

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DOS 2-METOXIBENZOATOS DE LANTANÍDEOS NO
ESTADO SÓLIDO**

Adriano Buzutti de Siqueira

Araraquara
2008

ADRIANO BUZUTTI DE SIQUEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DOS 2-METOXIBENZOATOS DE LANTANÍDEOS 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
2008

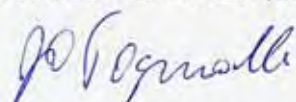
ADRIANO BUZUTTI DE SIQUEIRA

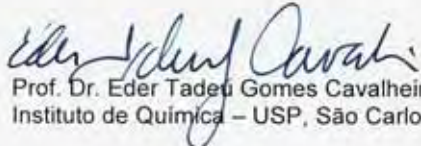
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

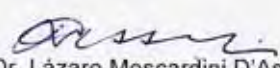
Araraquara, 18 de julho de 2008.

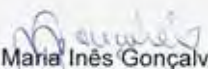
BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. João Olímpio Tognolli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro
Instituto de Química – USP, São Carlos


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


Profª Drª Maria Inês Gonçalves Leles
Universidade Federal de Goiás – UFG, Goiânia

Adriano Buzutti de Siqueira

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Adriano Buzutti de Siqueira
Filiação João Bosco de Siqueira e Maria Aparecida Buzutti de Siqueira
Nascimento 07/02/1981 - Cuiabá/MT - Brasil
Carteira de Identidade 12451550 SSP - MT - 21/03/1997
CPF 86982001172

Formação Acadêmica/Titulação

2003 Doutorando em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil
Título: Preparação, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 2-metóxi-benzoatos de lantanídeos e ítrio, no Estado Sólido.
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

1999 - 2002 Graduação em Licenciatura Plena Em Química.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiaba, Brasil

Formação complementar

2000 - 2000 Curso de curta duração em Pesquisa Participativa Para Formação Profissional.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiaba, Brasil

2001 - 2001 Curso de curta duração em Química Nova na Escola.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiaba, Brasil

2002 - 2002 Curso de curta duração em Catálise Homogênea Em Processos Industriais.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

2002 - 2002 Curso de curta duração em Abordagens de Conteúdos de Química no Ensino.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiaba, Brasil

2004 - 2004 Curso de curta duração em Metrologia Científica e Legal de Massa.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Sao Paulo, Brasil

2004 - 2004 Curso de curta duração em Fundamentos de Análise Térmica TG, DSC, DTA, TMA. Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, Brasil

2005 - 2005 Curso de curta duração em Filmes Finos. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2005 - 2005 Curso de curta duração em História da Ciência. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, BANNACH, Gilbert, RODRIGUES, Emanuel Carlos, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, IONASHIRO, Massao. Solid-state 2-methoxybenzoates of light trivalent lanthanides. Synthesis, characterization and thermal behaviour. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. , v.91, p.897 - 902, 2008.
2. LOCATELLI, José Roberto, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, IONASHIRO, Massao. Thermal decomposition of solid state compounds of lanthanide and yttrium benzoates in CO₂ atmosphere. *Eclética Química (Araraquara)*. , v.33, p.43 - 48, 2008.
3. IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Massao. 2-METHOXYBENZYLIDENEPYRUVATE WITH HEAVIER TRIVALENT LANTHANIDES AND YTTRIUM(III): Synthesis and characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. , v.92, p.953 - 959, 2008.
4. BANNACH, Gilbert, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, IONASHIRO, Elias Yuki, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Massao. Solid-state compounds of 2-chlorobenzylidenepyruvate with some bivalent metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. , v.90, p.873 - 879, 2007.
5. SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Massao. Synthesis, Characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoates with some bivalent transition metal ions. *Química Nova*. , v.30, p.318 - 322, 2007.
6. LOCATELLI, José Roberto, RODRIGUES, Emanuel Carlos, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of yttrium and lanthanide benzoates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. , v.90, p.737 - 746, 2007.
7. SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour on solid pyruvates of light trivalent lanthanides. *Eclética Química (Araraquara)*. , v.32, p.49 - 54, 2007.
8. Dametto, P. R., SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides. *Eclética Química (Araraquara)*. , v.32, p.17 - 21, 2007.
9. RODRIGUES, Emanuel Carlos, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides. *Thermochimica Acta*. , v.451, p.149 - 155, 2006.
10. RODRIGUES, Emanuel Carlos, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with lanthanum (III) and trivalent lighter lanthanides. *Eclética Química*. , v.31, p.21 - 30, 2006.
11. CARVALHO, Cláudio Teodoro de, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 2-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. *Eclética Química*. , v.30, p.19 - 26, 2005.
12. RODRIGUES, Emanuel Carlos, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. 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, p.323 - 328, 2005.
13. VALLEJO, Adriana Cossu, SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, RODRIGUES, Emanuel Carlos,

IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate of some bivalent transition metal ions. *Eclética Química.* , v.30, p.7 - 13, 2005.

Artigos aceitos para publicação

1. SIQUEIRA, Adriano Buzutti de, CARVALHO, Cláudio Teodoro de, IONASHIRO, Elias Yuki, BANNACH, Gilbert, RODRIGUES, Emanuel Carlos, IONASHIRO, Massao. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 2-methoxybenzoates of trivalent metals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , 2008.

DEDICATÓRIA

*A minha esposa Adriana e filha Gabriela,
Aos meus pais, João Bosco e Maria Aparecida,
Aos meus sogros, Ronaldo e Neide
Aos meus avós, Mildo, Maria, Lucinda,
Aos meus irmãos, Arnaldo e André,
Aos meus cunhados, Rosy e Rodrigo,
Aos meus compadres, Marcos e Amanda,
E aos meus afilhados, Heitor, Felipe e Yuri.*

AGRADECIMENTOS

Neste espaço quero agradecer não somente àqueles que contribuíram para a realização desta tese, mas agradecer também àquelas pessoas que me incentivaram e me deram condições de iniciá-la.

Por isso quero começar agradecendo aos meus pais, João Bosco e Maria Aparecida por terem acreditado em mim, até mais do que eu mesmo. Eles que em todos os momentos fáceis e difíceis, buscaram nos proporcionar, a mim e aos meus dois irmãos, uma boa educação, pois eles fazem parte de um seleto grupo de brasileiros que ainda acreditam na educação como a melhor herança que os pais podem deixar para seus filhos.

Depois do incentivo à realização, proporcionada por um grande amigo, Isac, a quem agradeço pela indicação do Massao para me orientar no início do Mestrado.

Da realização deste Doutorado, o maior agradecimento vai para o meu orientador Massao, ele que sempre demonstrou uma grande preocupação com todos os seus orientados, nos tratando sempre de forma companheira e visando sempre o nosso sucesso. Como ele sempre diz: *“eu trabalho para que meus alunos possam ser melhores do que eu”*, mesmo nos dando toda esta responsabilidade, esta é uma forma de demonstrar todo o seu empenho em nossa evolução profissional e pessoal.

Não se pode dizer que sua orientação foi restrita à tese, mas sim em tudo que se passou em minha vida nos últimos 5 anos. Quando eu vim

para o IQ iniciar o meu Mestrado fiquei muito assustado pela minha deficiência em química, e principalmente a falta de experiência no laboratório. Graças à paciência do Massao e de todos os companheiros de laboratório pude, aos poucos, ir suprindo estas deficiências. Sempre incentivado, pude estudar e refazer algumas disciplinas da graduação para preencher algumas deficiências.

As dúvidas eram tantas que muitas vezes era necessário que ficássemos depois do horário de expediente discutindo e aprendendo sobre química, política, educação, universidades e futebol (fruto de muitas cervejas com gosto de pena).

Ao grande amigo Gilbert, pelos conselhos e toda ajuda inicial, pelas ajudas computacionais, por estar sempre ensinando tudo que aprendera.

Ao grande amigo Emanuel, por ter compartilhado todas as dificuldades iniciais e pela várias discussões, principalmente nos estágios de docência.

Ao grande amigo Elias, pelas conversas descontraídas e brincadeiras que alegravam o nosso laboratório, e pelos ensinamentos relacionados à utilização dos equipamentos.

Ao grande amigo Cláudio, por toda a ajuda e discussões sempre construtivas que o mesmo nos proporcionou.

Ao LATIG desta época, onde todas estes amigos citados acima conviviam de forma inexplicavelmente harmoniosa.

Ao meu grande amigo, compadre, e irmão por consideração Marcos (Amarelo), por todo o companheirismo e amizade que nos persegue desde

os tempos de graduação. À sua esposa Amanda, pela amizade e cervejadas, cultivadas nos últimos anos.

Aos amigos de graduação: Danilo e esposa, Leandro e esposa, Edimárcio e esposa, Yuseft e esposa, Adley, Ricardo e esposa, muito obrigado pela amizade.

À Profa. Dra. Mauricéa Nunes, minha orientadora de iniciação científica, pelo meu início a pesquisa e pelas várias discussões e aprendizado em ensino de química.

Muito obrigado aos técnicos e amigos do laboratório didático: Válter, Poli, Maria e Ricardinho.

Ao Ricardo pelas análises de raios X e à Irene, pelas análises de IV.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela sua participação na banca do exame de qualificação para a passagem direta para o Doutorado, pela recepção sempre amigável na USP de São Carlos.

Ao Prof. Dr. João Olimpio Tognolli, pela sua participação na banca do exame de qualificação para a passagem direta para o Doutorado, e pela supervisão e aprendizado no estágio de docência na disciplina de Química Analítica Quantitativa.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso, pela supervisão e pelo aprendizado no estágio de docência na disciplina de Química Analítica Qualitativa.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro, pelo aprendizado e discussões relacionadas aos resultados obtidos nos espectros de absorção no infravermelho.

Ao Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto e a Profa. Dra. Helena Redigolo Pezza, pela participação e sugestões dadas no exame de qualificação do doutorado.

Aos amigos do Fritz Feigel: Paulo, Patrícia, Fritz, Mara, Lili, Sara, Zé Rufino, Rodrigo, pelos momentos de descontração.

Aos amigos do LATEQS e GQATP pela recepção sempre amigável e pelas análises elementares e de IV.

Ao Alexandre pela amizade e ensinamentos na elucidação e interpretação dos resultados do Monocristal.

Ao Treu pelos ensinamentos e pela ajuda no tratamento de dados resultantes do cálculo teórico.

À Sandra, Patricia, Célia e Wênnia da secretária de pós graduação pela ajuda em todos os momentos da tese.

À Patricia e a Bia, pela paciência, amizade e ajuda neste término de trabalho.

À Capes, pela bolsa concedida.

A todos os funcionários do IQ.

E um especial agradecimento a minha esposa Adriana pela paciência, compreensão, companheirismo e força dada em todos os momentos.

À todos muito obrigado

“Eu não me envergonho de corrigir e
mudar as minhas opiniões, porque
não me envergonho de raciocinar e aprender.”

Alexandre Herculano

RESUMO

Foram sintetizados no estado sólido os compostos Ln-2-MeO-Bz, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes e Y (III) e 2-MeO-Bz representa o 2-metoxibenzoato. Os compostos foram sintetizados por adição estequiométrica, sob agitação, do ligante nas respectivas soluções de cloretos ou nitratos de lantanídeos. A precipitação dos compostos só ocorreram quando as soluções foram parcialmente evaporadas em banho maria. A caracterização dos compostos foi realizada utilizando-se de métodos convencionais: 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 simultânea) e TG - DTA (termogravimetria - análise térmica diferencial simultânea) e DSC (Calorimetria exploratória diferencial). Estas técnicas puderam dar informações sobre desidratação, modos de coordenação, comportamento térmico, estequiometria e estrutura dos compostos sintetizados. Com os resultados das curvas TG e da complexometria, pôde-se estabelecer a fórmula geral de cada composto sintetizado. Pela análise dos difratogramas de raios X foi observado que todos os compostos sintetizados são cristalinos e que os compostos de lutécio e itérbio são isomorfos. A observação dos espectros de infravermelho teórico e experimental sugerem uma coordenação bidentada sem equalização de cargas entre o 2-metoxibenzoato e os seus 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: síntese, 2-metoxibenzoato, caracterização, comportamento térmico

ABSTRACT

Solid state Ln 2-MeO-Bz compounds, where Ln stands for trivalent La to Lu and Y (III) and 2-MeO-Bz is 2-methoxybenzoate, have been synthesized. The solid state compounds were prepared by stoichiometric relation adding slowly, with continuous stirring the ligand solution to the respective metal chloride or nitrate solutions. No precipitate was observed during the addition of sodium 2-methoxybenzoate; however the precipitate was obtained when the solution was evaporated in a water bath. Simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis and complexometry, were used to characterize and to study the thermal behaviour of these compounds. The results led to information about composition, dehydration, coordination mode, structure, thermal behaviour and thermal decomposition of the isolated compounds. From TG curves and complexometry results, a general formula could be established for these compounds in the solid state. The X-ray powder patterns pointed out that the synthesized compounds have a crystalline structure without evidence concerning to the formation of isomorphous series, except the ytterbium and lutetium compounds. The experimental and theoretical infrared spectroscopy data suggest that 2-metoxibenzoate acts as a bidentate bond with an incomplete equalization of bond lengths in the carboxylate anion. The TG-DTA and DSC curves provided previously unreported information concerning the thermal behaviour and thermal decomposition of these compounds.

Keywords: synthesis, 2-methoxybenzoate, characterization, thermal behavior.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação estrutural plana do (a) ácido benzóico; e do (b) ânion benzoato	2
Figura 2. Representação estrutural plana do ácido 2-metoxibenzóico	2
Figura 3. Metabolismo do ácido benzóico.....	34
Figura 4. Contorno da degradação aromática anaeróbica. Oxidação do benzoato a CO ₂ via acetil-CoA.....	36
Figura 5. Curvas TG dos: (a) La(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m = 7,250 mg); (b) Ce(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,250 mg); (c) Pr(2-MeO-Bz) ₃ (m=7,390mg); (d) Nd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,290mg); (e) Sm(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,325mg); (f) Eu(2-MeO-Bz) ₃ .0,3H ₂ O (m=7,560mg); (g) Gd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,391mg); (h) Tb(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,295mg); (i) Dy(2-MeO-Bz) ₃ .5H ₂ O (m=6,580 mg); (j) Ho(2-MeO-Bz) ₃ .3,5H ₂ O (m=7,210mg); (k) Er(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=6,689mg); (l) Tm(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=7,230mg); (m) Yb(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O(m=7,130mg); (n) Lu(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=7,360mg); (o) Y(2-MeO-Bz) ₃ .3.9H ₂ O (m=7,090mg).	70
Figura 6. Curvas TG-DTA e TG/DTG' dos: (a) La(2-MeO-Bz) ₃ .0,5H ₂ O (m=6,890mg); (b) Ce(2-MeO-Bz) ₃ (m=7,247mg); (c) Pr(2-MeO-Bz) ₃ .0,3H ₂ O (m=7,167mg); (d) Nd(2-MeO-Bz) ₃ (m=7,426mg); (e) Sm(2-MeO-Bz) ₃ .2H ₂ O (m=7,334mg); (f) Eu(2-MeO-Bz) ₃ .3H ₂ O (m=6,945mg); (g) Gd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,309mg); (h) Tb(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=7,254mg); (i) Dy(2-MeO-Bz) ₃ .5H ₂ O (m=6,913mg); (j) Ho(2-MeO-Bz) ₃ .3,5H ₂ O (m=6,858mg); (k) Er(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=6,357mg); (l) Tm(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=7,010mg); (m) Yb(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=7,006mg); (n) Lu(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=6,657mg); (o) Y(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=6,676mg).	80
Figura 7. Curvas (a) TG-DTA e (b) TG/DTG do Na(2-MeO-Bz) (m=7,810mg)	81
Figura 8. Raios X dos compostos de Pr (a) depois e (b) antes de aquecer à 115°C	1
Figura 9. Curva de DSC de aquecimento e resfriamento do 2-metoxibenzoato de disprósio tetra hidratado (como representativo de todos os compostos que sofrem transição de fase reversível).	89
Figura 10. Curvas DSC dos: (a) La(2-MeO-Bz) ₃ .0,5H ₂ O (m=5,197mg); (b) Ce(2-MeO-Bz) ₃ (m=4,917mg); (c) Pr(2-MeO-Bz) ₃ .0,3H ₂ O (m=5,132mg); (d) Nd(2-MeO-Bz) ₃ (m=4,800mg); (e) Sm(2-MeO-Bz) ₃ .2H ₂ O (m=4,930mg); (f) Eu(2-MeO-Bz) ₃ .3H ₂ O (m=4,530mg); (g) Gd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=4,952mg); (h) Tb(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=5,355mg); (i) Dy(2-MeO-Bz) ₃ .5H ₂ O (m=5,123mg); (j) Ho(2-MeO-Bz) ₃ .3,5H ₂ O (m=5,084mg); (k) Er(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=4,900mg); (l) Tm(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=5,296mg); (m) Yb(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=5,004mg); (n) Lu(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O (m=4,804mg); (o) Y(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O (m=4,969mg).	91
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzóico.	91

Figura 12. Estrutura do dímero do ácido 2-metoxibenzoico otimizada no programa Gaussian 98.....	92
Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-metoxibenzoato de sódio.....	93
Figura 14. Espectro de absorção na região do Infravermelho do (a) ácido 2-metoxibenzoico e dos 2-metoxibenzoatos de (b) Na, (c) La, (d) Ce, (e) Pr, (f) Nd, (g) Sm, (h) Eu, (i) Gd, (j) Tb, (k) Dy, (l) Ho, (m) Er, (n) Tm, (o) Yb, (p) Lu, (q) Y.....	96
Figura 15. A estrutura I é característica de compostos de modo de coordenação monodentado, a estrutura II está relacionada a compostos com modo de coordenação BIDENTADOS quelantes ou endobidentado e a estrutura III a compostos com modo de coordenação bidentado em ponte ou exobidentado.....	97
Figura 16. Proposta da estrutura do 2-metoxibenzoato de lantânio otimizada no programa Hyperchem 7.0 pelo método semi-empírico AM1.	98
Figura 17. Espectro de absorção na região do Infravermelho do (a) $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3$ experimental e (b) $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3$ teórico.....	99
Figura 18. Modelo estrutural do $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3$ otimizado no programa Gaussian 98.	101
Figura 19. Modelo estrutural do $\text{Na}(\text{2-MeO-Bz})$ otimizado no programa Gaussian 98..	102
Figura 21. Unidade assimétrica do $\text{Dy}(\text{2MeO-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida pelo ORTEP mostrando geometria ao redor do centro metálico e as ligações de hidrogênio.	106
Figura 22. Diagrama do $\text{Dy}_2(\text{2MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	107
Figura 23. Dímero do $\text{Dy}_2(\text{2MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mostrada pelo ORTEP.	108
Figura 24. Cadeia polimérica supramolecular gerada pelo empacotamento do $\text{Dy}_2(\text{2MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	109

