seus derivados no estado sólido**

Os estudos dos compostos no estado sólido destacam a síntese, caracterização e o comportamento térmico (estabilidade e decomposição). Vale salientar que a caracterização dos compostos fornece dados estruturais e propriedades físico-químicas. O estudo do comportamento térmico permite sugerir mecanismo de decomposição térmica, além de verificar os processos de desidratação, fusão, sublimação, transição de fase, cristalização, oxidação e redução. Com este intuito, foi feita uma revisão bibliográfica a fim de destacar os trabalhos envolvendo os compostos de ácido benzóico e seus derivados no estado sólido.

Galwey *et al.* (1965)<sup>47</sup> propuseram os produtos da reação de decomposição do benzoato de níquel pela análise dos produtos gasosos liberados durante a decomposição e pela análise de raios X do resíduo formado. Por cromatografia gasosa foi feita a análise dos produtos gasosos e dentre os produtos liberados foram detectados: fenóis, benzenos, dióxidos de carbono, monóxidos de carbono e ácido benzóico.

PirKes *et al.* (1976)<sup>48</sup> estudaram as propriedades dos *o*-metoxibenzoatos de terras raras (terras céricas: La, Ce, Pr, Nd, Sm) por análise elementar e difratometria de raios-X. Foi observado que os compostos eram cristalinos,

com baixa solubilidade e apresentavam fórmula geral:  $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  e  $\text{L} = o\text{-metoxibenzoato}$ ).

A decomposição térmica dos *o*-metoxibenzoatos de algumas terras raras foram estudadas por Pirkes *et al.* (1976)<sup>49</sup> e Makushova *et al.* (1979)<sup>50</sup>. A fórmula geral dos compostos foi:  $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  e  $\text{L} = o\text{-metoxibenzoato}$ ). Todos os compostos apresentaram o mesmo perfil de decomposição térmica (exceto o composto de cério, pois neste composto não foi observado a formação do intermediário dioxicarbonato). Pela técnica de difratometria de raios X foi confirmada a formação de dioxicarbonato.

Makushova *et al.* (1984)<sup>51</sup> investigaram por termogravimetria, difratometria de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho os 3,4-dimetoxibenzoatos de lantanídeos (terras céricas). O equipamento de análise térmica utilizado foi o “Derivatograph”, atmosfera estática, razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , cadinho de quartzo e massa da amostra da ordem de 200 mg. O comportamento térmico de todos os compostos foi muito semelhante com 2 etapas de decomposição térmica sendo a primeira referente à desidratação e a segunda etapa referente à decomposição térmica do composto anidro com combustão do carbono residual e formação do óxido. Observou-se pelas curvas TG-DTA e pelos difratogramas de raios X uma transformação polimórfica enantiotrópica com pico endotérmico em  $270\text{ }^\circ\text{C}$ . Os difratogramas de raios X mostraram que os compostos são cristalinos e a análise dos espectros na região do infravermelho sugeriu que a ligação metal-ligante é predominantemente iônica em que o grupo carboxilato atua como um ligante bidentado.

Estudos termogravimétricos dos *p*-metoxibenzoatos de algumas terras raras foram feitos por Makushova *et al.* (1984)<sup>52</sup> em equipamento de análise térmica “Derivatograph”, atmosfera estática, razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , cadinho de quartzo e massa de amostra da ordem de 200 mg. Os compostos apresentaram fórmula geral:  $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ;  $\text{L} = p\text{-metoxibenzoato}$ ) e  $n = 0$  ( $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  e  $\text{Er}$ ),  $n = 1$  ( $\text{Nd}$ ),  $n = 2$  ( $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) e  $n = 5$  ( $\text{Gd}$ ). As curvas TG-DTA dos compostos se mostraram semelhantes sendo observados 3 eventos térmicos referentes à: (1) desidratação, (2) transformação polimórfica enantiotrópica e

(3) decomposição térmica do composto anidro com combustão simultânea do carbono residual e conseqüente formação dos respectivos óxidos. Foi feita uma comparação de estabilidade térmica dos *p*-metoxibenzoatos com outros derivados do ácido benzóico e observou-se que a introdução do grupo metóxi no anel aromático diminui a estabilidade térmica dos compostos, sendo que o efeito mais significativo foi para o *o*-metoxibenzoato. A ordem de estabilidade térmica obtida foi: benzoatos > *p*-metoxibenzoatos > 3,4 dimetoxibenzoatos > *m*-metoxibenzoatos > *o*-metoxibenzoatos.

A análise térmica dos benzoatos e 4-metoxibenzoatos de tório foi feita por Brzyska *et al.* (1993)<sup>53</sup> com o auxílio de um equipamento Q-1500D Derivatograph, em atmosfera estática, razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e massa de amostra da ordem de 100 mg. A decomposição térmica dos compostos ocorreu em 2 etapas, a primeira com formação de mistura de oxicarbonato de tório e carbono e na segunda etapa ocorreu a decomposição do oxicarbonato a dióxido de tório (ThO<sub>2</sub>) como resíduo final. Foi observado que o benzoato de tório apresentou estabilidade térmica maior que o 4-metoxibenzoato com o respectivo metal. Os autores também fizeram espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a análise dos dados indicou que a coordenação do grupo carboxilato ao metal é idêntica para ambos os ligantes. Portanto, a diferença da estabilidade térmica dos compostos pode estar relacionada com as diferentes densidades eletrônicas do centro de coordenação, pois a introdução do substituinte -OCH<sub>3</sub> no anel benzênico diminui o caráter iônico da ligação Th-O, influenciando na estabilidade térmica dos compostos.

Os 4-metoxi-3-nitrobenzenos de lantanídeos leves foram sintetizados por Ferenc *et al.* (1999)<sup>54</sup>. Os compostos sintetizados foram cristalinos e hidratados. Os autores fizeram espectroscopia na região do infravermelho e observaram que as bandas de vibrações da ligação M-O são deslocadas para freqüências mais altas com o aumento do número atômico do metal e que o íon carboxilato coordena-se ao metal como um ligante bidentado quelante. Quando os compostos foram submetidos em atmosfera estática de ar se decompuseram explosivamente. A solubilidade dos compostos sintetizados também foi estudada e foi observado que os 4-metoxibenzoatos e os 3-

nitrobenzoatos de lantanídeos leves apresentam maior solubilidade que estes compostos.

Ferenc *et al.* (2000)<sup>55</sup> sintetizaram os complexos de lantanídeos leves com o ácido 2,4-dimetoxibenzoato. Estes complexos foram caracterizados por termogravimetria, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X. Quando submetidos ao aquecimento em atmosfera estática de ar até 1273 K os complexos se decompueram em duas ou três etapas (complexos hidratados: La, Sm, Eu e Gd) ou uma ou duas etapas (complexos anidros: Ce, Pr, Nd). Os dados espectroscópicos mostraram que o grupo carboxilato atuou como um ligante bidentado quelante.

A estabilidade térmica em atmosfera de ar e as propriedades físico-químicas dos 2,3,4-; 2,4,5- e 3,4,5- trimetoxibenzoatos de lantanídeos leves foram estudadas por Ferenc *et al.* (2000)<sup>56</sup> A influência do grupo metoxi com relação à sua posição no anel benzeno foi investigada e foi observado que as posições deste grupo influenciou nas propriedades térmicas dos complexos devido aos efeitos indutivos e ressonância do substituinte, pois os efeitos de indução de cada grupo metóxi causam a deslocalização dos elétrons na molécula e a mudança de seu estado de energia produziu a conjugação de elétrons, o que leva à estabilização do sistema. O efeito de ressonância altera o comprimento de algumas ligações, causando mudanças características nas moléculas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou que as posições das bandas vibracionais M-O apresentaram a seguinte ordem: 3,4,5- < 2,3,4- = 3,4,5- e que o grupo carboxilato atuou como um ligante bidentado quelante.

Os complexos 5-cloro-2-metoxibenzoatos de lantanídeos pesados e ítrio foram sintetizados por Ferenc *et al.* (2000)<sup>57</sup>. Os complexos foram obtidos na proporção 1:3 metal-ligante e como di ou tetrahidratos e caracterizados por termogravimetria, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X e medidas magnéticas. O estudo termogravimétrico foi feito em atmosfera de ar e nitrogênio. Em atmosfera de ar, os compostos desidratam e depois se decompõem até formação dos respectivos óxidos. Em atmosfera de nitrogênio a decomposição deu origem a uma mistura de óxidos, oxicloreto metálicos e carbono. A ligação metal-ligante mostrou que o grupo carboxilato atua como um ligante bidentado quelante.



Ferenc *et al.* (2001)<sup>58</sup> sintetizaram os complexos de lantanídeos e ítrio com o ácido 2,4-dimetoxibenzoico. Os complexos apresentaram cristalinidade e os complexos hidratados, sob aquecimento, primeiro perderam água, formaram sais anidros e se decomuseram aos respectivos óxidos.

Os 5-cloro-2-metoxibenzoatos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foram sintetizados por Bocian *et al.* (2001)<sup>59</sup> e a caracterização dos complexos foi feita pelas técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e termogravimetria. Os complexos foram submetidos ao aquecimento em atmosfera de ar, nitrogênio e argônio. Em atmosfera de ar, a decomposição térmica ocorreu em duas etapas, sendo a primeira referente à desidratação e a segunda referente à decomposição do composto anidro em seus respectivos óxidos. Em atmosfera de nitrogênio também foi observado a decomposição térmica em duas etapas de perda de massa, sendo a primeira referente à desidratação e a segunda referente à decomposição do composto anidro em uma mistura de carbono, óxido e oxiclureto. Foi observado que os complexos são mais estáveis em atmosfera de ar. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com amostras a 20 °C e com amostras aquecidas a 130 °C. A comparação dos espectros mostrou que os compostos aquecidos a 130 °C sofreram forte influência nas vibrações do anel aromático.

Os 5-cloro-2-metoxibenzoatos de La(III), Gd(III) e Lu(III) foram sintetizados na proporção 1:3 metal-ligante por Czajka *et al.* (2002)<sup>60</sup> Os complexos foram penta-, mono- e tetrahidratos, respectivamente. A caracterização foi feita por análise elementar, estudos termogravimétricos, espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X. Os complexos foram submetidos à análise térmica sob atmosfera de ar e nitrogênio. Foi observado que em atmosfera de ar os complexos são mais estáveis.

Ferenc *et al.* (2003)<sup>61</sup> sintetizaram os complexos de ítrio e lantanídeos pesados com o ácido 3,4-dimetoxibenzoato e caracterizaram estes complexos por análise elementar, termogravimetria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e estudos das propriedades magnéticas. O estudo da estabilidade térmica dos complexos permitiu avaliar a

suposta posição das moléculas de água de cristalização, sugerir o mecanismo de decomposição térmica determinando os produtos finais ou intermediários.

Os complexos de lantanídeos pesados e ítrio com o ácido 2,3-dimetoxibenzoato foram sintetizados por Ferenc *et al.* (2003)<sup>62</sup> Os complexos foram caracterizados por estudos termogravimétricos, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difratometria de raios X. Os dados espectroscópicos sugeriram que o grupo carboxilato se coordena como um ligante bidentado quelante ou como um ligante tridentado quelante em ponte.

A estabilidade térmica em atmosfera de ar e as propriedades físico-químicas dos complexos 2,3 e 3,5 dimetoxibenzoatos de lantanídeos leves foram estudadas por Ferenc *et al.* (2003)<sup>63</sup>. Este estudo foi feito com o intuito de verificar a influência do grupo metóxi no anel benzênico em suas propriedades e na estabilidade térmica. Os autores concluíram que a posição do grupo metóxi no anel benzênico influenciou na estabilidade térmica, na coordenação do grupo carboxilato ao metal e na solubilidade dos complexos em água.

Skorsepa *et al.* (2004)<sup>64</sup> estudaram as decomposições térmicas de propionatos, benzoatos, cloroderivados e complexos de zinco com tiouréia por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X pelo método do pó, espectroscopia na região do infravermelho. O benzoato de zinco apresentou decomposição térmica em duas etapas de perda de massa, sendo que a primeira foi referente à decomposição do benzoato ocorrendo primeiramente a descarboxilação e posterior liberação de matéria orgânica na forma de cetonas. E a segunda etapa de perda de massa foi referente à oxidação da matéria orgânica com formação de ZnO como produto final. O mecanismo de decomposição térmica sugerido estava de acordo com os dados espectroscópicos na região do infravermelho.

Os complexos 3-metóxi-4-metilbenzoatos de lantanídeos(III) e ítrio(III) na proporção 1:3 metal-ligante foram sintetizados por Brzyska *et al.* (2004)<sup>65</sup> Os complexos foram submetidos ao aquecimento e os que eram hidratados perderam moléculas de água de cristalização em uma etapa (La, Pr-Er e Y) ou duas etapas (Ce). Os complexos anidros se decomuseram nos seus respectivos óxidos.

Ferenc *et al.* (2004)<sup>66</sup> sintetizaram os complexos 2,3,4-trimetoxibenzoatos de lantanídeos pesados e ítrio. A caracterização foi feita utilizando difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Foi verificada a estabilidade térmica dos compostos, a solubilidade em água e as propriedades magnéticas. Os autores analisando os dados espectrais observaram que o grupo metóxi também se coordena ao íon central, mas infelizmente não foi possível determinar as estruturas, pois não foram obtidos os monocristais. Com o aumento do número atômico dos lantanídeos foi observado que a estabilidade térmica dos complexos diminui. Nas curvas DSC observou-se eventos endotérmicos (453 – 530 K) devido à transformações polimórficas.

Complexos dos 3,5-dimetoxibenzoatos de Co(II), Ni(II) e Cu(II) foram sintetizados no estado sólido por Ferenc *et al.* (2005)<sup>67</sup>. A caracterização foi feita utilizando espectroscopia eletrônica, análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e estudos magnéticos. Os dados espectroscópicos mostraram que o íon carboxilato se coordenou ao metal como um ligante bidentado quelante e em ponte. A estabilidade térmica foi determinada em atmosfera de ar e observou-se que os compostos desidratam, formam sais anidros e que são decompostos nos respectivos óxidos. A fim de conhecer a natureza da coordenação dos íons metálicos com o ligante, as propriedades magnéticas foram estudadas.

Kula *et al.* (2005)<sup>68</sup> sintetizaram os complexos do ácido 4-hidróxi-3-metoxibenzóico (ácido vanílico) com os lantanídeos(III) e ítrio(III) no estado sólido. Quando submetidos ao aquecimento, os complexos desidrataram e se decompueram a óxidos. Durante a decomposição térmica houve a formação do intermediário dioxicarbonato ( $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ), sendo que a formação deste intermediário só não foi observada para o complexo de cério.

No laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) foram sintetizados e caracterizado os benzoatos e seus derivados monossubstituídos 2-, 3-, 4-metoxibenzoatos de metais de transição e lantanídeos. A caracterização foi feita utilizando técnicas termoanalíticas (TG-DTA, TG/DTG e DSC), difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e complexometria com EDTA. Os estudos termogravimétricos foram realizados em equipamentos de análise térmica SDT

2960 da TA Instruments, sob razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmosfera dinâmica de ar seco, massa de amostra da ordem de 7 mg e cadinhos de  $\alpha$ -alumina e platina. Os resultados da análise térmica apresentaram informações sobre a composição, desidratação, estabilidade térmica e decomposição térmica dos compostos. Os compostos são cristalinos e os dados espectrais sugerem que os grupos carboxilatos dos ligantes se coordenam com os metais como ligantes bidentados. As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações inéditas sobre a estabilidade térmica e decomposição destes compostos<sup>69-78</sup>.

Os trabalhos descritos na literatura nos anos de 2009 e 2010 referem-se aos estudos envolvendo complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos, porém nenhum trabalho envolvendo o ácido benzóico ou os benzoatos foi descrito. Os trabalhos encontrados descrevem: a importância da ligação de hidrogênio na complexação de ligantes orgânicos com os lantanídeos, a estabilidade de complexos de lantanídeos em solução aquosa e estudos das propriedades dos lantanídeos na área de Nanotecnologia<sup>79-83</sup>.

