

BEATRIZ AMBROZINI

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DOS TARTARATOS 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

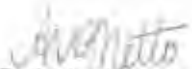
BEATRIZ AMBROZINI

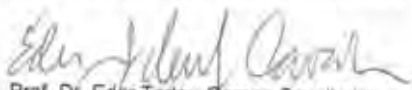
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.


Araraquara, 25 de julho 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. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro
Instituto de Química – USP, São Carlos


Prof. Dr. Lazaro Moscardini D'Assunção
Centro Universitário de Lavras – UNILAVRAS, Lavras


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

Curriculum Vitae

1 - Dados Pessoais:

Nome: Beatriz Ambrozini

Data de Nascimento: 30/09/1978

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Solteira

2 - Formação:

Graduação Superior:

Formada no Curso de Bacharelado em Química pelo Instituto de Química de São Carlos -USP em 2004.

Pós-Graduação:

Mestrado: Início 01 de agosto de 2005 e término em 25 de junho de 2007

Instituto de Química UNESP - Campus de Araraquara

Orientação: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Doutorado: Início 01 agosto de 2007 e término em 29 de julho 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 tartrates of heavy trivalent lanthanides. Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

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

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

- 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.

- Síntese, caracterização e estudo Termoanalítico dos 3-metoxibenzoatos de lutécio(III) e ítrio(III). Dametto, P. R.; Ambrozini, B.; 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 termoanalítico dos tartaratos de Ho(III) e Er(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

- 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.

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

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

- 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.

- Estudo do comportamento térmico e análise dos gases liberados por TG-DTA-MS do ácido 2-metoxicinamalpirúvico. 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 L-tartaratos de Eu(III) e Gd(III). Ambrozini, B.; Dametto, P. R.; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M.

- 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.

Participação no 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry e VI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. September 18, 2008.

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

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

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

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- 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.

5- 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.

6- AMBROZINI, B.; AMORIM FILHO, V. R.; OLIVEIRA, S. R.; SACRAMENTO, L. V. S.; NETO, GOMES NETO, J. A. Evaluation of modifiers for determination of V in parsley by GF AAS. **Food Chemistry**, v. 116, p. 1024-1028, 2008.

DEDICATÓRIA

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

*Aos meus pais Dolores e Orlando,
pelo amor, ensinamento, confiança e apoio!*

Ao Danilo, por todo apoio, paciência, carinho, incentivo e confiança!

AGRADECIMENTOS

A Deus, presente em todos os momentos da minha vida.

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

Ao Danilo, meu namorado, por toda compreensão, companheirismo, apoio e dedicação.

Ao meu orientador Massao Ionashiro pela confiança, amizade, pelos ensinamentos de química e vida. Muito obrigada por ter me dado a chance de concretizar mais esta etapa em minha vida.

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 e Mercedes de Moraes pelas discussões no Exame Geral de Qualificação.

Aos meus grandes amigos: Patrícia Roberta Dametto, Vanessa Pezza Franzini e Fabio Rogério Miquilini pela grande amizade, companheirismo, confidências e momentos de alegria.

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

A todos os funcionários do Instituto de Química, principalmente as bibliotecárias e secretárias da sessão de pós-graduação, pelo atendimento atencioso e eficiente.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o cumprimento de mais uma etapa em minha vida.

*“Não sei... se a vida é curta ou longa demais pra nós,
Mas sei que nada do que vivemos tem sentido,
se não tocamos o coração das pessoas.
Muitas vezes basta ser:
Colo que acolhe,
Braço que envolve,
Palavra que conforta,
Silêncio que respeita,
Alegria que contagia,
Lágrima que corre,
Olhar que acaricia,
Desejo que sacia,
Amor que promove.
E isso não é coisa de outro mundo, é o que dá sentido à vida.
É o que faz com que ela não seja nem curta, nem longa demais,
Mas que seja intensa, verdadeira, pura... Enquanto durar”*

Poema **Não Sei** de Cora Carolina.

RESUMO

Foram sintetizados em solução aquosa os compostos $[\text{Ln}_2(\text{Tar})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes e Y(III) e Tar representa o tartarato. 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 apresentam estrutura não cristalina. As observações 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: tartarato, síntese, caracterização, comportamento térmico.

ABSTRACT

Solid state compounds of the type $[\text{Ln}_2(\text{Tar})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where Ln stands for trivalent La to Lu and Y(III) and Tar is tartrate, 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 don't have a crystalline structure. The infrared spectroscopy data suggest that tartrate 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: tartrate, synthesis, characterization, thermal behavior

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do ácido tartárico.....	39
Figura 2. Fórmula estrutural do tartarato de sódio.....	40
Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do sal tartarato de sódio.....	62
Figura 4. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos tartaratos 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).....	65
Figura 5. Difrátogramas de raios X pelo método do pó dos tartaratos de (a) La(III), (b) Ce(III), (c) Pr(III), (d) Nd(III), (e) Sm(III), (f) Dy(III) e (g) Tm(III).....	67
Figura 6 (a). Curvas TG/DTG do composto $\text{La}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,9743 mg)...	69
Figura 6 (b). Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,8845 mg).....	70
Figura 6 (c). Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1716mg).....	71
Figura 6 (d). Curvas TG/DTG do composto $\text{Nd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,8689 mg)...	72
Figura 6 (e). Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,9668 mg).....	72
Figura 6 (f). Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,9077 mg).....	73
Figura 6 (g). Curvas TG/DTG do composto $\text{Gd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1306 mg).....	74
Figura 6 (h). Curvas TG/DTG do composto $\text{Tb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0291 mg)...	75
Figura 6 (i). Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0887 mg).....	75
Figura 6 (j). Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}_2(\text{Tar})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2326 mg).....	76
Figura 6 (k). Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1960 mg)....	76

Figura 6 (l). Curvas TG/DTG do composto $Tm_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 7,0702 mg)...	77
Figura 6 (m). Curvas TG/DTG do composto $Yb_2(Tar)_3 \cdot 4H_2O$ (m = 7,0800 mg).....	77
Figura 6 (n). Curvas TG/DTG do composto $Lu_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 7,2382 mg)...	78
Figura 6 (o). Curvas TG/DTG do composto $Y_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 7,2356 mg).....	78
Figura 7 (a). Curvas TG-DTA do composto $La_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 6,9743 mg).....	79
Figura 7 (b). Curvas TG-DTA do composto $Ce_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 6,8845 mg).....	80
Figura 7 (c). Curvas TG-DTA do composto $Pr_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 7,1716mg).....	80
Figura 7 (d). Curvas TG-DTA do composto $Nd_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 6,8689 mg).....	81
Figura 7 (e). Curvas TG-DTA do composto $Sm_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 6,9668 mg).....	81
Figura 7 (f). Curvas TG-DTA do composto $Eu_2(Tar)_3 \cdot 5,5H_2O$ (m = 6,9077 mg).....	82
Figura 7 (g). Curvas TG-DTA do composto $Gd_2(Tar)_3 \cdot 5,5H_2O$ (m = 7,1306 mg).....	82
Figura 7 (h). Curvas TG-DTA do composto $Tb_2(Tar)_3 \cdot 4H_2O$ (m = 7,0291 mg).....	83
Figura 7 (i). Curvas TG-DTA do composto $Dy_2(Tar)_3 \cdot 4H_2O$ (m = 7,0887 mg).....	83
Figura 7 (j). Curvas TG-DTA do composto $Ho_2(Tar)_3 \cdot 3H_2O$ (m = 7,2326 mg).....	84
Figura 7 (k). Curva TG-DTA do composto $Er_2(Tar)_3 \cdot 4H_2O$ (m = 7,1960 mg) (m = 7,3994 mg).....	84
Figura 7 (l). Curvas TG-DTA do composto $Tm_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 7,0702 mg).....	85

Figura 7 (m). Curvas TG-DTA do composto $\text{Yb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0800 mg).....	85
Figura 7 (n). Curvas TG-DTA do composto $\text{Lu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2382 mg).....	86
Figura 7 (o). Curvas TG-DTA do composto $\text{Y}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2356 mg).....	86
Figura 8 (a). Curvas TG/DTG do composto $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,05385 mg).....	87
Figura 8 (b). Curvas TG-DTA do composto $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,05385 mg).....	88
Figura 9. Curvas DSC dos compostos: (a) $\text{La}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 6,1310 mg); (b) Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,0050 mg); (c) $\text{Pr}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9980 mg); (d) $\text{Nd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,0050 mg); (e) $\text{Sm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9930 mg); (f) $\text{Eu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9900 mg); (g) $\text{Gd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9900 mg); (h) $\text{Tb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,1000 mg); (i) $\text{Dy}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,1000 mg); (j) $\text{Ho}_2(\text{Tar})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,0000 mg); (k) $\text{Er}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,4000 mg); (l) $\text{Tm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9060 mg); (m) $\text{Yb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 4,9000 mg); (n) $\text{Lu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,1710 mg); (o) $\text{Y}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 5,0070 mg).....	91
Figura 10. Espectro de infravermelho do gás liberado na decomposição térmica do tartarato de lantânio.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição percentual (massa) de TR e tório (Th) em alguns minerais ¹¹	33
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos tartaratos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio.....	55
Tabela 3. Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados.....	58
Tabela 4. Dados espectroscópicos dos tartaratos 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).....	63
Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG/DTG e TG-DTA dos compostos.....	89
Tabela 6. Dados complexométricos, análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Tar	tartarato
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	Detecção 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

ΔG – Variação de energia livre do sistema

ΔH – Variação da entalpia

ΔS – Variação da entropia

cm – Centímetro

min – Minuto

kV – Quilovolts

mA - Miliamper

λ – Comprimento de onda

Å - Angstrom

mL – Mililitro

kJ – Kilojoule

v_{ass} - (COO^-) – Estiramento assimétrico do grupo carboxilato

v_{sim} - (COO^-) – Estiramento simétrico do grupo carboxilato

Δv – Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato

Θ – Intervalo de temperatura

Δm – Variação de massa

ΔT – 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)	25
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.....	27
1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	27
1.5 Difractometria de raios X	29
2. CONSIDERAÇÕES TERRAS RARAS, ÁCIDO TÁRTARICO E SEUS DERIVADOS.....	30
2.1 Terras raras	30
2.1.1 Ocorrência e abundância dos lantanídeos.....	31
2.1.2 Propriedades dos lantanídeos	33
2.1.3 Aplicações.....	35
2.2 Ácido tartárico e seus derivados.....	38
2.2.1 Utilização do ácido tartárico e seus derivados	40
2.2.2 Toxicidade do ácido tartárico e seus derivados	41
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	42
3.1 Estudos dos compostos de ácido tartárico	42
3.1.1 Estudo do comportamento térmico dos compostos de ácido tartárico com os lantanídeos	43

3.1.2 Estudo do comportamento térmico dos compostos de ácido tartárico com outros metais	50
4. OBJETIVO	54
5. PARTE EXPERIMENTAL	55
5.1 Reagentes	55
5.2 Soluções	56
5.2.1 Preparação dos cloretos metálicos	56
5.2.2 Preparação do ligante tartarato de sódio	56
5.2.3 Preparação dos tartaratos metálicos	57
5.3 Métodos e Técnicas	59
5.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG – DTA)..	59
5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	59
5.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	60
5.3.4 Análise dos gases liberados.....	60
5.3.5 Difratomia de raios X pelo método do pó.....	60
5.3.6 Titulometria de complexação	61
5.3.7 Análise elementar	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
6.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	62
6.1.2 Tartarato de sódio e dos compostos sintetizados	63
6.2 Difratomogramas de raios X	66
6.3 Curvas TG/DTG	68
6.4 Curvas TG-DTA	79
6.5 Curvas TG/DTG e TG-DTA do tartarato de sódio	87

6.6 Curvas DSC.....	90
6.7 Análise dos produtos gasosos	93
7. CONCLUSÃO	94
8. DESTINAÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS	95
REFERÊNCIAS	96

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 raras¹. No entanto, a divulgação das técnicas termoanalíticas no Brasil, sem sombra de dúvida, foi fruto do trabalho pioneiro do Prof. Ivo Giolito¹.

A definição de Análise Térmica adotada pelo Conselho da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) em 2006 e publicada por Rouquerol em 2007²: “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 leitura¹.

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 sofrer¹.

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.

Wendlandt³ e Lyptay⁴ 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 é determinada por meio de um par termoeletrico, ou, mais raramente através de um termômetro de resistência. A localização do sensor de temperatura deve estar o mais próximo possível da amostra¹.

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 amostra¹.

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 tempo¹.

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 $dH/dt \times T$.

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 ¹.

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 CO₂, H₂O, N₂ e SO₂. O vapor produzido pela reação é passado por um tubo contendo cloreto de cálcio (CaCl₂) para reter a água e depois por um outro tubo contendo hidróxido de sódio (NaOH), para reter o gás carbônico em forma de carbonato de sódio (Na₂CO₃). 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 amostra⁵.

1.3 Complexometria com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica⁶. 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^{82,83}.

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 cm^{-1}). Nessa região obtêm-se

$\Delta\nu$ 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 Δ são muito maiores que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Quando os valores de Δ 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 Difractometria 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^{9, 10}.

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), λ 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 θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)^{9,10}.

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^{9,10}.

2. CONSIDERAÇÕES SOBRE TERRAS RARAS, ÁCIDO TARTÁRICO 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 (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 Sc¹¹.

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 La¹¹.

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)¹².

Cério é o lantanídeo mais abundante, porque em geral as propriedades nucleares fazem com que os elementos com número atômico (Z) par sejam mais abundantes¹¹.

Uma reportagem extraída do Jornal da Ciência em abril/2002¹³ 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 lâmpões 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 minerais¹¹.

	Monazita	Bastnaesita	Xenotima	Gadolinita
La ₂ O ₃	22	25,7	3,2	1
CeO ₂	44	49,8	4,4	2
Pr ₆ O ₁₁	5	4,8	0,8	2
Nd ₂ O ₃	15	15,6	2,8	5
Sm ₂ O ₃	2	1,8	1,2	5
Eu ₂ O ₃	0,05	Traços	8,1	Traços
Gd ₂ O ₃	1	0,9	2,8	5
Tb ₄ O ₇	0,002	-----	0,9	0,5
Dy ₂ O ₃	0,1	-----	7,6	6
Ho ₂ O ₃	0,03	-----	1,8	1
Er ₂ O ₃	0,05	-----	5,9	4
Tm ₂ O ₃	0,005	-----	0,8	0,6
Yb ₂ O ₃	0,01	-----	5	4
Lu ₂ O ₃	0,001	-----	0,3	0,6
Y ₂ O ₃	2	0,2	61,5	60
ThO ₂	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 soluções¹². Alguns minerais que possuem TR no estado trivalente são relativamente pobres em európio, visto que sua tendência é ocorrer no estado divalente¹¹.

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 valência¹⁴.

Pela classificação de Pearson¹⁵, 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^{3+} 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 coloridas¹⁶.

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 íon¹².

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)¹².

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)¹². Por exemplo, Imamura *et al.* (1995)¹⁷ 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 verde¹².

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- γ e elétrons), etc. Pode-se observar que as aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna¹².

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 elementos¹².

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, anticorpos, 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 exatidão¹².

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 tecidos¹².

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 protônica¹².

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 Tartárico e seus derivados

O ácido tartárico (ácido dihidroxi-butanodióico: $C_4H_6O_6$) é um composto orgânico de função mista que apresenta os grupos funcionais de ácido carboxílico e álcool (Figura 1)¹⁸. É um sólido branco cristalino ou também pode apresentar-se na forma de cristais incolores ou translúcidos. É inodoro, tem um sabor ácido e é estável no ar. Sua massa molar é igual a $150,09 \text{ g mol}^{-1}$ e apresenta ponto de ebulição em $171 \text{ }^\circ\text{C}$. A sua solubilidade em água é baixa ($13,3 \text{ g L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e sua solução aquosa é fracamente ácida (constantes de ionização ácida: $K_{a1} = 9,1 \times 10^{-4}$ e $pK_{a1} = 3,04$ e $K_{a2} = 4,3 \times 10^{-5}$ e $pK_{a2} = 4,37$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$); é solúvel em etanol e muito pouco solúvel em clorofórmio¹⁹.

O ácido tartárico foi o primeiro ácido no qual foi observado o fenômeno de isomeria óptica. Em 1843, o químico francês Louis Pasteur, investigando o material cristalino que se depositava nos barris de vinho ("ácido para-tartárico" ou ácido racêmico, do Latim *racemus* que significa uva), usou uma pinça muito fina para separar dois tipos de cristais de formas muito semelhantes, porém imagens especulares um do outro²⁰. Estudos posteriores destes cristais revelaram que estes apresentavam características químicas muito semelhantes às do ácido tartárico; contudo um tipo de cristal desviava a luz polarizada para a esquerda e o outro tipo para a direita. Estas evidências permitiram que Pasteur obtivesse a primeira explicação correta para o fenômeno de *isomeria óptica* interpretando que, nestes isômeros, os elementos químicos e as proporções em que se combinam são os mesmos, apenas o arranjo dos átomos é diferente.

Com o desenvolvimento de técnicas para a determinação estrutural de substâncias, foi confirmado, em 1951, por meio de estudos de cristalografia de raios X, que os cristais estudados por Pasteur - as formas dextrógira e levógira do ácido tartárico - são imagens especulares uma da outra. Destes fatos

históricos, é possível entender a razão de hoje chamarmos uma mistura de iguais concentrações dos isômeros de forma dextrógira e levógira, que não desvia a luz polarizada, de mistura racêmica²¹.

O ácido tartárico foi descoberto em 1770 pelo químico Carl Wilhelm Scheele no resíduo de fermentação do vinho²¹. Este ácido ocorre naturalmente em alguns frutos ou vegetais, mas é encontrado principalmente em uvas e tamarindo²²⁻²⁴. Entre os ácidos orgânicos da uva, o tartárico é o mais importante²⁵. É um ácido específico da uva e a videira é uma das raras plantas que o sintetiza em quantidade elevada, possibilitando sua extração comercial^{26,27}. Sob o ponto de vista químico, o ácido tartárico é um biácido, encontrado no vinho na forma L(+)²⁸. É entre os ácidos orgânicos do vinho o mais forte, por isso influi de modo determinante no pH e nas características sensoriais dos vinhos. Quando presente em grande quantidade, confere aspereza e mesmo certa adstringência ao vinho; mas, em concentrações adequadas é responsável pela fineza ácida dos bons produtos²⁹. Encontra-se na forma livre e salificada, nesse caso, especialmente com o potássio³⁰.