Lista de Tabelas

Tabela 1. Aplicações da Análise Térmica em Química ¹¹	22
Tabela 2. Constantes de estabilidade das terras raras com o EDTA ¹⁷ :.....	28
Tabela 3. Toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio ⁴⁷	33
Tabela 4. Remoção de ácido benzóico em matrizes de águas e solos.....	35
Tabela 5. Cálculo teórico e termogravimétricos dos 2-metóxi-benzoatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho ⁸²⁻⁸⁴	53
Tabela 6. Reagentes utilizados na síntese dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio	56
Tabela 7. Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados.	59
Tabela 8. Intervalo de temperatura (θ) e perda de massa (Δm) observada em cada etapa das curvas TG dos compostos.	67
Tabela 9. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.	74
Tabela 10. Dados analíticos e termoanalíticos* dos compostos.....	83
Tabela 11. Dados espectroscópicos dos 2-metóxi-benzoatos de Na, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.....	95
Tabela 12. Parâmetros teóricos do H-(2-MeO-Bz), Na-(2-MeO-Bz), La(2-MeO-Bz) ₃	99
Tabela 13. Cargas atômicas Mulliken ⁹⁵ para os principais átomos do La(2-MeO-Bz) ₃ , Na(2-MeO-Bz) e H(2-MeO-Bz).	100
Tabela 14. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura.....	105
Tabela 15. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) principais.	107

Sumário

I. Introdução.....	18
I.1 – Análise Térmica	19
I.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	23
I.2.1 – Modelagem Molecular- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho teórico	25
I.3 – Difratomia de raios X.....	26
I.4 - Análise Elementar.....	27
I.5 – Complexometria com EDTA	28
II. Revisão Bibliográfica	29
II.1 - Ácido benzóico e DERIVADOS	29
II.1.1 - Descrição Geral	29
II.1.2 - A utilização do ácido benzóico e seus derivados.....	31
II.1.3 - Toxicologia	32
II.1.4 - Níveis Ambientais	34
II.2 - Terras raras.....	36
II.3 - Estudo em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados.	44
II.4 - Estudo com o ácido benzóico e seus derivados no estado sólido	47
III. Objetivo.....	55
IV. Parte Experimental	56
IV.1 - Síntese dos compostos	56
IV.1.1 - Reagentes.....	56
Reagentes	56
Procedência	56
IV.1.2 - Preparação dos cloretos metálicos.....	57
IV.1.3 – Preparação do ligante 2-metoxibenzoato de sódio	57
IV.1.4 - Preparação dos 2-metoxibenzoatos metálicos.....	58
IV.2. Métodos e Técnicas	60
IV.2.1 - Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), termogravimetria – Análise Térmica Diferencial (TG–DTA)	60
IV.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial.....	61
IV.2.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	61
IV.2.4 - Difratomia de raios X.....	61

IV.2.5 - Titulometria de Complexação	62
IV.2.6 – Análise Elementar	62
V. Resultados e Discussão.....	63
V.1 - Curvas TG, TG-DTA e TG/DTG	63
V.1.2 – Curvas TG dos 2-metóxi-benzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio obtidas na termobalança.....	64
V.1.3 – Curvas TG-DTA e TG/DTG dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio (Ln-2MeO-Bz) obtidas equipamento simultâneo.	71
V.1.4 - Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de sódio.....	80
V.2 – Resultados de análise elementar	82
V.3 - Curvas DSC.....	84
V.3.1 - 2-metoxibenzoato de Lantânio.....	85
V.3.2 - 2-metoxibenzoato de cério	85
V.3.3 - 2-metoxibenzoatos de praseodímio	86
V.3.4 - 2-metoxibenzoatos de neodímio.	86
V.3.5 - 2-metoxibenzoatos de samário	87
V.3.6 - 2-metoxibenzoatos de európio.....	87
V.3.7 - 2-metoxibenzoatos de gadolínio, térbio, disprósio, hólmio.....	87
V.3.8 - 2-metoxibenzoatos de érbio	88
V.3.9 - 2-metoxibenzoatos de túlio, itérbio, lutécio	88
V.3.10 - 2-metoxibenzoatos ítrio	89
V.4 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho	91
V.4.1 - Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos.....	91
V.4.2 - Modelagem Molecular	99
V.5 - Difractogramas de raios X:	103
V.5.1 - Determinação de estrutura por monocristal	104
V.6 – Comparação dos benzoatos e seus derivados com Lantanídeos	110
VI. Conclusão.....	111
VII. Perspectivas	112

I. Introdução

Várias técnicas de análise térmica têm sido desenvolvidas desde o início do século passado, com o intuito de estudar o comportamento da matéria em função da temperatura.

Segundo Mackenzie: A análise térmica é "um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura".¹

Verifica-se um aumento relativamente grande de pesquisas que utilizam as técnicas termoanalíticas, principalmente a termogravimetria/termogravimetria derivada TG/DTG; termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para caracterizar e estudar o comportamento térmico de materiais, sejam estes inéditos ou não.

O ácido benzóico, os benzoatos e seus derivados têm muitas aplicações, principalmente nas indústrias farmacêutica, química e alimentícia. Na literatura existem muitos trabalhos relacionados com lantânio e lantanídeos, cujos compostos são usados em "laser", termoluminescência, supercondutividade, etc; desempenhando importante papel na melhoria da atividade humana.

A coordenação dos benzoatos e seus derivados com metais de transição bivalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e lantanídeos, tem sido estudados no laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) do

Instituto de Química da UNESP (Araraquara-SP) sob orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro e colaboradores²⁻¹⁰. No desenvolvimento destes trabalhos são utilizadas técnicas termoanalíticas como termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e técnicas complementares: complexometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X pelo método do pó.

1.1 – Análise Térmica

O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas foram resultados do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção, ver Tabela 1¹¹, pág. 22.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. As técnicas mais difundidas são:

1. Termogravimetria (TG): a propriedade física medida é a massa e esta medida é realizada em uma termobalança. 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.

2. Termogravimetria derivada (DTG): neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus, obtidos nas curvas TG, são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.
3. Análise térmica diferencial (DTA): a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre o material de referência e amostra. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa pré-estabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas

presente na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.

4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC): a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência. Através das técnicas DTA e DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, e outras. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Tabela 1. Aplicações da Análise Térmica em Química¹¹

Substâncias	Tipos de Estudo
Catalisadores	Reações de decomposição
Polímeros	Diagrama de fase
Graxas Lubrificantes	Cinética de reação
Óleos e gorduras	Reações em estado sólido
Compostos de Coordenação	Catálise
Carboidratos	Calores de adsorção
Aminoácidos e proteínas	Calores de reação
Sais Hidratados	Calores de polimerização
Óxidos de metais e não-metals	Calores de sublimação
Carvão e petróleo	Calores de transição
Fibras Têxteis naturais e artificiais	Reações de solvatação
Produtos Naturais	Reações Gás-Sólido
Substâncias orgânicas	Danos provocados por radiação

O estudo do comportamento térmico de materiais sob e durante aquecimento controlado, foi introduzido no Brasil pelo Prof. Dr. 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, publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras¹¹.

1.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Em termos genéricos, se pode definir espectroscopia como o estudo da interação de qualquer tipo de radiação eletromagnética com a matéria. Dessa forma, toda manifestação que nossos olhos percebem, por exemplo, é um tipo de espectroscopia. Muitos outros fenômenos naturais referem-se à interação entre luz e matéria. O arranjo dos átomos para compor a forma geométrica da molécula será um componente importante nesse assunto, tanto para averiguar os efeitos das transições dos elétrons, como também dos núcleos dos átomos componentes da estrutura molecular¹².

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria, pode então ocorrer uma transição entre os estados energéticos. De acordo com a energia da radiação eletromagnética, as transições entre os estados ocorrem diferenciadamente, e pode-se dividí-las em vários tipos, como por exemplo: transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Todas as moléculas compostas por dois ou mais átomos ligados quimicamente, podem interagir com a radiação eletromagnética e apresentar vibrações envolvendo ligações químicas, seja através do aumento da distância média de ligação, seja através da deformação de ângulos específicos formados pelos átomos.

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. Porém

alguns estudos nas regiões do infravermelho próximo ($12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($200-10 \text{ cm}^{-1}$) tem se mostrado importante para a caracterização de alguns compostos. A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho consiste na investigação da interação entre radiação infravermelha e matéria. Quando uma substância é exposta a radiações de infravermelho, a quantidade da radiação absorvida é diferente para cada grupo funcional, por isso, ela é uma das técnicas mais utilizadas na identificação e caracterização de compostos.

Na química de coordenação esta técnica é de grande importância, pois, por meio dela, é possível identificar as vibrações características dos componentes do ligante que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal – ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal – ligante são de difícil interpretação, pois nesta região também ocorrem as vibrações do retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido. A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximo a estes. É importante o

conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas¹³.

Kalinowska e colaboradores¹⁴ descrevem em seu trabalho, utilizando-se técnicas experimentais (FT-IR, FT-Raman, UV e RMN de H¹ e C¹³) e teóricas (cálculo computacional), as mudanças que ocorrem nos estados vibracionais do ácido 2-metoxibenzoico, com a formação de sais de Li, Na, K, Rb ou Cs.

São investigados mecanismos moleculares concernente à influência de metais nos sistemas eletrônicos de ligantes biologicamente importantes, como o 2-metoxibenzoato, que podem ser aplicados na pesquisa de novas moléculas antimicrobianas e antitumorais¹⁴.

I.2.1 – Modelagem Molecular- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho teórico

Modelagem Molecular compreende um número de ferramentas e métodos teóricos que tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; elas são usadas para descrever as estruturas eletrônicas das moléculas, suas propriedades, como: estado de transição, equilíbrio de reações e propriedades termodinâmicas, entre outras.

Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis desde átomos isolados a biomacromoléculas.

1.3 – 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, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. 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.¹⁵

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 mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Portanto, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, 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 λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), 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)¹⁵.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, 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 conseqüência, distintas para os diversos planos cristalinos¹⁵.

I.4 - Análise Elementar

O método consiste na combustão completa de uma amostra de massa conhecida do material orgânico e determinação da massa de gás carbônico (CO₂) e de água (H₂O) formada. 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) necessária para calcular a porcentagem de carbono e de hidrogênio na amostra¹⁶.

O analisador CHNS é um instrumento automático que analisa os elementos mais comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Este método está baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO₂, H₂O, N₂ e SO₂. 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 amostra¹⁶.

1.5 – Complexometria com EDTA

As elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, Tabela 2, são associadas à capacidade do ligante agir como um quelato hexadentado, o qual forma complexos octaédricos com vários íons. As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica¹⁷.

Tabela 2. Constantes de estabilidade das terras raras com o EDTA¹⁷:

Metal	Log K (MEDTA)
La ⁺³	15,1
Ce ⁺³	15,8
Pr ⁺³	16,2
Nd ⁺³	16,4
Sm ⁺³	17,0
Eu ⁺³	16,9
Gd ⁺³	17,0
Tb ⁺³	17,6
Dy ⁺³	17,8
Ho ⁺³	17,9
Er ⁺³	18,1
Tm ⁺³	19,0
Yb ⁺³	19,1
Lu ⁺³	19,5
Y ⁺³	18,0

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, porém, é mais adequado usar as soluções em pH

5-6, sem ácido taratárico ou cítrico, com alaranjado de xilenol ou azul de metiltimol como indicador.

II. Revisão Bibliográfica

II.1 - Ácido benzóico e DERIVADOS

II.1.1 - Descrição Geral

O **ácido benzóico**, C_6H_5COOH , é um composto aromático classificado como ácido carboxílico (ou especificamente, ácido monocarboxílico), Figura 1(a). Seu anel aromático é similar ao do benzeno, contendo o grupo carboxila ligado diretamente a ele. É um composto sólido cristalino, branco, de massa molar igual a $122,12 \text{ g mol}^{-1}$, e que apresenta ponto de fusão em $122,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (podendo sublimar) e ponto de ebulição em $249,2 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁵ A sua solubilidade em água é baixa ($2,9 \text{ g L}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$) e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de dissociação ácida, $K_a = 6,4 \times 10^{-5}$ e $\text{p}K_a = 4,20$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$); é solúvel em etanol e muito pouco solúvel em benzeno e acetona¹⁸.

O benzoato de sódio, Figura 1(b), é um pó cristalino estável, de sabor suave e adstringente, com solubilidade em água de $66\text{g}/100\text{ml}$ a 20°C (alta solubilidade) sendo que não interfere na coloração dos alimentos. Trata-se de um agente antimicrobiano muito efetivo nos alimentos altamente ácidos, bebidas de frutas, cidras, bebidas carbonatadas e pickles. Também são usados em margarinas, molhos para salada, molho de soja e geléias. O uso de benzoatos pode provocar algum

problema de gosto (ressaibo de pimenta). O ácido benzóico também é incompatível com a gelatina, metilcelulose ou outros agentes espessante.

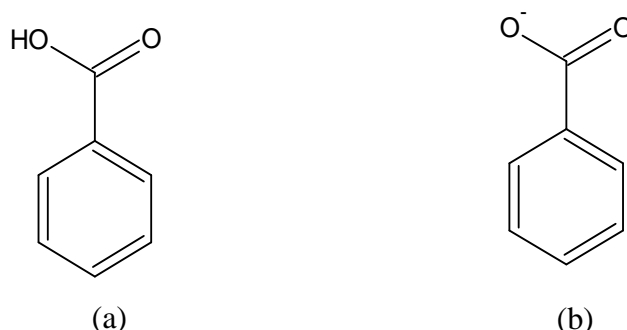


Figura 1. Representação estrutural plana do (a) ácido benzóico; e do (b) ânion benzoato

Embora o produto utilizado na indústria seja obtido por síntese, o ácido benzóico e os benzoatos estão presentes em sua forma natural em algumas frutas e verduras, tais como ervilhas, canela, bananas e frutas avermelhadas como o morango, ameixas e amora; Também já foi detectado o ácido benzóico nos queijos e no leite fermentado. A maioria das leveduras e mofos podem ser controlados com 0,05-0,1% de ácido não dissociado. Seus sais de cálcio, potássio e sódio são inibidores das enzimas digestivas pepsinas e tripsinas, do desenvolvimento microbiano nos alimentos, entre outras aplicações¹⁹⁻²⁶.

O **ácido 2-metoxibenzóico**, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, também conhecido como ácido *o*-metoxibenzóico, *o*-anísico, éter metil salicílico, Figura 2, é um composto sólido cristalino branco de massa molar igual a 152,15 g mol⁻¹, com ponto de fusão em 99 -101 °C e ponto de ebulição em 200 °C. É muito pouco solúvel em água e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de dissociação ácida, $K_a = 1,6 \times 10^{-4}$ e $\text{p}K_a = 3,8$, à 25 °C. Ele

pertence à classe dos compostos derivados do cresol apresentando propriedades anti-sépticas. O ácido 2-metoxibenzóico é amplamente utilizado na indústria farmacêutica e de perfumes, de forma direta e como intermediário para fármacos e outras sínteses orgânicas, principalmente na fabricação de tinturas, perfumes, fotoiniciadores e produtos agroquímicos²⁷.

II.1.2 - A utilização do ácido benzóico e seus derivados

Com o avanço da modernidade e de atividades no dia a dia, a praticidade se tornou um meio mais viável de se acompanhar a vida moderna, e em termos de praticidade, a indústria de alimentos foi a que melhor se adaptou a esta mudança, principalmente através dos alimentos congelados e secos. Porém, esta adequação foi conseguida à custa de muitas substâncias adicionadas aos alimentos, tais como, corantes e conservantes. Dentre estas substâncias podemos destacar o ácido benzóico, os benzoatos e seus derivados por serem uns dos mais empregados em todo o mundo.

O ácido benzóico e os benzoatos também podem ser utilizados como conservantes em bebidas, cremes dentais, soluções de limpeza bucal, materiais dentários, cosméticos e produtos farmacêuticos²⁷. O benzoato de sódio é mais utilizado que o ácido devido a sua maior solubilidade. Em solução, o sal pode se transformar na forma ácida, que é a forma mais ativa. A molécula ácida não dissociada penetra na célula bacteriana e

bloqueia a oxidação da glicose e do piruvato durante o processo respiratório²⁹.

Os benzoatos e seus derivados têm contribuído para o aumento de resistência, flexibilidade e dureza de polímeros, assim como o estudo de suas propriedades elétricas³⁰⁻³⁸. Kutsuzawa e colaboradores utilizaram benzoatos para adesão de metais em polímeros³⁹.

Tanto o ácido benzóico como os benzoatos e seus derivados são utilizados como padrões em muitos experimentos farmacológicos⁴⁰⁻⁴⁴. Assim como utilização dos mesmos como anestésicos⁴⁵ e estabilizantes, como por exemplo, nas drogas utilizadas para tratamento de tuberculose⁴⁶.

II.1.3 - Toxicologia

Estudos envolvendo diferentes espécies de animais foram conduzidos usando ácido benzóico e benzoato de sódio, Tabela 3. Diferentes resultados foram observados com dependência da quantidade administrada. Os sintomas apresentados foram a depressão, excitação, convulsão, perda de apetite, danos celulares e mortalidade. Os estudos de longa duração não relatam possíveis efeitos carcinogênicos ou efeitos negativos na reprodução e desenvolvimento fetal. Para o benzoato de sódio estes mesmos estudos relatam efeitos embriotóxicos, fetotóxicos e de malformação fetal nas cobaias expostas a altas doses deste composto⁴⁷.

Tabela 3. Toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio. ⁴⁷

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

O ácido benzóico provoca irritações na pele e nos olhos, já o benzoato de sódio só provoca irritações nos olhos. Aparentemente o ácido benzóico e o íon benzoato não são acumulados no corpo, pois os mesmos

são absorvidos no intestino pela coenzima A, Figura 3, e depois excretados pela urina na forma do ácido hipúrico⁴⁸.

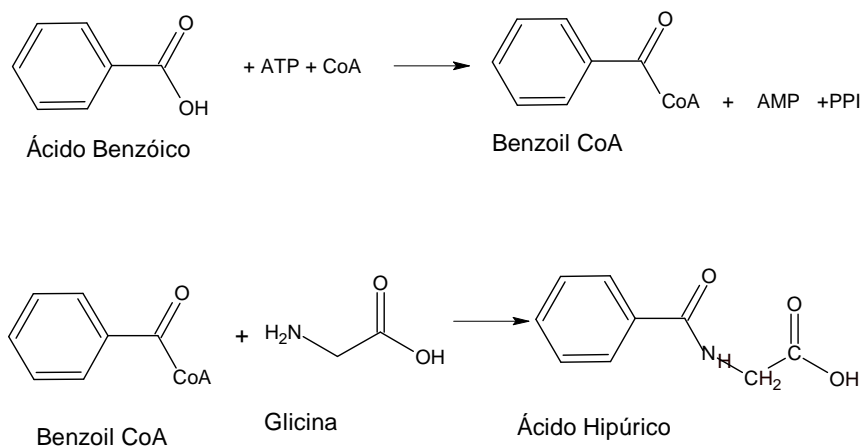


Figura 3. Metabolismo do ácido benzóico.