#### **4. OBJETIVO**

O objetivo do trabalho foi sintetizar os 3-metoxibenzoatos de lantanídeos(III) (exceto promécio) e ítrio(III), no estado sólido, com maior grau de pureza possível, e investigá-los utilizando difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, complexometria com EDTA, análise elementar e as técnicas termoanalíticas: TG/DTG, TG-DTA e DSC.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e estão listados na Tabela 3.

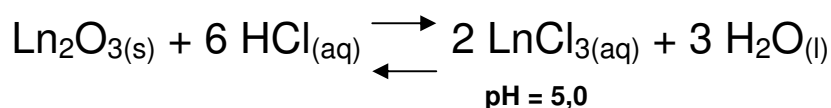
**Tabela 3.** Reagentes utilizados na síntese dos 3-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio.

Reagentes	Procedência
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MERCK
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Aldrich Chem. Co.
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Aldrich Chem. Co.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
YCl <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Ácido 3-metoxibenzóico, 99%	Aldrich Chem. Co.
HCl	J. T. BAKER
NaOH	MERCK

## 5.2 Soluções

### 5.2.1 Preparação dos cloretos metálicos

Os cloretos foram preparados a partir dos óxidos metálicos (exceto para o cério que se encontrava na forma de nitrato e do ítrio que já se encontrava na forma de cloreto) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado (Reação 1). As soluções foram evaporadas próximas à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e as soluções novamente foram evaporadas próximas à secura para eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os resíduos foram dissolvidos em água e diluídos de maneira a se obter uma concentração da ordem de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH destas soluções foi ajustado para 5,0 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Em pH menores que 5,0 o ligante pode protonar-se durante a síntese e em pH acima de 6 pode ocorrer hidrólise destes metais. As soluções de cério(III) e ítrio(III)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas pela dissolução direta de nitrato de cério e cloreto de ítrio.



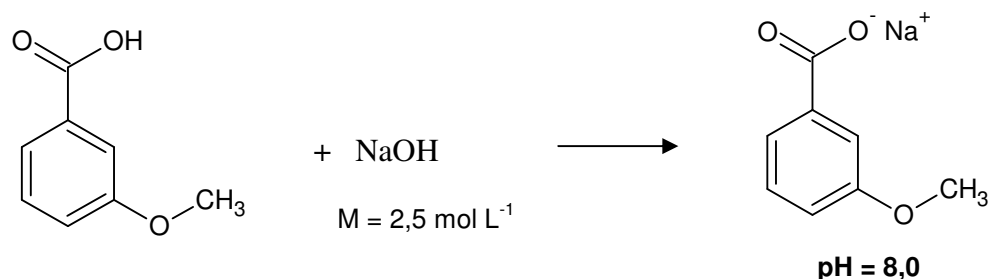
**Reação 1:** Preparação dos cloretos metálicos.

Ln = lantanídeos(III) ou ítrio(III).

### 5.2.2 Preparação do ligante 3-metoxibenzoato de sódio

O ligante 3-metoxibenzoato de sódio foi preparado fazendo-se reagir o ácido 3-metoxibenzóico com solução de hidróxido de sódio ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) até sua total neutralização (Reação 2). A solução foi filtrada através de papel de filtro Whatman nº 40 e diluída de maneira a se obter concentração da ordem de  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , tendo seu pH ajustado para 8,0 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. O cálculo para o pH do 3-metoxibenzoato de sódio foi baseado na equação do ponto de equivalência de ácido fraco com base forte (Eq. 1):

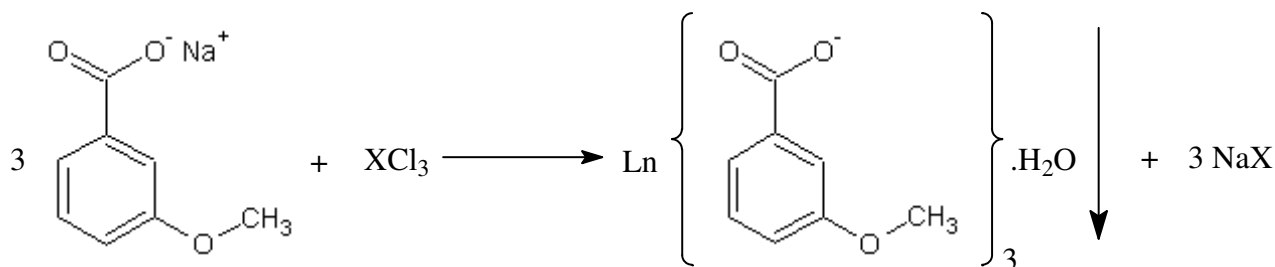
$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} p[sal] \quad \text{Eq. 1}$$



**Reação 2:** Preparação do ligante 3 metoxibenzoato de sódio.

### 5.2.3 Preparação dos 3-metoxibenzoatos metálicos

Os 3-metoxibenzoatos de lantanídeos(III), exceto promécio, e ítrio(III) no estado sólido, foram preparados pela adição estequiométrica, lenta e sob agitação magnética da solução  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  do ligante 3-metoxibenzoato de sódio às soluções dos respectivos cloretos ou nitrato (Reação 3). Os precipitados foram filtrados através de papel de filtro Whatman nº 40, lavados com água destilada até a total eliminação dos íons cloretos ou nitrato, recolhidos em frasco de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio. Os compostos apresentam cores características como mostra a Tabela 4.



**Reação 3:** Preparação dos 3-metoxibenzoatos de lantanídeos(III) e ítrio(III).  
 $\text{Ln} = \text{lantanídeos(III)} \text{ e } \text{ítrio(III)}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^- \text{ ou } \text{NO}_3^-$ .



**Tabela 4.** Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados.

<b>Composto</b>	<b>Massa Molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cor</b>
La(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	628,40	Branca
Ce(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	638,62	Amarelada
Pr(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	630,40	Verde
Nd(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	633,73	Lilás
Sm(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	639,84	Branca
Eu(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·0,25	609,92	Branca
Gd(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	646,74	Branca
Tb(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	648,41	Branca
Dy(3-MeO-Bz) <sub>3</sub>	615,95	Branca
Ho(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	627,39	Alaranjada
Er(3-MeO-Bz) <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	647,74	Rosa
Tm(3-MeO-Bz) <sub>3</sub>	622,38	Branca
Yb(3-MeO-Bz) <sub>3</sub>	626,49	Branca
Lu(3-MeO-Bz) <sub>3</sub>	628,42	Branca
Y(3-MeO-Bz) <sub>3</sub>	542,36	Branca

## **5. 3 Métodos e Técnicas**

### **4.3.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG – DTA)**

As curvas TG-DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960, da TA Instruments. Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 2000 mg e precisão de  $\pm 1\%$ , forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 °C à 1500 °C e um sistema de termopares controlados por um software Thermal Solutions da TA instruments. As calibrações recomendadas pelo fabricante foram realizadas e verificadas por uma curva TG-DTA de padrão oxalato de cálcio. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de 30 a 1200 °C, razão de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , atmosfera de ar seco com vazão de 100  $\text{mL min}^{-1}$ , cadinhos de  $\alpha$ -alumina e massa da amostra da ordem de 7 mg, pesados com precisão de 0,001 mg..

### **5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As curvas DSC foram obtidas no analisador DSC Q10 da TA Instruments. Este sistema opera de 90 – 725 °C. O sistema é controlado pelo software Thermal Solutions da TA Instruments. A calibração do sistema foi realizada utilizando-se um padrão de Índio 99%, conforme as recomendações fornecidas pelo fabricante. O suporte de amostra e o cadinho de referência utilizados foram de alumínio com tampa perfurada, ambos colocados sobre um sensor térmico metálico responsável pela medida de fluxo de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra. As curvas DSC foram realizadas no intervalo de 30 a 600 °C, razão de aquecimento de 20 °C  $\text{min}^{-1}$ , atmosfera de ar seco com vazão de 50  $\text{mL min}^{-1}$  e massa da amostra da ordem de 5 mg.

### **5.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na região compreendida entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , usando

acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

#### 5.3.4 Difractometria de raios X pelo método do pó

Na difratometria de raios X pelo método do pó, foi utilizado um Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,544 \text{ \AA}$ . A amostra foi colocada em suporte de vidro próprio do equipamento e exposta à radiação sob ângulos  $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

#### 5.3.5 Titulometria de Complexação

O teor total dos metais foi determinado por complexometria utilizando-se solução  $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de EDTA como agente complexante e alaranjado de xilenol/ $\text{KNO}_3$  (0,1% *m/m*) como indicador, conforme a técnica descrita por Lyle e Rahman<sup>84</sup>, com modificações propostas por Ionashiro e colaboradores<sup>85</sup>.

As soluções de íons metálicos foram preparadas, a partir da pesagem 0,05 g com precisão de 0,1 mg, dos compostos e calcinação destes em uma mufla EDGCOM 3000, sob temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram dissolvidos em ácido clorídrico concentrado. Estas soluções foram devidamente tratadas e tituladas com solução de EDTA  $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se o alaranjado de xilenol como indicador. As titulações foram feitas em triplicata, com bureta de pistão com precisão de  $2,500 \times 10^{-3} \text{ mL}$  e com alíquotas de 10,00 mL das soluções dos cloretos metálicos.

#### 5.3.6 Análise Elementar

As porcentagens de carbono e hidrogênio nos compostos foram determinadas com o emprego do analisador EA 1110 CHNS-O da CE Instruments.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas (curvas TG), análise elementar (A.E.) e titulometria de complexação com EDTA (EDTA) permitiram determinar o número de moléculas de água de hidratação, o teor do metal e do ligante, 3-metoxibenzoato, porque a decomposição térmica, em atmosfera de ar produz um resíduo dos metais de estequiometria conhecida<sup>69-78</sup>. Assim, em função dos resultados das curvas TG, A.E. e EDTA foi estabelecido a fórmula geral  $\text{Ln}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , em que Ln representa La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III) e 3-MeO-Bz = 3-metoxibenzoato, com  $n = 2 ; 2,5; 2; 2; 2; 0,25; 2; 2; 0; 0,5; 1,5; 0; 0; 0$  e 0, respectivamente. A Tabela 5 apresenta os resultados complexométricos, de análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados. Todos os resultados apresentados foram concordantes com os valores calculados.

**Tabela 5.** Dados complexométricos, análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados.

Compostos	H <sub>2</sub> O/%		Perda do ligante/%		Óxido metálico/%			Carbono/%		Hidrogênio/%		Resíduo
	Calcd.	TG	Calcd.	TG	Calcd.	TG	EDTA	Calcd.	A.E.	Calcd.	A.E.	
La(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,74	5,93	68,34	68,38	25,92	25,69	26,59	45,87	45,90	4,02	4,03	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce(L) <sub>3</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O	7,05	6,71	65,99	66,25	26,96	27,04	27,09	45,13	45,30	4,11	4,11	CeO <sub>2</sub>
Pr(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,72	6,12	67,28	67,02	27,00	26,86	26,13	45,73	45,55	4,00	4,01	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
Nd(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,69	5,95	67,77	67,63	26,54	26,42	26,71	45,48	45,39	3,98	3,99	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sm(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,63	5,17	67,12	67,07	27,25	27,76	28,19	45,05	45,02	3,95	3,92	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Eu(L) <sub>3</sub> ·0,25H <sub>2</sub> O	0,74	0,79	70,41	70,68	28,85	28,53	29,35	47,26	47,50	3,56	3,58	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Gd(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,57	5,64	66,40	66,51	28,03	27,85	28,41	44,57	44,68	3,90	3,79	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tb(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5,56	5,34	65,61	65,76	28,83	28,90	28,45	44,45	44,55	3,89	3,86	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Dy(L) <sub>3</sub>	-----	-----	69,72	69,46	30,28	30,54	30,09	46,80	46,63	3,44	3,43	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ho(L) <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	1,44	1,80	68,45	68,34	30,11	29,86	30,76	45,94	45,87	3,54	3,55	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Er(L) <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	4,17	4,90	66,30	65,34	29,53	29,75	29,16	44,50	43,86	3,74	3,74	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tm(L) <sub>3</sub>	-----	-----	69,00	68,91	31,00	31,09	30,33	46,31	46,25	3,41	3,41	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Yb(L) <sub>3</sub>	-----	-----	68,55	68,09	31,45	31,91	31,17	46,00	45,69	3,39	3,37	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lu(L) <sub>3</sub>	-----	-----	68,34	68,35	31,66	31,65	32,08	45,87	45,88	3,38	3,38	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y(L) <sub>3</sub>	-----	-----	79,18	78,84	20,82	21,16	21,14	53,15	52,92	3,91	3,89	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

L= 3-metoxibenzoato

## 6.1 Curvas TG/DTG

As curvas TG/DTG dos compostos mostram que a decomposição térmica ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas.

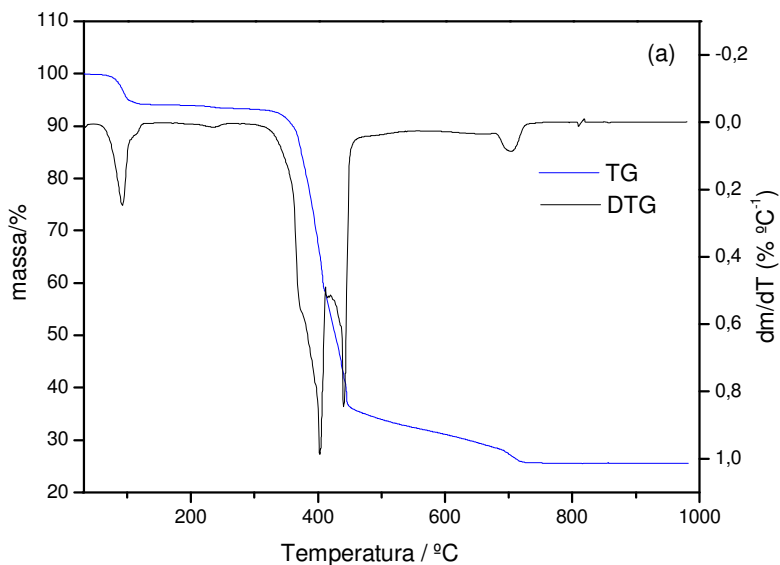
A estabilidade dos compostos anidros (I), bem como a temperatura final de decomposição (II), apresentada pelas curvas TG dependem da natureza do íon metálico, e seguem a seguinte ordem:

(I) Pr > La ~ Nd ~ Sm > Ho ~ Er > Yb > Dy > Tb ~ Gd ~ Eu > Y > Tm > Lu > Ce

(II) La > Pr ~ Gd ~ Tb ~ Er > Eu ~ Ho > Dy > Nd > Y > Sm > Ce > Yb > Tm > Lu

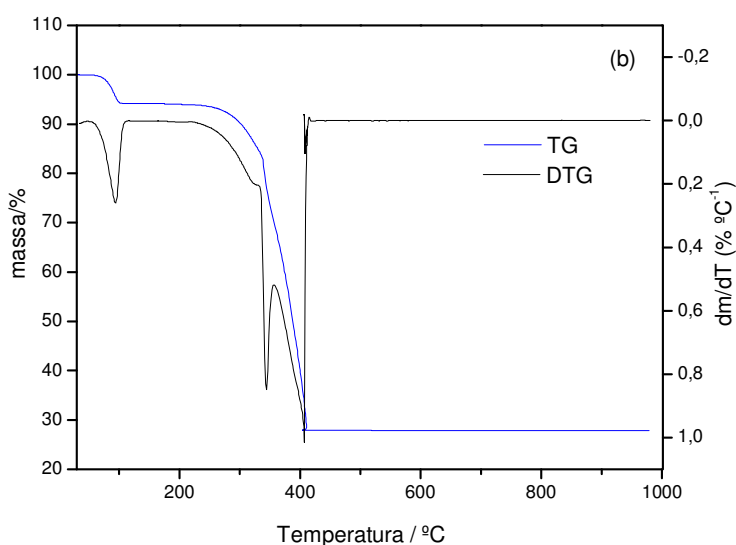
O comportamento térmico desses compostos é dependente da natureza do íon metálico e a discussão será feita baseada nas etapas de perdas de massa observadas nas curvas TG/DTG.