O ácido tartárico pode ser sintetizado a partir dos ácidos maleico ou fumárico por reação com permanganato de potássio aquoso¹⁸.

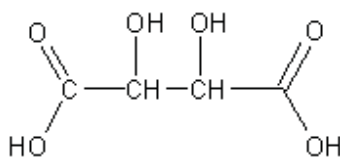


Figura 1. Fórmula estrutural do ácido tartárico.

O tartarato de sódio, $C_4H_4O_6Na_2$ (Figura 2) é obtido através da neutralização do ácido tartárico pela solução de hidróxido de sódio, tem massa molar igual a $230,08 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão por volta de $57 \text{ }^\circ\text{C}$. É um sólido cristalino estável e sua solubilidade em água é alta (290 g L^{-1} , a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e é solúvel em etanol e metanol¹⁹.

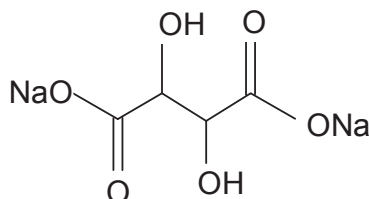


Figura 2. Fórmula estrutural do tartarato de sódio.

2.2.1 Utilização do ácido tartárico e seus derivados

Este ácido não tem uma escala tão ampla de utilização quanto o ácido cítrico e málico, porém tem grande importância na indústria alimentícia. Ele é utilizado como acidulante em alguns alimentos (acidulante INS 334) e também pode ser encontrado em alguns bolos ou sobremesas, onde é adicionado com o objetivo de captar pigmentos que se formem durante o cozimento e assim manter a cor original do produto^{31, 32}.

O tartarato de sódio e potássio, conhecido como sal de Rochelle, é medicinalmente como um purgativo, mas nos anos mais recentes suas propriedades piezoelétricas tem sido mais importante e tem encontrado uso em fonógrafos, nos tocadores de discos de vinil e outros equipamentos com componentes na qual seja necessária sensibilidade a pressão. Ele também tem sido usado no processo de prateamento de espelhos. É um ingrediente da solução de Fehling, convencionalmente usada na determinação de açúcares redutores e soluções. Assim como o ácido tartárico, o tartarato de sódio e potássio também é utilizado como acidulante em fermentos em pó utilizados na preparação de massas assadas³³.

O hidrogeno tartarato de potássio, conhecido como cremor de tártaro, é um sal isento de sódio bastante utilizado na cozinha, principalmente em confeitarias e padarias como fermento químico. É também utilizado para prevenir a cristalização de açúcares em xaropes e é aplicado na indústria metalúrgica para limpeza de metais³⁴.

O ácido tartárico e seus derivados são também utilizados na indústria

farmacêutica como ingredientes de preparações antiácidas usado para aliviar a azia e indigestão e como ingredientes de laxantes suaves³⁵.

2.2.2 Toxicidade do ácido tartárico e seus derivados

O ácido tartárico é uma toxina do músculo, que atua inibindo a produção de ácido málico, e em altas doses provoca paralisia e morte. A dose letal média (DL_{50}) é de cerca de $7,5 \text{ g Kg}^{-1}$ para um seres humano, $\sim 5,3 \text{ g Kg}^{-1}$ para coelhos e $\sim 4,4 \text{ g Kg}^{-1}$ para camundongos. Assim, seria necessária uma dose de mais de 500 g para matar uma pessoa que pesa 70 kg, e é por isso que este ácido e seus derivados podem ser facilmente incluído em muitos alimentos. O ácido tartárico é reconhecido pela FDA (Food and Drug Administration) na Generally Recognized As Safe (GRAS). Isto significa que este produto pode ser usado livremente como um aditivo em alimentos processados³⁶.

Não há registro de estudos sobre o efeito à exposição ou inalação do ácido tartárico ou do tartarato de sódio. Estas substâncias são levemente irritantes à pele humana, aos olhos e ao sistema respiratório e depois de ingeridas pelo ser humano são rapidamente absorvidas pelo sistema gastrointestinal.³⁷

Algumas medidas de segurança em relação ao ácido tartárico são encontradas no site da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)³⁸. 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 tartárico fundido podem formar misturas explosivas com o ar.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Estudos dos compostos de ácido tartárico

Diversos trabalhos descritos na literatura sobre o ácido tartárico com vários metais, incluindo os lantanídeos, determinam os parâmetros termodinâmicos e fazem a verificação das propriedades físico-químicas, magnéticas e luminescentes.

Os sais de ácido tartárico pertencem a uma classe importante de materiais devido as suas interessantes propriedades físicas tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade e propriedades óticas não lineares³⁹⁻⁴⁴. A ferroeletricidade foi descoberta pela primeira vez em 1921 em um sal duplo de ácido tartárico, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁵. Posteriormente, outros sais duplos de ácido tartárico foram investigados pelo seu comportamento dielétrico^{46, 47}. Propriedades térmicas e dielétricas de muitos sais de tartarato com cátions monovalentes como hidrogênio rubídio tartarato⁴⁸, tartarato de sódio⁴⁹ e tartarato de amônio⁵⁰ e com cátions bivalentes como o tartarato de cálcio⁵¹, tartarato de cádmio³⁹, o tartarato de manganês⁵², tartarato de zinco⁵³ e tartarato de estrôncio^{54, 55} foram estudados. Alguns destes materiais mostraram ser ferroelétricos^{39, 45-47, 51}, enquanto outros não apresentaram propriedades ferroelétricas^{49, 50}.

Os estudos dos compostos de tartaratos 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 o estudo do comportamento térmico dos compostos de ácido tartárico com diversos metais.

3.1.1 Estudo do comportamento térmico dos compostos de ácido tartárico com os lantanídeos

Alguns trabalhos descritos na literatura sobre ácido tartárico com os lantanídeos fizeram a verificação das propriedades magnéticas destes compostos e o estudo do comportamento térmico dos mesmos será descrito nesta revisão bibliográfica.

Esferulitos, agregados de cristais, e as plaquetas do $\text{Di}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (sendo Di = didímio, uma mistura La, Nd, Pr e Sm) cultivadas em gel, utilizando o método de difusão, foram estudados por Kotru *et al.* (1986)⁵⁶. O material foi caracterizado por meio de diferentes técnicas, tais como espectroscopia por energia dispersiva de raios X, difratometria de raios X e difração de elétrons, espectrometria de massa e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O comportamento térmico do material foi estudado utilizando análise térmica diferencial, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. O material apresentou-se termicamente instável e começou a decompor-se em 50°C. A análise térmica dos resultados indicou a aplicação de um modelo cinético de reações no estado sólido envolvidas no processo de decomposição. Os valores dos parâmetros cinéticos, como por exemplo, ordem de reação, energia de ativação e fator de frequência, foram estudados.

Kotru *et al.* (1986)⁵⁷ sintetizaram cristais de tartarato de gadolínio na forma de esferulitos por meio de um sistema controlado por difusão em sílica gel. Estes cristais foram caracterizados por difratometria de raios X e difração de elétrons, espectrometria de massa, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica. O composto sintetizado foi $\text{Gd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os dados obtidos a partir da análise térmica mostraram uma tendência do material a decompor-se e isso foi confirmado pela espectrometria de massas. A decomposição térmica do composto ocorreu em quatro etapas de perda de massa até a formação de óxido de gadolínio como produto final, a 850°C. A energia de reação em cada fase da decomposição foi examinada e mecanismos para as reações de decomposição foram propostos.

Um material cristalino obtido pela difusão dos íons gadolínio e cálcio através de sílica gel impregnada com ácido tartárico foi sintetizado por Torres *et al.* (1995)⁴¹. As propriedades deste composto foram investigadas por espectroscopia por energia dispersiva de raios X, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria, termogravimetria derivada, calorimetria exploratória diferencial e estudos de propriedades magnéticas. Os difratogramas de raios X confirmaram a presença do gadolínio. As curvas TG-DTG apresentaram 5 etapas de decomposição térmica sendo as duas primeiras referentes à desidratação. A terceira etapa é referente a redução do composto a oxalato, a quarta referente a redução do composto a carbonato e a quinta e última etapa referente a redução com formação do óxido como produto final. Uma comparação entre as curvas TG e DSC sugeriu que as transformações são associadas às perdas de massa e não há nenhuma transformação física (cristalográfica) independente da perda de massa.

Want *et al.* (2006)⁵⁸ estudaram a decomposição térmica de cristais de tartarato de gadolínio trihidratado: $Gd(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) \cdot 3H_2O$ por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X pelo método do pó, análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho. Pela análise da curva TG do composto, registrada entre 20°C e 500°C, foi observado que o material mantém-se estável até a temperatura em torno de 205°C. A perda de massa total (entre 210-280°C) foi de cerca de 17,65% (calculada: 17,7%) e resultou na eliminação de cinco moléculas de água (duas intramoleculares e três de coordenação). Correspondentes a estas etapas de desidratação na curva TG houve três picos endotérmicos na curva DTA, em 216, 241 e 253 °C, respectivamente.

Manna *et al.* (2006)⁵⁹ relataram neste trabalho a síntese hidrotérmica, a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e o estudo do comportamento térmico do complexo de gadolínio (III) com o tartarato, cuja fórmula geral é: $[Gd_2(tart)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$. A análise termogravimétrica mostrou que o complexo perde cinco moléculas de água em duas etapas de perda de massa levando à

formação de duas espécies: $[\text{Gd}_2(\text{tart})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Gd}_2(\text{tart})_3]$. A primeira etapa corresponde à perda de três moléculas de água não coordenadas, no intervalo de temperatura entre 55-150 °C; enquanto que a segunda etapa de perda de massa, a qual ocorre entre 190-220 °C corresponde à perda de duas moléculas de água coordenada, sugerindo que estas moléculas estavam envolvidas em ligações hidrogênio. Os estudos das propriedades magnéticas mostraram que este complexo apresenta pequenas interações antiferromagnéticas.

Os estudos envolvendo as características dielétricas dos cristais de tartarato de gadolínio trihidratado foram feitos por Want *et al.* (2007)⁶⁰. Os resultados obtidos nos estudos dielétricos foram correlacionados com o estudo térmico deste composto por análise térmica diferencial (DTA) e por termogravimetria (TG) dos cristais. As curvas TG-DTA do composto mostraram que ocorreu a perda de uma molécula de água no intervalo de temperatura entre 210-230 °C e de duas moléculas de água entre 230-250 °C. Através de uma análise mais detalhada da curva DTA foi possível observar um pico endotérmico próximo a 241,15 °C, que é muito próximo da temperatura de transição observada em torno de 240 °C na curva dielétrica versus temperatura. Portanto, sugeriu-se que uma mudança cristalográfica devido à transição de fase polimórfica ocorreu no material (inclusive devido à perda de moléculas de água coordenadas), o que levou à anomalia dielétrica próxima à temperatura de 240 °C. Através destes resultados pode-se sugerir que o material sob investigação mostrou um comportamento ferroelétrico no intervalo de temperatura entre 20 e 240 °C.

A decomposição térmica do tartarato de disprósio undecahidratado, $\text{Dy}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, obtido no sistema $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{L}$ (sendo H_2L = ácido tartárico) foi estudada por Kotru *et al.* (1987)⁶¹. O composto foi caracterizado por termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectrometria de massas, difração de elétrons e raios X. A decomposição térmica do $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ocorreu entre 57 e 745 °C. A desidratação ocorreu em três etapas: 57-164 °C, 164-215 °C e 215-361 °C com perda de 3, 1, e 7 moléculas de H_2O , respectivamente. Dy_2L_3

decompôs-se $\text{DyO}(\text{CO}_3)_{0.5}$ entre 361-529 °C, o qual decompôs-se a Dy_2O_3 entre 529-745 °C.

Resultados da difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria, termogravimetria derivada, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura realizadas em materiais cristalinos obtidos por difusão de íons praseodímio através de sílica gel impregnada com ácido tartárico foram relatados por Mansotra *et al.* (1991)⁶². O material cristalizado assumiu morfologia esferulítica e foi estabelecido ser o $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O difratômetro de raios X confirmou a presença de praseodímio. O espectro infravermelho na faixa de 500 - 4000 cm^{-1} e a descrição dos picos registrados para o material foram relatadas e mostraram que o grupo carboxilato atuou como um ligante bidentado quelante. Os resultados da análise térmica (TG/DTG e DSC) indicou que o material é termicamente instável, a decomposição só ocorreu no intervalo de temperatura entre 40-560 °C, levando à formação de Pr_2O_3 como produto final da decomposição do composto. Os resultados de MEV sugeriram um crescimento esferulítico decorrentes da divergência de fibras de cristal.

Jain *et al.* (1994)⁶³ sintetizaram cristais em gel puros e mistos dos tartaratos de samário e ítrio. Estes complexos foram caracterizados por termogravimetria, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raios X e medidas magnéticas. Os difratogramas de raios X mostraram que os compostos são cristalinos e a análise dos espectros na região do infravermelho sugeriu que cada átomo do metal está coordenado com um -OH e um grupo carboxílico de uma molécula de ácido tartárico. As curvas TG dos tartaratos de ítrio, samário e ítrio-samário mostraram perdas de massa de 71,77%, 60,7% e 63,7% resultando na formação de Y_2O_3 , Sm_2O_3 , e $(\text{Y}_{1/2}\text{Sm}_{1/2})_2\text{O}_3$ como resíduo final, respectivamente.

O comportamento térmico dos tartaratos de ítrio, samário e ítrio-samário foi estudado mais detalhadamente por Jain *et al.* (1997)⁶⁴ através da termogravimetria (TG) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC). O comportamento térmico sugere que os materiais são instáveis a baixas energias

e passam por vários estágios de decomposição, levando à formação dos respectivos óxidos de terras raras como resíduo final, que permanecem estáveis no aquecimento adicional. Estima-se que ambos os cristais de tartarato de ítrio puro e samário puro continham oito águas de hidratação, enquanto os cristais mistos de tartarato de samário e ítrio continham seis águas de hidratação. Um exame crítico das curvas TG e DSC mostrou que as decomposições iniciais apresentaram eventos endotérmicos e as finais apresentaram eventos exotérmicos.

O estudo das propriedades dielétricas e ferroelétricas dos cristais de tartarato de ítrio (TY) foi feito por Kumar *et al.* (2006)⁶⁵. Estas propriedades dielétricas foram então relacionadas com o comportamento térmico do material, o qual foi investigado por pelas técnicas termoanalíticas: TG (termogravimetria), DTA (análise térmica diferencial) e DSC (calorimetria exploratória diferencial). Os experimentos foram realizados em atmosfera de N₂, fluxo do gás de 30 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para a realização do experimento, a amostra foi aquecida no forno até a temperatura de 250 °C, a uma razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e em seguida resfriada à temperatura ambiente antes de fazer a análise térmica do material. Às pequenas perdas de massa observadas na curva TG correspondem picos endotérmicos na curva DTA na temperatura de 71,4 °C e 199,3 °C, e à outra grande perda de massa na curva TG corresponde um pico endotérmico na curva DTA a 325 °C. Estes picos foram correspondentes com os observados na curva DSC, com pouca variação na temperatura. Assim, estes picos endotérmicos nas curvas DTA e DSC sugerem que ocorreu alteração estrutural no material, pois este foi aquecido até 250 °C antes de realizar o experimento. Nos estudos dielétricos foram encontrados picos dielétricos nas temperaturas de 80 °C e 210 °C. Estes picos são correspondentes às alterações estruturais do material e não devido à perda de água de hidratação, pois o material também já havia sido aquecido até 250 °C antes da realização das medidas dielétricas. Assim, os picos de transição entre 80 °C e 250 °C indicaram mudanças estruturais no material, bem como o seu comportamento dielétrico, o qual foi apoiado nos resultados por DTA e DSC.

Kumar *et al.* (2007)⁶⁶ sintetizaram o tartarato de samário pelo método de encapsulamento em gel e investigaram as propriedades dielétricas e ferroelétricas deste material. Para tanto, foram feitos estudos do comportamento térmico deste material. As curvas TG, DTA e DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 30 mL min^{-1} a razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Na curva DTA foi observado um pico endotérmico em aproximadamente 245 $^{\circ}\text{C}$, o qual indica uma mudança cristalográfica/transformação de fase com perda de massa. Na curva DSC também se observou um pico nesta temperatura. A variação da constante dielétrica com a temperatura mostrou um pico de transição a 240 $^{\circ}\text{C}$. As diferenças de temperatura (picos dielétricos e picos nas curvas DTA e DSC) podem ser devidas às diferentes razões de aquecimento utilizadas nos estudos dielétricos e térmicos. Esta anomalia no comportamento dielétrico sugeriu que o tartarato de samário é um material ferroelétrico.

Bamzai *et al.* (2008)⁶⁷ estudaram a decomposição térmica do tartarato de ítrio, crescido pelo método de difusão em gel, por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X pelo método do pó e espectroscopia na região do infravermelho. O tartarato de ítrio apresentou decomposição térmica em quatro etapas de perda de massa, sendo que a primeira foi referente à desidratação do composto. As demais etapas foram referentes à redução do tartarato de ítrio ao complexo oxicarbonato de ítrio a 700 $^{\circ}\text{C}$, o qual é estável até 1000 $^{\circ}\text{C}$. O mecanismo de decomposição térmica sugerido está de acordo com os dados espectroscópicos na região do infravermelho.

O comportamento térmico do complexo $\text{La}[\text{La}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ foi estudado por Deb, N. (2004)⁶⁸. O complexo foi caracterizado por análise elementar, difração de raios X pelo método do pó e espectroscopia na região do infravermelho. As curvas TG, DTA e DSC mostraram complexas etapas de decomposição térmica com a formação de diversos intermediários. Em aproximadamente 170 $^{\circ}\text{C}$ o composto perde todas as dez moléculas de água. Em seguida, o composto anidro se decompõe em diversas etapas levando à

formação de uma mistura de óxidos de lantânio e carbonatos como produto final em aproximadamente 970 °C. O resíduo gerado na curva DSC a 670 °C mostrou ser similar com a mistura gerada a 500 °C por TG em atmosfera de ar.

Want *et al.* (2007)⁶⁹ investigaram as características dielétricas e o comportamento térmico dos cristais de tartarato de itérbio crescidos em gel. Através dos estudos dielétricos foi observada uma anomalia dielétrica em 215 °C, a qual foi sugerida ser devido á transição de fase provocada no material. O comportamento dielétrico do material foi relacionado com os resultados de análise térmica. A Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) foram utilizadas pra estudar as características térmicas do material. A curva DTA mostrou um pico endotérmico próximo a 213,8 °C sugerindo, assim, uma transição de fase no material. Esta temperatura é próxima da temperatura de transição (215 °C) observada na curva de constante dielétrica em função da temperatura. Portanto, pode-se sugerir que o material mostrou ter um comportamento ferroelétrico até a temperatura de 215 °C.