II.1.4 - Níveis Ambientais

A ocorrência do ácido benzóico se dá em todas as esferas do ambiente. A sua apresentação nas formas dissociada ou não dissociada depende de condições específicas. Acima de pH 6 prevalece o ânion benzoato⁴⁸. Há uma série de experimentos relatados sobre a análise qualitativa do ácido benzóico no meio ambiente, tais como no ar,^{49,50} na chuva ou neve^{51,52}, em superfície de águas⁵³, e solos^{54,55}, ver Tabela 4. Medidas semiquantitativas do ácido benzóico em ar urbano de Pasadena, Califórnia (EUA), resultou em concentrações de 0,09-0,38 $\mu\text{g m}^{-3}$.⁵⁶ Estes resultados foram comparáveis aos das medidas quantitativas realizadas em Los Angeles, Califórnia (EUA, 1984), que apresentou concentrações atmosféricas da ordem de 0.005–0.13 $\mu\text{g m}^{-3}$.⁵⁷

Através da análise das propriedades físico-químicas do benzoato de sódio e de dados experimentais, não foi verificada a volatilização para a atmosfera ou a adsorção do mesmo por partículas ou sedimentos do solo.

Tabela 4. Remoção de ácido benzóico em matrizes de águas e solos

Matriz	Concentração inicial (mg L ⁻¹ ou mg Kg ⁻¹)	Condições	Duração (dias)	Remoção (%)	Parâmetro medido
Água de chuva	0,001	22 °C; agitado uma vez por dia; ausência de luz	2	0	Ácido benzóico
			7	40	
			45	100	
Água de lagos	0,059	29 °C; sem agitação ausência de luz	7	98,7	¹⁴ C (CO ₂ ; biomassa)
Água do mar (estuário)		20 °C, ausência de luz, agitação rotatória			¹⁴ C (CO ₂ ; biomassa)
USA	20		30	<10	
	0,005		8	70-80	
Canadá	20		16	60	
	0,005		10	>70	
Água do mar	2		5	75	DBO*
Solo (alcalino)	20	2 mg de ácido benzóico em 0,1 mL de acetona + 100 g de solo + 10 mL de H ₂ O	70	63	¹⁴ C (CO ₂)
Solo (mistura de areia + amostra)	0,05	24 °C	15	40	¹⁴ C (CO ₂)

Alguns estudos tem mostrado a conveniência na degradação de compostos aromáticos de baixa massa molar sob condições tanto aeróbicas como anaeróbicas. O principal problema na degradação aromática é a estabilidade do anel aromático. O oxigênio é usado como

ferramenta básica para iniciar o ataque, já no metabolismo anaeróbico, o mecanismo é completamente diferente, ver Figura 4⁵⁸.

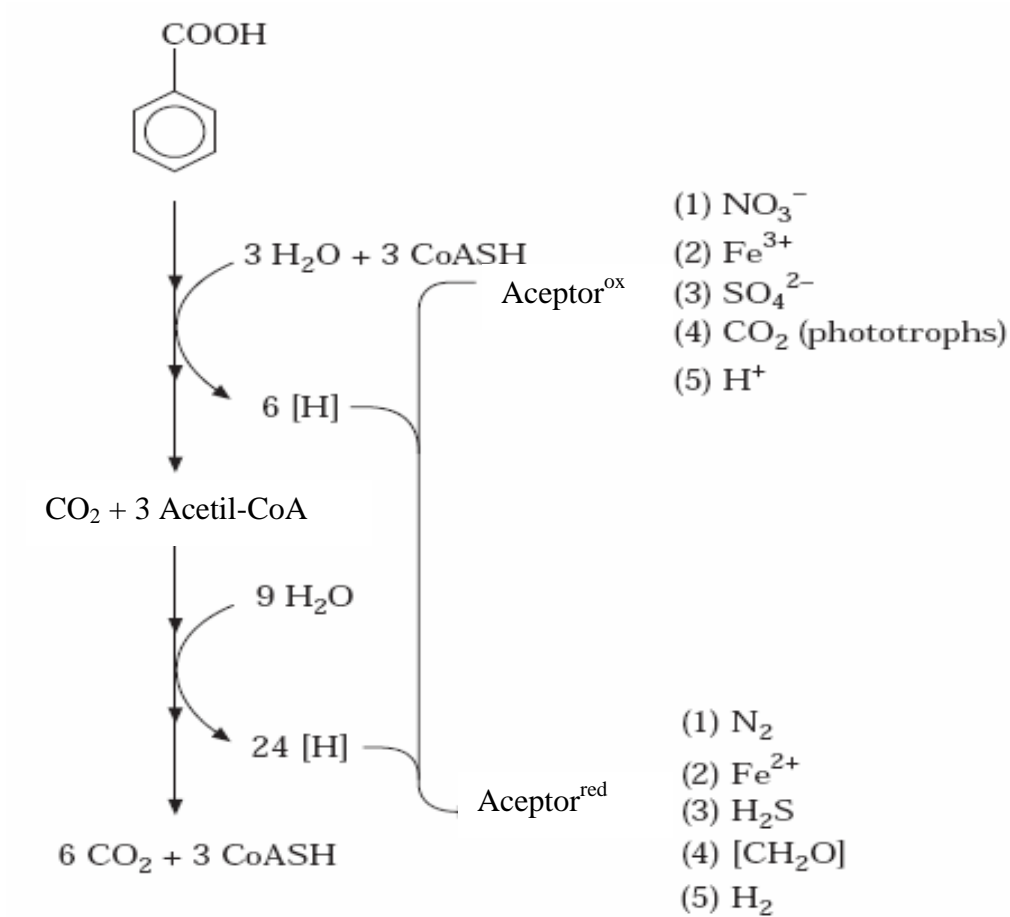


Figura 4. Contorno da degradação aromática anaeróbica. Oxidação do benzoato a CO_2 via acetil-CoA.

II.2 - Terras raras

As terras raras, para as quais se utiliza o símbolo TR, correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Segundo recomendações da IUPAC⁵⁹, usam-se os termos **lantanídeos**, Ln, para

designar os elementos do **La** ao **Lu** e **terras raras** quando aos lantanídeos são incluídos o **Sc** e o **Y**.

Dada a sua ocorrência em seus óxidos ou misturas deles, os lantanídeos são conhecidos como "terras raras", apesar de que hoje se sabe que a abundância deles na litosfera seja relativamente alta. Para se ter uma idéia, o elemento túlio, o menos abundante dos lantanídeos, é tão comum como o Bi (ca. 2×10^{-5} %) e mais comum que As, Cd, Hg e Se. A ocorrência na crosta, em ppm (partes por milhão), é indicada como: Y (31), La (19), Ce (44), Pr (5,6), Nd (24), Sm (6,5), Eu (1,0), Gd (6,3), Tb (1), Dy (4,3), Ho (1,2), Er (2,4), Tm (0,3), Yb (2,6) e Lu (0,7)⁶⁰.

O primeiro elemento das terras raras descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido como gadolinita), em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo.

Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas⁶⁰.

A industrialização das terras raras teve início com a fabricação de camisas de lâmpões. Com o passar do tempo suas propriedades foram

tornando-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de "mischmetal" para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas. Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizadas como por exemplo catalisadores no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers e como materiais luminescentes, "fósforos" na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, e outros.⁶¹

Nos últimos tempos tem aumentado o interesse em aplicar as terras raras na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas. As terras raras são usadas principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos em seres humanos e em animais; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de RMN (ressonância magnética nuclear)⁶¹.

Como já foi citado, as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma conseqüência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com

exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 6s.

A química dos lantanídeos é predominantemente iônica sendo este fator determinado principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. O ítrio apresenta-se também como cátion trivalente semelhante, e tem raio iônico próximos dos valores de Tb e Dy.

Alguns lantanídeos podem apresentar os estados de oxidação +II e +IV, como é o caso do Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} . Esta estabilidade é devida a possível formação das configurações f^0 , f^7 e f^{14} destes elementos.

Existe também o estado de oxidação do Pr^{+4} , que é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar. O óxido formado, Pr_6O_{11} , é realmente muito complicado, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} entre Pr_2O_3 e o verdadeiro PrO_2 .⁶⁰

Relacionados com a variação do número de elétrons nos orbitais 4f, observaram-se os seguintes fatos:

- a medida que o número atômico aumenta, diminuem os raios iônicos (contração lantanídica) e, em conseqüência, aumentam os potenciais iônicos;

- é atribuído à contração lananídica a menor tendência de oxidação dos metais com o aumento do número atômico na série;

- observa-se com o aumento do número atômico, aumento na capacidade dos íons trivalentes das TR de formarem complexos, ou seja, a estabilidade dos complexos aumenta com o número atômico;

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns ⁶¹.

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson⁶¹ como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

Os íons Ln^{3+} são paramagnéticos com exceção dos íons La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos. Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência em geral, é devida às transições f-f. Como os elétrons 4f são internos só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Em consequência, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas. Essas transições f — f são proibidas (regra de Laporte), por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos⁶¹. Sm, Eu, Tb, Dy apresentam

fluorescência na região visível, e Ce, Gd e Er fluorescem na região ultravioleta.

De um modo geral os sais de terras-raras trivalentes apresentam-se, com relação à cor:

Incolores: La, Ce, Gd, Y, Yb, Lu

Lilás róseo com fluorescência azulada: Nd

Verdes: Pr e Tm

Róseo: Er

Róseo pálido: Tb

Amarelos: Sm, Dy e Ho

No tratamento de emissões automotivas, o óxido de cério (também conhecido como céria, que é um sólido não estequiométrico de duas fases, composto de óxido de Ce^{3+} e Ce^{4+}) é o mais utilizado devido às suas propriedades de oxi-redução, alta mobilidade de oxigênio e também por ser um estabilizador⁶¹.

Em vidros de alta qualidade óptica, adiciona-se óxido de lantânio de alta pureza. Vidros deste tipo são usados na fabricação de lentes de precisão. Devido ao seu elevado índice de refração, as lentes feitas com este material possuem espessura menor que lentes equivalentes feitas com vidro óptico comum. Os vidros contendo neodímio e praseodímio, de alta pureza, têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, pois esses íons possuem bandas de absorção estreitas. A mistura de óxido de neodímio e praseodímio é usada na fabricação de óculos de proteção para uso em trabalhos de fusão e

soldagem, devido à capacidade destes elementos absorverem a luz amarela do sódio. Óxido de neodímio é incorporado em vidro para telas de TV, com a finalidade de usar sua propriedade de absorver luz próxima de 580 nm, no pico de sensibilidade do olho humano, para bloquear a luz amarela incômoda do ambiente, que incide de frente no tubo da TV refletindo de volta⁶¹.

Outra aplicação das terras raras é na fabricação de lasers. Os materiais a serem utilizados como meio laser ativo, para a obtenção de alta potência, deve apresentar linhas de emissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de energia. Algumas matrizes sólidas apresentam estas características quando são incorporadas pequenas quantidades de impurezas. As terras raras apresentam naturalmente estas características, pois possuem transições intra-configuracionais proibidas por dipolo elétrico e, portanto, com tempos de decaimentos longos, além dos elétrons estarem relativamente blindados com relação ao campo cristalino sendo, então, pouco sensíveis ao hospedeiro⁶¹.

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 magnéticas⁶¹.

Além disso, as propriedades físicas e químicas dos lantanídeos fazem com que eles sejam úteis em estudos de sistemas bioquímicos e isto é uma consequência de suas estruturas eletrônicas. Também, a carga positiva extra dos íons lantanídeos, comparadas com a do íon Ca(II), na maioria dos casos, contribui para maior estabilidade dos complexos formados com proteínas. Em vista disso, os íons de terras raras inibem a maioria das enzimas que estão complexadas com o cálcio⁶¹.

Nos sistemas biológicos os íons lantanídeos, todavia, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como 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 elementos⁶¹.

Estudos sobre a interação de lantanídeos com sistemas biológicos adquirem particular importância em vista da similaridade nos tamanhos dos íons Ca(II) e Ln(III), natureza de ligação na formação de sistemas biológicos, geometrias de coordenação e preferências por grupos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores na formação de complexos. Além disso, os raios dos íons lantanídeos são similares aos dos íons cálcio, observando-se que nos íons Ln(III) o raio varia entre 106 pm (La) e 85 pm (Lu), enquanto que o raio do íon cálcio é de 100 pm (considerando-se o número de coordenação 6).

Ambos os íons, Ca(II) e Ln(III), são caracterizados por uma coordenação flexível e suas ligações são principalmente de natureza eletrostática. Diferenças significativas entre o cálcio e os lantanídeos são reveladas em suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. O íon cálcio é incolor, diamagnético e não apresenta luminescência, enquanto que certos elementos da série dos lantanídeos são coloridos, paramagnéticos e emitem radiação característica.

A síntese de terras raras com ligantes orgânicos podem ocorrer de formas diferentes, por exemplo, os terras raras mais leves são quantitativamente precipitados por oxalato de amônio em solução levemente ácida; contudo, os elementos mais pesados mostram tendência cada vez maior de complexos solúveis, de modo que a precipitação do Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu se torna progressivamente menos completa. Recomenda-se fazer a precipitação a quente, em meio levemente ácido, com excesso controlado de ácido oxálico; deixar esfriar em repouso e filtrar a frio após várias horas.⁶²

II.3 - Estudo em solução aquosa de lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados.

Os estudos em solução aquosa dos lantanídeos com o ácido benzóico e seus derivados estão relacionados principalmente com a determinação de parâmetros termodinâmicos, verificação de propriedades físico-químicas, magnéticas e luminescência.

Foram determinados por potenciometria e titulações calorimétricas os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) de formação dos complexos de benzoatos e de seus derivados orto-, meta-, para-metóxi de lantanídeos (1:1). Em comparação com a distribuição de cargas dos átomos de carbono nos ligantes isolados e complexados pode ser observado uma relação direta com a constante de estabilidade do complexo e constante de dissociação dos ácidos, refletindo a forte natureza iônica da ligação metal-ligante^{63,64}. Nos estudos dos parâmetros termodinâmicos dos derivados 4-amino, 4-hidroxi e 4-nitrobenzoatos com lantanídeos verificou-se que as estabilidades dos complexos são afetadas pela natureza dos substituintes. As constantes de estabilidade dos complexos aumentam com o acréscimo de carga negativa dos substituintes nos ligantes, ou seja, os ligantes que possuem grupos retiradores fortes de elétrons no anel aromático, NO_2 , não apresentam polarização de carga via efeito de ressonância pelos cátions dos lantanídeos. O cálculo teórico das distribuições de carga nos átomos de carbono dos ligantes foi útil para comprovar a presença dos efeitos de ressonância e efeitos de indução dos ligantes na complexação⁶⁵.

Por titulação potenciométrica e com a ajuda de programas de computador foram estudado complexos de Eu (III), Gd (III) e Tb (III) com derivados do ácido benzóico em meio de dioxano-água (30:70 v/v), tendo sido determinadas as constantes de formação de várias espécies intermediárias formadas⁶⁶.

Ainda por titulação potenciométrica, foram determinadas as constantes de estabilidade dos *o*-metoxibenzoatos de Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III) e Tm (III) em soluções de água e etanol. Foi observado que as constantes não variaram sistematicamente ao longo da série com o aumento do número atômico⁶⁷.

A complexação de lantanídeos trivalentes com ácidos carboxílicos aromáticos foi analisada por métodos espectroscópicos e por medidas do tempo de vida de luminescência. Através das medidas das constantes de estabilidade destes complexos (1:1), pode ser observado uma correlação linear destas com a basicidade dos ligantes. As medidas do decaimento de luminescência mostraram as influências dos substituintes no anel aromático nos sítios de coordenação dos complexos⁶⁸.

Na área médica são utilizados sensores e sondas luminescentes para ensaios biomédicos. Tal aplicação é devido à fluorescência intensa de complexos de terras raras com alguns ligantes orgânicos apropriados.^{60,61,69}

Os quelatos formados pelos complexos orgânicos de terras raras apresentam propriedades de interesse na determinação fluorimétrica de analitos orgânicos. Neste contexto foi feita a determinação fluorimétrica dos ácidos *o*-hidroxibenzóico, *p*-hidroxibenzóico, *o*-aminobenzóico e *p*-aminobenzóico, com a utilização de térbio em soluções aquosas. Os estudos de luminescência destes complexos mostraram que estes ligantes apresentam números equivalentes de energia e se coordenam como ligantes bidentados.⁷⁰

Estudos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), ultravioleta (UV) e espectroscopia Raman foram realizados com o ácido benzóico, e os seus sais. As modificações das frequências de várias bandas indicam que o íon benzoato atua como um ligante bidentado e essa mudança é característica para cada íon metálico complexado. A análise das vibrações ativas no Raman e no IV, e as transições eletrônicas dos espectros na região do visível e ultravioleta, proveram informações sobre os efeitos da coordenação do metal no sistema aromático do ligante. O sódio quando comparado aos lantanídeos proporciona uma maior perturbação ao sistema aromático do ligante.⁷¹⁻⁷³

II.4 - Estudo com o ácido benzóico e seus derivados no estado sólido

Os estudos no estado sólido reportaram informações relacionadas, principalmente, a síntese, caracterização, estabilidade e decomposição térmica do ácido benzóico e seus derivados.