**Composto de Lantânio.** As curvas TG/DTG, Figura 4 (a), mostram perdas de massa em 4 etapas. A primeira etapa ocorre entre 50 – 100 °C e refere-se à desidratação com eliminação de 2 H<sub>2</sub>O (calcd. = 5,74 %; TG = 5,93 %). O composto anidro é estável até 330 °C, então ocorre a decomposição térmica em três etapas consecutivas até 750 °C, sendo as duas primeiras etapas processos rápidos cujas perdas de massa são 29,46 e 28,90 %, respectivamente. Teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 450 °C confirmou a eliminação de CO<sub>2</sub>. A eliminação de CO<sub>2</sub> e cálculos baseados na perda de massa sugerem a formação de derivado de carbonato, provavelmente dioxicarbonato de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), como intermediário. A última etapa é atribuída à decomposição térmica do intermediário e formação do óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como resíduo final.



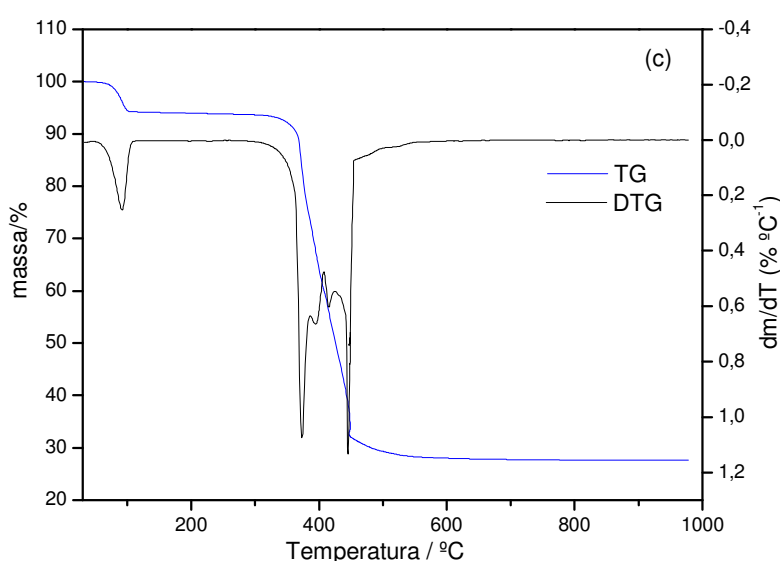
**Figura 4 (a).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,0350 \text{ mg}$ ).

**Composto de Cério.** As curvas TG/DTG, Figura 4 (b), mostram perdas de massa em 2 etapas. A primeira perda de massa observada entre 50 – 100 °C é devido à desidratação com eliminação de 2,5  $\text{H}_2\text{O}$  (calcd. = 7,05%; TG = 6,71%). O composto anidro é estável até 270 °C e a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre 270 – 570 °C (66,25%). A perda de massa total até 570 °C está em concordância com a formação de  $\text{CeO}_2$  como resíduo final.



**Figura 4 (b).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,1868 \text{ mg}$ ).

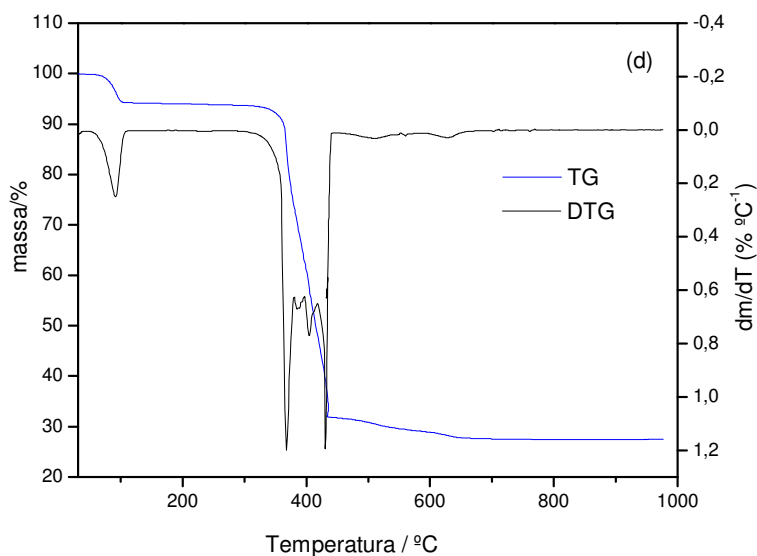
**Composto de Praseodímio.** As curvas TG/DTG, Figura 4 (c), mostram a decomposição térmica em 3 etapas. A primeira perda de massa ocorre entre 50 – 100 °C e refere-se a desidratação de 2 H<sub>2</sub>O (calcd. = 5,72%; TG = 6,12%). O composto anidro é estável até 355 °C e sua decomposição térmica ocorre em duas etapas consecutivas entre 355 – 720 °C, sendo a primeira um processo rápido seguido de um processo mais lento (segunda), cujas perdas de massa são 29,36% e 37,66%, respectivamente. A perda de massa total até 720 °C está em concordância com a formação de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> como resíduo final.



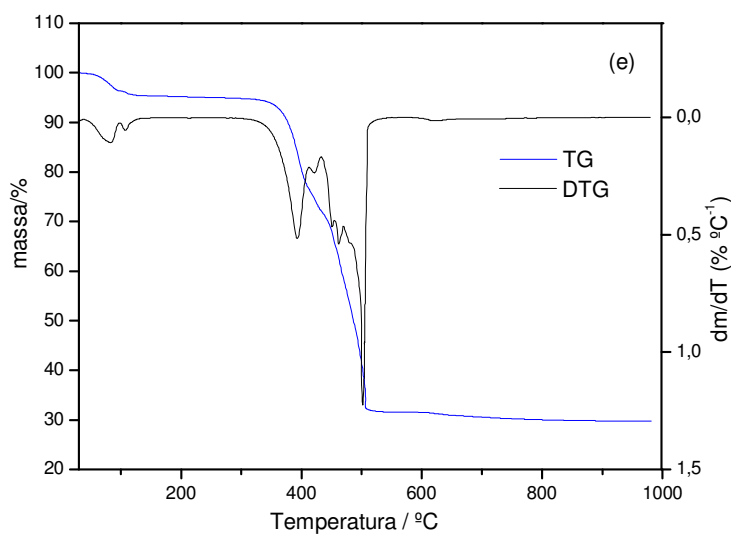
**Figura 4 (c).** Curvas TG/DTG do composto Pr(3-MeO-Bz)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (m = 7,4024mg).

**Compostos de Neodímio e Érbio.** Nas curvas TG/DTG, Figura 4 (d, e) Nd e Er, respectivamente, é observado a decomposição térmica dos compostos em 4 etapas. A primeira perda de massa observada entre 50 – 100 °C (Nd) e 45 – 120 °C (Er) é devido a desidratação com eliminação de 2 H<sub>2</sub>O e 1,5 H<sub>2</sub>O, respectivamente. O composto anidro é estável até 330 °C (Nd) e 325 °C (Er) e a decomposição térmica ocorre em 3 etapas consecutivas até 655 °C (Nd) e 720 °C (Er). Para ambos os compostos foi feito teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 440 °C (Nd) e 500 °C (Er) confirmando a eliminação de CO<sub>2</sub>. A eliminação de CO<sub>2</sub> e cálculos baseados na perda de massa sugerem a formação de derivado de carbonato e óxido em quantidades não estequiométricas. A última etapa de perda de massa é atribuída à

decomposição térmica do derivado de carbonato a óxido de neodímio ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) e óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) como resíduo final.



**Figura 4 (d).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 6,9783 \text{ mg}$ ).

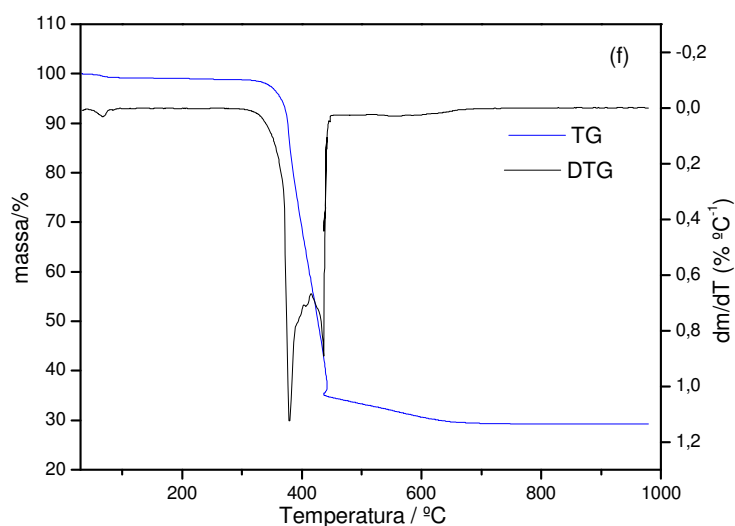


**Figura 4 (e).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,3994 \text{ mg}$ ).

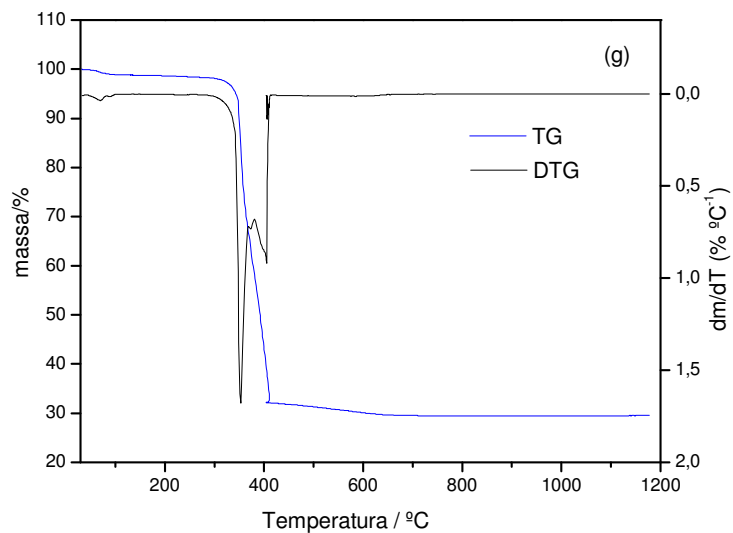
**Compostos de Samário, Európio, Gadolínio, Térbio e Hólmio.** Nas curvas TG/DTG, Figura 4 (f, g, h, i, j) Sm, Eu, Gd, Tb e Ho, respectivamente são observadas a decomposição dos compostos em 3 etapas. A primeira perda que ocorre entre 50 – 100 °C (Sm), 30 – 90 °C (Eu), 30 – 100 °C (Gd), 30 – 110 °C (Tb) e 40 – 110 °C (Ho) é referente à desidratação com eliminação de 2  $\text{H}_2\text{O}$



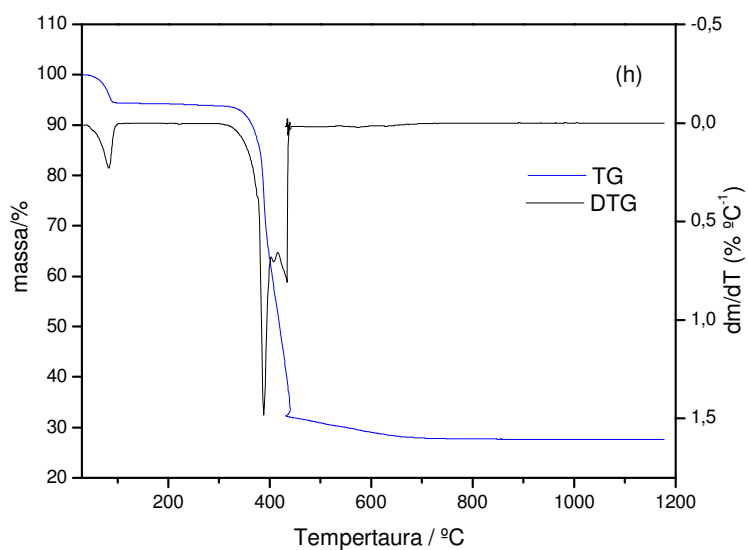
(Sm), 0,25 H<sub>2</sub>O (Eu), 2 H<sub>2</sub>O (Gd), 2 H<sub>2</sub>O (Tb) e 0,5 H<sub>2</sub>O (Ho). Os compostos anidros são estáveis até 330 °C (Sm), 310 °C (Eu, Gd e Tb), 325 °C (Ho) e a decomposição térmica ocorre em 2 etapas consecutivas de perdas de massa até 620 °C (Sm), 700 °C (Eu e Ho), 740 °C (Gd) e 720 °C (Tb). Teste com solução de ácido clorídrico nas amostras aquecidas até 435 °C (Sm), 420 °C (Eu), 430 °C (Gd), 440 °C (Tb) e 465 °C (Ho) confirmou a eliminação de CO<sub>2</sub>. A eliminação de CO<sub>2</sub> e cálculos baseados nas perdas de massa sugerem a formação de derivado de carbonato e óxido em quantidades não estequiométricas. A última etapa corresponde à decomposição térmica do derivado de carbonato a óxido de samário (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de gadolínio (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de térbio (Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), óxido de hólmio (Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como resíduo final.



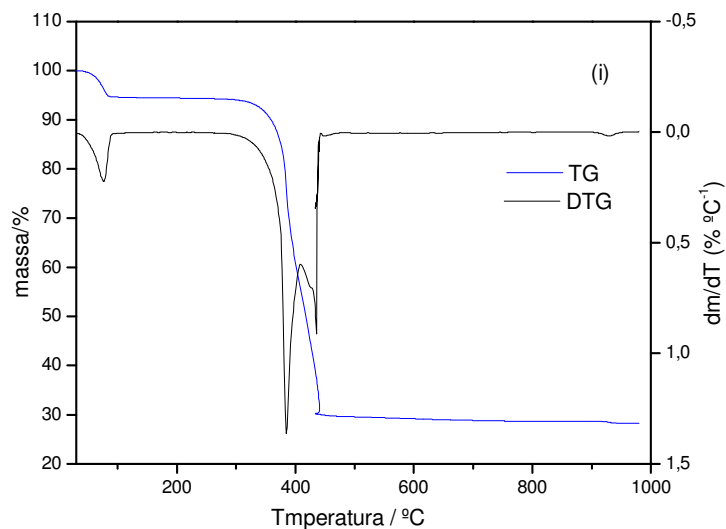
**Figura 4 (f).** Curvas TG/DTG do composto Sm(3-MeO-Bz)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (m = 7,2662 mg).



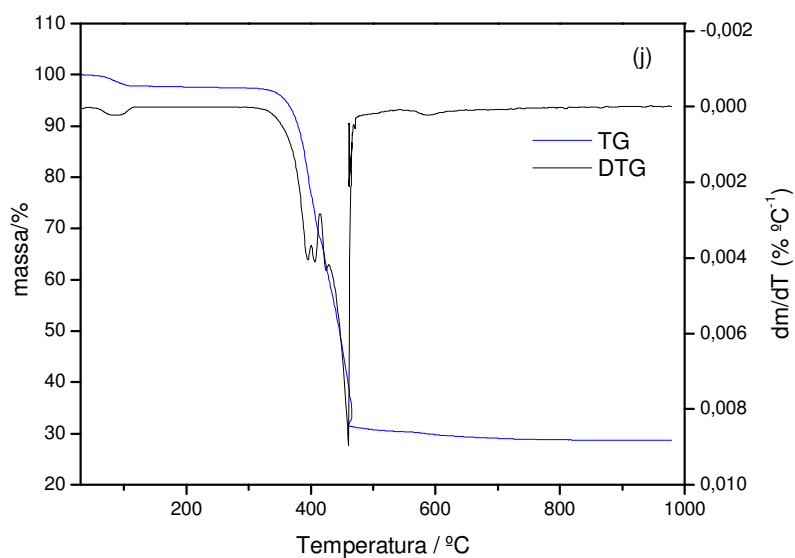
**Figura 4 (g).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 6,8886 \text{ mg}$ ).



**Figura 4 (h).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Gd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,1448 \text{ mg}$ ).