A análise térmica dos cristais de tartarato de hólmio trihidratado, crescidos em gel, foi feita por Want *et al.* (2007)⁷⁰. O comportamento térmico destes cristais foi estudado por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), atmosfera de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C cm⁻¹. Pela curva TG observou-se é termicamente estável até a temperatura de 220 °C. Através dos dados fornecidos pela curva TG também foi possível estabelecer a estequiometria do composto como sendo: [Ho(C₄H₄O₆).(C₄H₅O₆).3(H₂O)].

Want *et al.* (2007)⁷¹ estudaram o comportamento dielétrico e térmico do tartarato de hólmio trihidratado. O comportamento dielétrico anômalo em aproximadamente 250 °C foi atribuído como sendo uma transformação de fase polimórfica provocada no material. Os resultados sobre o comportamento dielétrico do material foram apoiados pelos resultados de análise térmica (TG e DTA). A termogravimetria e a análise térmica diferencial foram utilizadas para estudar o comportamento térmico deste material, o qual se apresentou termicamente estável até aproximadamente 220 °C, e em seguida o composto

anidro se se decompôs com formação do óxido de hólmio como resíduo final, em 1200 °C.

Os polímeros de coordenação contendo os lantanídeos com o ácido tartárico $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{D}(-)$ ou $\text{L}(+)$ ânion tartarato) foram sintetizados por Athar *et al.* (2008)⁷². Estes compostos foram sintetizados utilizando técnicas hidrotermais e foram caracterizados por difratometria de raios X, termogravimetria e análise térmica diferencial. A análise térmica dos complexos mostrou que todos apresentam o mesmo padrão de decomposição térmica com a formação dos respectivos óxidos como produto final.

3.1.2 Estudo do comportamento térmico dos compostos de ácido tartárico com outros metais.

A análise térmica do tartarato de Na-Bi(III) foi feita por Radecki *et al.* (1976)⁷³ com o auxílio de um equipamento OD-130 “Derivatograph”, em atmosfera estática, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e massa da amostra da ordem de 100 mg. A decomposição térmica do composto ocorreu em três etapas, a primeira com liberação de moléculas de água de hidratação, a segunda com a liberação de moléculas de água de constituição ou cristalização e na terceira etapa ocorreu a combustão da matéria orgânica com a formação de Bi_2O_3 e Na_2CO_3 como produto final.

Schmid *et al.* (1982)⁷⁴ estabeleceram o mecanismo de decomposição térmica $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ utilizando um analisador térmico simultâneo (TG, DTG, DTA) e um espectrômetro de massas (MS) sob atmosfera de gás inerte (Ar). Pode –se concluir que através de uma compilação de todos os dados disponíveis por TG, DTG, DTA, MS e de raios X que ambos os compostos seguem o mesmo mecanismo de decomposição do radical tartrato resultando em metais e não nos óxidos. Além disso, em ambos os casos a

reação é endotérmica, desde que seja examinado sob atmosfera inerte, de modo que a reação não é influenciada e perturbada por processos oxidativos. Um fato importante é que os fragmentos de tartarato são formados no forno e no cadinho, respectivamente, de modo que este dado é confirmado no espectro de massas.

O tartarato de ferro, $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado por Patel *et al.* (1997)⁷⁵ e a caracterização do complexo foi feita pelas técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e termogravimetria. O complexo foi submetido ao aquecimento em atmosfera dinâmica de ar e nitrogênio. Em atmosfera de ar, a desidratação do composto ocorreu em duas etapas, sendo a primeira devido à perda de água de cristalização a segunda devido à perda de água de coordenação, enquanto que em atmosfera de nitrogênio a desidratação do composto ocorreu em uma única etapa. Estes dados foram confirmados pelos espectros de absorção na região do infravermelho.

Suryanarayana *et al.* (1997)⁷⁶ estudaram as decomposições térmicas dos cristais de tartarato de cálcio-estrôncio (CST) por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X pelo método do pó e espectroscopia na região do infravermelho. O número de moléculas de água presentes e a pureza do cristal foram determinados pela curva TG. A análise da curva mostrou a presença de quatro moléculas de água de cristalização na rede cristalina do CST. A desidratação do composto ocorreu em duas etapas. Os picos na curva DTA são correspondentes com as perdas de massa observadas na curva TG. Assim, o estudo da decomposição térmica não deixou dúvidas a respeito da estequiometria do composto, a qual foi estabelecida como sendo: $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

O comportamento térmico do tartarato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foi investigado por Rahimkuty *et al.* (2001)⁴⁰ usando termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). O estudo foi feito em atmosfera de N_2 , massa da amostra de 7,85 mg e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O processo de decomposição começou em $119,5 \text{ }^\circ\text{C}$. A primeira etapa de decomposição

continuou até 174,4 °C, levando á formação do tartarato de estrôncio monohidratado, o qual é estável até 123,3 °C. A segunda etapa de decomposição começou em 123,3 °C e resultou na formação do oxalato de estrôncio monohidratado ($\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Na terceira etapa, que ocorreu entre 366,4 °C e 493,9 °C, o oxalato de estrôncio monohidratado eliminou a molécula de água e se decompôs no carbonato de estrôncio (SrCO_3). A curva DTA mostrou um pico endotérmico em 124,7 °C correspondente à eliminação das três moléculas de água. As decomposições térmicas em atmosfera de N_2 geralmente apresentam picos endotérmicos nas curvas DTA. Entretanto, foram observados picos exotérmicos. Isto é devido às reações de oxidação que ocorrem concomitantemente com a decomposição.

Arora *et al.* (2004)⁵⁵ utilizaram a termogravimetria e a análise térmica diferencial para fazer a caracterização térmica dos cristais de tartarato de estrôncio crescidos em gel. Os dados obtidos mostram que o material é termicamente estável até 120 °C e o processo de decomposição ocorre em quatro etapas, até que, finalmente o carbonato de estrôncio é obtido a 405 °C. As energias das reações envolvidas e o mecanismo de decomposição em cada etapa foram analisados. Os valores dos parâmetros cinéticos, como por exemplo, ordem de reação, energia de ativação e o fator de frequência também são avaliadas.

O complexo de tartarato de cálcio tetrahidratado com bário foi sintetizado por Suryanarayana *et al.* (2000)⁷⁷. O complexo foi caracterizado por termogravimetria, análise térmica diferencial, difratometria de raios X e também foram realizados estudos ópticos. O estudo do comportamento térmico do material mostrou que ele é estável até 90 °C. A perda de massa observada na curva TG (22,20 %) entre 90-170 °C mostrou a presença de quatro moléculas de água de cristalização. Os picos endotérmicos na curva DTA correspondem á perdas de massa observadas na curva TG.

Yao *et al.* (2007)⁷⁸ sintetizaram o complexo $\text{KMn}_2[(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A análise térmica do composto foi feita por TG e DSC em atmosfera de N_2 , fluxo do gás de 40 ml min^{-1} , razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e no intervalo de

temperatura de 50 a 680 °C. Pela análise da curva TG foram observadas duas etapas de perda de massa. O primeiro pico endotérmico na curva DSC em 110 °C corresponde à perda de duas moléculas de água coordenada. O segundo pico endotérmico observado na curva DSC entre 350 e 430 °C, correspondente à perda de massa de 38,1 % na curva TG, foi devido á decomposição do ligante orgânico.

No laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) do IQ-UNESP, Araraquara foram sintetizados e caracterizado os tartaratos 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 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar seco, massa de amostra da ordem de 7 mg e cadinhos de α -alumina e platina. Os resultados da análise térmica apresentaram informações sobre a composição, desidratação, estabilidade térmica e decomposição térmica dos compostos. Os compostos não 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 compostos⁷⁹⁻⁸¹.

4. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi sintetizar os tartaratos de lantanídeos(III) (exceto promécio) e ítrio(III), no estado sólido, 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 2

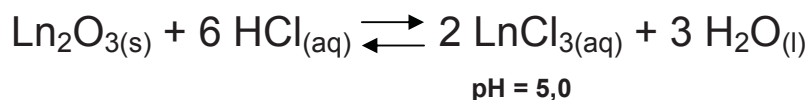
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos tartaratos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio.

Reagentes	Procedência
La ₂ O ₃	MERCK
Ce(NO ₃) ₃ ·6 H ₂ O	Aldrich Chem. Co.
Pr ₆ O ₁₁	Aldrich Chem. Co.
Nd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Eu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Gd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Tb ₄ O ₇	Aldrich Chem. Co.
Dy ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Ho ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Er ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Tm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Yb ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Lu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
YCl ₃ ·9H ₂ O	Aldrich Chem. Co.
Tartarato de sódio dihidratado, 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.

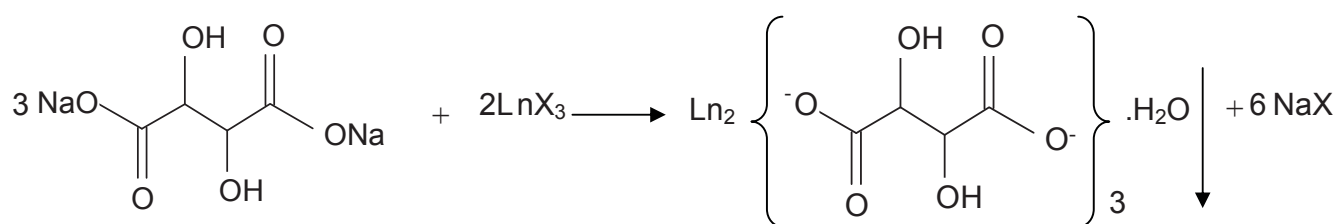
Ln = lantanídeos(III) (exceto Ce).

5.2.2 Preparação do ligante tartarato de sódio

A solução do ligante tartarato de sódio foi preparada pela dissolução de uma determinada massa de tartarato de sódio em água.

5.2.3 Preparação dos tartaratos metálicos

Os tartaratos de lantanídeos(III), exceto promécio, e de ítrio(III) no estado sólido, foram preparados pela adição estequiométrica, lenta e sob agitação magnética da solução 0,15 mol L⁻¹ do ligante tartarato de sódio às soluções dos respectivos cloretos ou nitrato (Reação 2). 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 anidro. Os compostos apresentaram cores características como mostra a Tabela 3



Reação 2 : Preparação dos tartaratos de lantanídeos(III) e ítrio(III).
 Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III); X = Cl⁻ ou NO₃⁻.

Tabela 3. Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados.

Composto	Massa Molar (g mol⁻¹)	Cor
La ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	812,13	Branca
Ce ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	814,55	Amarelada
Pr ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	816,13	Verde
Nd ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	822,79	Lilás
Sm ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	835,03	Branca
Eu ₂ (Tar) ₃ ·5,5H ₂ O	847,24	Branca
Gd ₂ (Tar) ₃ ·5,5H ₂ O	857,82	Branca
Tb ₂ (Tar) ₃ ·4H ₂ O	834,15	Branca
Dy ₂ (Tar) ₃ ·4H ₂ O	841,29	Branca
Ho ₂ (Tar) ₃ ·3H ₂ O	828,13	Alaranjada
Er ₂ (Tar) ₃ ·4H ₂ O	850,31	Rosa
Tm ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	872,17	Branca
Yb ₂ (Tar) ₃ ·4H ₂ O	862,37	Branca
Lu ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	884,25	Branca
Y ₂ (Tar) ₃ ·5H ₂ O	712,12	Branca

5. 3 Métodos e Técnicas

5.3.1 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 min⁻¹, atmosfera de ar seco com vazão de 100 mL min⁻¹, cadinhos de α -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, 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 min⁻¹, atmosfera de ar seco com vazão de 50 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 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

5.3.4 Análise dos Gases Liberados

Os experimentos de TG-FTIR foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DTA, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FTIR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N_2 .

5.3.5 Difratomia 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 $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$.

5.3.6 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/ KNO_3 (0,1% *m/m*) como indicador, conforme a técnica descrita por Lyle e Rahman⁸², com modificações propostas por Ionashiro e colaboradores⁸³.

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. No composto de cério, a dissolução foi feita adicionando-se alíquotas de peróxido de hidrogênio 30% *m/m* à solução clorídrica até dissolução total. 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.

5.3.7 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

6.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

6.1.1 Descrição dos principais grupos vibracionais do sal tartarato de sódio

As principais bandas de absorção do sal tartarato de sódio indicadas na Figura 3:

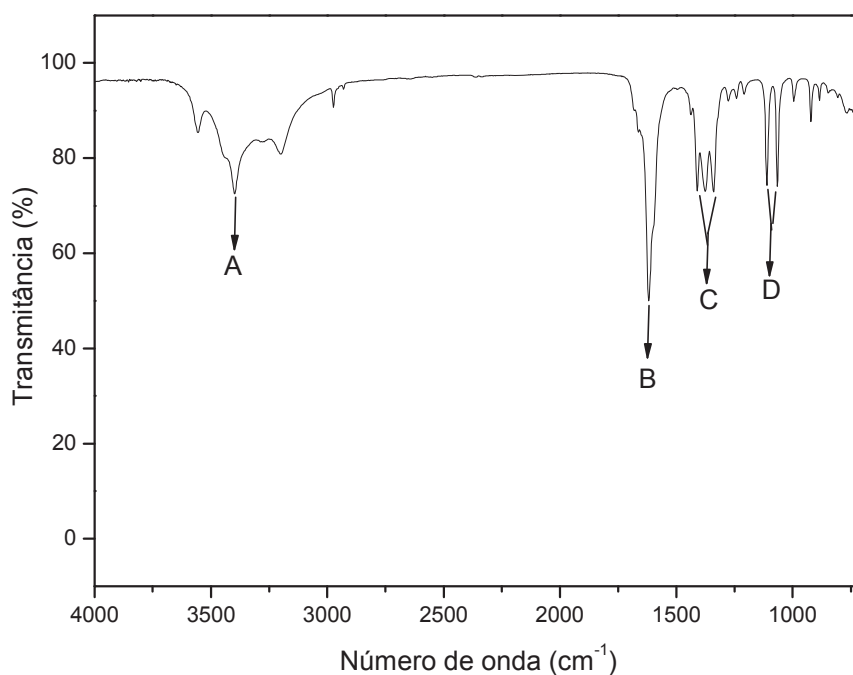


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do sal tartarato de sódio.

A: Deformação axial O-H, águas de hidratação (3397 cm^{-1});

B: Estiramento assimétrico do carboxilato (1618 cm^{-1});

C: Estiramento simétrico do carboxilato ($1410, 1376, 1340\text{ cm}^{-1}$);

D: Estiramento C-O ($1111\text{ e }1066\text{ cm}^{-1}$);

6.1.2 Tartarato de sódio e dos compostos sintetizados

Os dados espectroscópicos do tartarato de sódio e dos tartaratos com os íons metálicos considerados neste trabalho são apresentados na Tabela 4. Observando os valores apresentados nesta Tabela, podemos sugerir que ocorre uma ligação metal – ligante de maneira quelante-bidentada, pois os valores de Δ e do $\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)}$ dos compostos sintetizados são menores que os valores do tartarato de sódio⁸.

Tabela 4. Dados espectroscópicos dos tartaratos 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	$\nu_{(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sim}(\text{COO}^-)}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu(\nu_{\text{assim}}-\nu_{\text{sim}})$ (cm^{-1})
Na(L).2H ₂ O	3397 _m	1618 _f	1376 _f	242
La ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3244 _m	1593 _f	1387 _f	205
Ce ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3240 _m	1592 _f	1387 _f	204
Pr ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3268 _m	1593 _f	1390 _f	203
Nd ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3268 _m	1593 _f	1390 _f	203
Sm ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3278 _m	1595 _f	1391 _f	205
Eu ₂ (L) ₃ .5,5H ₂ O	3246 _m	1598 _f	1392 _f	206
Gd ₂ (L) ₃ .5,5H ₂ O	3234 _m	1595 _f	1391 _f	203
Tb ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	3226 _m	1600 _f	1395 _f	205
Dy ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	3251 _m	1598 _f	1387 _f	210
Ho ₂ (L) ₃ .3H ₂ O	3210 _m	1603 _f	1394 _f	208
Er ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	3214 _m	1604 _f	1394 _f	209
Tm ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3233 _m	1605 _f	1388 _f	216
Yb ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	3232 _m	1607 _f	1387 _f	219
Lu ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3233 _m	1610 _f	1390 _f	219
Y ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	3240 _m	1605 _f	1391 _f	213

f = forte; m = média

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 tartarato de sódio apresenta uma forte banda localizada em 1618 cm^{-1} e uma banda de intensidade também forte em 1376 cm^{-1} que são atribuídas às deformações axial assimétricas e simétricas do grupo carboxilato, respectivamente⁸⁴. 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 contrai⁸⁴. Bandas fortes relacionadas às vibrações de estiramento OH da água de grupos hidroxilas ocorrem entre 3200 e 3700 cm^{-1} . O grupo hidroxila é caracterizado por uma banda de absorção de intensidade forte na região de 3650 e 3700 cm^{-1} . A água de hidratação é facilmente distinguida de grupos hidroxilas pela presença da deformação angular H-O-H que apresenta uma banda de intensidade média na região de $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$. A água livre possui uma banda de absorção larga e de intensidade forte na região entre $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$; a deformação angular H-O-H ocorre próximo a 1650 cm^{-1} ⁸⁴.

Como pode ser observado na Figura 4, os compostos sintetizados apresentaram praticamente as mesmas vibrações simétricas e assimétricas dos grupos carboxilatos quando comparadas ao tartarato de sódio.