Sais orgânicos de tório foram preparados como agentes precipitantes com o intuito de separar o tório do urânio e das terras raras. Para conhecer com exatidão as temperaturas limite na quantificação gravimétrica do método foi estudado o comportamento térmico dos compostos através da termogravimetria. Dentre os sais estudados foi observado que o hidróxibenzoato de tório é o mais estável tendo a sua primeira perda de massa em 285 °C e formação do óxido em 510 °C.^{74,75}

A análise térmica dos benzoatos e 4-metoxibenzoatos de tório foi realizada com o auxílio de um equipamento Q-1500D Derivatograph (Paulik-Paulik-Erdey), sob razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera estática e massa de amostra da ordem de 100 mg. A decomposição térmica dos compostos ocorreu em 2 etapas, com formação de mistura de oxicarbonato de tório e carbono ao final da primeira etapa e formação de dióxido de tório (ThO_2) como resíduo final. A análise dos dados espectroscópicos indicaram que os modos de coordenação são idênticos para ambos os ligantes. Assim, a diferença da estabilidade térmica dos compostos pode estar relacionada com as diferentes densidades eletrônicas do centro de coordenação. A introdução do substituinte $-\text{OCH}_3$ no anel benzênico diminui o caráter iônico da ligação Th-O, influenciando na estabilidade térmica dos compostos.⁷⁶

Os produtos da reação de decomposição do benzoato de níquel foram propostos pela análise dos produtos gasosos liberados durante a decomposição e pela análise de raio X do resíduo formado. A análise dos produtos gasosos foram feitas por cromatografia gasosa, e dentre os produtos liberados foram detectados: fenóis, benzenos, dióxidos de carbono, monóxidos de carbono e ácido benzóico.⁷⁷

Os 3,4 dimetoxibenzoatos de lantanídeos (terras céricas) foram investigados por termogravimetria, análise térmica diferencial, difratometria de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os estudos termogravimétricos foram realizados com o equipamento de análise térmica Derivatograph (Paulik-Paulik-Erdey), sob

razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera estática, massa de amostra da ordem de 200 mg e cadinhos de quartzo. O comportamento térmico se apresentou similar para todos os compostos. A decomposição térmica dos compostos ocorreram em 2 etapas: desidratação e decomposição térmica do composto anidro com combustão simultânea do carbono residual. Sendo observado pelas curvas TG-DTA e pelos difratogramas de raios X das fases intermediárias uma transformação polimórfica enantiotrópica com pico endotérmico em $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pela análise dos espectros de absorção no infravermelho foi sugerido que o grupo carboxilato atua como um ligante bidentado com o metal, apresentando um caráter predominantemente iônico na ligação metal-oxigênio.⁷⁸

Estudos termogravimétricos dos 4-metoxibenzoatos de algumas terras raras foram realizados em equipamentos de análise térmica Derivatograph (Paulik-Paulik-Erdey), sob razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera estática, massa de amostra da ordem de 200 mg e cadinhos de quartzo. As curvas TG-DTA dos compostos se mostraram similares, sendo observados 3 eventos térmicos: (1) desidratação, (2) transformação polimórfica enantiotrópica e (3) decomposição térmica do composto anidro com combustão simultânea do carbono residual e conseqüente formação dos respectivos óxidos. Foi feita uma comparação de estabilidade térmica dos 4-metóxiibenzoatos com outros derivados do ácido benzóico e verificou-se que a introdução do grupo metóxi no anel aromático diminui a estabilidade térmica dos compostos, sendo que o efeito mais significativo foi para o 2-metoxibenzoato. A ordem de

estabilidade térmica obtida foi: benzoatos > 4-metoxibenzoatos > 3,4-dimetoxibenzoatos > 3-metoxibenzoatos > 2-metoxibenzoatos.⁷⁹

Foi investigado, por análise de absorção na região do infravermelho, a estrutura dos complexos de lantanídeos, assim como os efeitos dos lantanídeos no sistema aromático do ácido benzóico. O ácido benzóico apresentou bandas características na região do infravermelho médio em: 1690 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); $3070, 3000, 2880, 2830, 2670$ e 2555 cm^{-1} (ν_{OH}); 1427 cm^{-1} (δ_{OH}); 1295 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$). Os compostos metálicos apresentaram bandas de carboxilatos característicos de cada metal (não existentes no ácido) entre $1555\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ (ν_{as}) e entre $1420\text{-}1412\text{ cm}^{-1}$ (ν_{s}). A comparação das frequências relativas aos estiramentos assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_{s}) do composto de sódio com os compostos de lantanídeos sugeriram uma coordenação bidentada, com equalização incompleta de cargas, do ligante com os lantanídeos. Pelos estudos espectroscópicos ainda pode ser observado bandas mais intensas relativas ao anel aromático nos complexos de lantanídeos mais pesados quando comparadas aos mais leves.^{72,73}

Complexos cristalinos de lantanídeos pesados com o 5-cloro-2-metoxibenzoato foram sintetizados e caracterizados por análise elementar, absorção na região do infravermelho médio, medidas magnéticas, raios X, e estudos termogravimétricos. As estabilidades térmicas dos complexos foram determinadas em atmosfera de ar e nitrogênio. A decomposição térmica dos complexos em atmosfera de ar ocorreram em duas etapas: (1) desidratação dos complexos entre

60-115 °C (Tb, Dy, Y = 2H₂O; Ho, Er, Tm, Yb, Lu = 4 H₂O); (2) decomposição do complexo anidro entre 220 – 685 °C com formação dos seus respectivos óxidos. Na decomposição térmica destes complexos em atmosfera de nitrogênio foi observado uma mistura de carbono, óxidos, e oxicloretos dos seus respectivos metais na análise dos seus resíduos finais. Pela análise dos estudos espectroscópicos na região do infravermelho médio foi observado uma ligação bidentada do ligante com o metal com um forte caráter iônico. As propriedades magnéticas dos complexos foram medidas entre -195 – 25 °C, os resultados indicaram que a ligação metal-ligante é de natureza principalmente eletrostática.⁸⁰

Os 5-cloro-2-metoxibenzoatos de Mn (II), Co(II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II) foram sintetizados e caracterizados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio, raios X, e estudos termogravimétricos. As cores dos complexos foram típicas dos íons metálicos: Mn, Co = rosa; Ni = verde; Cu = azul; Zn = branco. Estes complexos foram aquecidos em atmosfera de ar, nitrogênio e argônio, porém a decomposição térmica dos compostos ocorreu em duas etapas, desidratação e decomposição do composto anidro em seus respectivos óxidos em atmosfera de ar; e uma mistura de carbono, óxido e oxiclreto em atmosfera de nitrogênio. Foi observado que os complexos são mais estáveis em atmosfera de ar. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com amostras a 20 °C e aquecidas a 130 °C. A comparação dos espectros mostraram que os compostos aquecidos a 130 °C sofreram forte influência nas vibrações do anel aromático.⁸¹

Os sais de La – Ho (exceto Pm) com o H-2MeO-Bz foram obtidos e isolados usando soluções de $\text{NH}_4\text{-2-MeO-Bz}$ (pH \sim 5) com LnCl_3 estequiométrico. A composição dos precipitados foi determinada por análise elementar e gravimetria, foi observado pelos difratogramas de raios X, isoestruturas entre La, Ce e Pr e entre Nd e Sm. Um estudo de solubilidade dos compostos de La, Ce, Pr, Nd e Sm em 100 mL de água resultaram nos seguintes valores: (à 20 °C: La = 1,31 g; Ce = 1,11 g, Pr = 1,16 g; Nd = 1,18 g; Sm = 0,02 g), cujo tempo de equilíbrio foi de 4 h, com variação de $\pm 0,1\text{K}$. A decomposição térmica dos compostos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho foi realizada utilizando-se o Derivatograph (Paulik-Paulik-Erdey), usando uma razão de 10 K min^{-1} e massa de amostra de 100 mg ⁸²⁻⁸⁴. A síntese e conseqüentemente a interpretação dos resultados são duvidosos devido ao fato da síntese dos compostos no pH utilizado levarem ao fenômeno de agregação do H-2MeO-Bz.^{5,8} A dúvida é acentuada pelos resultados discrepantes dos resultados de perda de massa calculados e determinados por TG, apresentados no artigo, Tabela 5.

Tabela 5. Perdas de massa calculadas e medidas por TG dos 2-metóxi-benzoatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho⁸²⁻⁸⁴

Composto	^aΔm_{teórico} (%)	Δm_{TG} (%)
La(2MeO-Bz) ₃	72,4	69,0
Ce(2MeO-Bz) ₃	71,0	65,0
Pr(2MeO-Bz) ₃	71,3	65,0
Nd(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	74,0	72,0
Sm(2MeO-Bz) ₃	71,1	68,0
Eu(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	74,0	68,0
Gd(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	73,4	70,0
Tb(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	73,3	70,0
Dy(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	72,9	72,5
Ho(2MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	70,6	69,0

^a Δm = perda de massa total

Os benzoatos e seus derivados monossustituídos 2-, 3-, 4-metoxibenzoatos de metais de transição e lantanídeos foram estudados por técnicas termogravimétricas (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 são cristalinos e os

dados espectrais sugerem que os grupos carboxilatos dos ligantes se coordenam com os metais como ligantes bidentados. As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações inéditas sobre a estabilidade térmica e decomposição destes compostos.²⁻¹⁰

III. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a síntese dos compostos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio, no estado sólido e investigá-los, utilizando-se métodos convencionais, análise elementar, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e as técnicas termoanalíticas TG-DTA, TG/DTG e DSC.

IV. Parte Experimental

IV.1 - Síntese dos compostos

IV.1.1 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Reagentes utilizados na síntese dos 2-metoxibenzoatos 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 ₂ O ₇	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.
Ácido 2-metoxibenzóico, 99%	Aldrich Chem. Co.
HCl	J. T. BAKER
NaOH	MERCK

IV.1.2 - Preparação dos cloretos metálicos

Os cloretos metálicos foram preparados a partir dos correspondentes 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. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e as soluções novamente foram evaporadas próximas à secura para eliminar o ácido clorídrico em excesso. Os resíduos foram dissolvidos em água de maneira a se obter soluções de concentração da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH destas soluções foi ajustado em torno de 5 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, pois abaixo deste pH o ligante pode protonar-se durante a síntese e, em pH acima de 6 pode ocorrer hidrólise destes metais. A solução 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.

IV.1.3 – Preparação do ligante 2-metoxibenzoato de sódio

O ligante 2-metoxibenzoato de sódio foi preparado fazendo-se reagir o ácido 2-metoxibenzóico com solução de hidróxido de sódio de concentração 11 mol L^{-1} até pH em torno de 12 sua total neutralização. A solução foi filtrada através de papel de filtro Whatman n. 40 e diluída de maneira a se obter concentração da ordem de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, tendo seu pH ajustado em torno de 8,5 pela adição de solução diluída de ácido

clorídrico. O cálculo para o pH ideal do 2-metoxibenzoato de sódio foi baseado na equação do ponto de equivalência de ácido fraco com base forte:

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

IV.1.4 - Preparação dos 2-metoxibenzoatos metálicos

Os 2-metoxibenzoatos de 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), Y (III) no estado sólido, foram preparados pela adição estequiométrica, lenta e sob agitação da solução 0,15 mol L⁻¹ do ligante 2-metoxibenzoato de sódio nas soluções dos respectivos cloretos e nitrato, preparados previamente. A precipitação só ocorreu durante leve evaporação da solução em banho maria por 30 minutos. Os precipitados foram filtrados com papel de filtro Whatman n. 42, lavados com água destilada até a eliminação total dos íons cloretos e nitrato e recolhidos em frasco de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio. Os compostos apresentaram cores características dos metais como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Coloração, ao olhar humano, dos compostos formados

Composto	Massa Molar (g mol⁻¹)	Cor
La(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	664,44	Branca
Ce(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	665,65	Amarela
Pr(2-MeO-Bz) ₃	594,36	Verde
Nd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	669,77	Lilás
Sm(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	675,89	Branca
Eu(2-MeO-Bz) ₃ .0,3H ₂ O	610,81	Branca
Gd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	682,78	Branca
Tb(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	684,46	Branca
Dy(2-MeO-Bz) ₃ .5H ₂ O	706,05	Branca
Ho(2-MeO-Bz) ₃ .3.5H ₂ O	681,45	Amarela
Er(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	692,79	Rosa
Tm(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	640,40	Branca
Yb(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	644,51	Branca
Lu(2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	645,94	Branca
Y(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	614,44	Branca

IV.2. Métodos e Técnicas

IV.2.1 - Termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), termogravimetria – Análise Térmica Diferencial (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 1600 °C e um sistema de termopares controlados por um programa computacional Thermal Solutions da TA Instruments versão 4.2E. As calibrações recomendadas foram realizadas e verificadas por uma curva TG-DTA de padrão oxalato de cálcio. A análise das amostras foi realizada 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.

Tendo em vista que esta variação de 1% no termoanalisador SDT 2960 da TA instruments compromete os resultados da síntese, e os erros experimentais são de no máximo 0,5%, foi utilizada uma termobalança TA 4000 da Mettler com precisão de 0,1%, para determinação da estequiometria dos compostos. Neste caso, a análise das amostras foi realizada no intervalo de 30 a 900 °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.

IV.2.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas DSC foram obtidas no analisador DSC Q10 da TA instruments. Este sistema opera de -90 a 725 °C e é controlado pelo programa computacional Thermal Solutions da TA instruments versão 4.2E. 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 fluxo de 50 mL min⁻¹, cadinhos de alumínio com tampa perfurada e massa da amostra da ordem de 5 mg.

IV.2.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro Nicolet, FTIR, Impact-400, com resolução de 4 cm⁻¹, na região compreendida entre 4000-400 cm⁻¹, utilizando-se a técnica de pastilhas de brometo de potássio.

IV.2.4 - Difratomia de raios X

Na difratometria de raios X, foi utilizado um Difratomômetro 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 $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

Os dados do monocristal foram obtidos pelo difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD utilizando-se tubo de molibdênio, $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$,

monocromatizada por um cristal de grafite. Foram medidas 7811 reflexões independentes na faixa de $3,27 \leq 2\theta \leq 30,53^\circ$. A estrutura foi analisada pelo método direto com *SHELXS-97*.⁸⁵

IV.2.5 - Titulometria de Complexação

O teor total dos metais foi determinado por complexometria utilizando-se solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme a técnica escrita por LYLE e RAHMAN⁸⁶, com modificações propostas por Ionashiro e colaboradores⁸⁷. As soluções de íons metálicos foram preparadas, a partir da calcinação de uma massa de cerca de 0,1 g dos compostos em uma mulfla EDGECOM 3000, sob temperatura de 900 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram dissolvidos em HCl concentrado, no caso do óxido de cério (CeO_2) foi necessário adicionar peróxido de hidrogênio para a sua dissolução. Estas soluções foram devidamente tratadas e tituladas com solução de EDTA $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se o alaranjado de Xilenol como indicador. As titulações foram realizadas em triplicata, com ampla concordância de resultados.

IV.2.6 – Análise Elementar

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

V. Resultados e Discussão

V.1 - Curvas TG, TG-DTA e TG/DTG

As curvas TG mostram que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorrem em etapas consecutivas e/ou sobrepostas. Foi constatado com teste qualitativo e com espectro de absorção na região do infravermelho que o produto liberado na primeira etapa de decomposição térmica do composto anidro foi o anidrido 2-metoxibenzóico. Em todos os compostos sintetizados, com exceção do cério e praseodímio, foi observado a formação de dioxicarbonato como intermediário durante a decomposição térmica dos mesmos. 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 do equipamento utilizado. Na termobalança foi observado a seguinte ordem:

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

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

Enquanto que no equipamento simultâneo foi observado a seguinte ordem:

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

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

Esta diferença na temperatura dos eventos térmicos apresentados nas curvas TG, obtidas em termobalança, e nas curvas TG-DTA e TG/DTG, obtidas em equipamento simultâneo, mostram como a geometria do forno e a concepção desses equipamentos podem alterar o estudo dos eventos

térmicos. No equipamento simultâneo o termopar fica em contato direto com os cadinhos, enquanto que na termobalança o termopar encontra-se localizado próximo do suporte de amostra. Por isso, alguns eventos das curvas na termobalança ocorrem em temperaturas diferentes.

Outro ponto que merece destaque é com respeito a precisão e exatidão desses equipamentos. Na termobalança o erro na medida é de 0,1% e no equipamento simultâneo esse erro é de até 1%. Nas curvas TG-DTA dos compostos de lantânio ao európio e de ítrio, onde é observada um desvio de direção nessas curvas referente à combustão na última etapa da oxidação da matéria orgânica. Este fenômeno só é observado nas curvas obtidas no equipamento simultâneo, devido à concepção do equipamento.

V.1.2 – Curvas TG dos 2-metóxi benzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio obtidas na termobalança.

As curvas TG dos Ln-2MeO-Bz encontram-se nas Figura 5 (a) – (o), págs 68 a 70. Em todos os compostos, a primeira perda de massa observada até em torno de 120 °C é atribuída a desidratação e que ocorre em uma única etapa. Os compostos de praseodímio e de európio que ficaram no dessecador durante mais tempo (em torno de 6 meses), tornaram-se anidro e com apenas 0,3 H₂O, respectivamente.

Com respeito à estabilidade térmica dos compostos anidros, os mais estáveis são os compostos de lantânio e de cério (250 °C) e essa estabilidade diminui até o composto de európio (215 °C) e mantém-se

praticamente com pequenas variações do gadolínio ao itérbio (225 a 215 °C). Nos compostos de túlio, itérbio e lutécio a estabilidade térmica aumenta novamente (233, 230, 239 °C) e o composto de ítrio (221 °C) encontra-se entre o gadolínio e érbio.

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em três (Ce), quatro (La, Pr-Sm, Gd-Lu e Y) e cinco etapas (Nd, Eu) com perdas de massa em cada etapa e as temperaturas nas quais essas perdas ocorrem são características de cada composto. Em todos os compostos, exceto os de cério e praseodímio, a última perda de massa é atribuída à decomposição térmica do intermediário formado na etapa anterior. Através de teste qualitativo com solução de ácido clorídrico sobre amostras aquecidas até a temperatura de formação desse intermediário, observou-se a liberação de CO₂. Esses testes e cálculos efetuados com perdas de massa permitiram verificar que o intermediário formado é o dioxicarbonato de lantanídeo, Ln₂O₂CO₃. Os cálculos efetuados com essas perdas de massa também permitiram verificar que apenas no composto de lantânio a formação de dioxicarbonato foi quantitativa. E que, nos demais compostos ocorre a formação de uma mistura de dioxicarbonato e óxido em uma relação não estequiométrica, com diminuição de dioxicarbonato com aumento do número atômico dos íons lantanídeos. Essa diminuição é devido à diminuição da estabilidade térmica deste intermediário.

Nos compostos de cério e de praseodímio a formação de dioxicarbonato não é observado, provavelmente devido a reação de

oxidação desses íons $\text{Ce (III)} \rightarrow \text{Ce (IV)}$ e $\text{Pr (III)} \rightarrow \text{Pr}_6\text{O}_{11}$, durante a decomposição térmica. Na decomposição do 2-metoxibenzoato de térbio para a formação do Tb_4O_7 (calcd = 72,69%; TG = 71,82%), houve uma variação de 0,87%, devido à limitação de temperatura (900 °C) na termobalança.