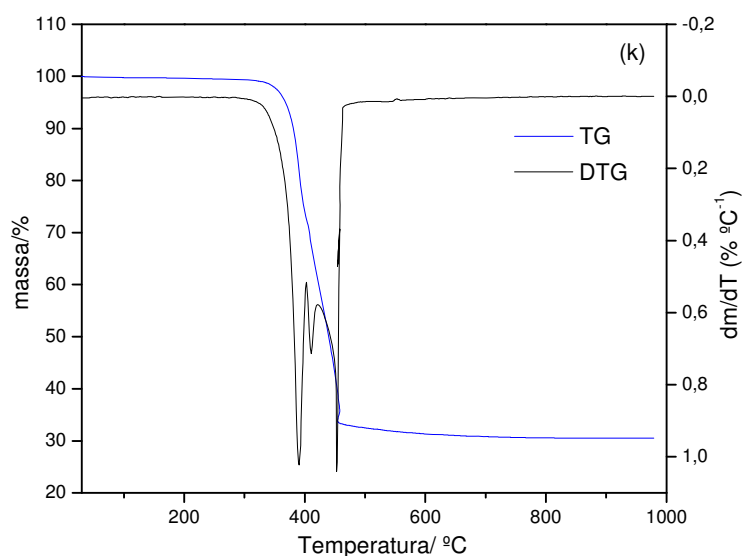
**Figura 4 (i).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Tb}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,2435 \text{ mg}$ ).



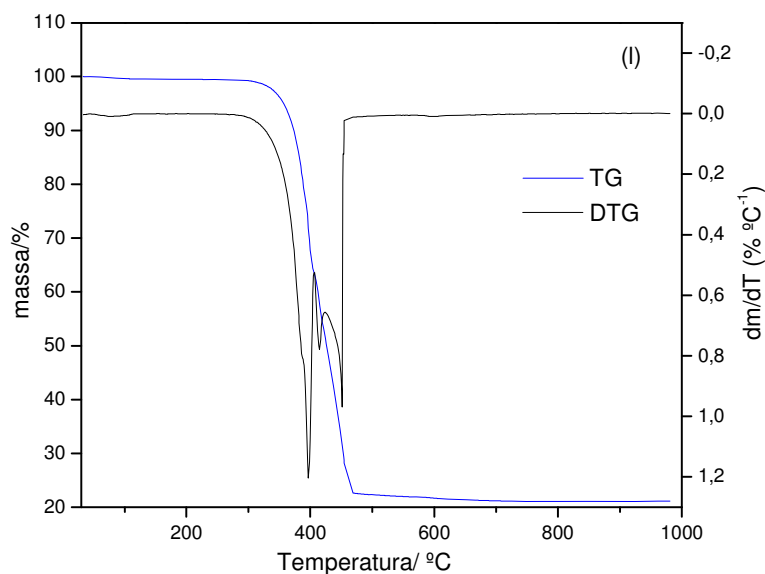
**Figura 4 (j).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,4687 \text{ mg}$ ).

**Compostos de Disprósio e Ítrio.** Nas curvas TG/DTG, Figura 4 (k, i) Dy e Y, respectivamente a decomposição térmica dos compostos ocorre em 2 etapas. Os compostos anidros são estáveis até 315 °C (Dy) e 297 °C (Y) e se decompõem em etapas consecutivas e/ou sobrepostas até 670 °C (Dy) e 630 °C (Y). Teste com solução de ácido clorídrico nas amostras aquecidas até 450 °C (Dy e Y) confirmou a eliminação de  $\text{CO}_2$ . A eliminação de  $\text{CO}_2$  e cálculos baseados nas perdas de massa sugerem a formação de derivado de carbonato

e óxido em quantidades não estequiométricas. A última etapa corresponde à decomposição térmica do derivado de carbonato a óxido de disprosio, ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), como resíduo final.



**Figura 4 (k).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 7,2150$  mg).

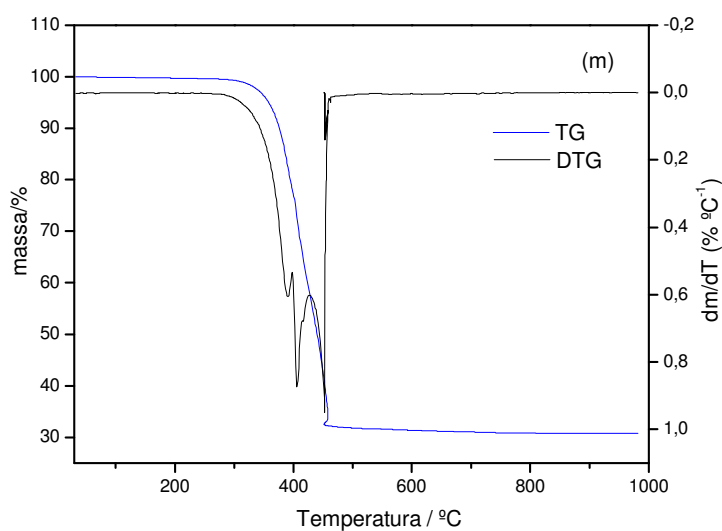


**Figura 4 (l).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Y}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 7,1948$  mg).

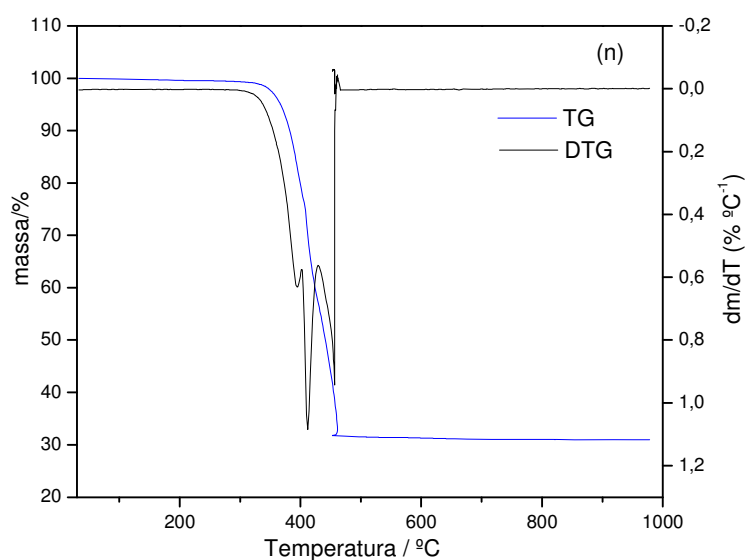
**Compostos de Túlio, Ítrbio e Lutécio.** Nas curvas TG/DTG, Figura 4 (m, n, o) Tm, Yb e Lu, respectivamente são observadas as decomposições térmicas dos compostos em uma única etapa de perda de massa. Os compostos são anidros e estáveis até 290 °C (Tm), 320 °C (Yb) e 275 °C (Lu) e a decomposição térmica ocorre entre 290 - 455 °C (Tm), 320 - 460 °C (Yb) e

275 - 450° C (Lu), através de um processo rápido com a formação de óxido de túlio ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ), óxido de itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), óxido de lutécio ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), como resíduo final.

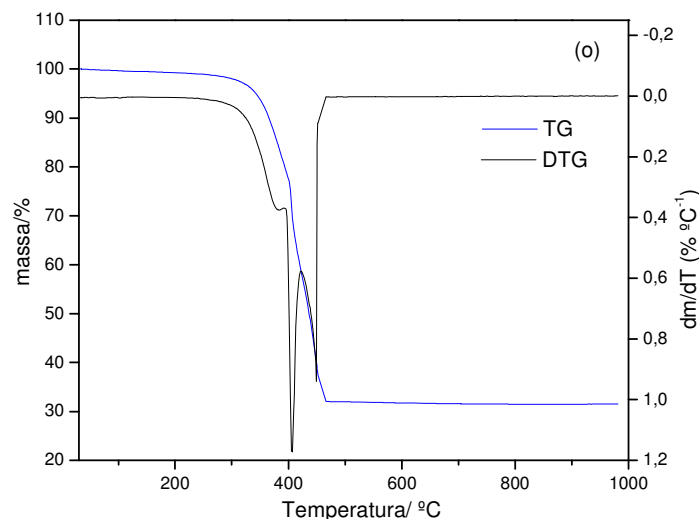
Apesar das curvas TG indicarem perdas de massa em uma única etapa, as curvas DTG mostram que a decomposição térmica ocorre através de etapas sobrepostas e de processo muito mais complexo do que mostram as curvas TG.



**Figura 4 (m).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 7,1588 mg).



**Figura 4 (n).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 6,9973 mg).



**Figura 4 (o).** Curvas TG/DTG do composto  $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 6,9156 \text{ mg}$ ).

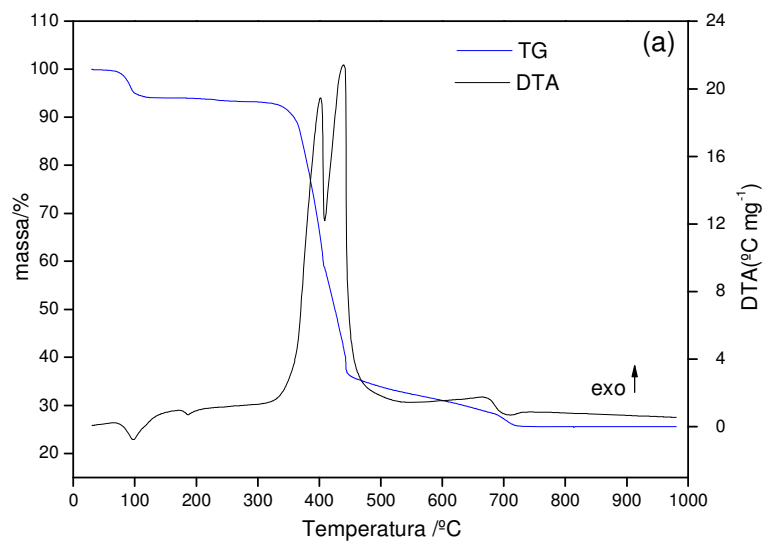
Os intervalos de temperatura e as perdas de massa das curvas TG/DTG estão apresentados na Tabela 6 (pag 78).

## 6.2 Curvas TG-DTA

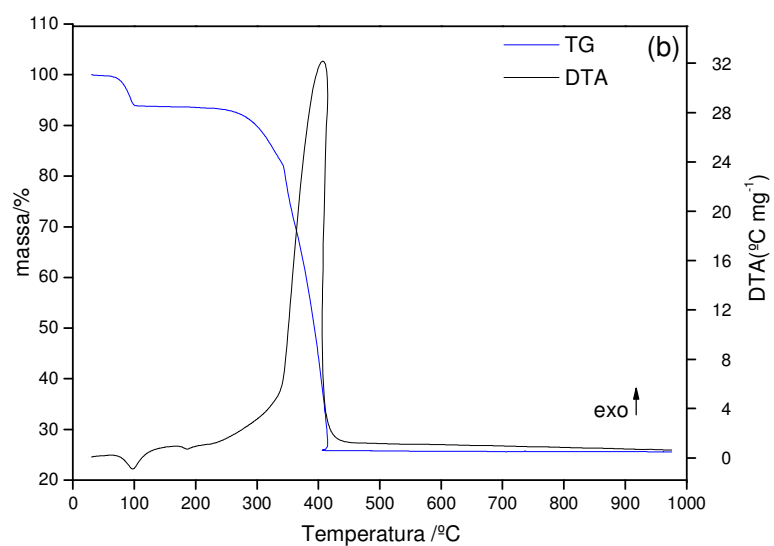
As curvas TG-DTA, Figura 5 (a-o), mostram perdas de massa e picos endotérmicos referentes à desidratação e a transição de fase cristalina.

Os picos endotérmicos em 99 °C (La), 98 °C (Ce), 95 °C (Pr), 96 °C (Nd), 93 °C (Sm), 80 °C (Eu), 89 °C (Gd), 85 °C (Tb), 90 °C (Ho) e 91 °C (Er) são atribuídos à primeira etapa da decomposição térmica referente à desidratação dos compostos.

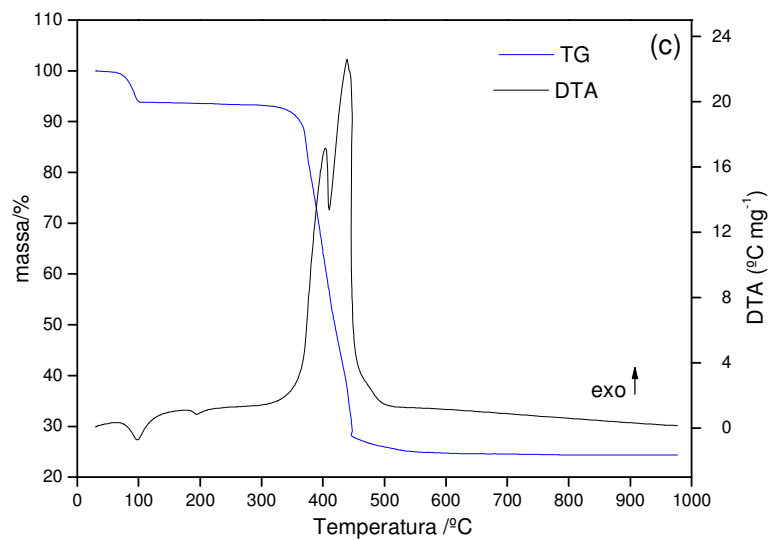
Os picos exotérmicos em 405, 440 e 665 °C (La), 415 °C (Ce), 395 e 450 °C (Pr), 395 e 432 °C (Nd), 435 e 550 °C (Sm), 410 °C (Eu), 430 °C (Gd), 440 °C (Tb), 450 °C (Dy), 465 e 575 °C (Ho), 425 °C, 500 °C e 635 °C (Er), 455 °C (Tm), 460 °C (Yb), 450 °C (Lu) e 450 °C (Y) são atribuídos à oxidação da matéria orgânica dos compostos degradados.



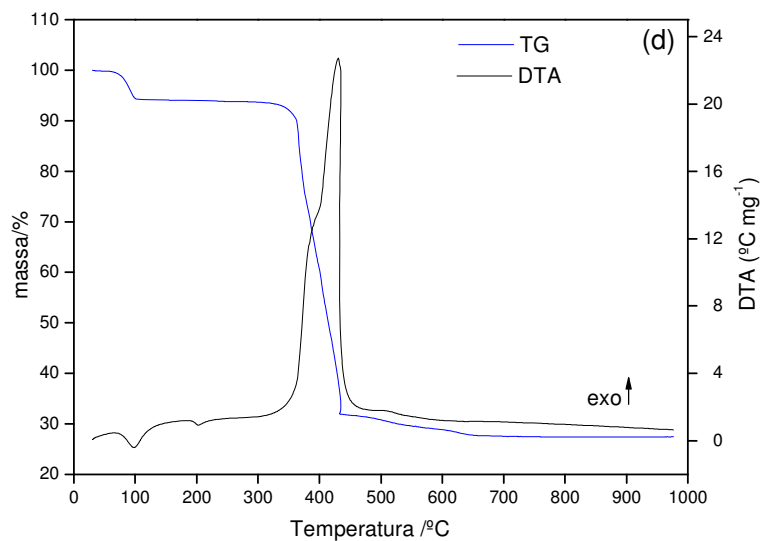
**Figura 5 (a).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 7,0350 mg).



**Figura 5 (b).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (m = 7,1868 mg).

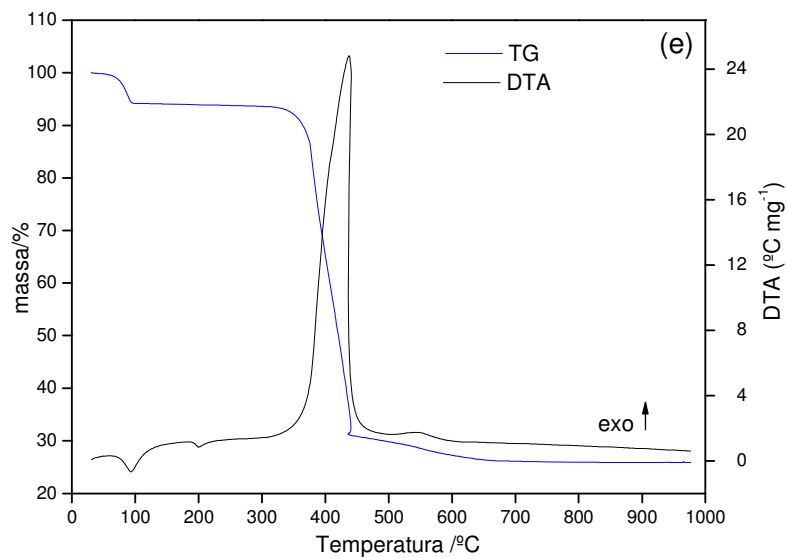


**Figura 5 (c).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Pr}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,4024 \text{ mg}$ ).