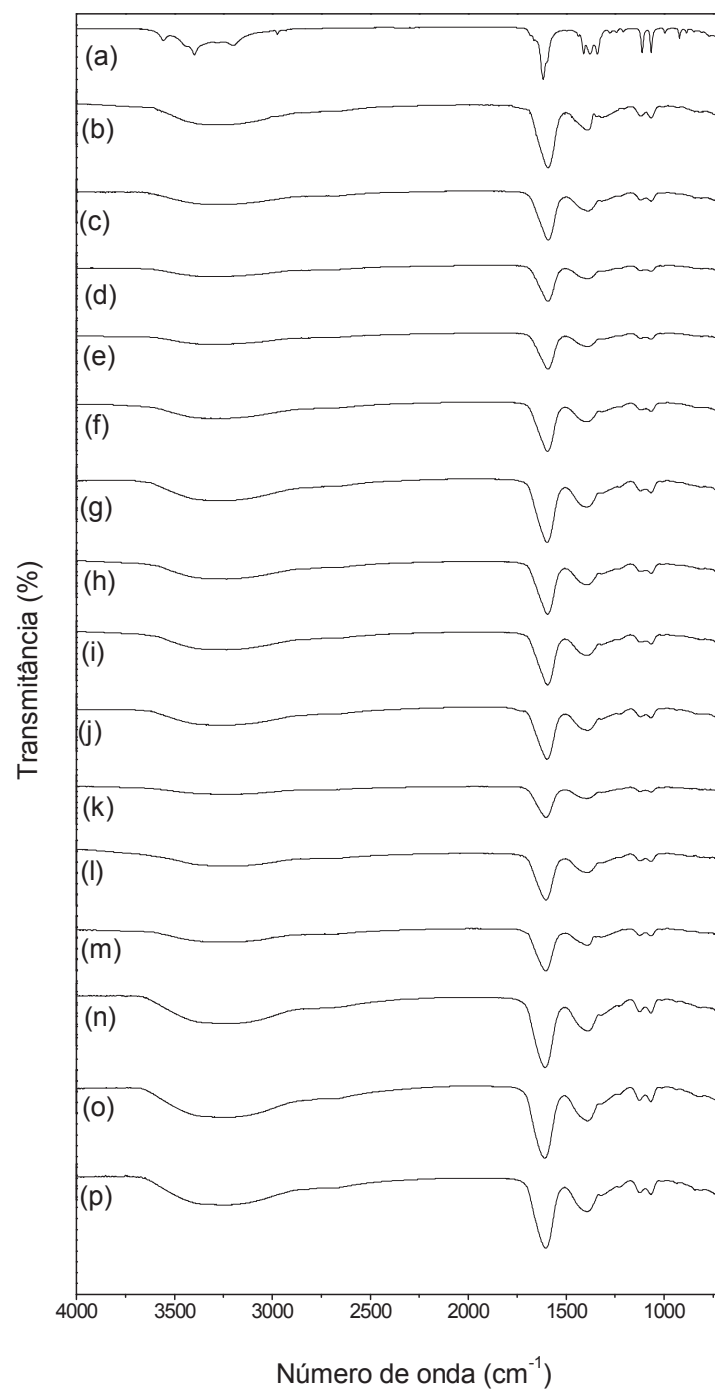


Figura 4. Espectro de absorção na região do Infravermelho dos tartaratos de (a) Na, (b) La(III), (c) Ce(III), (d) Pr(III), (e) Nd(III), (f) Sm(III), (g) Eu(III), (h) Gd(III), (i) Tb(III), (j) Dy(III), (k) Ho(III), (l) Er(III), (m) Tm(III), (n) Yb(III), (o) Lu(III) e (p) Y(III).

6.2 Difractogramas de raios X

Os difractogramas de raios X obtidos pelo método do pó dos compostos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy e Tm como representativos da série estudada encontram-se na Figura 5. Estes difractogramas mostram que todos os compostos foram obtidos no estado não cristalino, provavelmente devido à baixa solubilidade destes compostos.

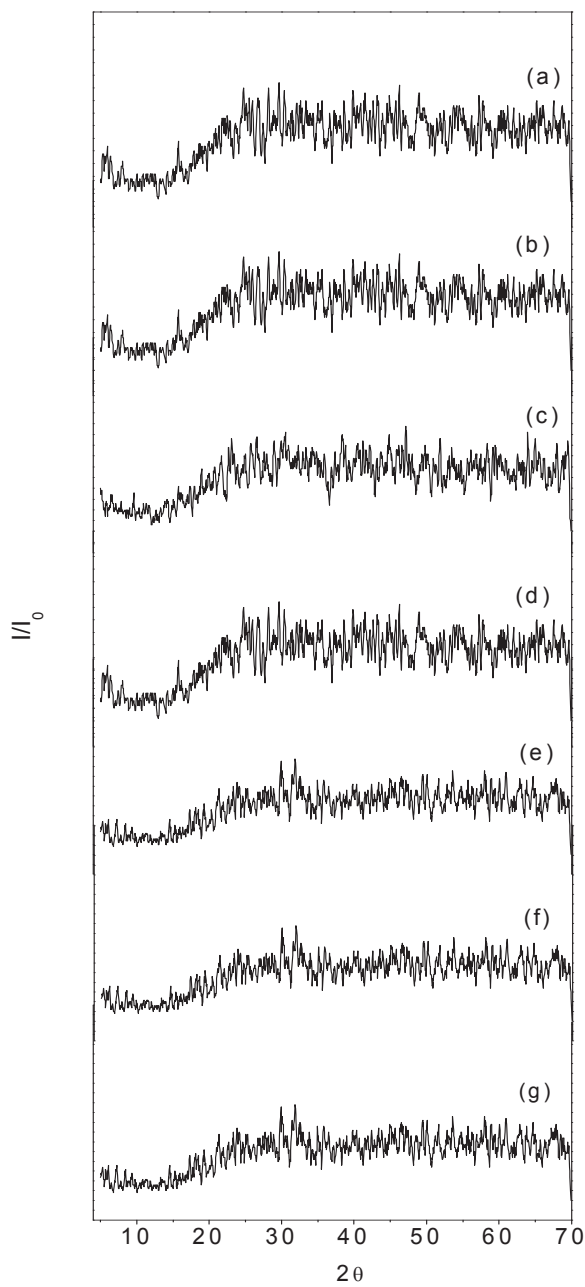


Figura 5. Difractogramas de raios X pelo método do pó dos tartaratos de (a) La(III), (b) Ce(III), (c) Pr(III), (d) Nd(III), (e) Sm(III), (f) Dy(III) e (g) Tm(III).

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

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

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 6 (a), mostram perdas de massa em 4 etapas. A primeira etapa ocorre entre 50 – 180 °C e refere-se à desidratação com eliminação de 5 H₂O (calculado = 11,09 %; TG = 10,96 %). A decomposição do composto anidro ocorre três etapas consecutivas até 750 °C, sendo as duas primeiras etapas processos rápidos cujas perdas de massa são 18,45; 25,01 e 5,07 %, respectivamente. Teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 650 °C confirmou a eliminação de CO₂. A eliminação de CO₂ e cálculos baseados na perda de massa sugerem a formação de derivado de carbonato, provavelmente dioxicarbonato de lantânio (La₂O₂CO₃), como intermediário. A última etapa é atribuída à decomposição térmica do intermediário e formação do óxido de lantânio (La₂O₃) como resíduo final.

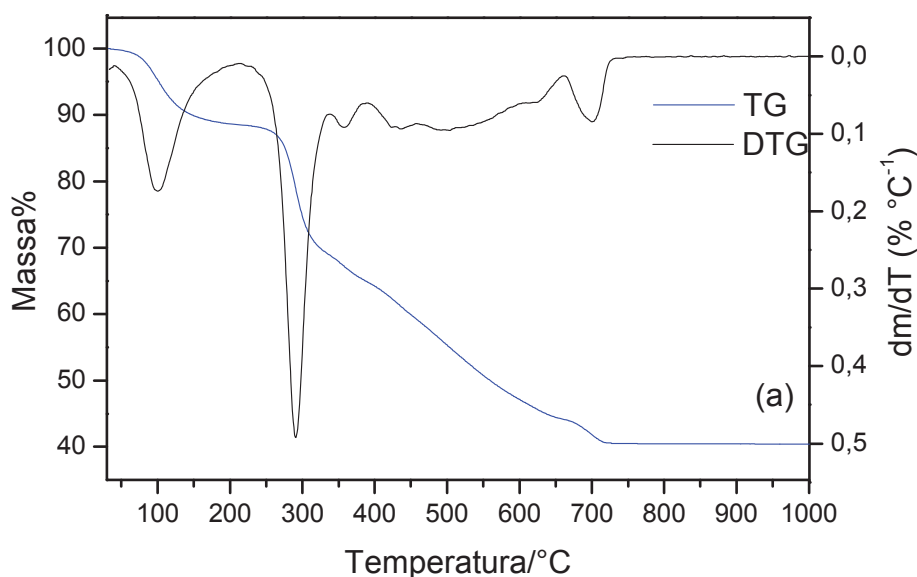


Figura 6 (a). Curvas TG/DTG do composto $\text{La}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9743 \text{ mg}$).

Composto de Cério. As curvas TG/DTG, Figura 6 (b), mostram perdas de massa em 2 etapas. A primeira perda de massa observada entre $50 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$ é devido à desidratação com eliminação de $5 \text{ H}_2\text{O}$ (calculado = $11,06\%$; TG = $10,97\%$). O composto anidro se decompõe consecutivamente e a decomposição térmica ocorre em uma única etapa entre $180 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($46,52\%$). A perda de massa total até $350 \text{ }^\circ\text{C}$ está em concordância com a formação de CeO_2 como resíduo final. A menor estabilidade térmica deste composto é devido à oxidação do cério (III) a cério (IV), e da matéria orgânica, ambas exotérmicas.

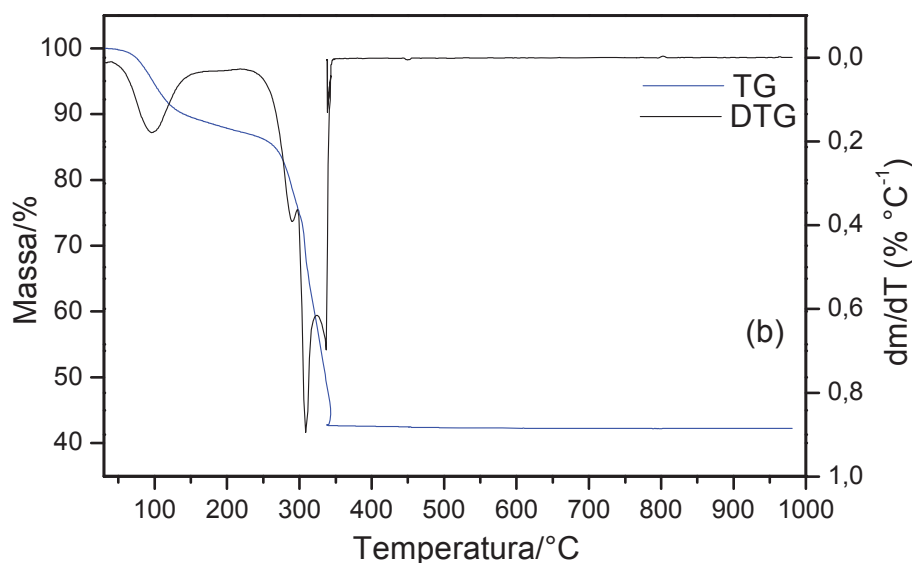


Figura 6 (b). Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,8845 \text{ mg}$).

Composto de Praseodímio. As curvas TG/DTG, Figura 6 (c), mostram a decomposição térmica em 4 etapas. A primeira perda de massa ocorre entre 50 – 180 °C e refere-se a desidratação de 5 H_2O (calculado = 11,04%; TG = 10,95%). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 180 – 700 °C, sendo a primeira e a segunda um processo rápido seguido de um processo mais lento (terceira), cujas perdas de massa são 24,02%; 16,41% e 7,20%, respectivamente. Teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 500 °C confirmou a eliminação de CO_2 . A eliminação de CO_2 e cálculos baseados na perda de massa sugerem a formação de derivado de carbonato e óxido em quantidades não estequiométricas. A perda de massa total até 700 °C está em concordância com a formação de Pr_6O_{11} como resíduo final.

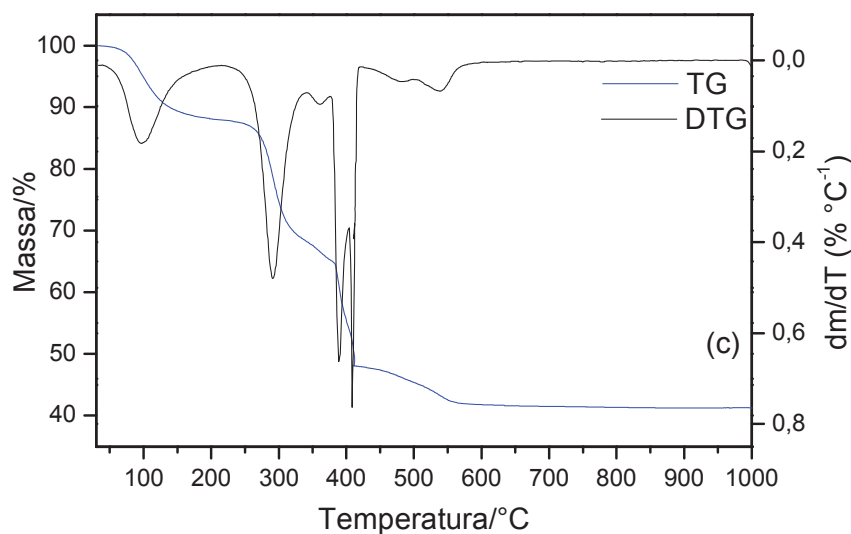


Figura 6 (c). Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1716\text{mg}$).

Compostos de Neodímio e Samário. Nas curvas TG/DTG, Figura 6 (d, e) Nd e Sm, respectivamente, é observado a decomposição térmica dos compostos em 5 etapas. A primeira perda de massa observada entre 50 – 180 °C (Nd) e 50 – 160 °C (Sm) é devido a desidratação com eliminação de 5 H_2O para os dois compostos (calculado= 10,95% (Nd) e 10,79% (Sm); TG = 11,17% (Nd) e 10,95% (Sm)). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em 4 etapas consecutivas até 700 °C (Nd e Sm). Para ambos os compostos foram feito teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 600 °C (Nd e Sm) confirmando a eliminação de CO_2 . A eliminação de CO_2 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 (Nd_2O_3) e óxido de samário (Sm_2O_3) como resíduo final.

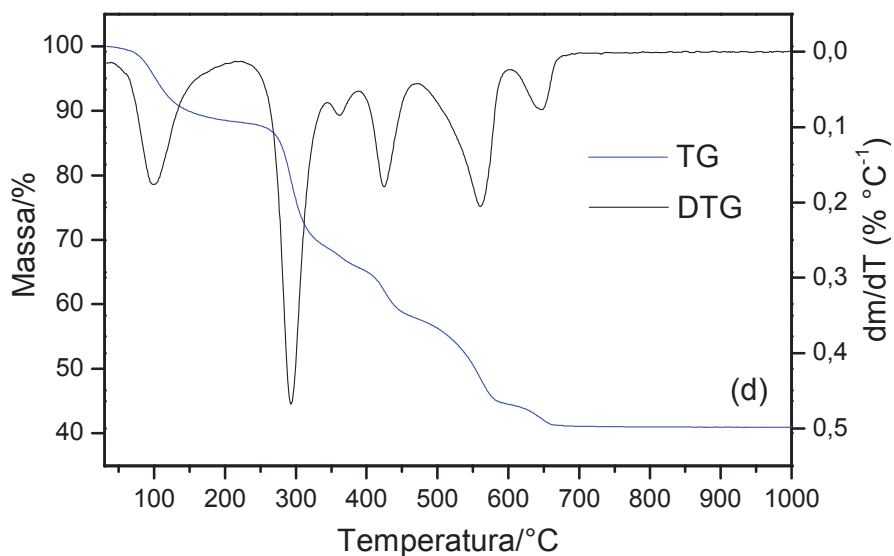


Figura 6 (d). Curvas TG/DTG do composto $\text{Nd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,8689 \text{ mg}$).

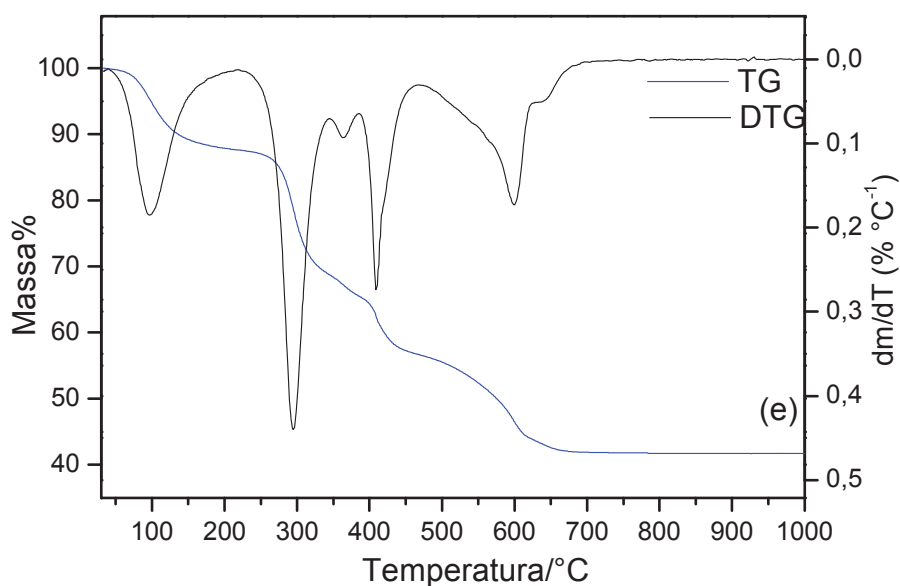


Figura 6 (e). Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9668 \text{ mg}$).

Compostos de Európio e Gadolínio. Nas curvas TG/DTG, Figura 6 (f, g) Eu e Gd, respectivamente, é observado a decomposição térmica dos compostos em 4 etapas. A primeira perda de massa observada entre 50 – 160 °C (Eu e Gd)

é devido a desidratação com eliminação de 5,5 H₂O para os dois compostos calculado= 11,70% (Eu) e 11,55% (Gd); TG = 11,61% (Eu) e 11,77% (Gd)). A decomposição térmica do composto anidro ocorre em 4 etapas consecutivas até 670 °C (Eu) e 780 °C (Gd). Para ambos os compostos foram feito teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até 550 °C (Eu) e 650 °C (Gd) confirmando a eliminação de CO₂. A eliminação de CO₂ 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 európio (Eu₂O₃) e óxido de gadolínio (Gd₂O₃) como resíduo final.