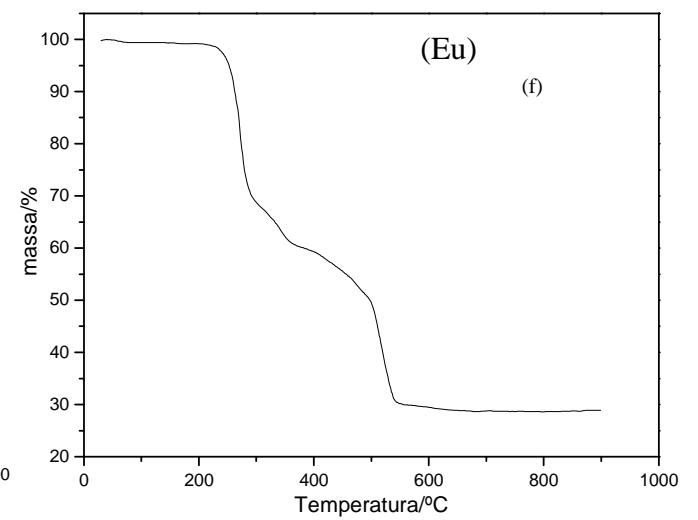
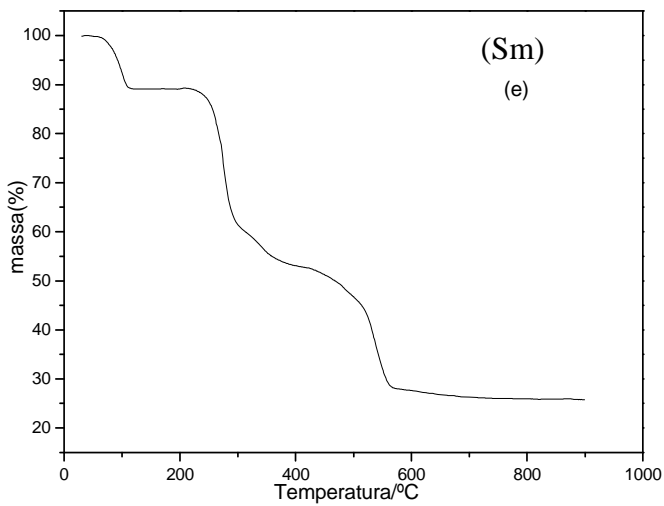
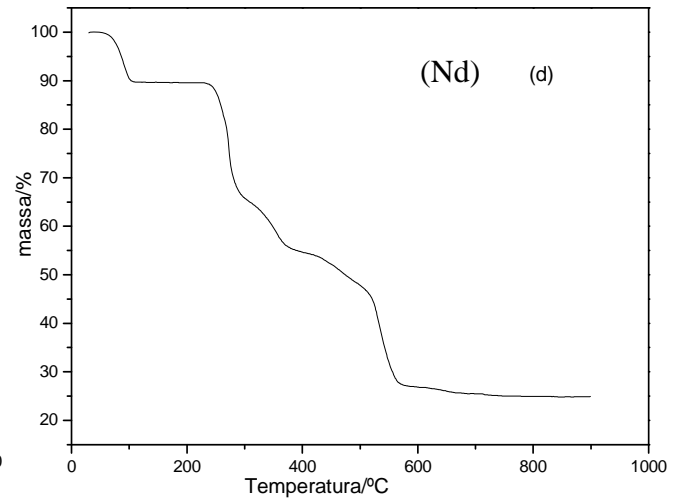
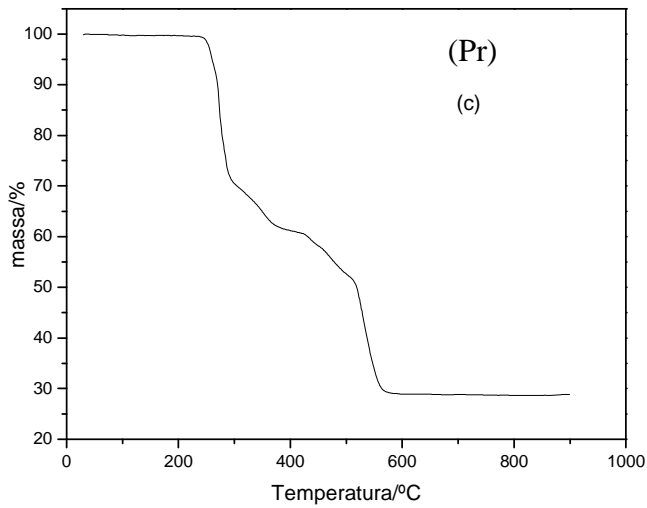
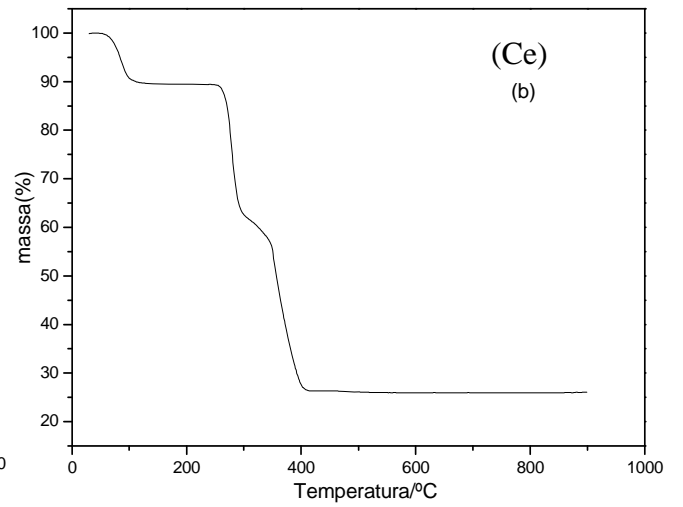
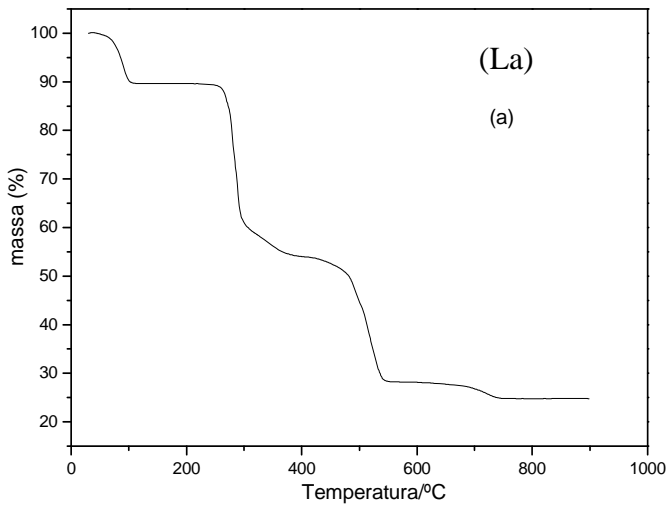
As curvas TG também permitiram verificar que a primeira e a última etapa que precede a formação de dioxicarbonato ocorrem através de processos mais lentos.

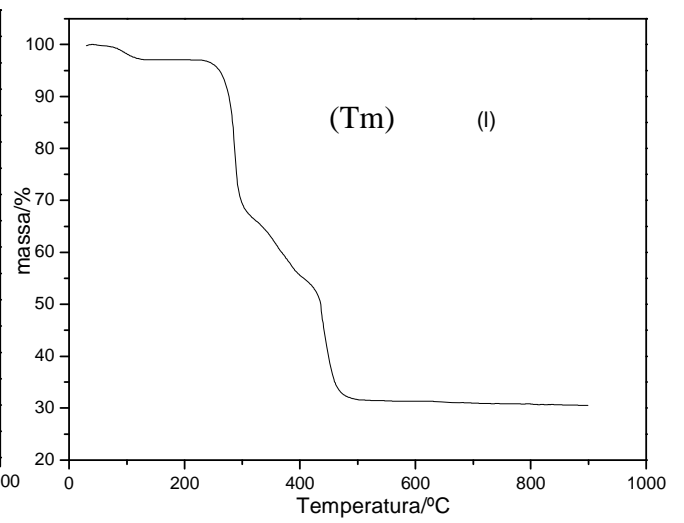
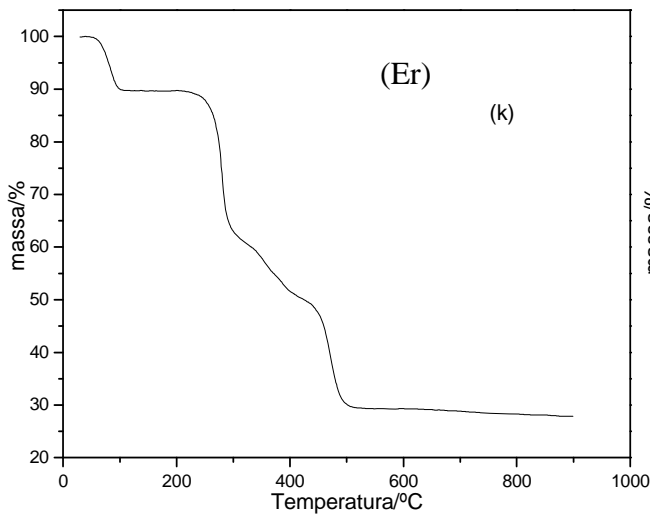
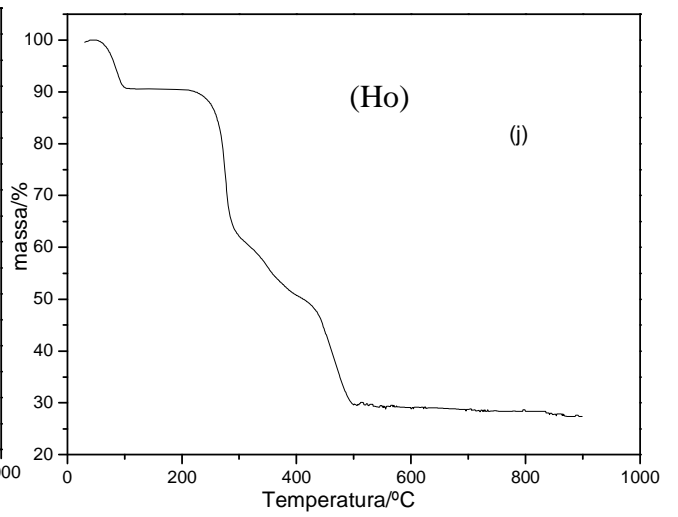
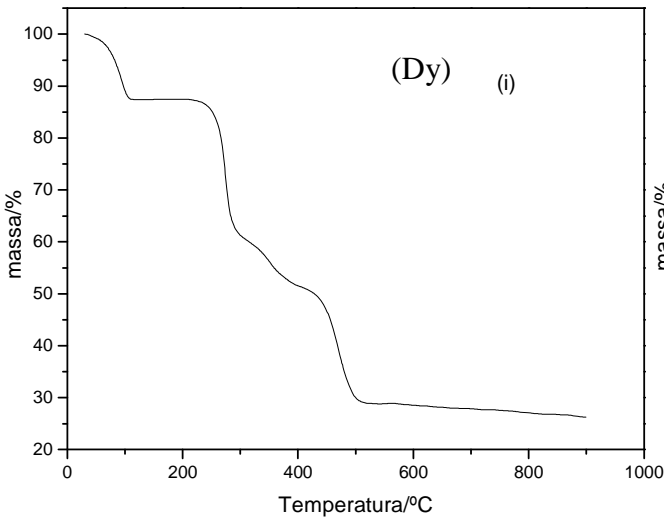
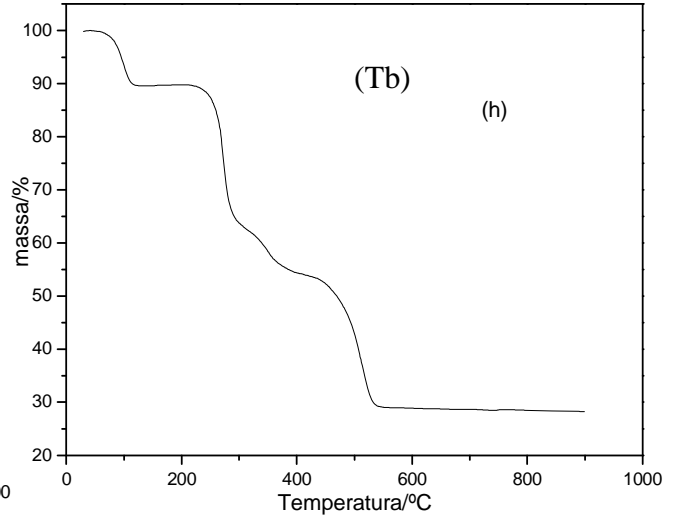
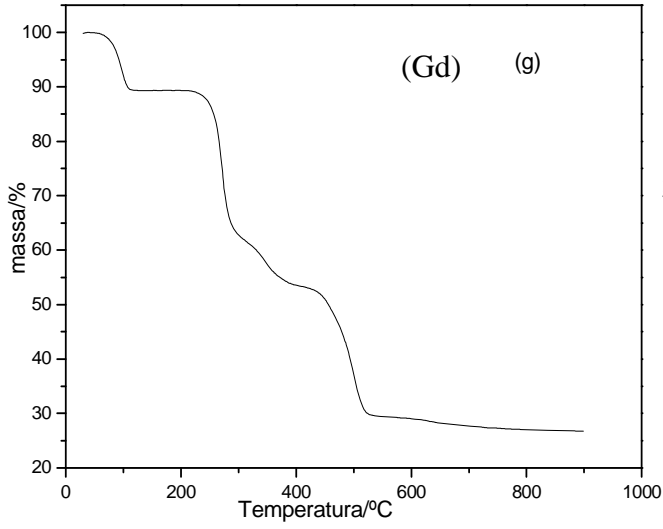
Na Tabela 8 encontram-se os intervalos de temperatura e as perdas de massa observadas em cada etapas da curvas TG.

Tabela 8. Intervalo de temperatura (θ) e perda de massa (Δm) observada em cada etapa das curvas TG dos compostos

Composto		Etapas					
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
LaL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	43-110	250-300	300-430	430-550	550-740	-
	Δm (%)	10,33	28,06	8,18	25,73	2,92	-
CeL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	60-120	250-300	300-350	350-410	-	-
	Δm (%)	10,21	26,87	5,77	31,03	-	-
PrL ₃	θ (°C)	230-300	300-420	420-565	-	-	-
	Δm (%)	29,61	9,35	32,21	-	-	-
NdL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	50-110	235-300	300-380	380-515	515-580	580-785
	Δm (%)	10,67	23,78	10,44	8,44	19,98	1,73
SmL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	60-120	220-300	300-390	390-570	570-790	-
	Δm (%)	10,78	28,26	8,08	25,38	1,73	-
EuL ₃ .0,3H ₂ O	θ (°C)	50-70	215-300	300-370	370 -490	490 -540	540-628
	Δm (%)	0,83	30,66	8,31	8,83	22,34	0,22
GdL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	58-110	225-290	290-400	400-530	530-777	-
	Δm (%)	10,70	25,11	10,15	23,78	3,73	-
TbL ₃ . 4H ₂ O	θ (°C)	51-117	222-297	297-435	435-538	538-900*	-
	Δm (%)	10,29	25,67	10,48	24,10	1,29	-
DyL ₃ .5H ₂ O	θ (°C)	36-110	221-300	300-408	408-510	510-864	-
	Δm (%)	12,58	25,79	10,20	22,03	3,00	-
HoL ₃ .3,5H ₂ O	θ (°C)	43-110	219-290	290-415	415-510	510-875	-
	Δm (%)	9,48	26,22	14,14	20,79	1,39	-
ErL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	46-105	215-300	300-430	430-507	507-875	-
	Δm (%)	10,26	26,59	13,34	19,92	2,00	-
TmL ₃ .1H ₂ O	θ (°C)	62-125	233-300	300-418	418-490	490-872	-
	Δm (%)	2,93	27,57	15,52	21,99	1,72	-
YbL ₃ .1H ₂ O	θ (°C)	65-110	230-310	310-430	430-482	482-843	-
	Δm (%)	2,71	29,02	16,47	18,53	2,34	-
LuL ₃ .1H ₂ O	θ (°C)	51-115	239-313	313-432	432-487	487-890	-
	Δm (%)	2,71	28,05	16,54	19,08	2,27	-
YL ₃ .4H ₂ O	θ (°C)	58-130	221-308	308-430	430-515	515-857	-
	Δm (%)	11,46	29,64	12,21	24,69	3,24	-

* A massa do TbL₃.4H₂O não estabiliza até 900 °C.





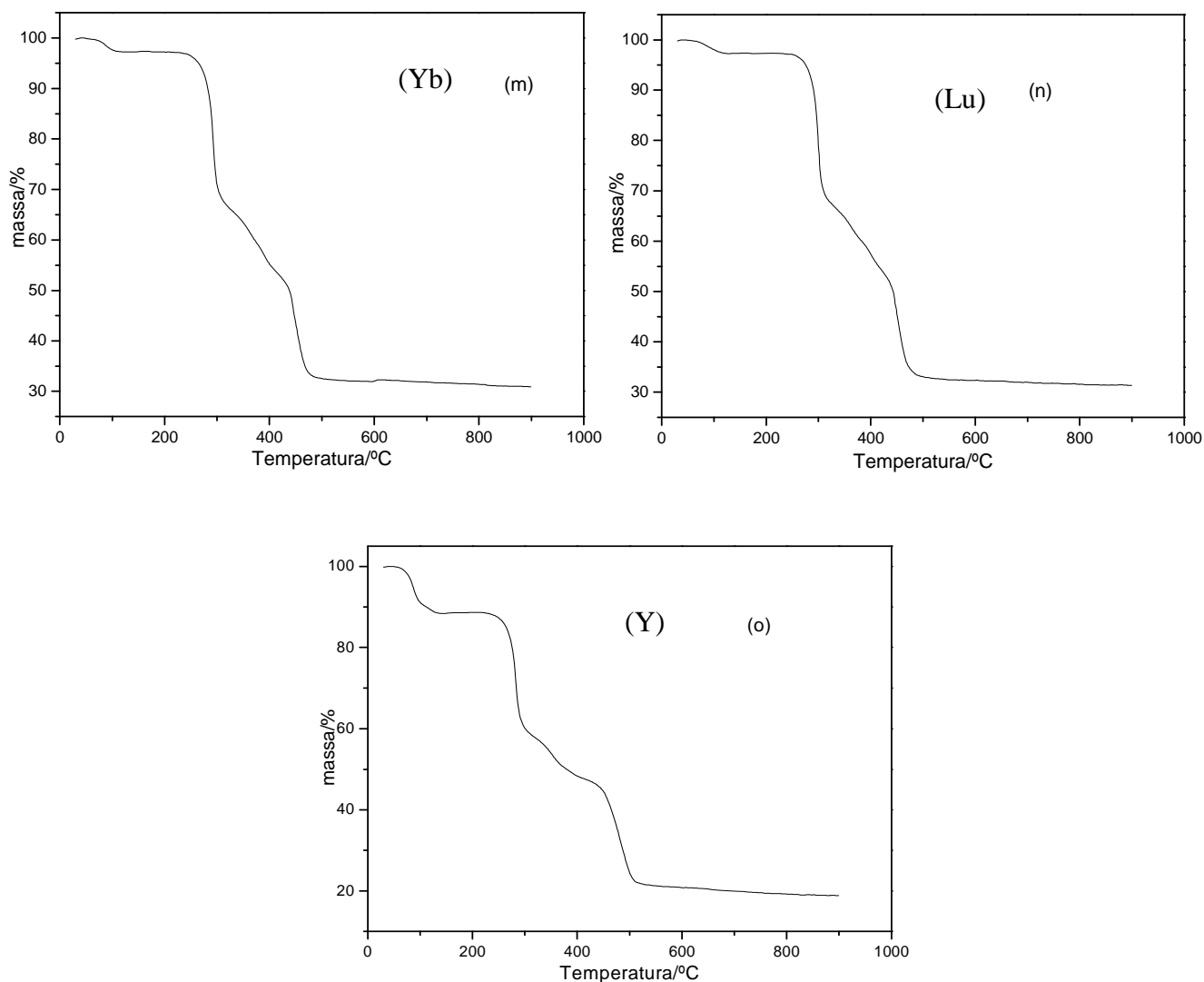


Figura 5. Curvas TG dos: (a) $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,250 \text{ mg}$); (b) $\text{Ce}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,250 \text{ mg}$); (c) $\text{Pr}(\text{2-MeO-Bz})_3$ ($m=7,390\text{mg}$); (d) $\text{Nd}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,290\text{mg}$); (e) $\text{Sm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,325\text{mg}$); (f) $\text{Eu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,560\text{mg}$); (g) $\text{Gd}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,391\text{mg}$); (h) $\text{Tb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,295\text{mg}$); (i) $\text{Dy}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m=6,580 \text{ mg}$); (j) $\text{Ho}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,210\text{mg}$); (k) $\text{Er}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=6,689\text{mg}$); (l) $\text{Tm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,230\text{mg}$); (m) $\text{Yb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,130\text{mg}$); (n) $\text{Lu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,360\text{mg}$); (o) $\text{Y}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3,9\text{H}_2\text{O}$ ($m=7,090\text{mg}$).