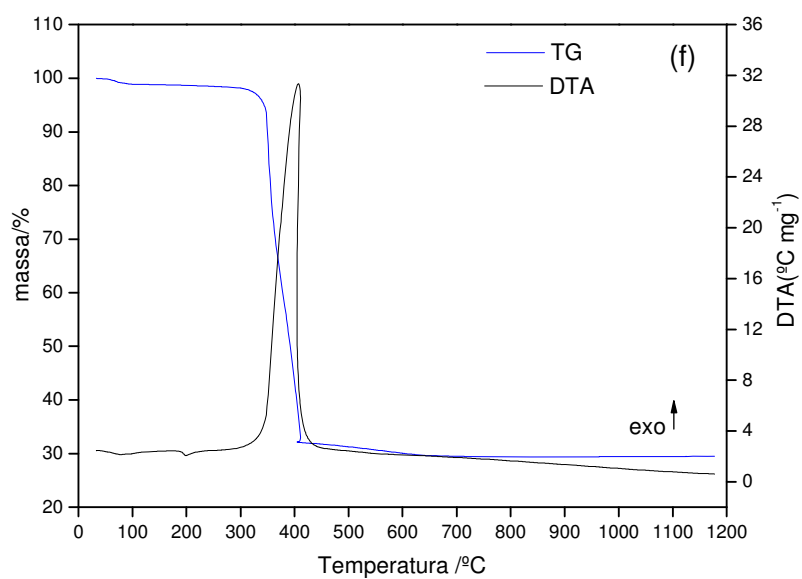


**Figura 5 (d).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 6,9783 \text{ mg}$ ).

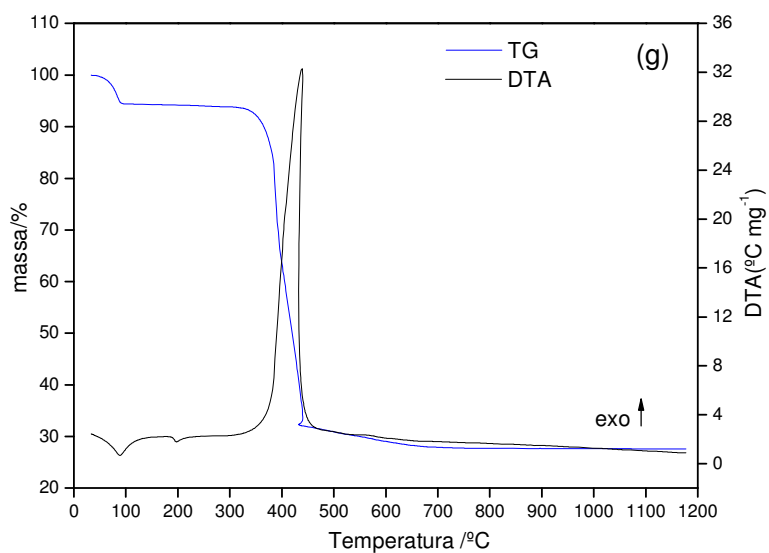




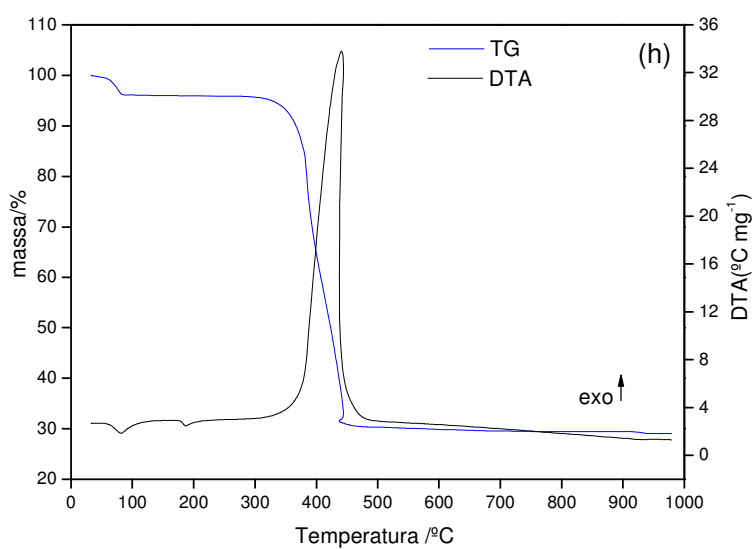
**Figura 5 (e).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Sm}(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (m = 7,2662 mg).



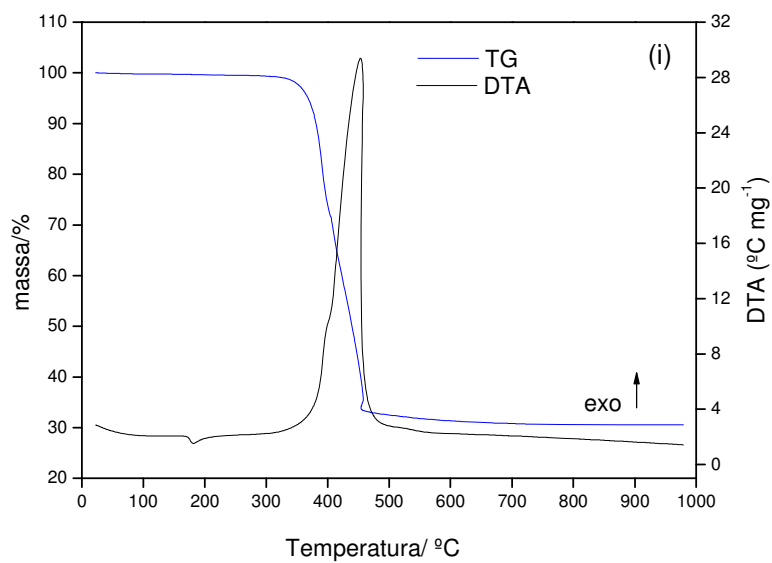
**Figura 5 (f).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Eu}(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  (m = 6,8886 mg).



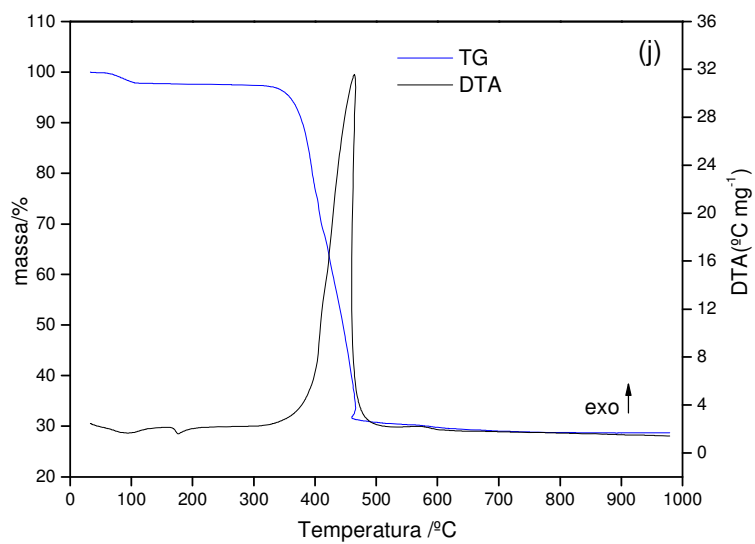
**Figura 5 (g).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Gd}(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,1448 \text{ mg}$ ).



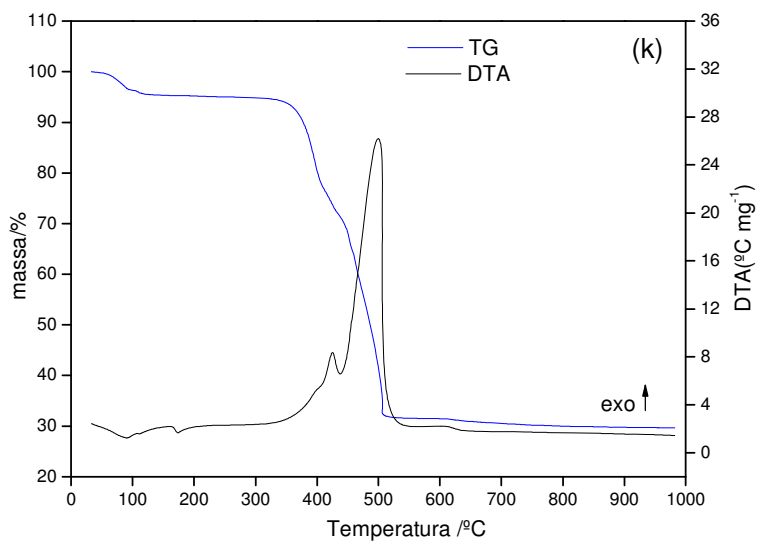
**Figura 5 (h).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Tb}(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,2435 \text{ mg}$ ).



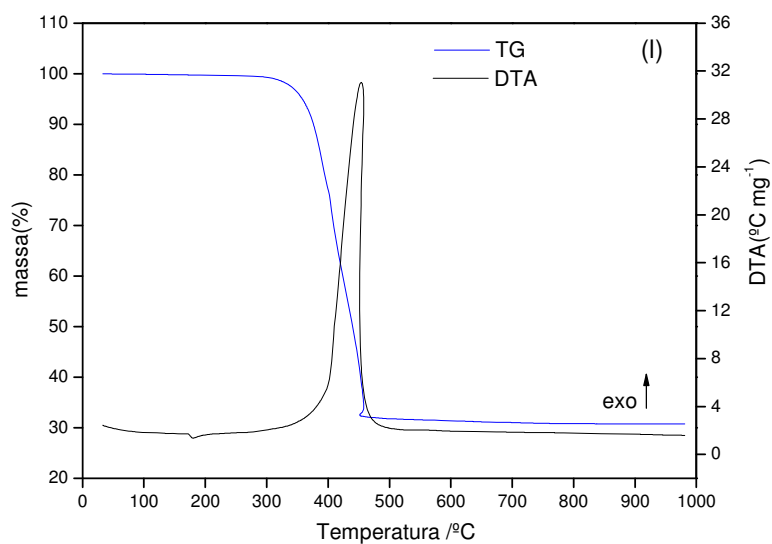
**Figura 5 (i).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 7,2150 \text{ mg}$ ).



**Figura 5 (j).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 7,4687 \text{ mg}$ ).



**Figura 5 (k).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (m = 7,3994 mg).



**Figura 5 (l).** Curvas TG-DTA do composto  $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 7,1588 mg).

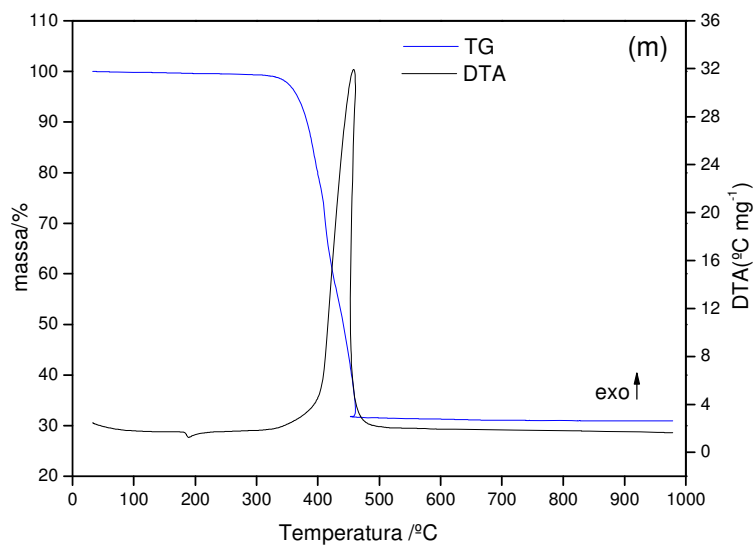


Figura 5 (m). Curvas TG-DTA do composto  $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 6,9973 mg).

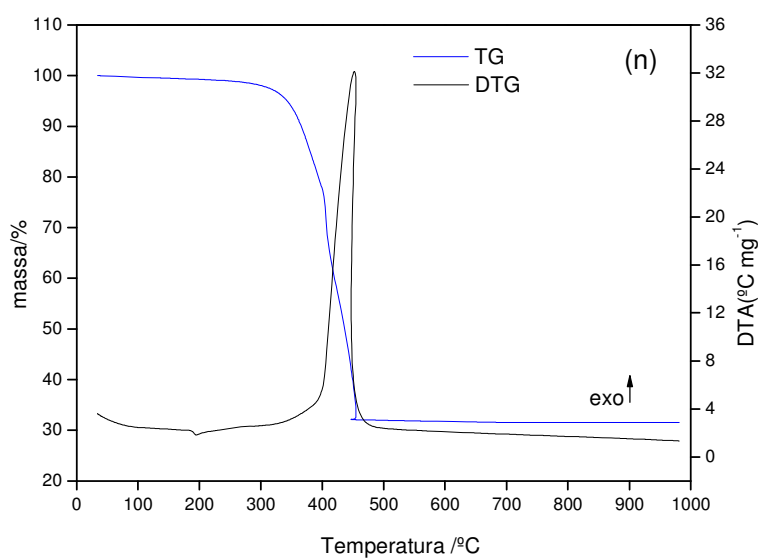
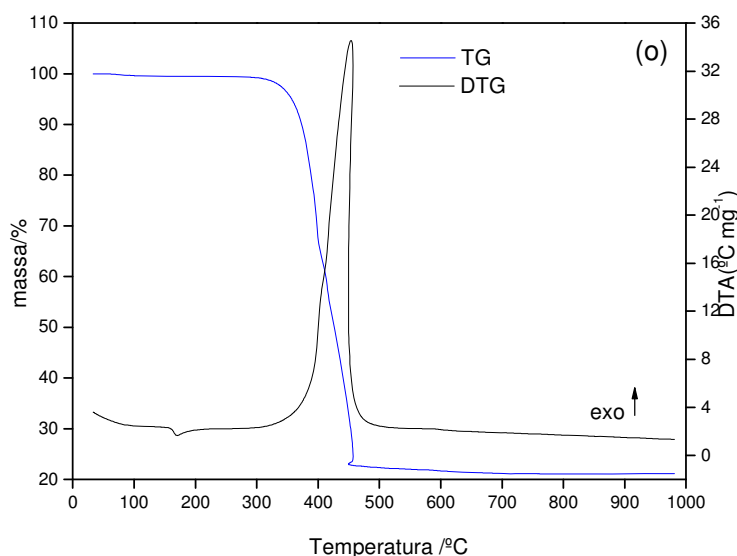
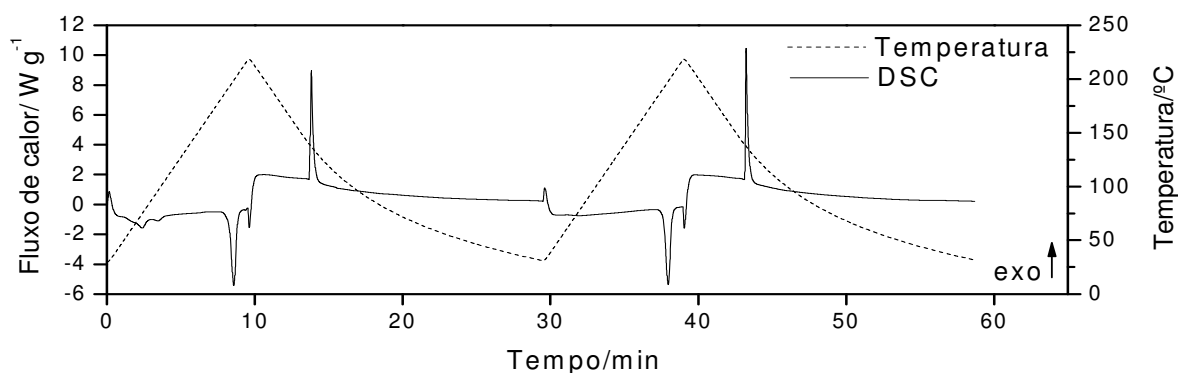


Figura 5 (n). Curvas TG-DTA do composto  $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$  (m = 6,9156 mg).