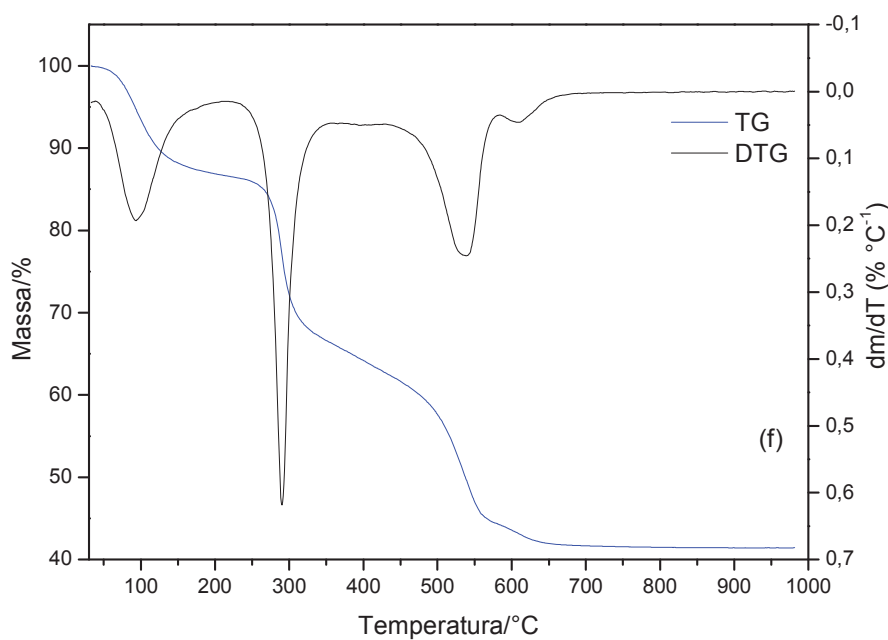


Figura 6 (f). Curvas TG/DTG do composto Eu₂(Tar)₃·5,5H₂O (m = 6,9077 mg).

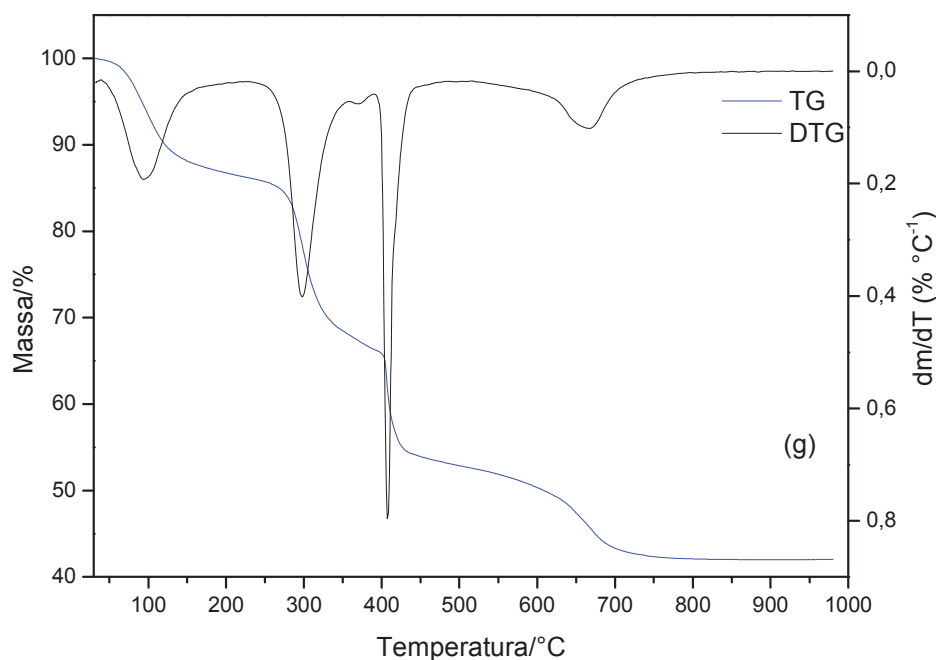


Figura 6 (g). Curvas TG/DTG do composto $Gd_2(Tar)_3 \cdot 5,5H_2O$ ($m = 7,1306$ mg).

Compostos de Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio, Lutécio e Ítrio. Nas curvas TG/DTG, Figura 6 (h, i, j, k, l, m, n, o) Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, Lu e Y respectivamente são observadas a decomposição dos compostos em 4 etapas. A primeira perda que ocorre entre 50 – 180 °C (Tb e Dy), 50 – 150 °C (Ho), 50 – 170 °C (Er), 50 – 190 °C (Tm, Lu e Y) e 50 – 160 °C (Yb), é referente à desidratação com eliminação de 4 H_2O (Tb, Dy, Er e Yb), 3 H_2O (Ho) e 5 H_2O calculado= 00,00% (Nd) e 00,00% (Sm); TG = 00,00% (Nd) e 00,00% (Sm). (Tm, Lu e Y). A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em 3 etapas consecutivas e/ou sobrepostas de perdas de massa até 990 °C (Tb), 775 °C (Dy), 790 °C (Ho, Er e Yb), 780 °C (Tm), 815 °C (Lu) e 797 °C (Y). Teste com solução de ácido clorídrico nas amostras aquecidas até 500 °C (Tb), 550 °C (Dy, Ho), 600 °C (Er, Tm, Yb, Y) e 650 °C (Lu) confirmou a eliminação de CO_2 . A eliminação de 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 formação de óxido de térbio (Tb_4O_7), óxido de disprósio (Dy_2O_3), óxido de hólmio (Ho_2O_3), óxido de érbio

(Er_2O_3), óxido de túlio (Tm_2O_3), óxido de itérbio (Yb_2O_3), óxido de lutécio (Lu_2O_3) e óxido de ítrio (Y_2O_3) como resíduo final.

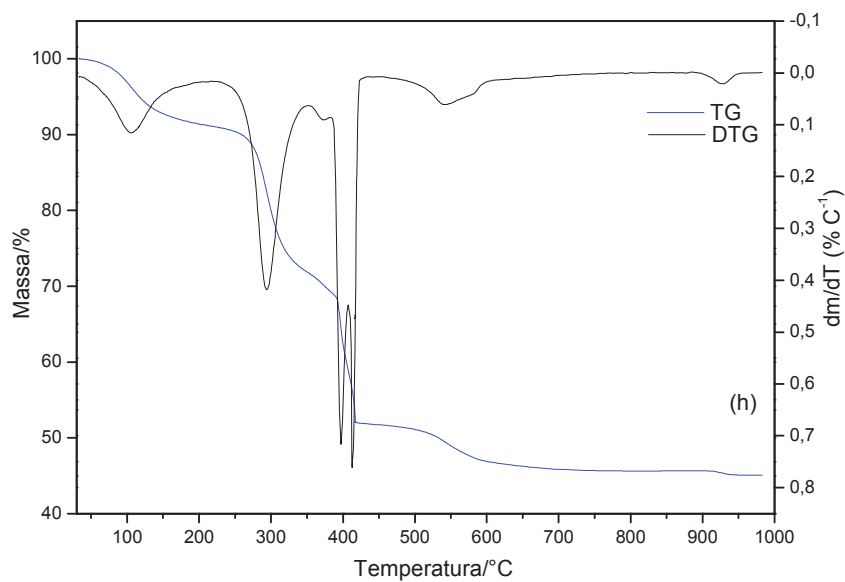


Figura 6 (h). Curvas TG/DTG do composto $\text{Tb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0291 mg).

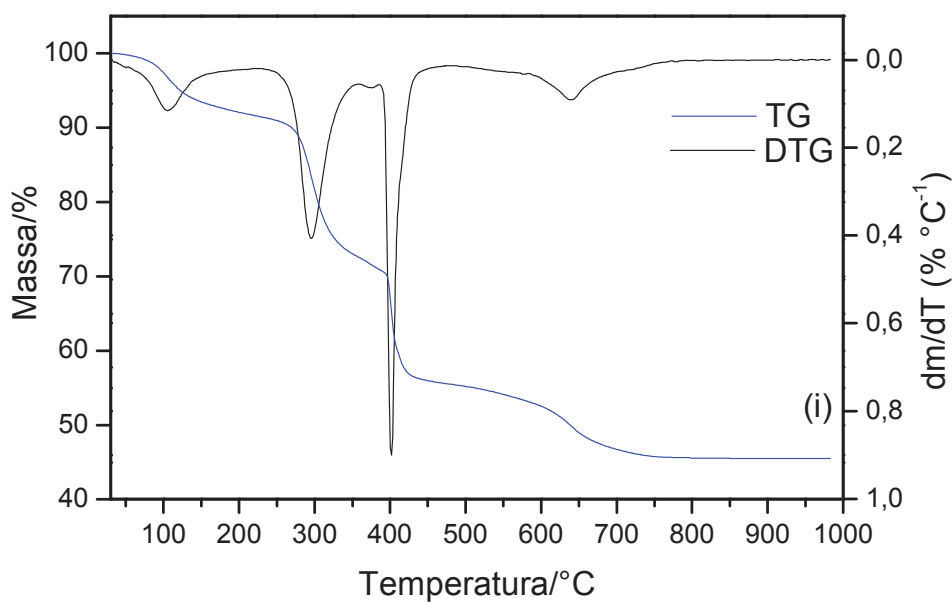


Figura 6 (i). Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0887 mg).

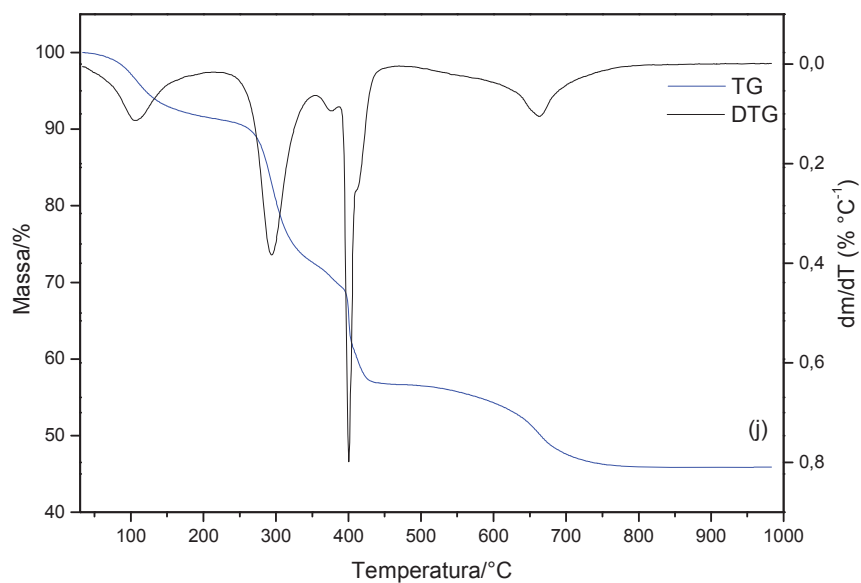


Figura 6 (j). Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}_2(\text{Tar})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2326 mg).

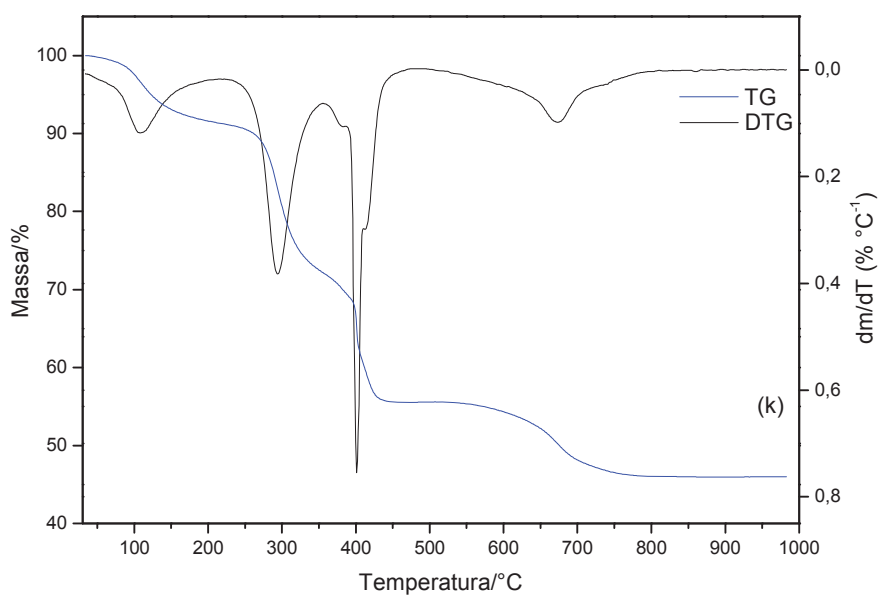


Figura 6 (k). Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1960 mg).

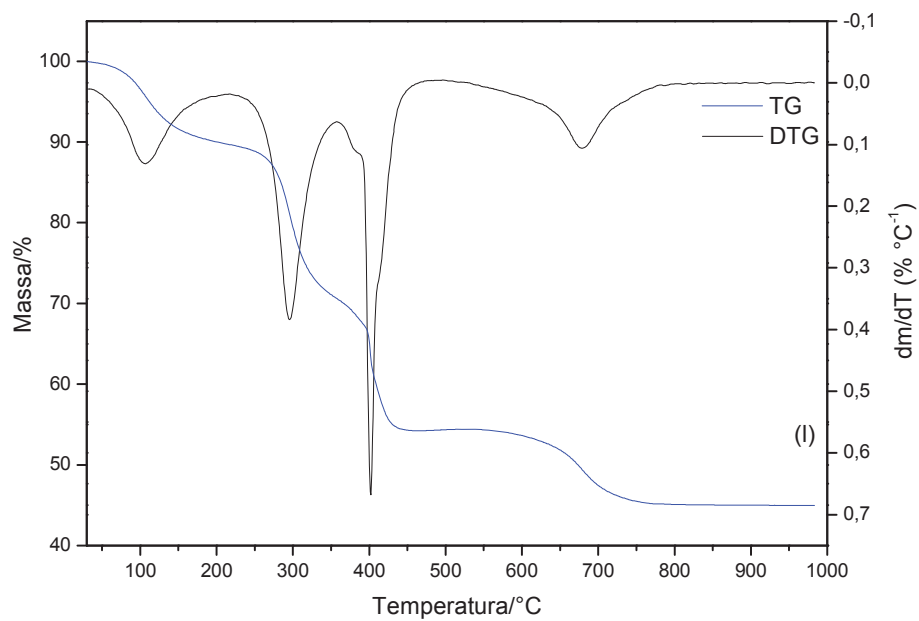


Figura 6 (l). Curvas TG/DTG do composto $\text{Tm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0702 \text{ mg}$).

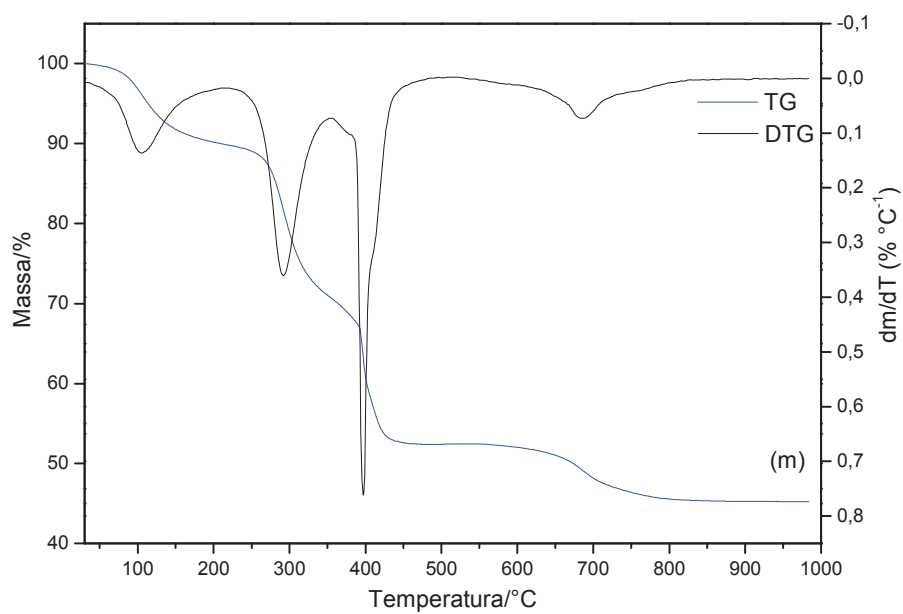


Figura 6 (m). Curvas TG/DTG do composto $\text{Yb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0800 \text{ mg}$).

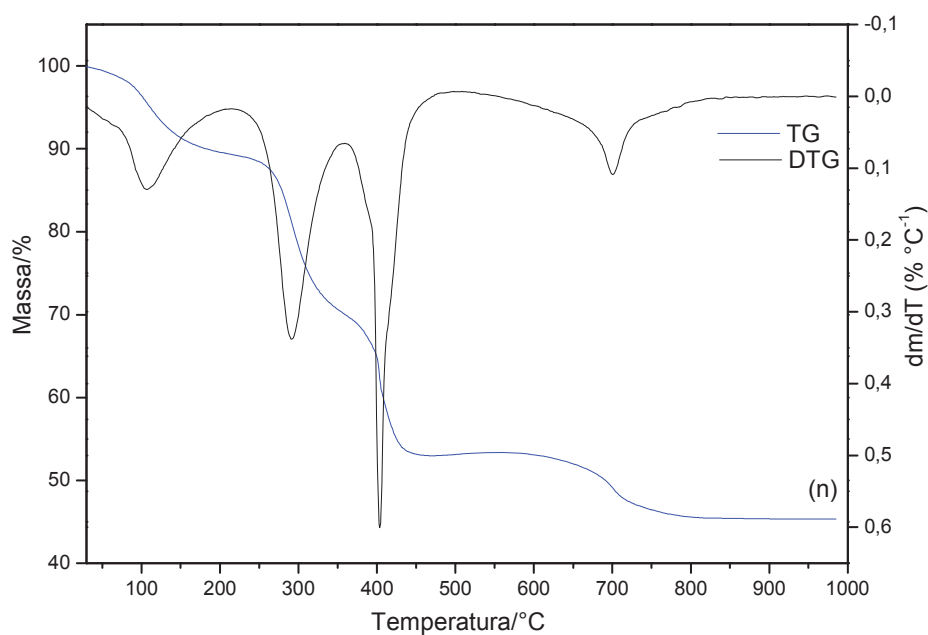


Figura 6 (n). Curvas TG/DTG do composto $\text{Lu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,2382 \text{ mg}$).