V.1.3 – Curvas TG-DTA e TG/DTG dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos, exceto promécio, e de ítrio (Ln-2MeO-Bz) obtidas equipamento simultâneo.

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos Ln-2MeO-Bz encontram-se nas Figura 6 (a)-(o), págs. 75-80. Essas curvas mostram grande semelhança com aquelas obtidas na termobalança, porém a ordem de estabilidade térmica dos compostos anidros bem como as temperaturas onde as perdas de massa ocorrem são diferentes.

Em todos os compostos, exceto os de cério e de neodímio, a primeira perda de massa associada a um pico endotérmico, é atribuída ao processo de desidratação. Nos compostos de cério e de neodímio as águas de hidratação foram perdidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, onde esses compostos foram mantidos num período de aproximadamente seis meses.

Na decomposição térmica dos compostos anidros o pequeno pico endotérmico em correspondência com o início da primeira perda de massa, é atribuído a eliminação do anidrido 2-metóxi-benzóico. O anidrido 2-metóxi-benzóico foi identificado analisando o produto condensado na parte superior do tubo de ensaio (L=15 cm, Ø = 1,5 cm) em que as amostras foram aquecidas até a temperatura indicada pelas curvas TG-DTA. Em correspondência com a primeira perda de massa do composto anidro a curva DTA sinaliza um pequeno pico exotérmico, exceto nos compostos cério, térbio, érbio e ítrio, onde nenhum evento térmico é observado e no composto de lutécio que sinaliza um pequeno

pico endotérmico. Isso sugere que nessa etapa da decomposição térmica deve ocorrer simultaneamente reações endo e exotérmicas cujo saldo de calor proporcionou esses registros na curva DTA.

O pico exotérmico observado nesses compostos entre 356 °C-494 °C, exceto no composto de cério, e em correspondência com a segunda perda de massa do composto anidro, é atribuído à oxidação da matéria orgânica com a formação de resíduo carbonizado.

A terceira perda de massa dos compostos anidros, segunda no composto de cério, associado a um intenso e agudo pico exotérmico, é atribuído a oxidação do resíduo carbonizado. Nos compostos de lantânio ao európio e de ítrio, a inclinação observada no pico exotérmico e a descontinuidade na curva TG, sugere que a queima do resíduo carbonizado é acompanhado de combustão.

A última perda de massa, exceto nos compostos de cério e de praseodímio é atribuído a decomposição térmica do dioxicarbonato, conforme já mencionado na decomposição térmica desses compostos na termobalança.

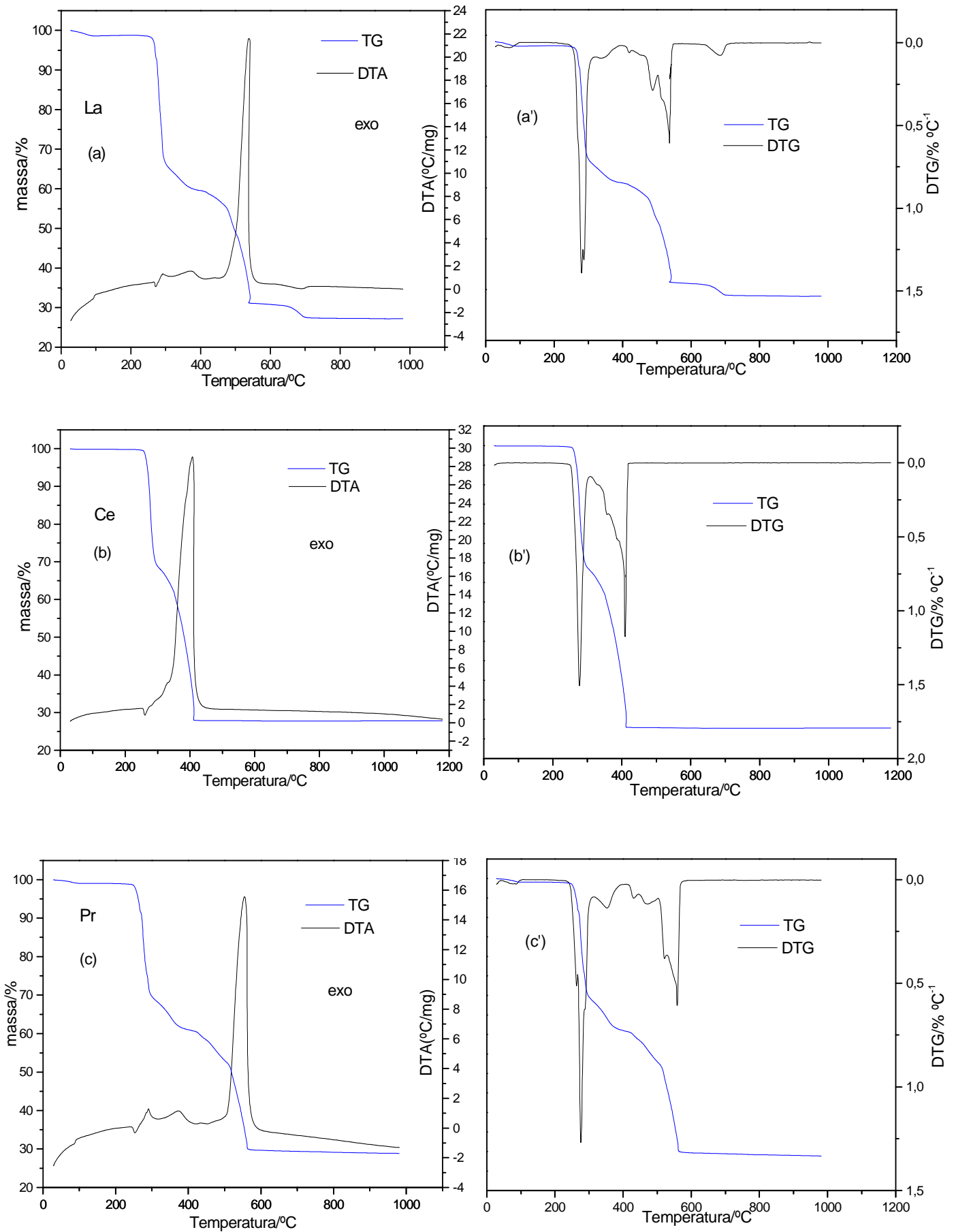
Apenas no composto de lantânio a curva DTA sinaliza um pequeno pico endotérmico em correspondência com a perda de massa atribuída a decomposição térmica do dioxicarbonato. Nos compostos de neodímio ao európio, de térbio, de itérbio e de lutécio, nenhum evento térmico é observado, enquanto que nos compostos de gadolínio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e ítrio é observado um pequeno evento exotérmico, sugerindo que nessa etapa ocorre a decomposição térmica do dioxicarbonato desses

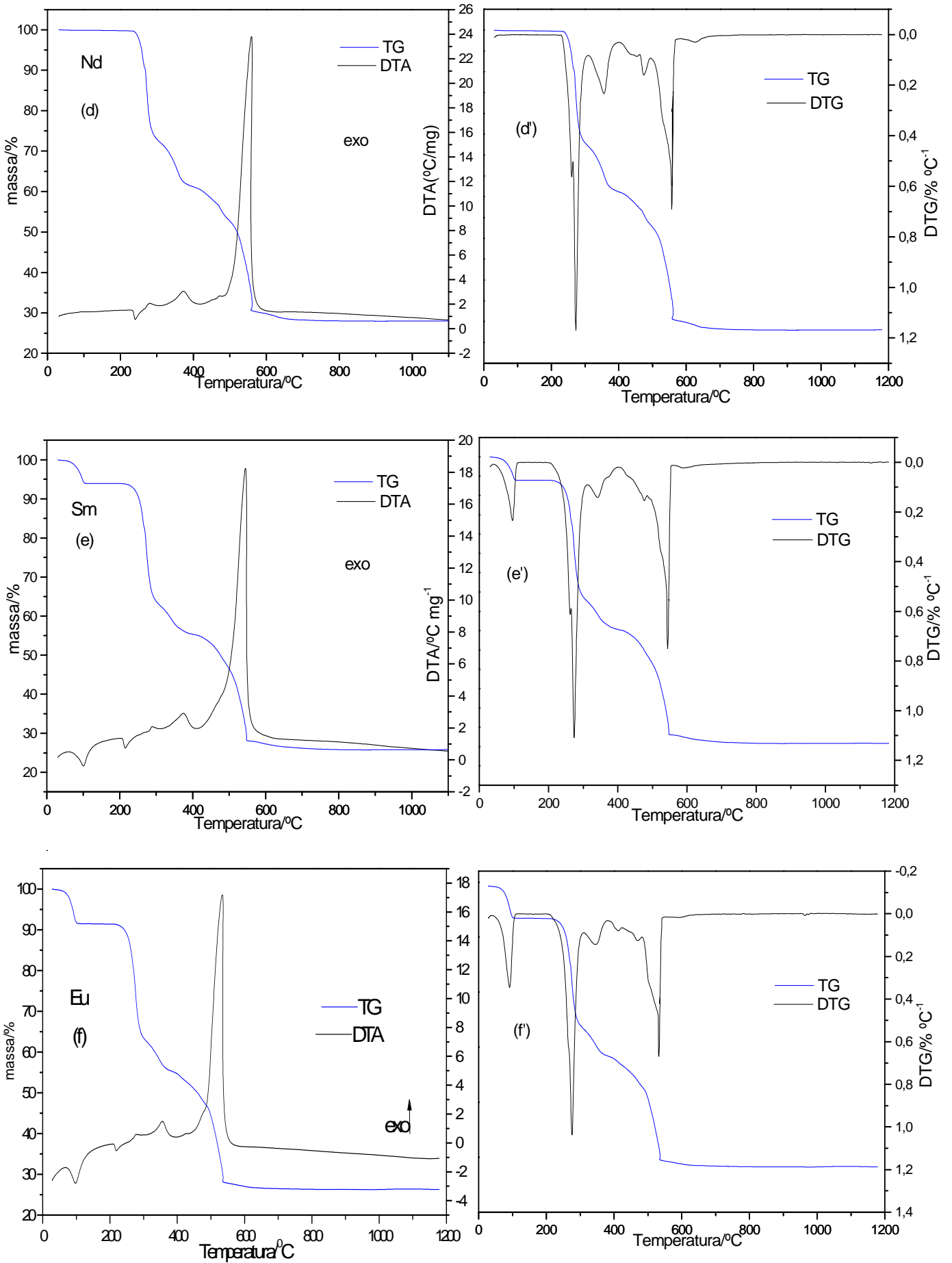
lantânídeos e de algum resíduo carbonizado remanescente, cujo saldo de calor não foi suficiente para sinalizar um evento térmico.

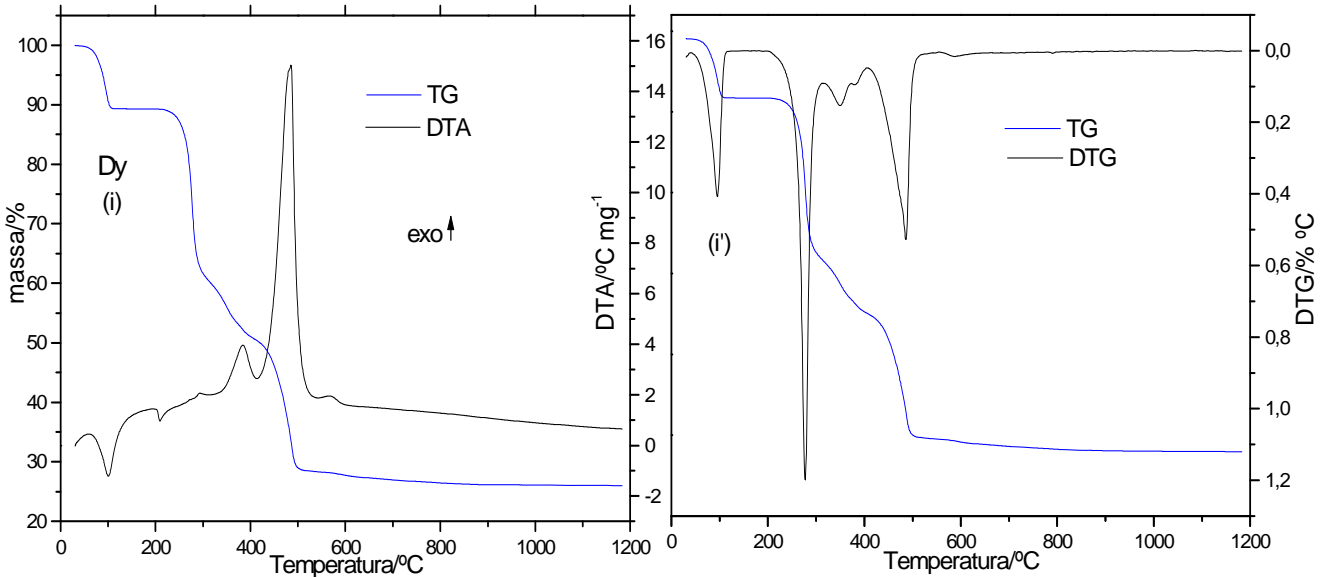
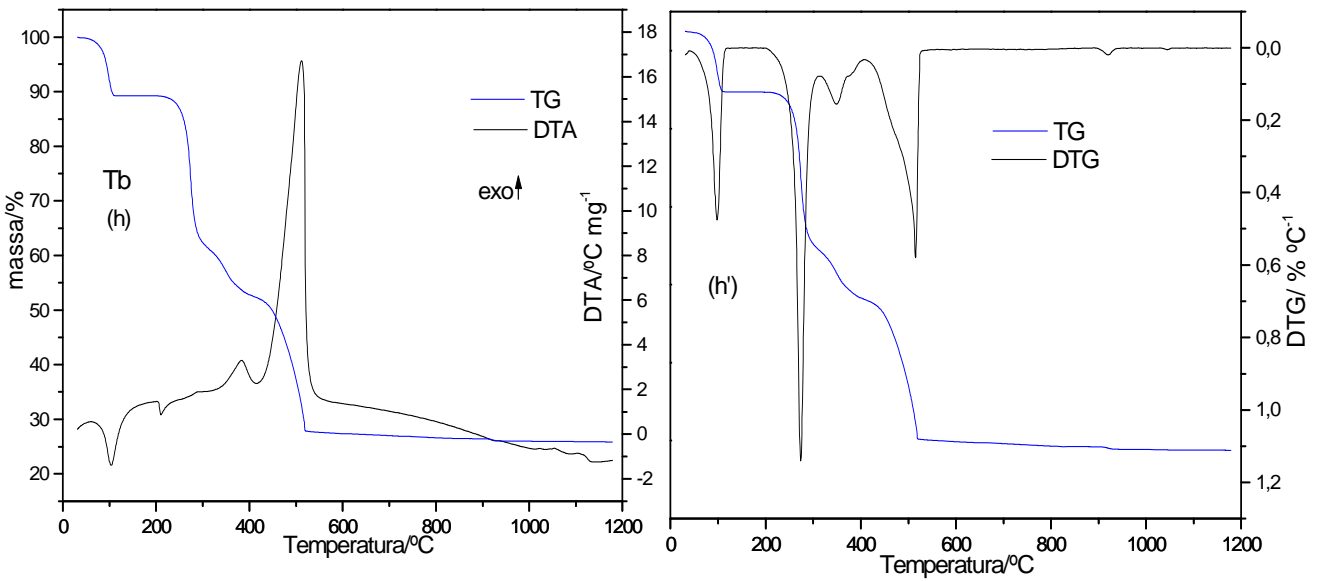
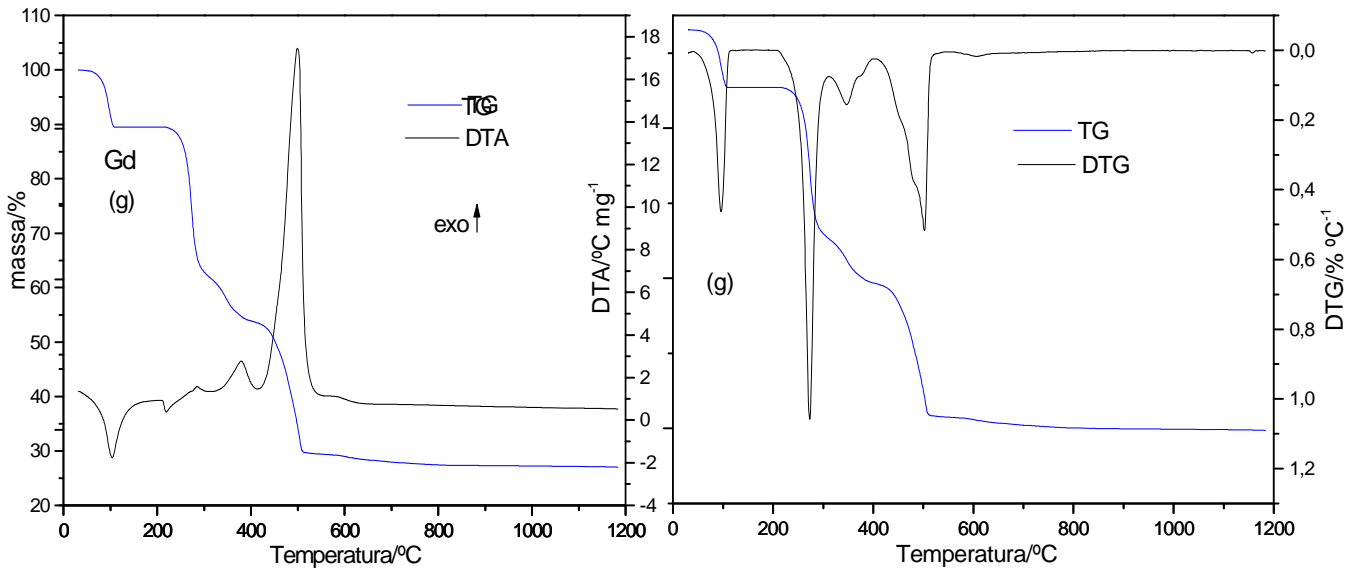
Conforme já mencionando, as perdas de massa e as temperaturas nas quais essas perdas ocorrem são características de cada composto e do equipamento utilizado. Na Tabela 9 encontram-se os intervalos de temperatura e as perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG. Comparando os resultados da Tabela 9 com a Figura 6 pode-se observar que o número de picos das curvas DTG nem sempre correspondem ao número de etapas observadas na curva TG, quando a perda de massa é constante.