**Figura 5 (o).** Curvas TG-DTA do composto  $Y(3\text{-MeO-Bz})_3$  ( $m = 7,1948$  mg).

Como observado nas curvas TG-DTA (Figura 5), próximo a 200 °C não há perda de massa dos compostos. Para comprovar se os picos endotérmicos em 187 °C (La), 186 °C (Ce), 195 °C (Pr), 202 °C (Nd), 199 °C (Sm), 198 °C (Eu), 197 °C (Gd), 185 °C (Tb), 181 °C (Dy), 177 °C (Ho), 173 °C (Er), 178 °C (Tm) e 188 °C (Yb), 192 °C (Lu) e 169 °C (Y) poderiam ser atribuídos à transição de fase cristalina ou a fusão colocou-se os compostos em tubos de ensaio sob aquecimento até 200 °C. Observou-se que a amostra não fundia e, portanto, os picos endotérmicos são devido à transição de fase cristalina reversível dos compostos anidro, como pôde ser comprovado pela curva DSC de aquecimento e resfriamento do  $Eu(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25H_2O$  (Figura 6), como representativo dos demais compostos.



**Figura 6.** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do composto de  $Eu(3\text{-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25H_2O$ .

Na Tabela 6 encontram-se os intervalos de temperatura, as perdas de massa e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA.

**Tabela 6.** Intervalo de temperatura ( $\theta$ ), perda de massa ( $\Delta m$ ) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Composto		desidratação	1ª decomposição	2ª decomposição	3ª decomposição
La(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	50-100	330-390	390-450	450-750
	$\Delta m$ (%)	5,93	29,46	28,90	10,02
	Pico(°C)	99 (endo)	405 (exo)	440 (exo)	665 (exo)
Ce(L) <sub>3</sub> ·2,5	$\theta$ °C	50-100	270-570	-----	-----
	$\Delta m$ (%)	6,71	66,25	-----	-----
	Pico(°C)	98 (endo)	415 (exo)	-----	-----
Pr(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	50-100	355-440	440-720	-----
	$\Delta m$ (%)	6,12	29,36	37,66	-----
	Pico(°C)	95 (endo)	395 (exo)	450 (exo)	-----
Nd(L) <sub>3</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	50-100	330-440	440-590	590-655
	$\Delta m$ (%)	5,95	60,54	6,00	1,09
	Pico(°C)	96	395, 435 (exo)	-----	-----
Sm(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	50-100	330-435	435-620	-----
	$\Delta m$ (%)	5,17	61,70	5,37	-----
	Pico(°C)	93 (endo)	435 (exo)	550 (exo)	-----
Eu(L) <sub>3</sub> ·0,25H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-90	310-420	420-700	-----
	$\Delta m$ (%)	0,79	66,06	4,62	-----
	Pico(°C)	80 (endo)	410 (exo)	-----	-----
Gd(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-100	310-440	440-720	-----
	$\Delta m$ (%)	5,64	61,06	5,45	-----
	Pico(°C)	89 (endo)	430 (exo)	-----	-----
Tb(L) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	30-110	310-440	440-720	-----
	$\Delta m$ (%)	5,34	63,47	2,29	-----
	Pico(°C)	85 (endo)	440 (exo)	-----	-----
Dy(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	-----	315-450	450-670	-----
	$\Delta m$ (%)	-----	67,32	2,14	-----
	Pico(°C)	-----	45(exo)	-----	-----
Ho(L) <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	40-110	325-465	465-700	-----
	$\Delta m$ (%)	1,80	65,67	2,67	-----
	Pico(°C)	90 (endo)	465 (exo)	575 (exo)	-----
Er(L) <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	$\theta$ °C	45-120	325-435	435-500	500-720
	$\Delta m$ (%)	4,90	23,41	40,29	1,64
	Pico(°C)	91 (endo)	425 (exo)	500 (exo)	635 (exo)
Tm(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	-----	290-455	-----	-----
	$\Delta m$ (%)	-----	68,91	-----	-----
	Pico(°C)	-----	455 (exo)	-----	-----
Yb(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	-----	320-460	-----	-----
	$\Delta m$ (%)	-----	68,09	-----	-----
	Pico(°C)	-----	460 (exo)	-----	-----
Lu(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	-----	275-450	-----	-----
	$\Delta m$ (%)	-----	68,35	-----	-----
	Pico(°C)	-----	450 (exo)	-----	-----
Y(L) <sub>3</sub>	$\theta$ °C	-----	297-450	450-630	-----
	$\Delta m$ (%)	-----	77,70	1,14	-----
	Pico(°C)	-----	450 (exo)	-----	-----

### 6.3 Curvas DSC

As curvas DSC dos compostos estão apresentadas na Figura 7 (a-o). Essas curvas mostram eventos endotérmicos e exotérmicos correspondentes às perdas de massa observadas nas curvas termogravimétricas e eventos endotérmicos correspondentes a transição de fase cristalina.

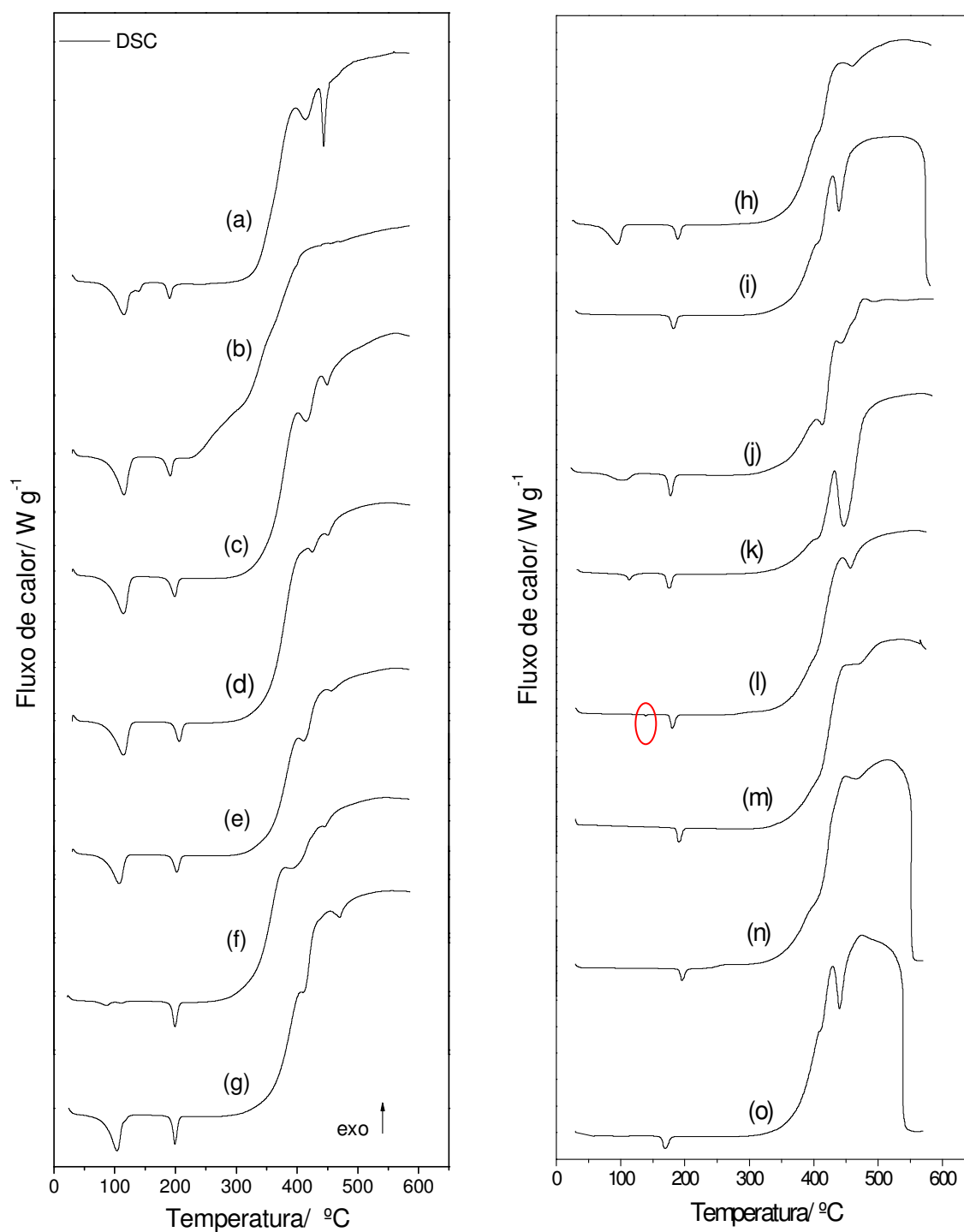
Os picos endotérmicos em 115 °C (La), 117 °C (Ce), 107 °C (Pr), 114 °C (Nd), 106 °C (Sm), 87 °C (Eu), 104 °C (Gd), 95 °C (Tb), 104 °C (Ho) e 113 °C (Er) é devido à desidratação. As entalpias de desidratação para estes compostos foram: 112,2 (La); 105,4 (Ce); 106,8 (Pr); 98,5 (Nd); 93,3 (Sm); 4,4 (Eu); 99,6; (Gd); 74,6 (Tb); 26,5 (Ho) e 8,40 (Er) kJ mol<sup>-1</sup>.

Observa-se que os picos exotérmicos não são definidos e ocorrem devido à decomposição térmica dos compostos anidros, a qual a oxidação da matéria orgânica acontece em etapas consecutivas e/ou sobrepostas.

Os picos endotérmicos em 190 °C (La), 193 °C (Ce), 193 °C (Pr), 205 °C (Nd), 201 °C (Sm), 199 °C (Eu), 199 °C (Gd), 188 °C (Tb), 181 °C (Dy), 177 °C (Ho), 176 °C (Er), 180 °C (Tm), 190 °C (Yb), 185 °C (Lu) e 169 °C (Y) são devido à transição cristalina. As entalpias envolvidas na transição cristalina foram: 14,9; 22,1; 23,8; 23,8; 24,4; 27,9; 28,0; 31,4; 30,7; 33,7; 31,3; 19,6; 24,3; 20,9 e 32,6 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

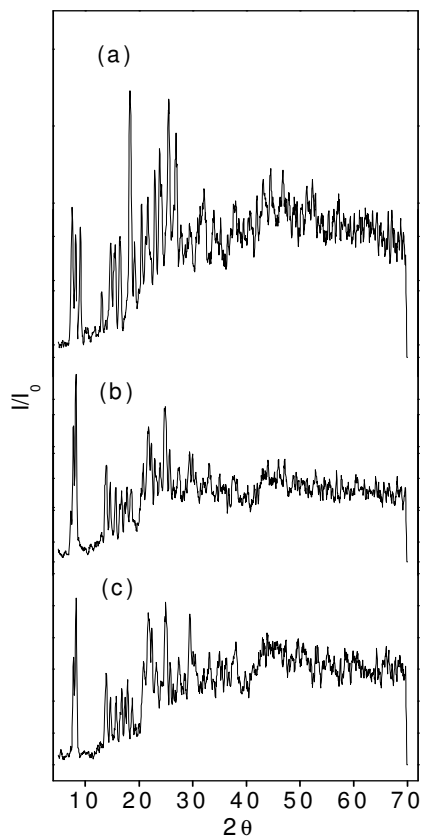
As diferenças observadas na temperatura de pico e no perfil entre as curvas TG-DTA e DSC são explicadas pelas diferentes concepções instrumentais e condições experimentais empregadas na obtenção das curvas, uma vez que as curvas DSC foram obtidas em cadinho de alumínio com tampa perfurada e as curvas TG-DTA foram obtidas em cadinho de  $\alpha$ -alumina sem tampa.





**Figura 7.** Curvas DSC dos compostos: (a)  $\text{La}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 4,9060 \text{ mg}$ ); (b)  $\text{Ce}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,0910 \text{ mg}$ ); (c)  $\text{Pr}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,2270 \text{ mg}$ ); (d)  $\text{Nd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,0520 \text{ mg}$ ); (e)  $\text{Sm}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,2550 \text{ mg}$ ); (f)  $\text{Eu}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,1620 \text{ mg}$ ); (g)  $\text{Gd}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,0390 \text{ mg}$ ); (h)  $\text{Tb}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,0050 \text{ mg}$ ); (i)  $\text{Dy}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 5,1090 \text{ mg}$ ); (j)  $\text{Ho}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,1350 \text{ mg}$ ); (k)  $\text{Er}(\text{3-MeO-Bz})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $m = 5,0340 \text{ mg}$ ); (l)  $\text{Tm}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 5,0700 \text{ mg}$ ); (m)  $\text{Yb}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 4,9330 \text{ mg}$ ); (n)  $\text{Lu}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 4,9000 \text{ mg}$ ); (o)  $\text{Y}(\text{3-MeO-Bz})_3$  ( $m = 5,2000 \text{ mg}$ ).

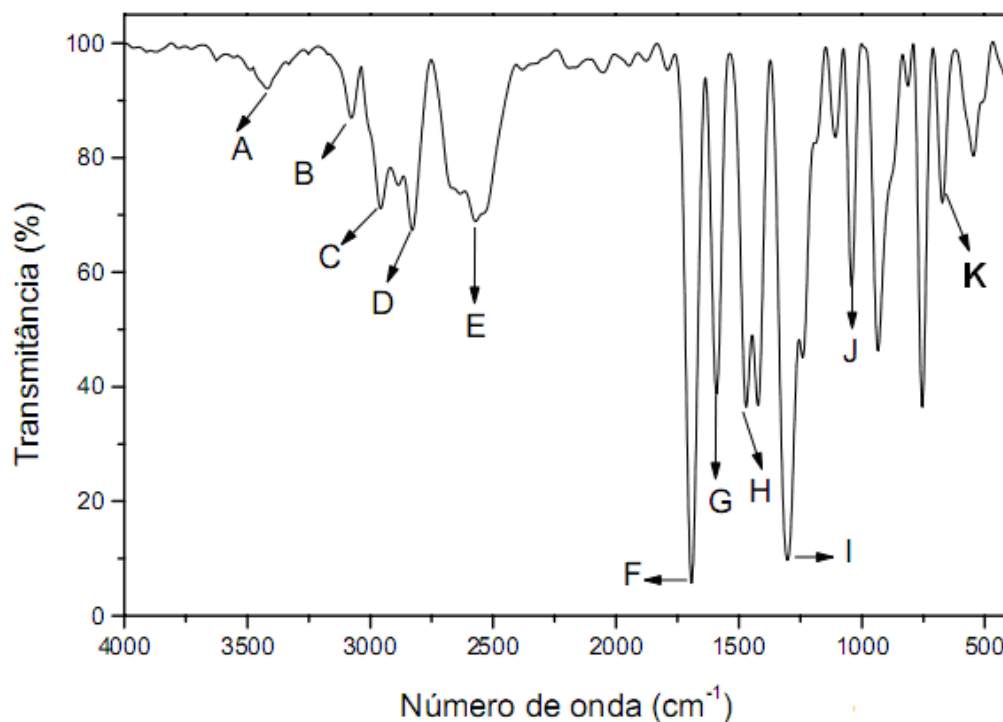
O pico endotérmico em 139 °C, observado somente no composto de túlio (Figura 7 I) é atribuído à transição de fase cristalina irreversível, a qual foi confirmada pela difração de raios X pelo método do pó (Figura 8).



**Figura 8.** Difratogramas de raios X pelo método do pó do composto  $Tm(3-MeO-Bz)_3$  aquecido até: (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 225 °C.