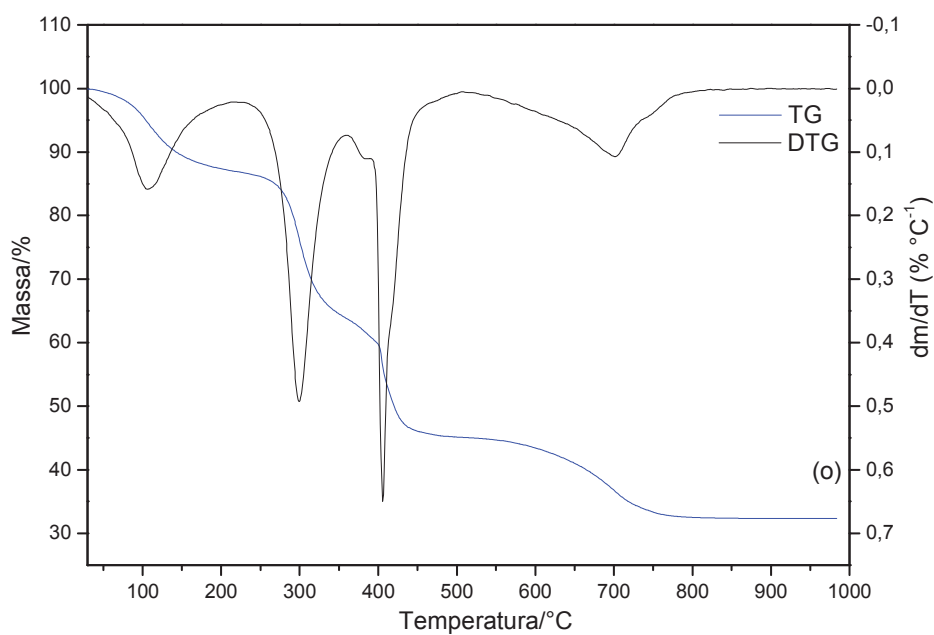


Figura 6 (o). Curvas TG/DTG do composto $\text{Y}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,2356 \text{ mg}$).

Os intervalos de temperatura e as perdas de massa das curvas TG/DTG estão apresentados na Tabela 5 (pag 88).

6.4 Curvas TG-DTA

As curvas TG-DTA, Figura 7 (a-o), mostram perdas de massa e picos endotérmicos referentes à desidratação e atribuídos à decomposição térmica de derivado de carbonato e picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e à oxidação do Ce(III) a Ce(IV).

Os picos endotérmicos em 100 °C (La), 111 °C (Ce), 108 °C (Pr), 110 °C (Nd), 110 °C (Sm), 105 °C (Eu), 105 °C (Gd), 120 °C (Tb), 110 °C (Dy), 120 °C (Ho), 123 °C (Er), 117 °C (Tm), 117 °C (Yb), 120 °C (Lu) e 120 °C (Y) são atribuídos à primeira etapa da decomposição térmica referente à desidratação dos compostos.

Os picos exotérmicos em 370, 440 e 625 °C (La), 343 °C (Ce), 412 °C (Pr), 368, 443 e 432 °C (Nd), 372, 418 e 594 °C (Sm), 315 e 530 °C (Eu), 420 e 620 °C (Gd), 300, 410 e 550 °C (Tb), 295, 420 e 600 °C (Dy), 297, 414 e 637 °C (Ho), 300 °C, 410 °C e 665 °C (Er), 300, 410 e 665 °C (Tm), 295, 415 e 690 °C (Yb), 293, 415 e 690 °C (Lu) e 300, 418, 694 °C (Y) são atribuídos à oxidação da matéria orgânica dos compostos degradados.

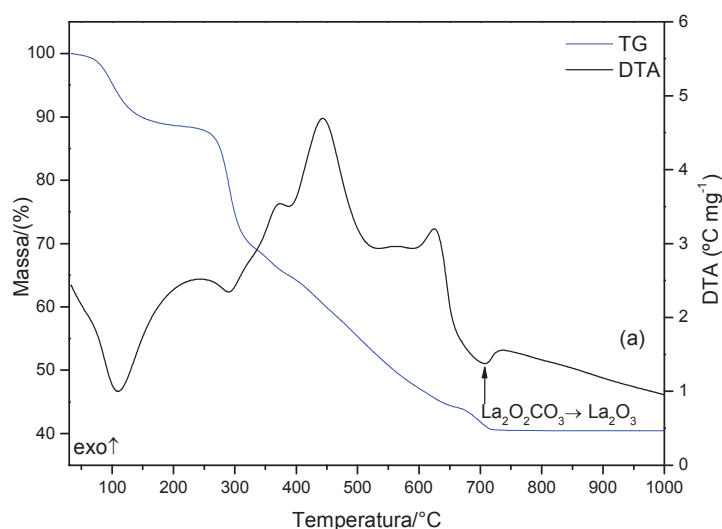


Figura 7 (a). Curvas TG-DTA do composto $\text{La}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9743 \text{ mg}$).

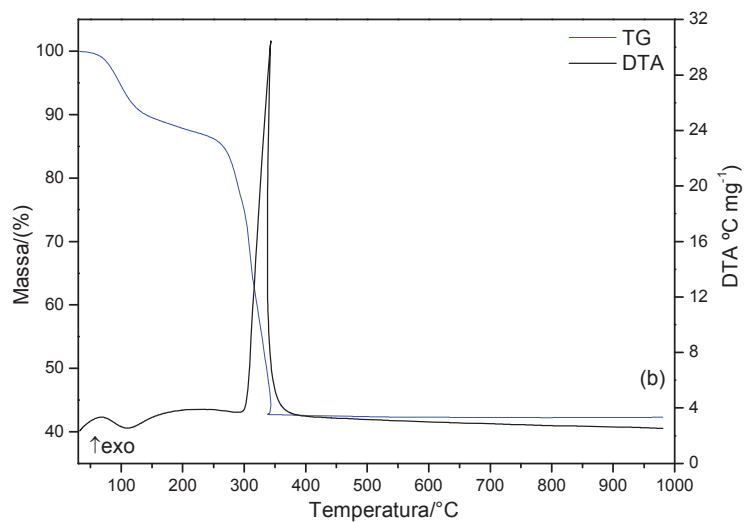


Figura 7 (b). Curvas TG-DTA do composto $\text{Ce}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,8845 \text{ mg}$).

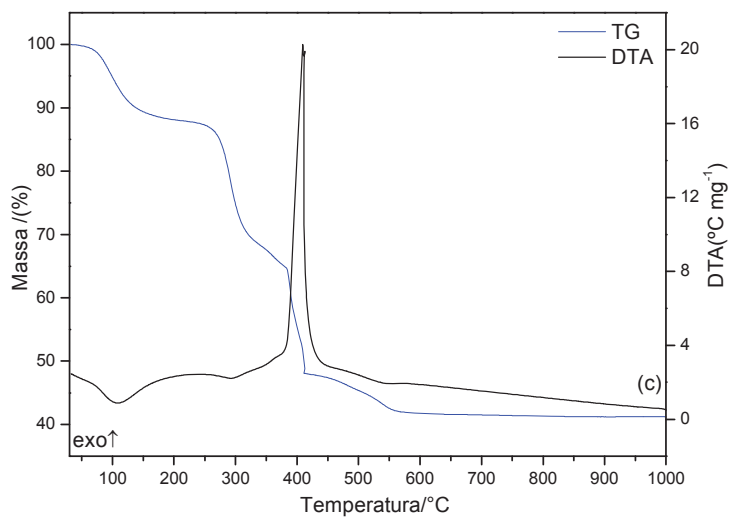


Figura 7 (c). Curvas TG-DTA do composto $\text{Pr}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1716 \text{ mg}$).

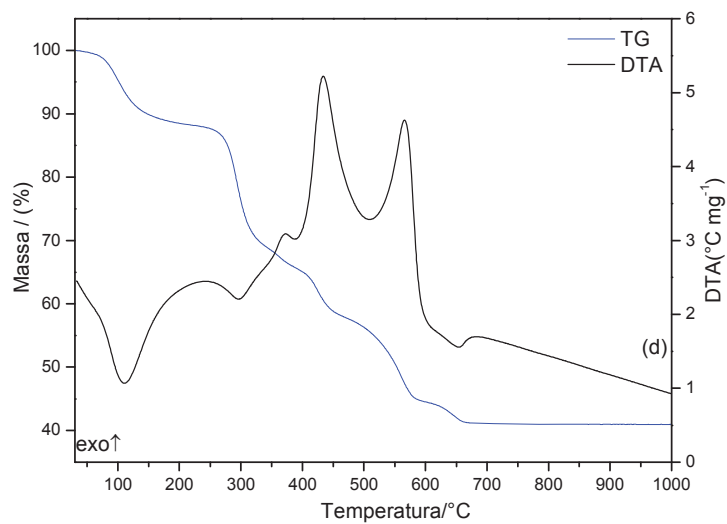


Figura 7 (d). Curvas TG-DTA do composto $\text{Nd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,8689 \text{ mg}$).

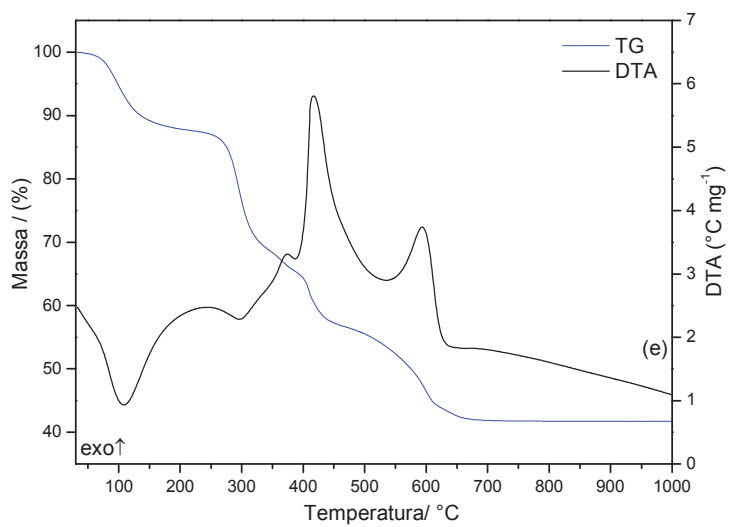


Figura 7(e). Curvas TG-DTA do composto $\text{Sm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9668 \text{ mg}$).

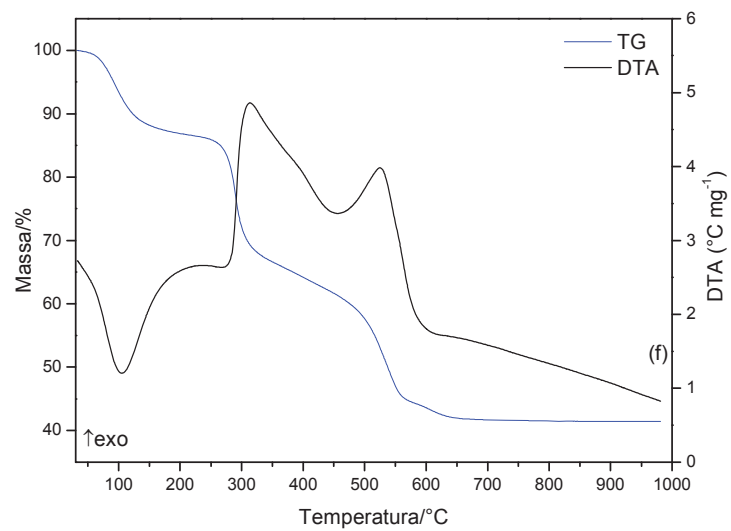


Figura 7 (f). Curvas TG-DTA do composto $\text{Eu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9077 \text{ mg}$).

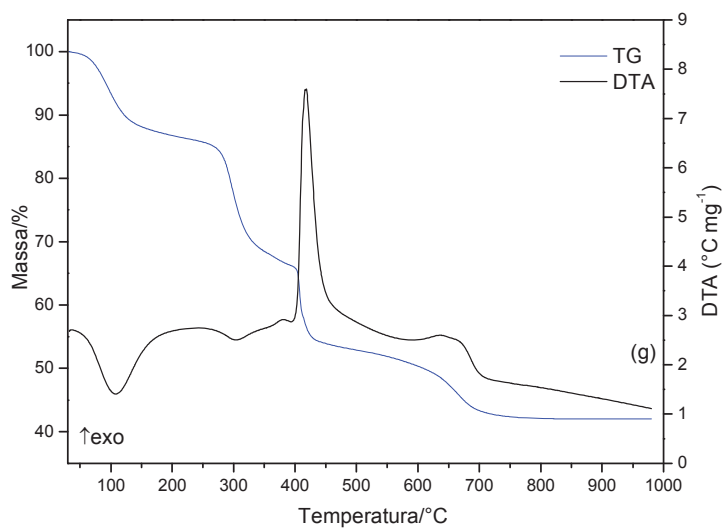


Figura 7 (g). Curvas TG-DTA do composto $\text{Gd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1306 \text{ mg}$).

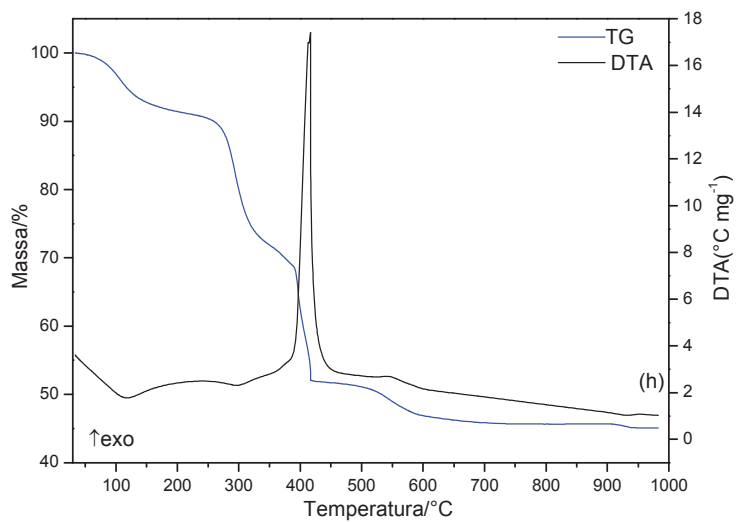


Figura 7 (h). Curvas TG-DTA do composto $\text{Tb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0291 mg).

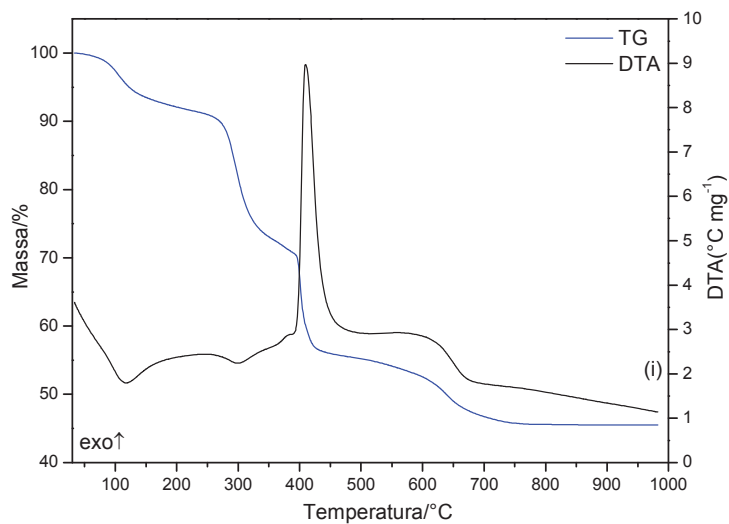


Figura 7 (i). Curvas TG-DTA do composto $\text{Dy}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0887 mg).

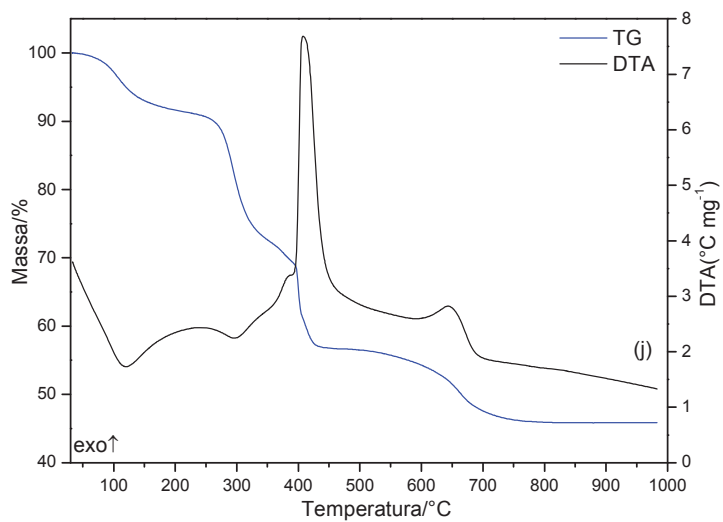


Figura 7 (j). Curvas TG-DTA do composto $\text{Ho}_2(\text{Tar})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2326 mg).

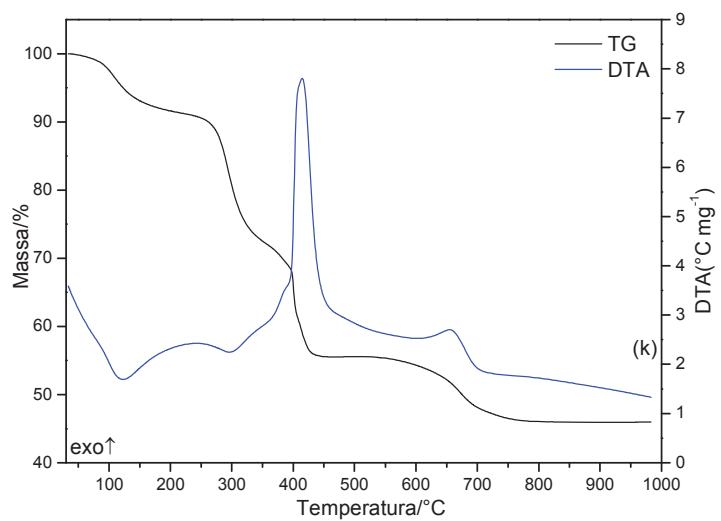


Figura 7 (k). Curvas TG-DTA do composto $\text{Er}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,1960 mg).