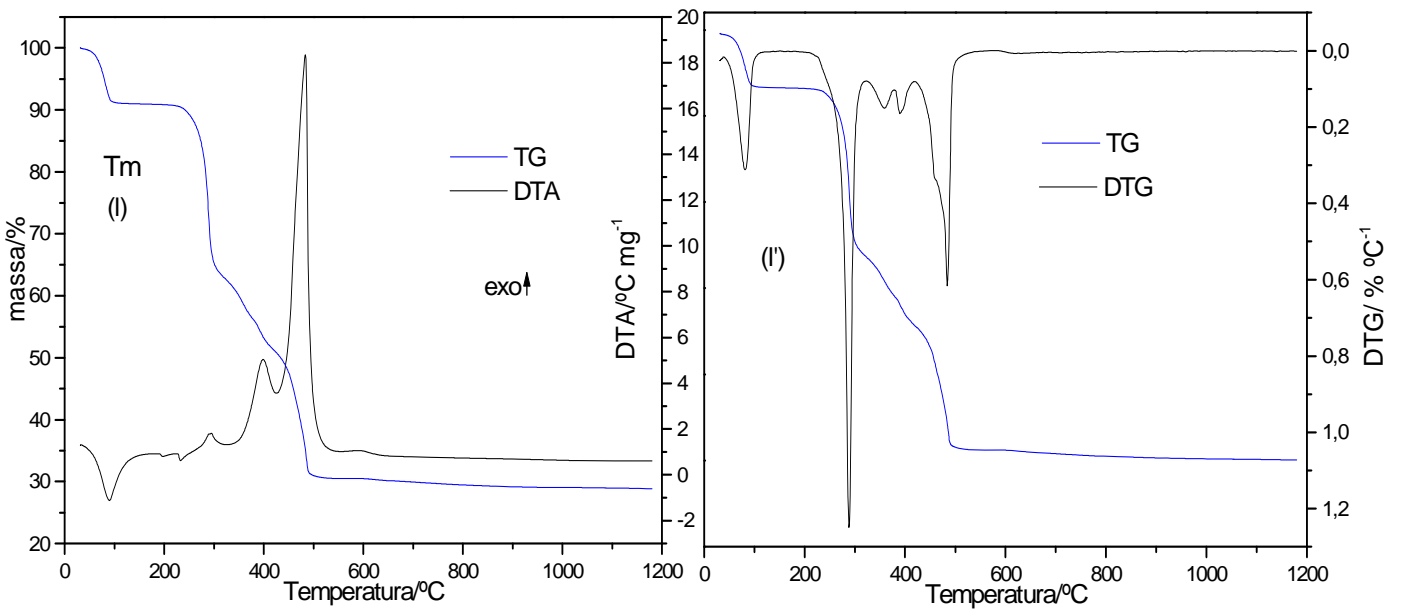
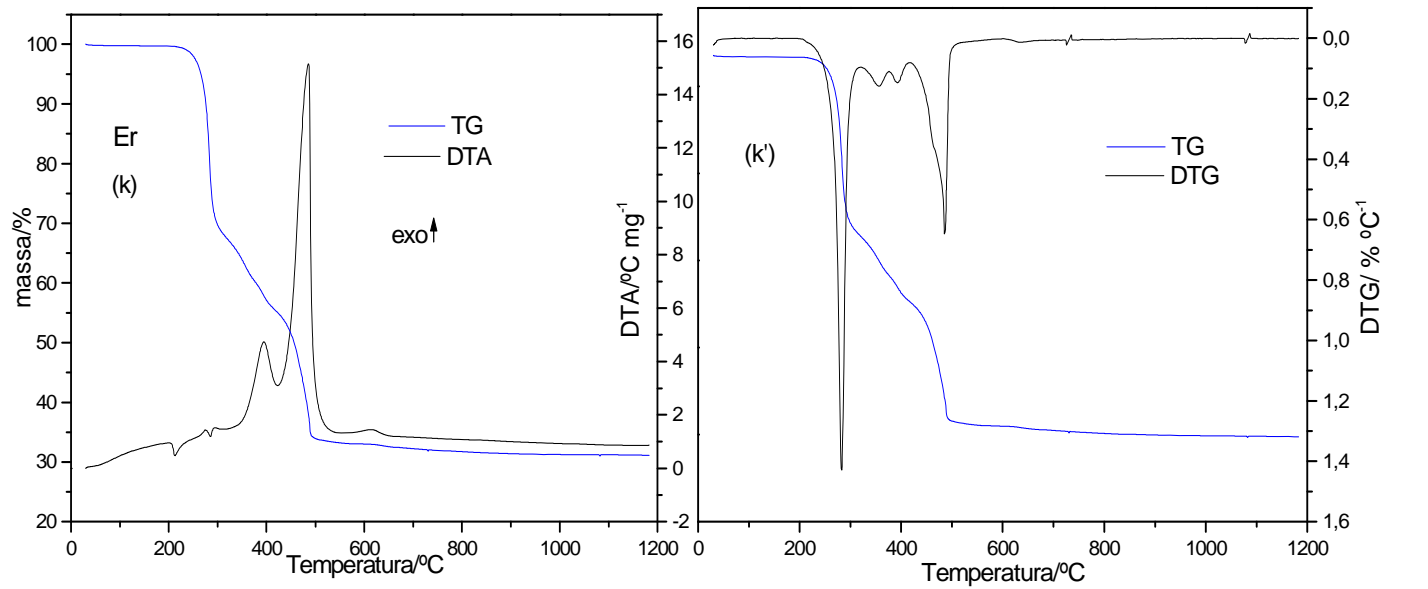
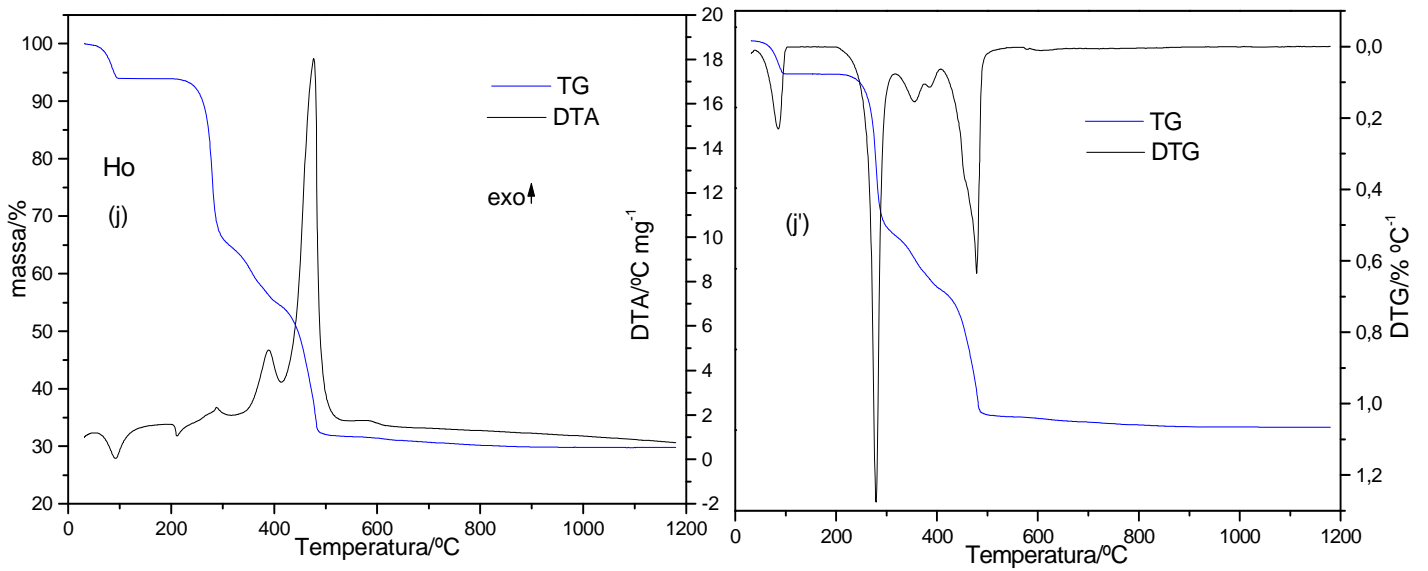
Tabela 9. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Composto		Etapas					Transição de fase
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	
La(L) ₃ .0,5H ₂ O	θ °C	44-90	237-297	297-413	413-540	540-708	
	Δm (%)	1,32	31,61	7,70	28,04	3,63	
	Pico(°C)	-	271(endo), 291(exo)	373(exo)	539(exo)		
Ce(L) ₃	θ °C	242-298	298-415		-	-	
	Δm (%)	30,81	41,06		-	-	
	Pico(°C)	261(endo)	408(exo)		-	-	
Pr(L) ₃ . 0,3H ₂ O	θ °C	60-95	243-295	295-420	420-567	-	
	Δm (%)	0,86	28,09	9,77	30,36	-	
	Pico(°C)	-	253(endo)	291, 373(exo)	555(exo)	-	
Nd(L) ₃	θ °C	238-294	294-410	410-564	564-715		
	Δm (%)	26,11	12,78	30,40	2,21		
	Pico(°C)	241(endo)	280, 373(exo)	560(exo)	-		
Sm(L) ₃ .2H ₂ O	θ °C	47-105	215-294	294-415	415-550	550-752	
	Δm (%)	6,06	29,21	9,59	26,88	2,05	
	Pico(°C)	101(endo)	215 (endo)	288,375(exo)	544(exo)	-	
Eu(L) ₃ .3H ₂ O	θ °C	40-110	220-300	300-400	400-545	545-800	
	Δm (%)	8.19	26.95	9.51	26.95	1.59	
	Pico(°C)	98 (endo)	277 (exo)	356 (exo)	534(exo)	-	
Gd(L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	40-110	220-305	305-415	415-510	510-800	
	Δm (%)	10.56	27.36	6.44	26.82	2.15	
	Pico(°C)	104(endo)	285 (exo)	379 (exo)	499(exo)	590(exo)	219 (endo)
Tb(L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	40-110	220-300	300-410	410-525	525-900	
	Δm (%)	10.53	26.15	9.74	23.85	1.79	
	Pico(°C)	104(endo)	-	383 (exo)	512(exo)	-	210 (endo)
Dy(L) ₃ .5H ₂ O	θ °C	40-110	220-300	300-410	410-510	510-900	
	Δm (%)	12.76	26.67	10.77	21.03	2.56	
	Pico(°C)	100(endo)	290 (exo)	390 (exo)	495(exo)	580(exo)	210 (endo)
Ho(L) ₃ .3.5H ₂ O	θ °C	50-110	220-305	305-410	410-500	500-900	
	Δm (%)	9.25	27.10	10.94	22.41	2.09	
	Pico(°C)	93 (endo)	288 (exo)	389 (exo)	477(exo)	590(exo)	212 (endo)
Er(L) ₃ .1H ₂ O	θ °C	50-110	230-305	305-420	420-500	500-900	
	Δm (%)	2.82	28.34	14.17	22.35	2.18	
	Pico(°C)	110(endo)	286 (endo)	394 (exo)	486(exo)	610(exo)	212 (endo)
Tm(L) ₃ .1H ₂ O	θ °C	50-110	230-305	305-430	430-500	500-900	
	Δm (%)	2.81	27.88	15.68	20.91	2.33	
	Pico(°C)	90 (endo)	295 (exo)	396 (exo)	484(exo)	600(exo)	233 (endo)
Yb(L) ₃ .1H ₂ O	θ °C	50-110	250-320	320-420	420-480	480-800	
	Δm (%)	2.80	28.25	16.42	17.74	3.94	
	Pico(°C)	100(endo)	298 (endo)	394 (exo)	460(exo)	-	249 (endo)
Lu(L) ₃ .1H ₂ O	θ °C	50-110	250-320	320-425	425-500	500-900	
	Δm (%)	2.79	30.07	14.77	19.52	1.58	
	Pico(°C)	109(endo)	303 (endo)	407 (exo)	463(exo)	-	254 (endo)
Y(L) ₃ .4H ₂ O	θ °C	40-110	220-305	305-420	420-510	510-900	
	Δm (%)	11.73	30.00	13.04	24.46	2.28	
	Pico(°C)	92 (endo)	304 (endo)	392 (exo)	498(exo)	610(exo)	217 (endo)









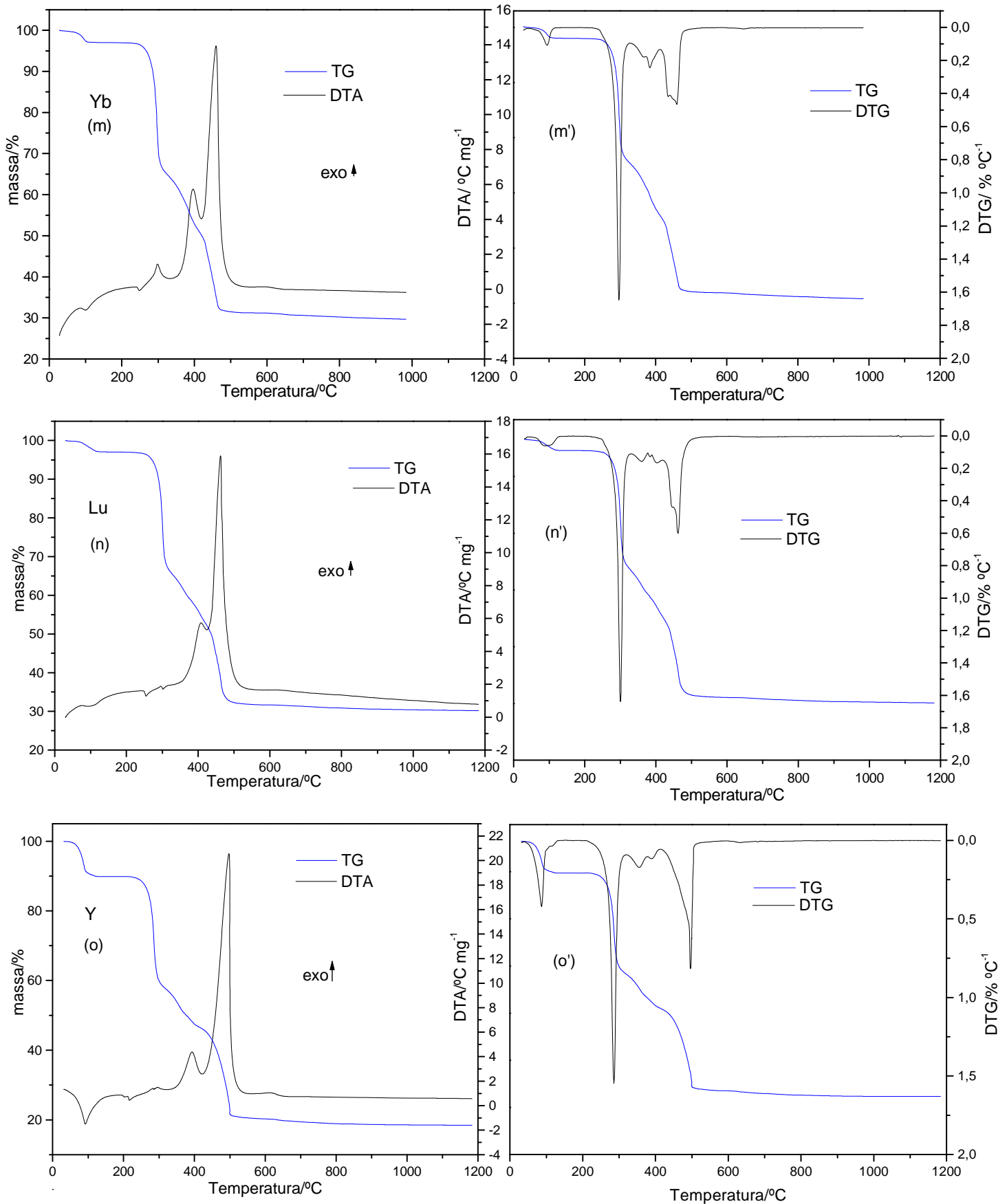


Figura 6. Curvas TG-DTA e TG/DTG' dos: (a) $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (m=6,890mg); (b) $\text{Ce}(\text{2-MeO-Bz})_3$ (m=7,247mg); (c) $\text{Pr}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (m=7,167mg); (d) $\text{Nd}(\text{2-MeO-Bz})_3$ (m=7,426mg); (e) $\text{Sm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m=7,334mg); (f) $\text{Eu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m=6,945mg); (g) $\text{Gd}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m=7,309mg); (h) $\text{Tb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m=7,254mg); (i) $\text{Dy}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m=6,913mg); (j) $\text{Ho}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (m=6,858mg); (k) $\text{Er}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (m=6,357mg); (l) $\text{Tm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (m=7,010mg); (m) $\text{Yb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (m=7,006mg); (n) $\text{Lu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (m=6,657mg); (o) $\text{Y}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m=6,676mg).

V.1.4 - Curvas TG-DTA e TG/DTG do 2-metoxibenzoato de sódio

As curvas TG-DTA e TG/DTG, Figura7, mostram que a decomposição do sal de sódio ocorre em 2 etapas. A primeira perda de massa que ocorre entre 328 e 409 °C, com 3 picos exotérmicos em 339, 362 e 385 °C e dois picos DTG em 353 e 380 °C, é atribuída a decomposição e oxidação da matéria orgânica com formação de uma mistura de óxido de sódio e carbonato de sódio numa relação não estequiométrica. A segunda perda não pode ser finalizada para evitar a fusão do carbonato de sódio e assim não danificar o cadinho e o equipamento.