## 6.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

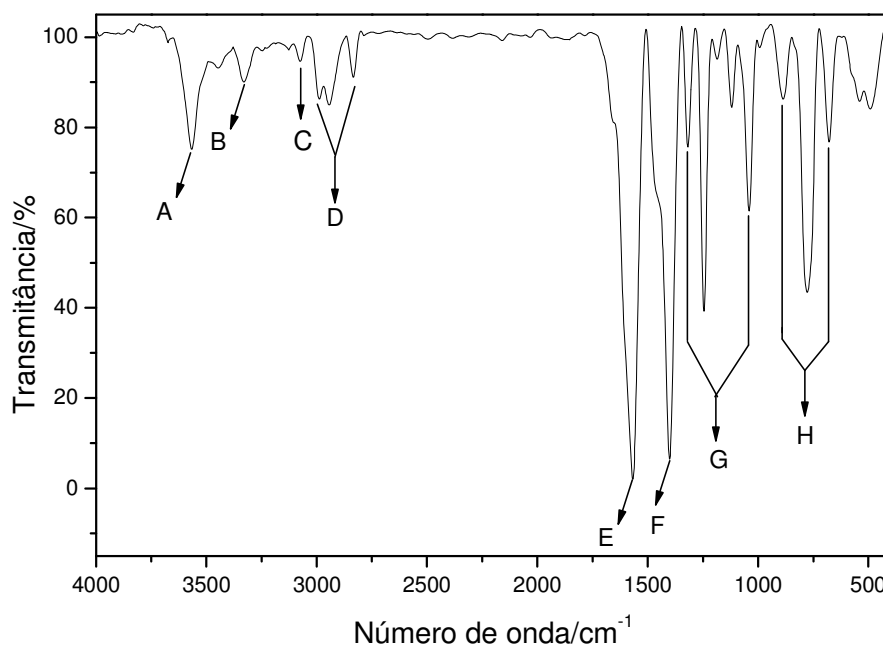
### 6.4.1 Descrição dos principais grupos vibracionais do ácido 3-metoxibenzóico



**Figura 9.** Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 3-metoxibenzóico.

- A:** Deformação axial O-H, águas de hidratação (3417 cm<sup>-1</sup>);
- B:** Deformação axial C-H do ácido (3076 cm<sup>-1</sup>);
- C:** Deformação axial assimétrica C-H (2957 cm<sup>-1</sup>);
- D:** Deformação axial simétrica C-H (2829 cm<sup>-1</sup>);
- E:** Deformação axial O-H do ácido, formação de ligações de hidrogênio forte (3076 cm<sup>-1</sup>);
- F:** Deformação axial C=O carboxilato do dímero (1693 cm<sup>-1</sup>);
- G:** Deformação axial C=C (1589 cm<sup>-1</sup>);
- H:** Deformação angular no plano C-O-H (1470 e 1421 cm<sup>-1</sup>);
- I:** Deformação axial assimétrica C-O-C (1300 cm<sup>-1</sup>);
- J:** Deformação axial simétrica C-O-C (1041 cm<sup>-1</sup>);
- K:** Deformação angular fora do plano C-H (671 cm<sup>-1</sup>).

### 6.4.2 Descrição dos principais grupos vibracionais do sal 3-metoxibenzoato de sódio



**Figura 10.** Espectro de absorção na região do infravermelho do sal 3-metoxibenzoato de sódio.

Principais bandas de absorção do sal 3-metoxibenzoato de sódio indicadas na Figura 10:

- A:** Deformação axial O-H, águas de hidratação (3570 cm<sup>-1</sup>)
- B e C:** Estiramento C – H do anel aromático (3325, 3100 cm<sup>-1</sup>);
- D:** Estiramento C – H da metila (2987, 2948 e 2831 cm<sup>-1</sup>);
- E:** Estiramento assimétrico do carboxilato (1568 cm<sup>-1</sup>);
- F:** Estiramento simétrico do carboxilato (1402 cm<sup>-1</sup>);
- G:** Deformação angular no plano das ligações C – H do anel (1319, 1245, 1118, 1039 cm<sup>-1</sup>);
- H:** Deformação angular fora do plano das ligações C – H do anel (883, 775 e 677 cm<sup>-1</sup>).

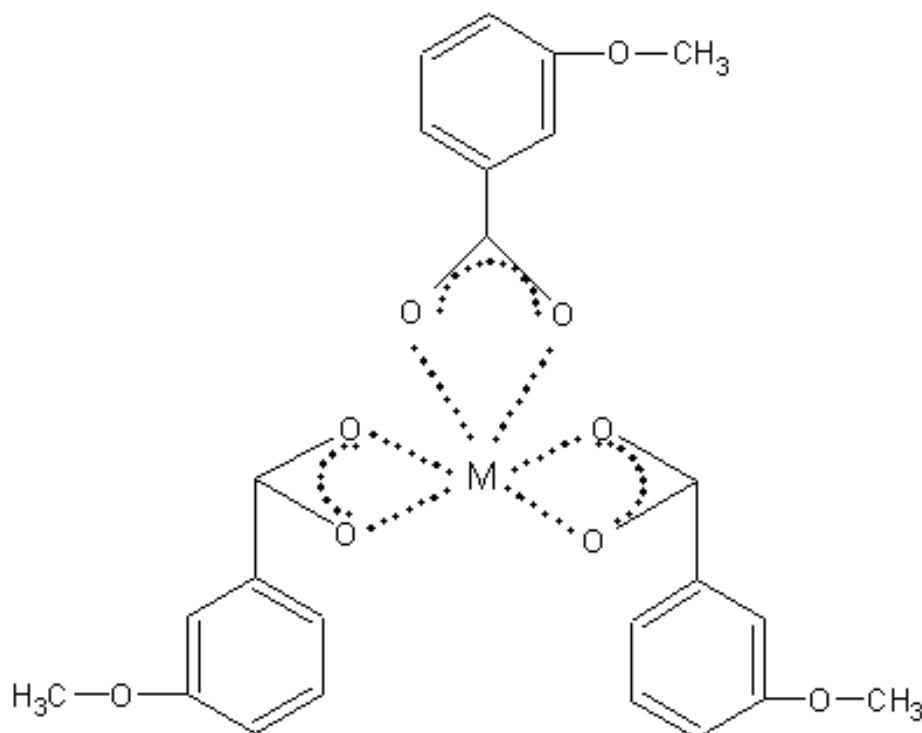
### 6.4.3 3-Metoxibenzoatos de sódio e dos compostos sintetizados

Os dados espectroscópicos do 3-metoxibenzoato de sódio e dos 3-metoxibenzoatos com os íons metálicos considerados neste trabalho são apresentados na Tabela 7. Observando os valores apresentados nesta Tabela, podemos sugerir que ocorre uma ligação metal – ligante de maneira quelante-bidentada (Figura 11), pois os valores de  $\Delta$  e do  $\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)}$  dos compostos sintetizados são menores que os valores do 3-metoxibenzoato de sódio<sup>8</sup>.

**Tabela 7.** Dados espectroscópicos dos 3-metoxibenzoatos de Na, La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).

Compostos	$\nu_{(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{sim}(\text{COO}^-)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu(\nu_{\text{assim}}-\nu_{\text{sim}})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Na(L)	-	1568 <sub>f</sub>	1400 <sub>f</sub>	168
La(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3487 <sub>m</sub>	1529 <sub>f</sub>	1406 <sub>f</sub>	123
Ce(L) <sub>3</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	3492 <sub>m</sub>	1525 <sub>f</sub>	1400 <sub>f</sub>	125
Pr(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3489 <sub>m</sub>	1529 <sub>f</sub>	1406 <sub>f</sub>	123
Nd(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3501 <sub>m</sub>	1529 <sub>f</sub>	1409 <sub>f</sub>	120
Sm(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3510 <sub>m</sub>	1529 <sub>f</sub>	1409 <sub>f</sub>	120
Eu(L) <sub>3</sub> .0,25H <sub>2</sub> O	3439 <sub>m</sub>	1529 <sub>f</sub>	1400 <sub>f</sub>	129
Gd(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3501 <sub>m</sub>	1537 <sub>f</sub>	1408 <sub>f</sub>	129
Tb(L) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	3497 <sub>m</sub>	1537 <sub>f</sub>	1408 <sub>f</sub>	129
Dy(L) <sub>3</sub>	-	1533 <sub>f</sub>	1408 <sub>f</sub>	125
Ho(L) <sub>3</sub> .0,5H <sub>2</sub> O	3452 <sub>m</sub>	1537 <sub>f</sub>	1406 <sub>f</sub>	131
Er(L) <sub>3</sub> .1.5H <sub>2</sub> O	3454 <sub>m</sub>	1537 <sub>f</sub>	1408 <sub>f</sub>	129
Tm(L) <sub>3</sub>	-	1532 <sub>f</sub>	1410 <sub>f</sub>	122
Yb(L) <sub>3</sub>	-	1529 <sub>f</sub>	1412 <sub>f</sub>	117
Lu(L) <sub>3</sub>	-	1531 <sub>f</sub>	1414 <sub>f</sub>	117
Y(L) <sub>3</sub>	-	1535 <sub>f</sub>	1410 <sub>f</sub>	125

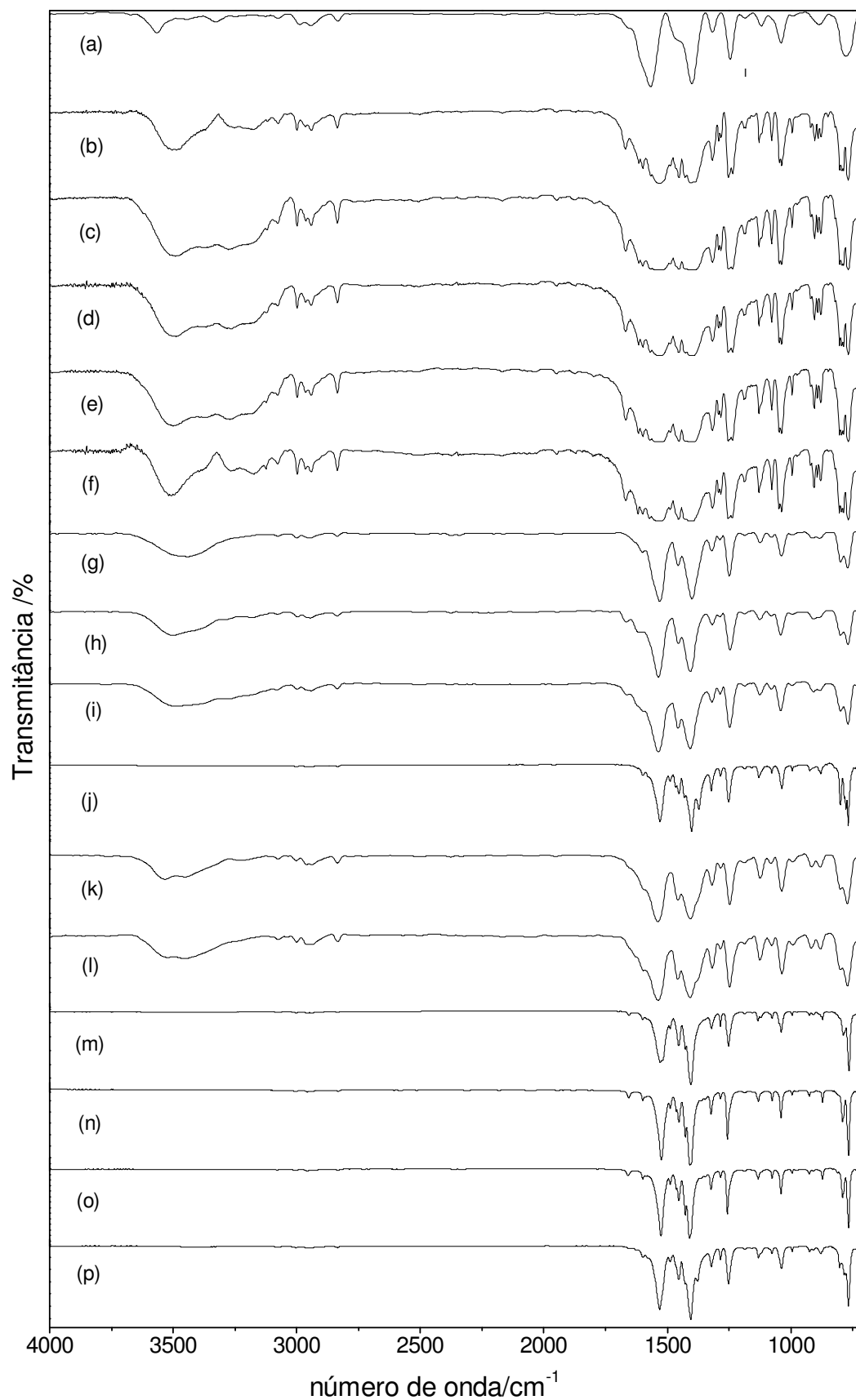
f = forte; m = média



**Figura 11.** Disposição dos ligantes ao redor do centro metálico.

M = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).

A investigação foi feita principalmente na faixa de  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  porque esta região apresenta grande potencial de informações acerca dos sítios de coordenação. O 3-metoxibenzoato de sódio apresenta uma forte banda localizada em  $1568 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda de intensidade também forte em  $1400 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às deformações axial assimétricas e simétricas do grupo carboxilato, respectivamente<sup>86</sup>. A deformação axial simétrica corresponde há um movimento de contração e alongamento em fase das ligações C=O; a deformação axial assimétrica o movimento de estiramento das duas ligações ocorre fora de fase, isto é, uma das ligações se estende e a outra se contrai<sup>86</sup>. Como pode ser observado na Figura 12, os compostos sintetizados apresentaram praticamente as mesmas vibrações simétricas e assimétricas dos grupos carboxilatos quando comparadas ao 3-metoxibenzoato de sódio.

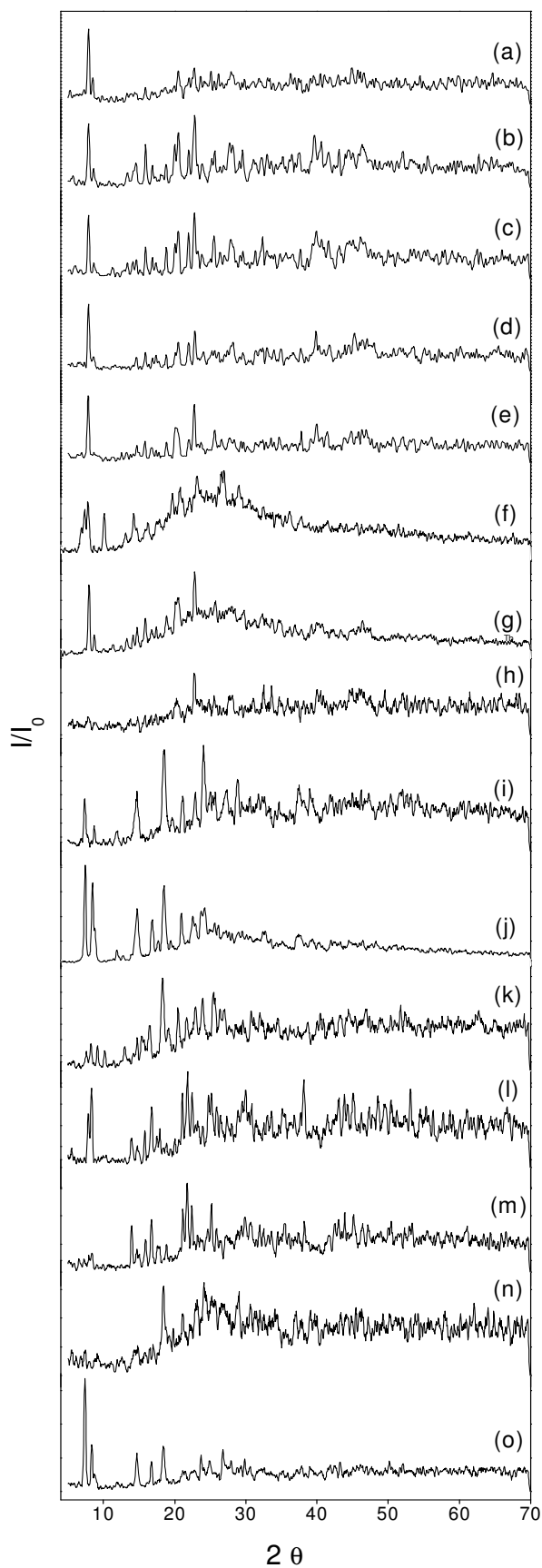


**Figura 12.** Espectro de absorção na região do Infravermelho dos 3-metoxibenzoatos de (a) Na, (b) La(III), (c) Ce(III), (d) Pr(III), (e) Nd(III), (f) Sm(III), (g) Eu(III), (h) Gd(III), (i) Tb(III), (j) Dy(III), (k) Ho(III), (l) Er(III), (m) Tm(III), (n) Yb(III), (o) Lu(III) e (p) Y(III).