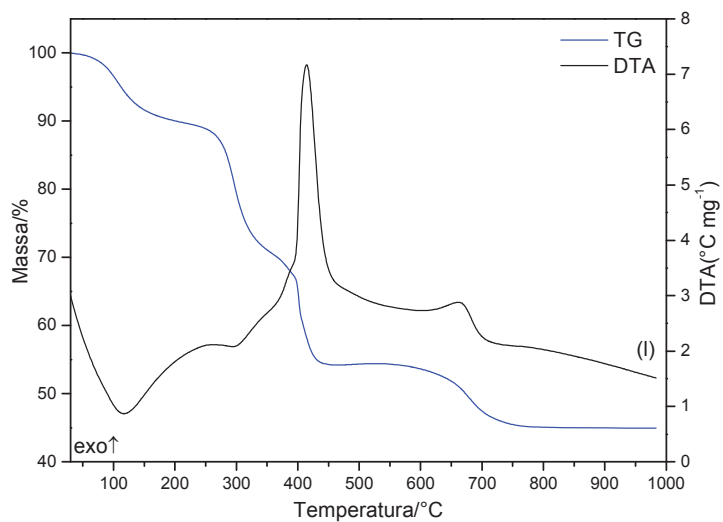


Figura 7 (l). Curvas TG-DTA do composto $Tm_2(Tar)_3 \cdot 5H_2O$ ($m = 7,0702$ mg).

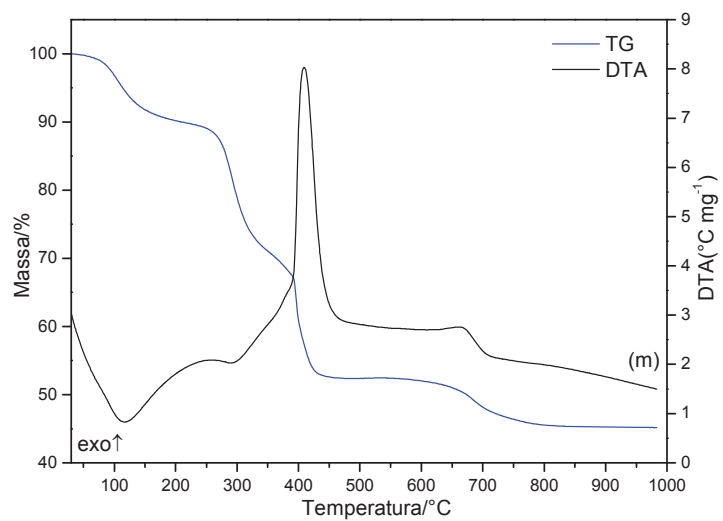


Figura 7 (m). Curvas TG-DTA do composto $Yb_2(Tar)_3 \cdot 4H_2O$ ($m = 7,0800$ mg).

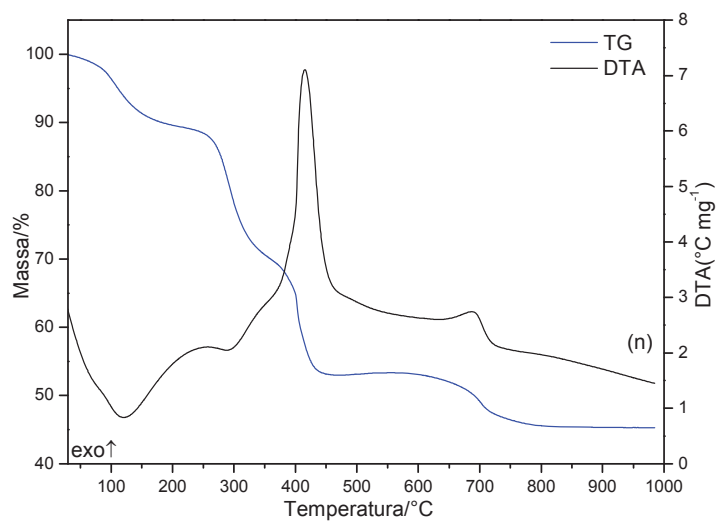


Figura 7 (n). Curvas TG-DTA do composto Lu₂(Tar)₃·5H₂O (m = 7,2382 mg).

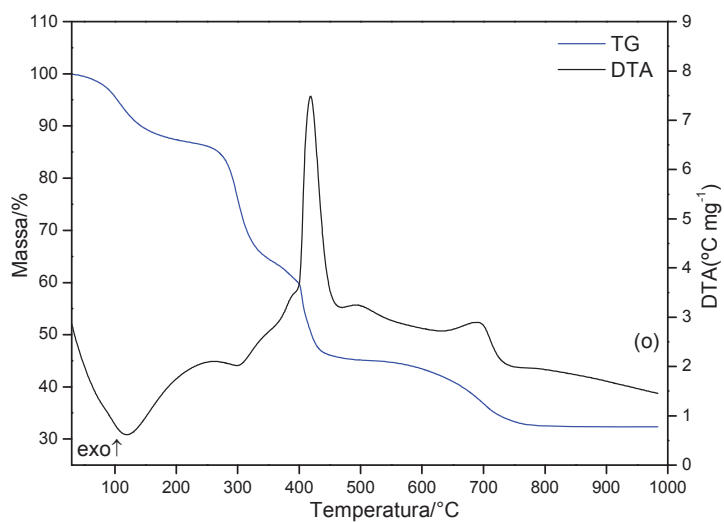


Figura 7 (o). Curvas TG-DTA do composto Y₂(Tar)₃·5H₂O (m = 7,2356 mg).

6.5 Curvas TG/DTG e TG-DTA do tartarato de sódio

As curvas TG/DTG e TG-DTA, Figura 8 (a, b), mostram que a decomposição do sal de sódio ocorre em 4 etapas. A primeira perda de massa que ocorre entre 50 e 100 °C, com 1 pico endotérmico em 75,96 °C é devido à desidratação do composto com perda de 2 moléculas de H₂O. As duas outras etapas são atribuídas à decomposição e oxidação da matéria orgânica com formação de uma mistura de óxido de sódio e carbonato de sódio numa relação não estequiométrica. A quarta perda não pode ser finalizada para evitar a fusão do carbonato de sódio e assim não danificar o cadinho e o equipamento.

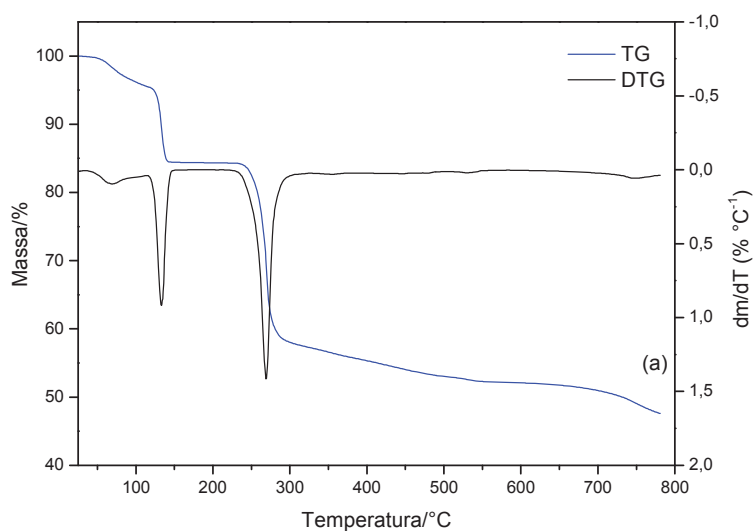


Figura 8 (a). Curvas TG/DTG do composto Na₂(C₄H₄O₆)·2H₂O (m = 7,05385 mg).

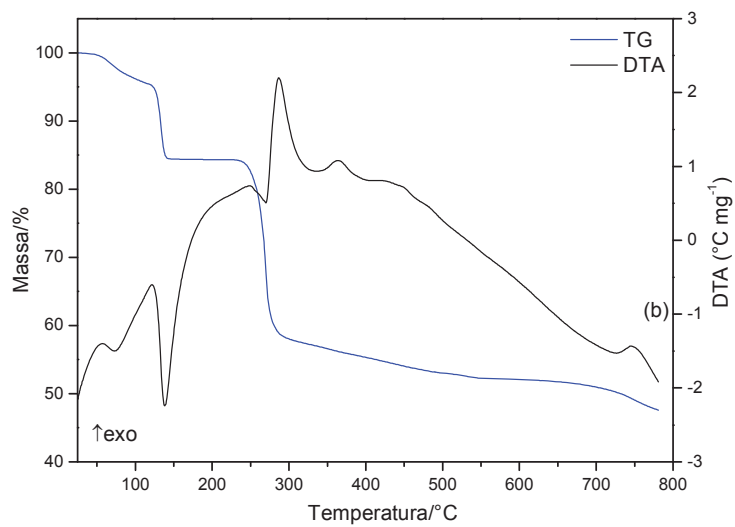


Figura 8 (b). Curvas TG-DTA do composto $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,05385 \text{ mg}$).

Na Tabela 5 encontram-se os intervalos de temperatura, as perdas de massa e picos observados em cada etapa das curvas TG/DTG e TG-DTA.

Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG/DTG e TG-DTA dos compostos.

Composto		desidratação	1ª decomposição	2ª decomposição	3ª decomposição	4ª decomposição
La ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	50-180	180-325	325-670	670-740	-----
	Δm (%)	10,96	18,45	25,01	5,07	-----
	Pico(°C)	100 (en)	290 (en)	370/ 440/ 625 (ex)	710 (en)	-----
Ce ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	50-180	180-350	-----	-----	-----
	Δm (%)	10,97	46,53	-----	-----	-----
	Pico(°C)	111 (en)	343 (ex)	-----	-----	-----
Pr ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	50-180	180-380	380-420	420-700	-----
	Δm (%)	10,95	24,02	16,41	7,20	-----
	Pico(°C)	108 (en)	295 (en)	412 (ex)	550 (en)	-----
Nd ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	50-180	180-385	385-465	465-590	590-700
	Δm (%)	11,17	22,61	7,94	13,89	3,17
	Pico(°C)	110 (en)	300 (en)	368/ 433 (ex)	567 (ex)	655 (en)
Sm ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	50-160	160-335	335-440	440-620	620-700
	Δm (%)	10,95	19,07	12,45	13,06	2,60
	Pico(°C)	110 (en)	300 (en)	372/ 418 (ex)	594 (ex)	-----
Eu ₂ (L) ₃ .5.5H ₂ O	θ °C	50-160	160-325	325-570	570-670	-----
	Δm (%)	11,61	19,85	23,91	2,83	-----
	Pico(°C)	105 (en)	315 (ex)	530 (ex)	-----	-----
Gd ₂ (L) ₃ .5.5H ₂ O	θ °C	50-160	160-365	365-440	440-780	-----
	Δm (%)	11,77	20,24	13,42	12,02	-----
	Pico(°C)	105 (en)	305 (en)	420 (ex)	620 (ex)	-----
Tb ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	30-180	180-390	390-415	415-990	-----
	Δm (%)	8,06	23,40	16,54	6,46	-----
	Pico(°C)	120 (en)	300 (ex)	410 (ex)	550 (ex)	-----
Dy ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	30-180	180-395	395-425	425-775	-----
	Δm (%)	7,65	21,81	14,54	10,32	-----
	Pico(°C)	110 (en)	295 (ex)	420 (ex)	600 (ex)	-----
Ho ₂ (L) ₃ .3H ₂ O	θ °C	30-150	150-400	400-425	425-790	-----
	Δm (%)	6,93	24,32	11,35	11,15	-----
	Pico(°C)	120 (en)	297 (ex)	414 (ex)	637 (ex)	-----
Er ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	30-170	170-400	400-430	430-790	-----
	Δm (%)	7,68	24,07	12,04	10,03	-----
	Pico(°C)	123 (en)	300 (ex)	418 (ex)	660 (ex)	-----
Tm ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	30-190	190-400	400-430	430-780	-----
	Δm (%)	9,55	27,61	9,80	8,32	-----
	Pico(°C)	117 (en)	300 (ex)	410 (ex)	665 (ex)	-----
Yb ₂ (L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	30-160	160-390	390-430	430-790	-----
	Δm (%)	8,72	21,39	14,26	10,43	-----
	Pico(°C)	117 (en)	295 (ex)	410 (ex)	670 (ex)	-----
Lu ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	30-190	190-395	395-435	435-815	-----
	Δm (%)	10,13	20,47	12,04	11,98	-----
	Pico(°C)	120 (en)	293 (ex)	415 (ex)	690 (ex)	-----
Y ₂ (L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	30-190	190-400	400-435	435-790	-----
	Δm (%)	12,12	27,60	13,46	14,48	-----
	Pico(°C)	120 (en)	300 (ex)	418 (ex)	694 (ex)	-----

L = C₄H₄O₆²⁻; en = endotérmico; ex = exotérmico

6.6 Curvas DSC

As curvas DSC dos compostos estão apresentadas na Figura 9 (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 124 °C (La), 116 °C (Ce), 116 °C (Pr), 125 °C (Nd), 118 °C (Sm), 108 °C (Eu), 119 °C (Gd), 115 °C (Tb), 112 °C (Dy), 105 °C (Ho), 109 °C (Er), 110 °C (Tm), 137 °C (Yb), 138 °C (Lu) e 110 °C (Y) são devidos à desidratação. As entalpias de desidratação para estes compostos foram: 145,8 (La); 157,9 (Ce); 102,9 (Pr); 165,7 (Nd); 159,6 (Sm); 181,2 (Eu); 208,6; (Gd); 93,05 (Tb); 87,16 (Dy); 85,55 (Ho), 90,37 (Er), 114,54 (Tm); 111,7 (Yb), 114,47 (Lu) e 98,12 (Y) kJ mol⁻¹.

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.

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 α -alumina sem tampa.

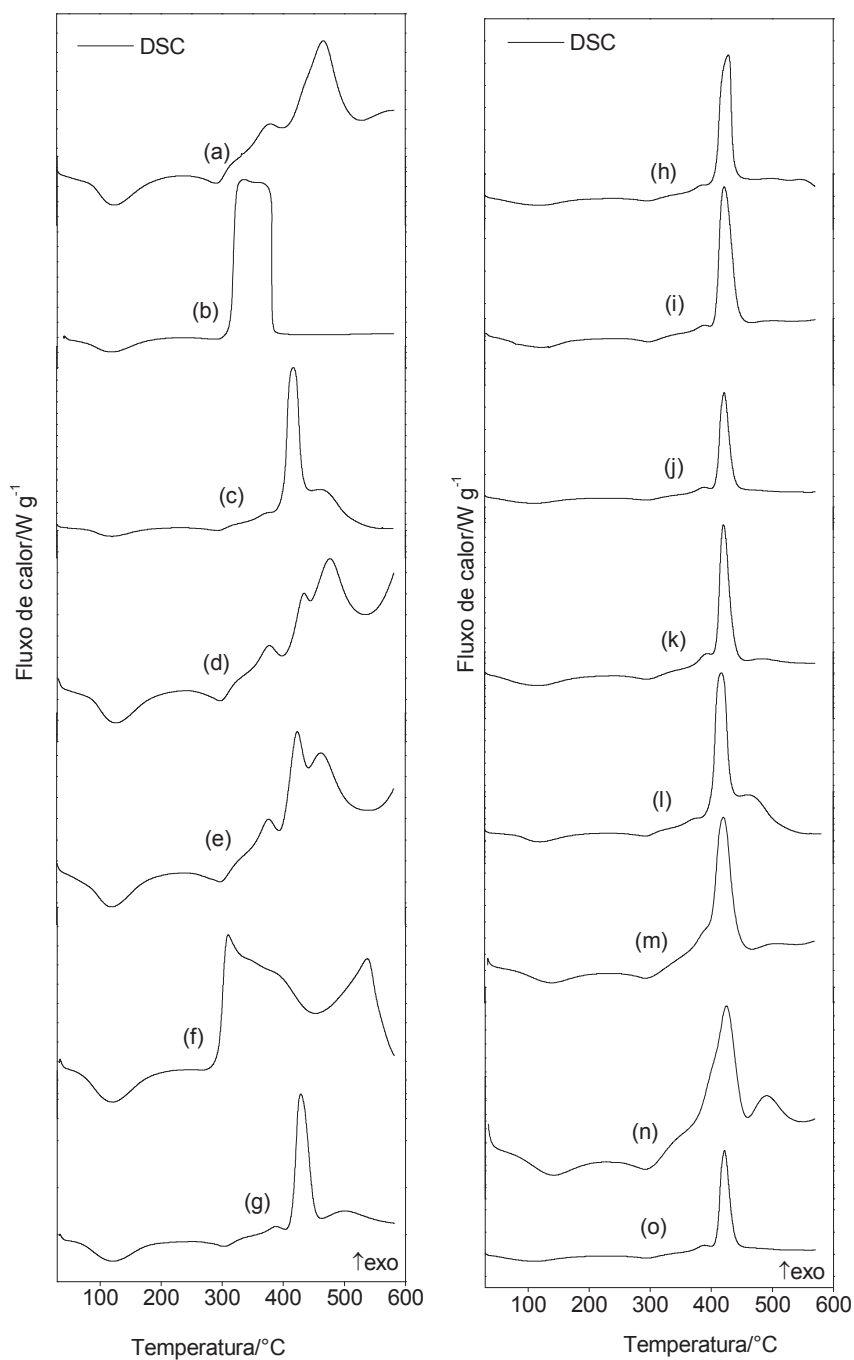


Figura 9. Curvas DSC dos compostos: (a) $\text{La}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,1310 \text{ mg}$); (b) $\text{Ce}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,0050 \text{ mg}$); (c) $\text{Pr}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9980 \text{ mg}$); (d) $\text{Nd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,0050 \text{ mg}$); (e) $\text{Sm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9930 \text{ mg}$); (f) $\text{Eu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9900 \text{ mg}$); (g) $\text{Gd}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9900 \text{ mg}$); (h) $\text{Tb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,1000 \text{ mg}$); (i) $\text{Dy}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,1000 \text{ mg}$); (j) $\text{Ho}_2(\text{Tar})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,0000 \text{ mg}$); (k) $\text{Er}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,4000 \text{ mg}$); (l) $\text{Tm}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9060 \text{ mg}$); (m) $\text{Yb}_2(\text{Tar})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 4,9000 \text{ mg}$); (n) $\text{Lu}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,1710 \text{ mg}$); (o) $\text{Y}_2(\text{Tar})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 5,0070 \text{ mg}$).

As curvas termogravimétricas (curvas TG), análise elementar (A.E.) e titulometria de complexação com EDTA permitiram determinar o número de moléculas de água de hidratação, o teor do metal e do ligante tartarato, uma vez que a decomposição térmica, em atmosfera de ar produz um resíduo dos metais de estequiometria conhecida⁸⁵⁻⁹⁴. Assim, em função dos resultados das curvas TG, A.E. e EDTA foi estabelecido a fórmula geral $Ln_2(Tar)_3.nH_2O$, 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 Tar = Tartarato, com n = 5; 5; 5; 5; 5; 5,5; 5,5; 4; 4; 3; 4; 5; 4; 5 e 5, respectivamente. A Tabela 6 apresenta os resultados complexométricos, de análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados. Todos os resultados apresentados foram concordantes com os valores calculados.