## **6.5 Difratoigramas de raios X**

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó, Figura 13, mostram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, sem evidências da formação de isomorfismo.





**Figura 13.** Difractogramas de raios X pelo método do pó dos 3-metoxibenzoatos de (a) La(III), (b) Ce(III), (c) Pr(III), (d) Nd(III), (e) Sm(III), (f) Eu(III), (g) Gd(III), (h) Tb(III), (i) Dy(III), (j) Ho(III), (k) Er(III), (l) Tm(III), (m) Yb(III), (n) Lu(III) e (o) Y(III).

## 7. CONCLUSÃO

Os resultados da complexometria e curvas TG/DTG permitiram estabelecer a fórmula geral para os compostos:  $M(3\text{MeO-Bz})_3.n\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $M = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Pr(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Ho(III)}, \text{Er(III)}, \text{Tm(III)}, \text{Yb(III)}, \text{Lu(III)}$  e  $\text{Y(III)}$  e  $3\text{MeO-Bz} = 3\text{-metoxibenzoato}$ , com  $n = 2,5$  (Ce);  $n = 2$  (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb);  $n = 1,5$  (Er);  $n = 0,5$  (Ho);  $n = 0,25$  (Eu);  $n = 0$  (Dy, Tm, Yb, Lu e Y).

As curvas TG/DTG dos compostos, também mostraram que a decomposição térmica ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas.

A estabilidade dos compostos anidros (I), bem como a temperatura final de decomposição (II), apresentada pelas curvas TG dependem da natureza do íon metálico, e seguem a seguinte ordem:

(I)  $\text{Pr} > \text{La} \sim \text{Nd} \sim \text{Sm} > \text{Ho} \sim \text{Er} > \text{Yb} > \text{Dy} > \text{Tb} \sim \text{Gd} \sim \text{Eu} > \text{Y} > \text{Tm} > \text{Lu} > \text{Ce}$

(II)  $\text{La} > \text{Pr} \sim \text{Gd} \sim \text{Tb} \sim \text{Er} > \text{Eu} \sim \text{Ho} > \text{Dy} > \text{Nd} > \text{Y} > \text{Sm} > \text{Ce} > \text{Yb} > \text{Tm} > \text{Lu}$

Os resultados de análise elementar foram concordantes com os valores calculados.

As curvas TG-DTA permitiram obter informações sobre desidratação, estabilidade térmica, transição de fase cristalina e decomposição térmica dos compostos.

As curvas DSC permitiram elucidar eventos térmicos tais como: desidratação, transição de fase cristalina reversível, decomposição e oxidação da matéria orgânica.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho evidenciaram que os 3-metoxibenzoatos coordenam-se no modo quelante-bidentado quando comparados com o respectivo sal de sódio.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, sem evidências de isomorfismo.

## **8. DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS**

Os resíduos dos metais gerados por termogravimetria serão reaproveitados no laboratório para outras sínteses, pois os lantanídeos são metais de alto custo financeiro.

Os outros resíduos serão encaminhados à Comissão de Segurança do IQ, a qual é responsável pela destinação final dos resíduos gerados nesta Unidade.

## REFERÊNCIAS

- 1 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.
- 2 ROUQUEROL, J.; WADSON, I.; HAINES, P. J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, cap. 2, p. 21-62.
- 3 WENDLANDT, W. W. Thermal analysis techniques: a survey. **Thermochimica Acta**, v. 36, p. 393-394, 1980.
- 4 LIPTAY, G. Thermal analysis from a numerical aspect. **Journal of Thermal Analysis**, v. 25, p. 235-241, 1982.
- 5 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Barcelona: Reverté, 1976. p. 9.
- 6 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society**, n. 17, p. 634, 1964. Special publication.
- 7 STUCCHI, E. B. **Efeitos de ânions não coordenantes em complexos de íons lantanídicos e hexametilfosforamida**. 1979. 100. f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
- 8 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- 9 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
- 10 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Plenum Press, 1998. 271 p.
- 11 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.

- 12 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 13 TERRAS-RARAS: um mercado estratégico para o Brasil. **Jornal da Ciência**, 2002. Disponível em: <<http://www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=1899>>. Acesso em: 01 out. 2010.
- 14 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 452 p.
- 15 MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York: Reinhold, 1963. 117 p.
- 16 SILVA, A. A. da. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo  $ZnAl_2O_4$  contendo  $Eu^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$** . 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 17 KONISHI, T.; SUDA, E.; IMAMURA, H. Selective catalysis by lanthanides dispersed on supports (silica, alumina and active-carbon). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, n. 1/2, p. 629-632, 1995.
- 18 O'NEIL, M. J. (Ed.). **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. Whitehouse Station: Merck & CO, 2001.
- 19 CHEM-ONLINE. **Benzoic acid**. Disponível em: <<http://www.chem-online.org/food-ingredient/benzoic-acid.htm>>. Acesso em: 30 set. 2010.
- 20 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. p. 676.
- 21 CHEMICALLAND21. **m- Anisic acid**. Disponível em: <<http://www.chemicalland21.com/specialtychem/NH/m-ANISIC%20ACID.htm>>. Acesso em: 29 nov. 2010.
- 22 FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 139-140.
- 23 TFOUNI, S. A.; TOLEDO, M. C. F. Determination of benzoic and sorbic acids in brazilian food. **Food Control**, v. 12, p. 117-123, 2002.

- 24 SIQUEIRA, A. B. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos no estado sólido**. 2008. 126. f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 25 COUGHLAN, D. C.; QUILTY, F. P.; CORRIGAN, O. I. Effect of drug physicochemical properties on swelling/deswelling kinetics and pulsatile drug release from thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. **Journal of Controlled Release**, v. 98, n. 1, p. 97-114, 2004.
- 26 KOBAYASHI, Y.; KOMATSU, T.; SUMI, M.; NUMAJIRI, S.; MIYAMOTO, M.; KOBAYASHI, D.; SUGIBAYASHI, K.; MORIMOTO, Y. *In vitro* permeation of several drugs through the human nail plate: relationship between physicochemical properties and nail permeability of drugs. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 471-477, 2004.
- 27 JOUYBAN, A.; YOUSEFI, B. H. A quantitative structure property relationship study of electrophoretic mobility of analytes in capillary zone electrophoresis. **Computational Biology and Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 297-303, 2003.
- 28 GUTERRES, S. S.; WEISS, V.; DE LUCCA FREITAS, L.; POHLMANN, A. R. Influence of benzyl benzoate as oil core on the physicochemical properties of spray-dried powders from polymeric nanocapsules containing indomethacin. **Drug Delivery**, v. 7, n. 4, p. 195-199, 2000.
- 29 SEKULIC, S. S.; WARD II, H. W.; BRANNAGAN, D. R.; STANLEY, E. D.; EVANS, C. L.; SCIAVOLINO, S. T.; HAILEY, P. A.; ALDRIDGE, P. K. Online monitoring of powder blend homogeneity by near-infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 509-513, 1996.
- 30 BUECHI, J. Development of drug research in local anesthetics. **Pharmazeutische Zeitung**, v. 118, n. 24, p. 917-921, 1973.
- 31 DOADRIO, A.; CRACIUNESCU, D.; SUAREZ, M.; SHOHET, J.; CASTRO, F. Synthesis and properties of some benzoate complexes of drugs used in tuberculosis therapy (INH, EPH, IPH). **Farmaseuttinen Aikakauslehti**, v. 85, n. 1, p. 19-27, 1976.
- 32 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Concise International Chemical Assessment Document 26**: benzoic acid and sodium benzoate. Geneva, 2000. 46 p.

33 CHIPLEY, J. R. Sodium benzoate and benzoic acid. In: DAVIDSON, M.; BRANEM, A. L. **Antimicrobials in foods**. 2nd ed. New York: CRC Press, 1993. p. 11-48.

34 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Ficha de informação de produto químico. **Ácido benzóico**. 2001. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha\\_completa1.asp?consulta=%C1CIDO%20BENZ%D3ICO](http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1CIDO%20BENZ%D3ICO)>. Acesso em: 29 nov. 2010.

35 RODRIGUES, E. C. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzoatos de lantanídeos(III) e ítrio(III), no estado sólido**. 2006. 113. f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

36 CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGAWA, Y.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation by benzoic and isophthalic acids. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3122-3124, 1982.

37 CHOPPIN, G. R.; LIU, Q.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation of lanthanides by methoxybenzoates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 145, p. 309-314, 1988.

38 YUN, S. J.; KANG, S. K.; YUN, S. S. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, v. 331, p. 13-19, 1999.

39 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; TSILINA, N. P. Complex formation by certain lanthanide o-methoxybenzoates in water-ethanol solution. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 1684-1685, 1983.

40 WANG, Z. M.; VAN DE BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanides (III) complexes with carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 293, p. 167-177, 1999.

41 ARNAUD, N.; GEORGES, J. Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions. **Analyst**, v. 125, p. 1487-1490, 2000.

42 PARSHAD, H.; FRYDENVANG, K.; LILJEFORS, T.; SORENSEN, H. O.; LARSEN, C. Aqueous solubility study of salts of benzylamine derivatives and p-substituted benzoic acid derivatives using X-ray crystallographic analysis. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 269, p. 157-168, 2004.

43 TYAGI, S.; KUMAR, R.; SINGH, U. Solution studies of some binary and ternary lanthanides complexes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, p. 377-382, 2005.

44 TAYLOR, M. D.; CARTER, C. P.; WYNTER, C. I. Infrared spectra and structure of the rare-earth benzoates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1503-1511, 1968.

45 LEWANDOWSKI, W. Effect of lanthanides on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 101, p. 93-103, 1983.

46 LEWANDOWSKI, W.; BARANSKA, H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 17, n. 1, p. 17-22, 1986.

47 GALWEY, A. K. The thermal decomposition of nickel benzoate and of the nickel salt of cyclohexanecarboxylic acid. **Journal Chemistry Society**, v. 1152, p. 6188-6194, 1965.

48 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V. Preparation and study of some properties of rare-earth element o-methoxybenzoates of the cerium subgroup. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 661-663, 1976.

49 PIRKES, S. B.; LAPITSKAYA, A. V.; MAKUSHOVA, G. N. Thermal decomposition of the rare earth element (cerium subgroup) o-methoxybenzoates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 816-818, 1976.

50 MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; GOPPE, S. O.; PIRKES, S. B. Thermographic and thermogravimetric investigation of lanthanide o-methoxybenzoates of the yttrium subgroup. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 1574-1576, 1979.



- 51 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Termographic and infrared spectroscopic investigation of the cerium subgroup lanthanide 3,4-dimethoxybenzoates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 531-534, 1984.
- 52 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B.; LEVINA, E. Y. Termographic and termogravimetric investigation of rare earth element p-methoxybenzoates. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 30, n. 9, p. 2273-2276, 1984.
- 53 BRZYSKA, W.; KARASINSKI, S. Thermal decomposition of thorium (IV) salts of benzenecarboxylic acids in air atmosphere: I. Thorium (IV) salts of benzoic and 4-methoxybenzoic acids. **Journal of Thermal Analysis**, v. 39, p. 429-436, 1993.
- 54 FERENC, W.; BOCIAN, B.; MAZUR, D. Spectral and thermal studies of light lanthanides complexes with 4-methoxy-3-nitrobenzoic acid. **Croatica Chemica Acta**, v. 72, n. 4, p. 779-787, 1999.
- 55 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Complexes of light lanthanides with 2,4-dimethoxybenzoic acid. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 65, n. 1, p. 27-35, 2000.
- 56 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal stability of 2,3,4-, 2,4,5- and 3,4,5-trimethoxybenzoates of light lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 131-138, 2000.
- 57 FERENC, W.; BOCIAN, B.; DZIEWULSKA, A. Thermal and spectral behaviour of 5-chloro-2methoxybenzoates of heavy lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 62, p. 831-843, 2000.
- 58 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. Thermal and spectral features of yttrium and heavy lanthanides complexes with 2,4-dimethoxybenzoic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 63, p. 865-877, 2001.
- 59 BOCIAN, B.; CZAJKA, B.; FERENC, W. Thermal and spectral characterization of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 3, p. 729-741, 2001.
- 60 CZAJKA, B.; BOCIAN, B.; FERENC, W. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La(III), Gd(III) and Lu(III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 631-642, 2002.

61 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Complexes of heavy lanthanides and yttrium with 3,4-dimethoxybenzoic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, p. 923-933, 2003.

62 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. 2,3-dimethoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, p. 375-386, 2003.

63 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Comparison of some properties of 2,3- and 3,5-dimethoxybenzoates of light lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, p. 511-519, 2003.

64 SKORSEPA, J.; GODOČÍKOVÁ, E.; CERNÁK, J. Comparison on thermal decomposition of propionate, benzoate and their chloroderivative salts of Zn (II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 773-780, 2004.

65 BRZYSKA, W.; OZGA, W. Thermal and spectral studies of rare earth elements 3-methoxy-4-methylbenzoates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 999-1007, 2004.

66 FERENC, W.; BOCIAN, B.; DZIEWULSKA, A. W. Spectroscopic, magnetic and thermal behaviour of the 2,3,4-trimethoxybenzoates of heavy lanthanides(III) and yttrium (III). **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 195-204, 2004.

67 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A.; SADOWSKI, P. Thermal, spectral and magnetic properties of 3,5-dimethoxybenzoates of Co (II), Ni (II) and Cu (II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, p. 365-371, 2005.

68 KULA, A. Thermal analysis of lanthanides (III) and Y(III) complexes with 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 381-385, 2005.

69 RODRIGUES, E. C.; VALLEJO, A. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, nickel and copper. **Eclética Química**, v. 30, n. 1, p. 15-20, 2005.

70 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 323-328, 2005.

71 VALLEJO, A. C.; SIQUEIRA, A. B.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 7-13, 2005.

72 CARVALHO, C. T.; SIQUEIRA, A. B.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 2-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, p. 19-26, 2005.

73 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with lanthanum(III) and trivalent lighter lanthanides. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 21-30, 2006.

74 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1, p. 149-155, 2006.

75 SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; CARVALHO, C. T. de; BANNACH, G.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 318-322, 2007.

76 LOCATELLI, J. R.; RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid-state compounds of yttrium and lanthanide benzoates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 737-746, 2007.

77 SIQUEIRA, A. B.; BANNACH, G.; RODRIGUES, E. C.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Solid-state 2-methoxybenzoates of light trivalent lanthanides: synthesis, characterization and thermal behaviour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 897-902, 2008.

78 SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, M. synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 2-methoxybenzoates of trivalent metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 945-951, 2008.

79 NAUMOVA, M. I.; MAINICHEVA, E. A.; GERASKO, O. A.; FEDIN, V. P. Synthesis and crystal structures of new lanthanide isonicotinate: coordination polymers and molecular complexes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 58, n. 9, p. 1858-1865, 2009.

80 GOYNE, K. W.; BRANTLEY, S. L.; CHOROVER, J. Rare earth element release from phosphate minerals in the presence of organic acids. **Chemical Geology**, v. 278, p. 1-14, 2010.

81 YANG, Y.; ALEXANDRATOS, S. D. The importance of hydrogen bonding in the complexation of lanthanide ions by polymer-bound malonamide-type ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, p. 3448-3452, 2010.

82 KOZLOVSKII, E. V.; ALEKSANDROVA, S. A.; CHESNOKOVA, L. N.; PYREU, D. F. Application of correlation analysis to description of stability of complex compounds of lanthanoid ions with  $H_3Nta$  and  $H_6Ntph$  in aqueous solution. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1232-1235, 2010.

83 TSIVADZE, A. Y.; IONOVA, G. V.; MIKHALKO, V. K. Nanochemistry and supramolecular chemistry of actinides and lanthanides: problems and prospects. **Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov**, v. 46, n. 2, p. 115-135, 2010.

84 LYLE, S. J.; RAHMAN, Md. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons. I. A comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, 1963.

85 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.

86 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6th ed. New York: Wiley, 1998. 476 p.