Tabela 6. Dados complexométricos, análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados.

Compostos	H ₂ O/%		Perda do ligante/%		Óxido metálico/%			Carbono/%		Hidrogênio/%		Resíduo
	Calcd.	TG	Calcd.	TG	Calcd.	TG	EDTA	Calcd.	A.E.	Calcd.	A.E.	
La ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	11,09	10,96	48,79	48,62	40,12	40,42	40,60	17,75	17,60	2,74	2,82	La ₂ O ₃
Ce ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	11,06	10,97	46,68	46,52	42,26	42,51	41,71	17,69	17,85	2,73	2,60	CeO ₂
Pr ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	11,04	10,95	47,24	47,63	41,72	41,42	42,12	17,66	17,84	2,72	2,48	Pr ₆ O ₁₁
Nd ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	10,95	11,17	48,16	47,61	40,89	41,22	40,50	17,52	17,80	2,70	2,85	Nd ₂ O ₃
Sm ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	10,79	10,95	47,45	47,18	41,76	41,87	41,69	17,26	17,42	2,66	2,80	Sm ₂ O ₃
Eu ₂ (L) ₃ ·5,5H ₂ O	11,70	11,61	46,76	46,59	41,54	41,80	41,90	17,01	16,85	2,74	2,55	Eu ₂ O ₃
Gd ₂ (L) ₃ ·5,5H ₂ O	11,55	11,77	46,19	45,68	42,26	42,55	42,96	16,80	16,61	2,71	2,61	Gd ₂ O ₃
Tb ₂ (L) ₃ ·4H ₂ O	8,07	8,06	46,83	46,41	45,10	45,72	45,53	17,39	17,23	2,44	2,42	Tb ₄ O ₇
Dy ₂ (L) ₃ ·4H ₂ O	7,65	7,64	47,56	46,67	44,79	45,69	45,65	17,30	17,00	2,42	2,39	Dy ₂ O ₃
Ho ₂ (L) ₃ ·3H ₂ O	6,93	6,53	46,92	47,23	45,43	46,14	46,23	17,33	17,04	2,18	2,15	Ho ₂ O ₃
Er ₂ (L) ₃ ·4H ₂ O	7,68	7,49	46,97	46,33	45,35	46,18	45,68	17,08	16,84	2,37	2,33	Er ₂ O ₃
Tm ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	9,55	9,34	45,82	45,64	44,62	45,02	45,48	16,66	16,59	2,57	2,55	Tm ₂ O ₃
Yb ₂ (L) ₃ ·4H ₂ O	8,72	8,74	45,76	46,06	45,52	45,20	45,22	16,64	16,75	2,33	2,34	Yb ₂ O ₃
Lu ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	10,13	10,20	44,84	44,44	45,03	45,29	44,35	16,31	16,18	2,51	2,50	Lu ₂ O ₃
Y ₂ (L) ₃ ·5H ₂ O	12,73	12,12	55,39	55,54	31,90	32,32	32,64	20,36	20,42	3,14	3,12	Y ₂ O ₃

L= tartarato

6.7 Análise dos produtos gasosos

Os gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos foram monitorados por FTIR e contêm dióxido de carbono como principal produto, devido à descarboxilação e a oxidação da matéria orgânica. O espectro na região do infravermelho do produto liberado na decomposição térmica do tartarato de lantânio, como representativo de todos os compostos, está apresentado na Figura 10.

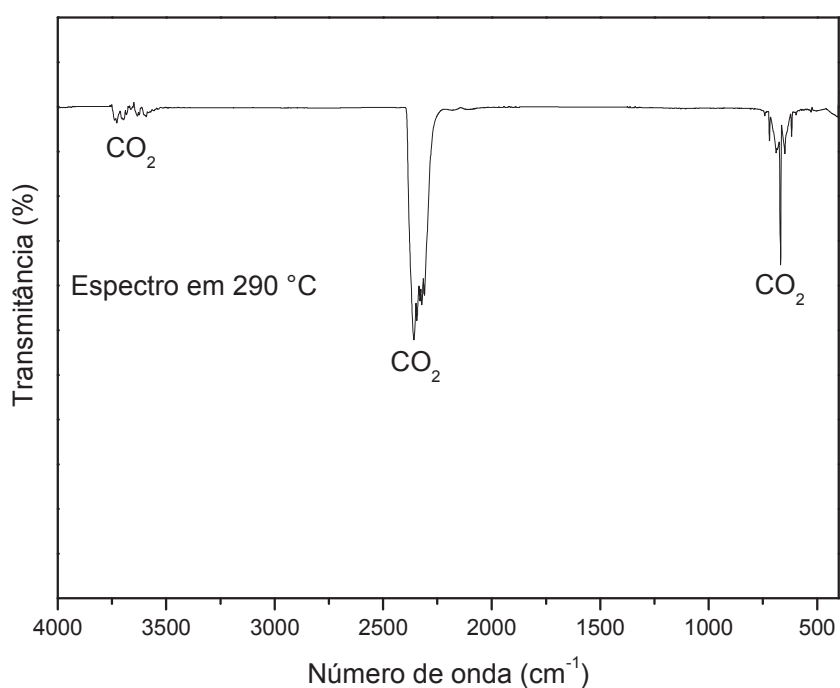


Figura 10. Espectro de infravermelho do gás liberado na decomposição térmica do tartarato de lantânio

7. CONCLUSÃO

Os resultados da complexometria e curvas TG/DTG permitiram estabelecer a fórmula geral para os compostos: $M_2(\text{Tar})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 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 Y(III) e $\text{Tar} = \text{Tartarato}$, com $n = 5$ ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Lu}$ e Y); $n = 5,5$ (Eu e Gd), $n = 4$ ($\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Yb) e $n = 3$ (Ho).

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

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

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

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

As curvas DSC permitiram elucidar eventos térmicos tais como: desidratação, decomposição e oxidação da matéria orgânica.

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

A decomposição térmica dos tartaratos de lantanídeos(III) e ítrio(III) ocorre preferencialmente com a liberação de dióxido de carbono devido à descarboxilação e oxidação da matéria orgânica.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentam estrutura não cristalina.

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/Detalhe.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 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 542 p.
- 19 O'NEIL, M. J. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. Whitehouse Station: Merck & CO, 2001.
- 20 LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 2. ed. São Paulo: Sarvier, 1995. 1232 p.
- 21 FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Ácidos orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença no nosso cotidiano. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 6-10, 2002.

- 22 VICENTE, A. M. **Manual de indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. p. 43.
- 23 VARNAM, A. H. **Bebidas: tecnologia, química y microbiología**. Saragoza: Acribia, 1997. p. 122.
- 24 FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1998. p. 709
- 25 EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1999. p. 49
- 26 RIZZON, L. A.; ZANUZ, M. C.; MIELE, A. Evolução da acidez durante a vinificação de uvas tintas de três regiões vitícolas do Rio Grande do Sul. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 179-183, 1998.
- 27 RUFFNER, H. P. Metabolism of tartaric and malic acids *in Vitis*: a review. **Vitis**, v. 21, n. 3, p. 247-259, 1982.
- 28 MORETTO, E.; ALVES, R. F.; ARCHER, P. M. B.; CAMPOS, C. M. T.; PRUDÊNCIO, A. J. **Vinhos e vinagres (processamento e análises)**. Florianópolis: Ed. UFSC, 1988. 167 p.
- 29 AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDEL, W.; LIMA, U. A. **Biotecnologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. p. 183-207.
- 30 PEDERSON, C. S. **Microbiology of food fermentation**. Westport: AVI, 1971. p. 260-264.
- 31 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia**. Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/alimentos?cat=Aditivos+Alimentares+e+Coadjuvantes+de+Tecnologia.htm>>. Acesso em: 01 dez. 2010.
- 32 YALCIN, D.; OZCALIK, O.; ALTIOK, E.; BAYRAKTAR, O. Characterization and recovery of tartaric acid from wastes of wine and grape juice industries. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 3, p. 767-771, 2008.

- 33 SIMÃO, A. M. **Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico**. São Paulo: Nobel, 1985. v. 1, p. 274.
- 34 CHEM-ONLINE. **Tartaric acid**. Disponível em: <<http://www.chem-online.org/food-ingredient/tartaric-acid.htm>>. Acesso em: 27 jan. 2010.
- 35 FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 139-140.
- 36 FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **GRAS Substances**. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASSubstancesSCOGSDatabase/default.htm>>. Acesso em: 13 abr. 2001.
- 37 MAGA, J. A.; TU, A. T. **Food additive toxicology**. New York: CRC Press, 1995. p. 137-138.
- 38 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Ficha de informação de produto químico. **Ácido tartárico**. 2001. Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ARTARATO%20DE%20AMÔNIO&cod=TARTARATÓ%20DE%20AMÔNIO>. Acesso em: 02 maio 2011.
- 39 TORRES, M. E.; LOPEZ, T.; PERAZA, J.; STOCKEL, J.; YANES, A. C.; GONZALEZ-SILGO, C.; RUIZ-PEREZ, C.; LORENZO-LUIS, P. A. Structural and dielectric characterization of cadmium tartrate. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 10, p. 5729-5732, 1998.
- 40 RAHIMKUTTY, M. H.; RAJENDRA BABU, K.; SHREEDHARAN PILLAI, K.; SUDARSHANA KUMAR, M. R.; NAIR, C. M. K. Thermal behaviour of strontium tartrate single crystals grown in gel. **Bulletin of Material Science**, v. 24, n. 2, p. 249-252, 2001.
- 41 TORRES, M. E.; YANES, A. C.; LOPEZ, T.; STOCKEL, J.; PERAZA, J. F. Characterization and thermal and electromagnetic behaviour of gadolinium-doped calcium tartrate crystals grown by the solution technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 156, n. 4, p. 421-425, 1995.

42 TORRES, M. E.; LOPEZ, T.; STOCKEL, J.; SOLANS, X.; GARCIA-VALLE'S, M.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; GONZALEZ-SILGO, C. Structural characterization of doped calcium tartrate tetrahydrate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, n. 2, p. 491-497, 2002.

43 IVANOV, N. R. Dielectric and crystal-optic properties of lithium ammonium tartrate mono-hydrate ferro-elastic crystal under mechanic stress: piezo-dielectric and piezooptic effects at the phase transition. **Ferroelectric Letters**, v. 2, n. 1, p. 45-49, 1984.

44 FRANCO, J.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, 1993. 402 p.

45 VALASEK, J. Piezo-electric activity of rochelle salt under various conditions. **Physical Review**, v. 19, n. 5, p. 478-491, 1922.

46 MERZ, W. J. The dielectric behaviour of BaTiO₃ single-domain crystals. **Physical Review**, v. 75, n. 4, p. 687-688, 1949.

47 MATTHIAS, B.; HULM, J. K. New ferroelectrics tartrates. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 1, p. 108-109, 1951.

48 DESAI, C. C.; PATEL, A. H.; RAMANA, M. S. V. Studies on electrical conduction and dielectric properties of ferroelectric lead nitrate phosphate and rubidium hydrogen tartrate single crystals. **Ferroelectrics**, v. 102, p. 23-31, 1990.

49 ABDEL-KADER, M. M.; EL-KABBANY, F.; TAHA, S. Physical properties and phase transitions in sodium tartrate dehydrate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 1, n. 4, p. 201-203, 1990.

50 ABDEL-KADER M. M.; EI-KABBANY, F.; TAHA, S.; ABOSEHLY, A.; TAHOON, K. K.; EL-SHARKAWY, A. Thermal and electrical properties of ammonium tartrate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, n. 5, p. 655-658, 1991.

51 GON, H. B. Ferroelectricity in calcium tartrate single crystals grown by gel technique. **Journal of Crystal Growth**, v. 102, n. 3, p. 501-504, 1990.

52 YANES, A. C.; LOPEZ, T.; STOCKEL, J.; PERAZA, J. F.; TORRES, M. E. Characterization and thermal and electromagnetic behaviour of manganese tartrate crystals grown by the silica gel technique. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 10, p. 2683-2686, 1996.

- 53 LOPEZ, T.; STOCKEL, J.; PERAZA, J. F.; TORRES, M. E. Infrared spectroscopy, thermal and electromagnetic studies of zinc tartrate single crystals grown by the silica-gel technique. **Crystal Research and Technology**, v. 3, n. 5, p. 677-683, 1995.
- 54 ARORA, S. K.; PATEL, V.; PATEL, R. G.; AMIN, B.; KOTHARI, A. Electrical characterization of strontium tartrate single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 5, p. 965-973, 2004.
- 55 ARORA, S. K.; PATEL, V.; KOTHARI, A. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of strontium tartrate crystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 323-330, 2004.
- 56 KOTRU, P. N.; RAINA, K. K.; KOUL, M. L. Characterization and thermal behavior of gel grown mixed rare-earth (didymium) tartrate crystals. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 11, p. 3933-3940, 1986.
- 57 KOTRU, P. N.; GUPTA, N. K.; RAINA, K. K.; SHARMA, I. B. Characterization and thermal behavior of gel-grown gadolinium tartrate crystals. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 1, p. 83-89, 1986.
- 58 WANT, B.; AHMAD, F.; KOTRU, P. N. Crystal growth and characterization of gadolinium tartrate trihydrate: $Gd(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) \cdot 3H_2O$. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, p. 337-247, 2006.
- 59 MANNA, S. B.; ZANGRANDO, E.; RIBAS, J.; CHAUDHURI, N. R. Carboxylato-bridged 3D polymeric networks of Gd(III): synthesis, crystal structure, magnetic property and thermal behavior. **Polyhedron**, v. 25, p. 1779-1786, 2006.
- 60 WANT, B.; AHMAD, F.; KOTRU, P. N. Dielectric characterization of gadolinium tartrate trihydrate crystals. **Materials Science and Engineering A**, v. 443, p. 270-276, 2007.
- 61 KOTRU, P. N.; RAINA, K. K.; KOUL, M. L. Characterization and thermal behavior of gel grown dysprosium tartrate ($Dy_2(C_4H_4O_6)_3$) undecahydrate. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, n. 6, p. 711-714, 1987.
- 62 MANSOTRA, V.; RAINA, K. K.; KOTRU, P. N.; KOUL, M. L. Characterization and thermal behaviour of praseodymium tartrate crystals grown by the silica gel technique. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 24, p. 6729-6735, 1991.
- 63 JAIN, A.; KOTRU, P. N.; KAUL, M. L. Characterization of gel-grown pure and mixed spherulitic crystals of yttrium and samarium tartrates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 38, p. 332-336, 1994.

- 64 JAIN, A.; BHAT, S.; PANDITA, S. J.; KAUL, M. L.; KOTRU, P. N. Thermal behaviour of gel-grown pure and mixed rare earth tartrates of yttrium and samarium. **Bulletin of Material Science**, v. 20, n. 8, p. 1089-1096, 1997.
- 65 KUMAR, S.; KAUR, B.; KOTRU, P. N.; BAMZAI, K. K. Dielectric, ferroelectric and thermal studies of gel grown yttrium tartrate (YT) crystals. **Ferroelectrics**, v. 332, p. 167-185, 2006.
- 66 KUMAR, S.; KAUR, B.; KOTRU, P. N.; BAMZAI, K. K. Dielectric and ferroelectric studies on gel grown samarium tartrate (SmT) crystals. **Ferroelectrics**, v. 350, p. 5-21, 2007.
- 67 BAMZAI, K. K.; KUMAR, S. Studies on kinetics and mechanism of thermal decomposition of yttrium tartrate trihydrate crystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 200-207, 2008.
- 68 DEB, N. Thermal decomposition behaviour of lanthanum(III) tris-tartrate lanthanate(III) decahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 227-237, 2004.
- 69 WANT, B.; AHMAD, F.; KOTRU, P. N. Dielectric and thermal characteristics of gel grown single crystals of ytterbium tartrate trihydrate. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9324-9330, 2007.
- 70 WANT, B.; AHMAD, F.; KOTRU, P. N. Single crystal growth and characterization of holmium tartrate trihydrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 299, p. 336-343, 2007.
- 71 WANT, B.; AHMAD, F.; KOTRU, P. N. Dielectric and thermal behaviour of holmium tartrate trihydrate crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 8, p. 822-828, 2007.
- 72 ATHAR, M.; LI, G.; SHI, Z.; CHEN, Y.; FENG, S. Hydrothermal synthesis and structural characterization of a family of lanthanide tartrates: $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm). **Solid State Sciences**, v. 10, p. 1853-1859, 2008.
- 73 RADECKI, A.; WESOLOWSKI, M. The thermal decomposition of bismuth(III) compounds used in medicine. **Thermochimica Acta**, v. 17, p. 217-229, 1976.
- 74 SCHMID, R. L.; FELSCHE, J. Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{II})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{II})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Determination of mechanism by means of simultaneous thermal analysis and mass spectrometry. **Thermochimica Acta**, v. 59, p. 105-114, 1982.

75 PATEL, M. C.; RAY, A.; VENKATARAMAN, A. Studies on the thermal dehydration of $\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and its molecular structure from infrared spectral data. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 5, p. 749-754, 1997.

76 SURYANARAYANA, K.; DHARMAPRAKASH, S. M. Physico-chemical characterization of calcium strontium tartrate crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 10, 1599-1602, 1997.

77 SURYANARAYANA, K.; DHARMAPRAKASH, S. M. Crystal growth and characterization of barium doped calcium tartrate tetrahydrate crystals. **Materials Letters**, v. 42, p. 92-96, 2000.

78 YAO, H.; JI, M.; JI, S.; JIANG, Y.; LI, L.; AN, Y. A microporous chiral metal coordination polymers: solvothermal synthesis and structural characterization of $\text{KMn}_2[(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, p. 440-442, 2007.

79 RODRIGUES, E. C.; CARVALHO, C. T.; SIQUEIRA, A. B.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid tartrates of some bivalent metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 496, p. 156-160, 2009.

80 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.

81 AMBROZINI, B.; DAMETTO, P. R.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid tartrates of heavy trivalent lanthanides and yttrium (III). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2001. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/t287376l7024260t/fulltext.pdf>>. Acesso em: 29 abr. 2011.

82 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.

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

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

85 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.

86 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.

87 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.

88 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.

89 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. **Thermochemica Acta**, v. 451, n 1, p. 149-155, 2006.

90 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.

91 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.

92 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.

93 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.

94 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.