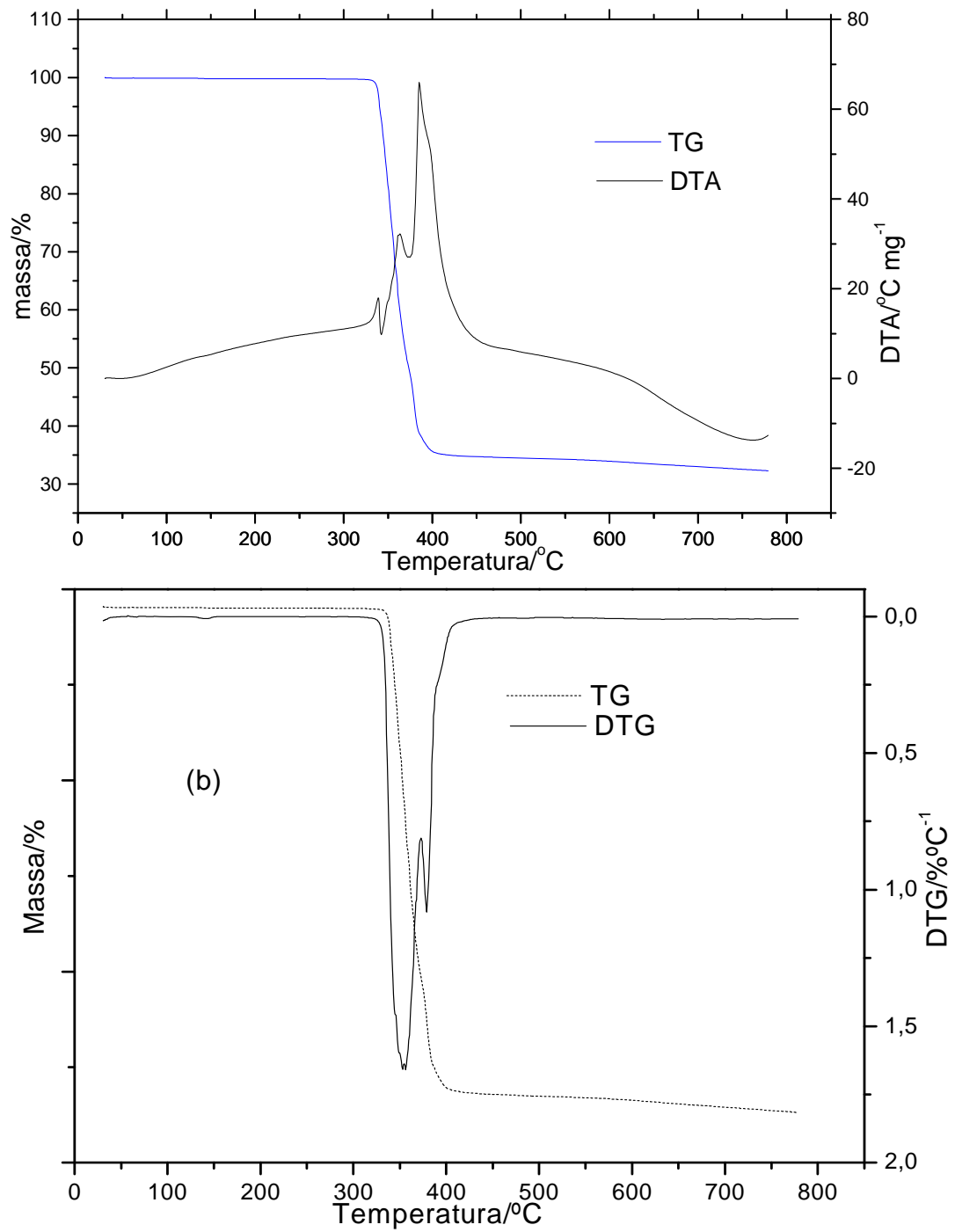


Figura 7. Curvas (a) TG-DTA e (b) TG/DTG do Na(2-MeO-Bz) (m=7,810mg)

V.2 – Resultados de análise elementar

As curvas termogravimétricas, análise elementar e complexometria com EDTA permitiram determinar o número de moléculas de água de hidratação, o teor do metal e do ligante, 2-metóxi-benzoato, porque a decomposição térmica, em atmosfera de ar produz um resíduo dos metais de estequiometria conhecida³⁸.

Estes resultados também permitiram estabelecer a estequiometria desses compostos de acordo com a fórmula geral $\text{Ln}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde 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 2-MeO-Bz = 2-metoxibenzoato, com $n = 4 ; 4; 0; 4; 4; 0.3; 4; 4; 5; 3.5; 4; 1; 1; 1$ e 4, respectivamente. A Tabela 10 apresenta Resultados de análise elementar e termoanalíticos dos compostos sintetizados.

Tabela 10. Resultados de análise elementar e termoanalíticos* dos compostos

Composto	Metal (%)		$\Delta(L)$ (%)		H ₂ O (%)		C(%)		H (%)		Resíduo Final	
	Calcd.	TG	EDTA	Calcd.	TG	Calcd.	TG	Calcd.	AE	Calcd.		AE
La(L) ₃ .4H ₂ O	20,91	21,14	21,11	64,63	64,89	10,84	10,33	43,38	43,52	4,41	4,39	La ₂ O ₃
Ce(L) ₃ .4H ₂ O	21,05	21,27	21,46	63,31	63,67	10,82	10,21	43,30	43,54	4,40	4,33	CeO ₂
Pr(L) ₃	23,70	23,93	23,71	71,36	71,08	-	-	48,49	48,68	3,57	3,55	Pr ₆ O ₁₁
Nd(L) ₃ .4H ₂ O	21,54	21,51	22,22	64,12	64,72	10,76	10,19	43,04	43,43	4,37	4,30	Nd ₂ O ₃
Sm(L) ₃ .4H ₂ O	22,25	22,21	22,62	63,54	63,45	10,66	10,78	42,64	42,57	4,33	4,34	Sm ₂ O ₃
Eu (L) ₃ .0.3H ₂ O	24,89	24,64	25,04	70,34	70,26	0,89	0,83	47,21	47,16	3,57	3,54	Eu ₂ O ₃
Gd(L) ₃ .4H ₂ O	23,03	23,27	23,33	62,90	62,77	10,56	10,70	42,22	42,13	4,29	4,32	Gd ₂ O ₃
Tb(L) ₃ .4H ₂ O	23,28	23,99	23,02	62,16	61,53	10,53	10,29	42,11	41,68	4,28	4,23	Tb ₄ O ₇
DY(L) ₃ .5H ₂ O	23,01	22,87	23,42	60,82	61,03	12,76	12,58	40,82	40,96	4,43	4,45	DY ₂ O ₃
Ho(L) ₃ .3.5H ₂ O	24,14	24,33	24,20	63,02	62,54	9,25	9,48	42,30	41,98	4,15	4,11	Ho ₂ O ₃
Er(L) ₃ .4H ₂ O	24,18	24,31	24,41	62,08	61,85	10,42	10,26	41,60	41,45	4,23	4,21	Er ₂ O ₃
Tm(L) ₃ .1H ₂ O	26,38	26,76	26,75	67,06	66,80	2,81	2,93	45,01	44,83	3,63	3,67	Tm ₂ O ₃
Yb(L) ₃ .1H ₂ O	26,87	27,22	27,39	66,70	66,35	2,80	2,71	44,72	44,43	3,60	3,63	Yb ₂ O ₃
Lu(L) ₃ .1H ₂ O	27,07	27,60	27,64	66,43	65,94	2,79	2,71	44,62	44,56	3,59	3,65	Lu ₂ O ₃
Y(L) ₃ .4H ₂ O	14,47	14,77	14,56	69,89	69,78	11,73	11,46	46,91	47,93	4,41	4,63	Y ₂ O ₃

* os dados termoanalíticos fornecidos estão baseados nas curvas TG obtidas em uma termobalança.

V.3 - Curvas DSC

As curvas DSC dos compostos são mostradas na, pág. 90. Essas curvas mostram eventos térmicos correspondentes às perdas de massa observadas nas curvas termogravimétricas ou fenômenos físicos.

Nos compostos de La, Ce, Pr, Nd, Eu e Er nenhum pico endotérmico referente à desidratação é observado nas curvas DSC, em desacordo com suas respectivas curvas TG. Esta discordância ocorreu porque as curvas DSC foram obtidas 6 meses depois das curvas TG, mostrando que a água de cristalização é facilmente removida quando deixada em dessecador sobre cloreto de cálcio. Nestes compostos, com exceção do 2-metóxi-benzoato de cério, foram observados pequenos picos exotérmicos em 94 (La), 87 (Pr), 91(Nd), 85 e 114 (Eu) devido à recristalização dos compostos que provavelmente sofreram um desarranjo em sua estrutura cristalina quando desidratados em dessecador, como pode ser observado nos difratogramas de raios X antes e depois da desidratação, Figura 8. Os calores liberados são $5,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ (La), $5,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Pr), $0,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Nd), $2,38$ e $2,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Eu).

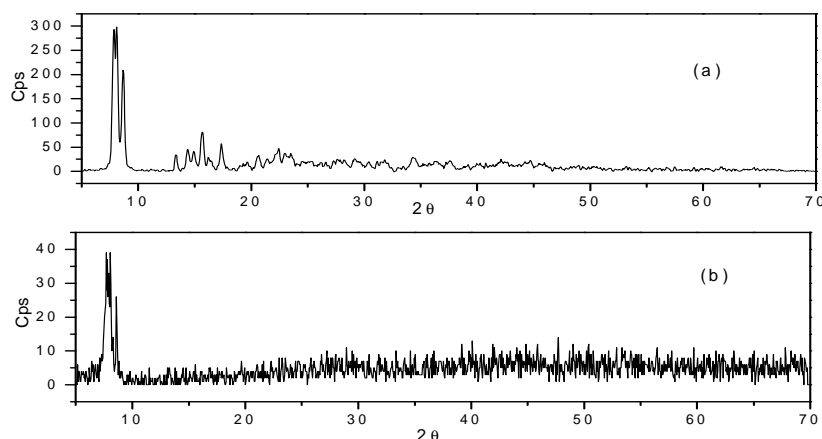


Figura 8. Raios X dos compostos de Pr (a) depois e (b) antes de aquecer à 115°C

Os compostos de samário, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio mostram um pico endotérmico em 107 (Sm), 111 (Gd), 106 (Tb), 101 e 129 (Dy), 98 e 130 (Ho), 87 e 121 (Tm), 107 (Yb), 106 (Lu), 89 e 131 °C (Y), respectivamente, em concordância com a primeira perda de massa da curva TG. Os calores envolvidos na desidratação destes compostos são equivalentes à 120,5 kJ mol⁻¹ (Sm), 191,3 kJ mol⁻¹ (Gd), 164,9 kJ mol⁻¹ (Tb), 230,9 kJ mol⁻¹ (Dy), 188,9 kJ mol⁻¹ (Ho), 107,9 kJ mol⁻¹ (Tm), 42,0 kJ mol⁻¹ (Yb), 38,9 kJ mol⁻¹ (Lu), 113,2 e 23,9 kJ mol⁻¹ (Y).

A discussão das curvas DSC dos compostos anidros foram descritas de acordo com a semelhança nos perfis das mesmas.

V.3.1 - 2-metoxibenzoato de Lantânio

Os picos endotérmicos sobrepostos em 272, 280 e 289 °C são atribuídos à liberação do anidrido 2-metoxibenzóico, o calor envolvido nessa etapa é de 903,3 kJ mol⁻¹. Podemos observar que a decomposição térmica do composto logo após a eliminação do anidrido 2-metoxibenzóico ocorre com liberação de energia ocasionada pela oxidação da matéria orgânica, mostrando exotermas com máximos em 378 e 443 °C, e um pico exotérmico em 521 °C ocasionado pela combustão do resíduo carbonizado.

V.3.2 - 2-metoxibenzoato de cério

Os picos endotérmicos consecutivos em 263 e 281 °C são atribuídos à transição de fase reversível, Figura 9, e liberação do anidrido

2-metoxibenzóico respectivamente. O calor envolvido no primeiro pico endotérmico corresponde a $49,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, porém, fica difícil analisar o calor envolvido no segundo pico devido à sobreposição da exoterma, com máximo em $433 \text{ }^\circ\text{C}$, ocasionado pela oxidação da matéria orgânica.

V.3.3 - 2-metoxibenzoatos de praseodímio

O pico endotérmico em $252 \text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído à transição de fase reversível, e em 274 , 284 e $293 \text{ }^\circ\text{C}$ são atribuídos à decomposição e liberação do anidrido 2-metoxibenzóico respectivamente. O calor envolvido em $274 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $47,7 \text{ kJ}$ e nas etapas consecutivas em 284 e $293 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para as etapas sobrepostas se torna mais difícil calcular o calor envolvido devido à sobreposição da oxidação da matéria orgânica, que mostra exotermas com máximos em 377 e $431 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.3.4 - 2-metoxibenzoatos de neodímio.

O pico endotérmico mais intenso em $241 \text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído à transição de fase reversível, e os dois consecutivos em 262 e $270 \text{ }^\circ\text{C}$ são devido à decomposição e eliminação do anidrido 2-metoxibenzoato, cujos valores de entalpia absorvidos são $44,2$; $2,03$ e $2,66 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Podemos observar que a decomposição térmica do composto após a liberação do anidrido ocorre com liberação de energia ocasionada pela oxidação do composto, mostrando exotermas com máximos em 278 , 445 e $491 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.3.5 - 2-metoxibenzoatos de samário

O pico endotérmico mais intenso em 214 °C, ΔH igual à 32,5 kJ mol⁻¹ é atribuído a transição de fase reversível e os picos sobrepostos em 263 e 277 °C são devidos à decomposição e eliminação do anidrido 2-metoxibenzoato. Em comparação aos compostos anteriores podemos observar o afastamento do segundo pico endotérmico de eliminação do anidrido com o primeiro pico em 214 °C. As exotermas com máximos em 275, 480, 486 são devido à decomposição e oxidação da matéria orgânica.

V.3.6 - 2-metoxibenzoatos de európio

O pico endotérmico em 219 °C e outro em 276 °C são devidos a transição de fase reversível e eliminação do anidrido 2-metoxibenzóico, com calores envolvidos iguais à 29,7 e 15,3 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os pontos máximos das exotermas em 356, 474 e 556 °C são devidos à oxidação da matéria orgânica.

V.3.7 - 2-metoxibenzoatos de gadolínio, térbio, disprósio, hólmio

O pico endotérmico em 210 °C (Dy), 212 °C (Ho), 213 °C (Tb) e 220 °C (Gd) e outros dois sobrepostos 269 e 277 °C (Gd), 270 e 278 °C (Tb) e 272 e 279 °C (Dy), 276 e 282 °C (Ho) são referentes à transição de fase reversível, Figura 9, e eliminação do anidrido 2-metoxibenzóico, respectivamente. O calor envolvido no primeiro pico endotérmico corresponde a 32,9 kJ mol⁻¹ (Gd), 34,4 kJ mol⁻¹ (Ho), 36,0 kJ mol⁻¹ (Dy) e 39,5 kJ mol⁻¹ (Tb), porém fica difícil analisar o calor envolvido no outros dois picos endotérmicos devido à sobreposição dos eventos térmicos, com

máximos em 385 e 489 °C (Gd), 386 e 473 °C (Tb), 390 e 468 °C (Dy), 393 e 475 °C (Ho) provocados pela oxidação da matéria orgânica.

V.3.8 - 2-metoxibenzoatos de érbio

Os picos endotérmicos em 214 e 285 °C são atribuídos a transição de fase e eliminação do anidrido 2-metoxibenzóico. Os calores absorvidos na primeira etapa são atribuídos a transição de fase reversível, e na segunda etapa devido a eliminação do anidrido 2-metoxibenzoico são, respectivamente, igual a 37,8 e 40,2 kJ mol⁻¹. A oxidação da matéria orgânica é verificada pela exoterma com máximo em 398 °C, seguida por uma outra de maior intensidade cujo ponto final não foi observado até os 600 °C da curva DSC.

V.3.9 - 2-metoxibenzoatos de túlio, itérbio, lutécio

O pico endotérmico mais agudo em 235 °C (Tm), 246 °C (Yb), 257 °C (Lu) e outro em 285 °C (Er), 291 °C (Tm), 296 °C (Yb), 303 °C (Lu) são devidos à transição de fase e eliminação do anidrido 2-metoxibenzóico, respectivamente. Os calores absorvidos na primeira etapa atribuído a transição de fase reversível, e na segunda etapa devido a eliminação do anidrido 2-metoxibenzoico são, respectivamente, igual a 17,3 e 21,5 kJ mol⁻¹ (Tm), 20,1 e 31,1 kJ mol⁻¹ (Lu), 23,7 e 34,8 kJ mol⁻¹ (Yb). As exotermas com máximos em 399 e 566 °C (Tm), 404 e 510 °C (Yb), 411 e 547 °C (Lu) são atribuídas à oxidação da matéria orgânica.

V.3.10 - 2-metoxibenzoatos ítrio

Os picos endotérmicos em 219 e 289 °C são referentes à transição de fase reversível, e eliminação do anidrido 2-metoxibenzoico, cujos calores envolvidos são 20,6 e 27,6 kJ mol⁻¹, respectivamente. A oxidação da matéria orgânica é caracterizada pela exoterma com máximo em 395 °C, seguida por uma outra de maior intensidade cujo ponto final não foi observado até os 600 °C da curva DSC.

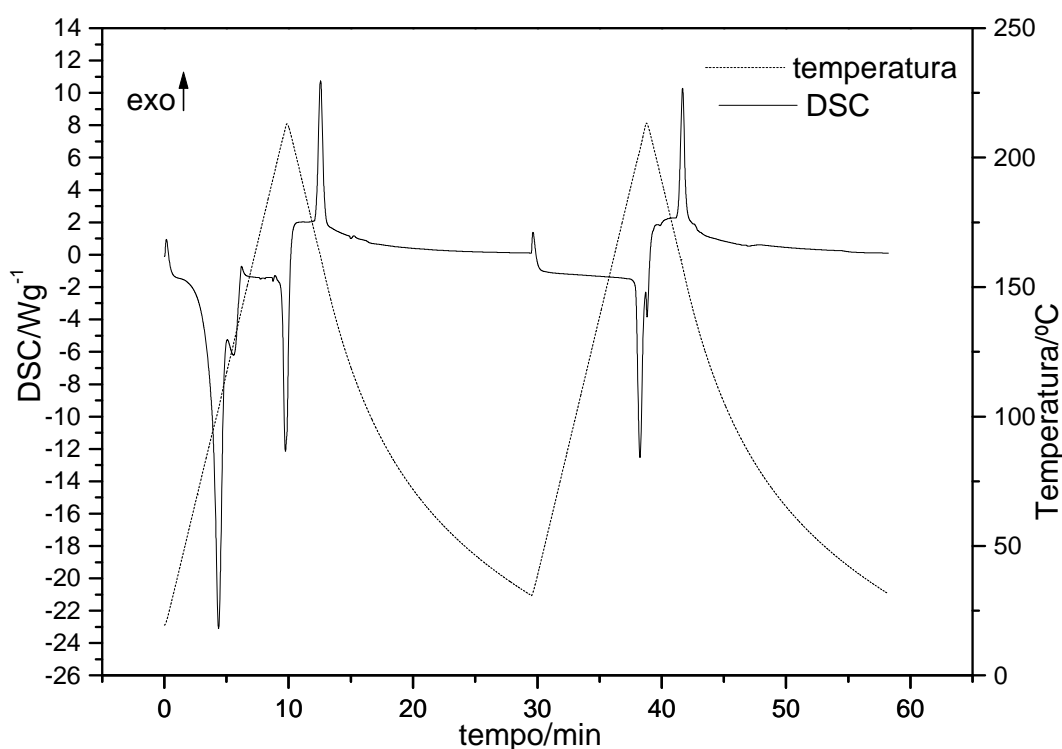


Figura 9. Curva de DSC de aquecimento e resfriamento do 2-metoxibenzoato de disprósio tetra hidratado (como representativo de todos os compostos que sofrem transição de fase reversível).

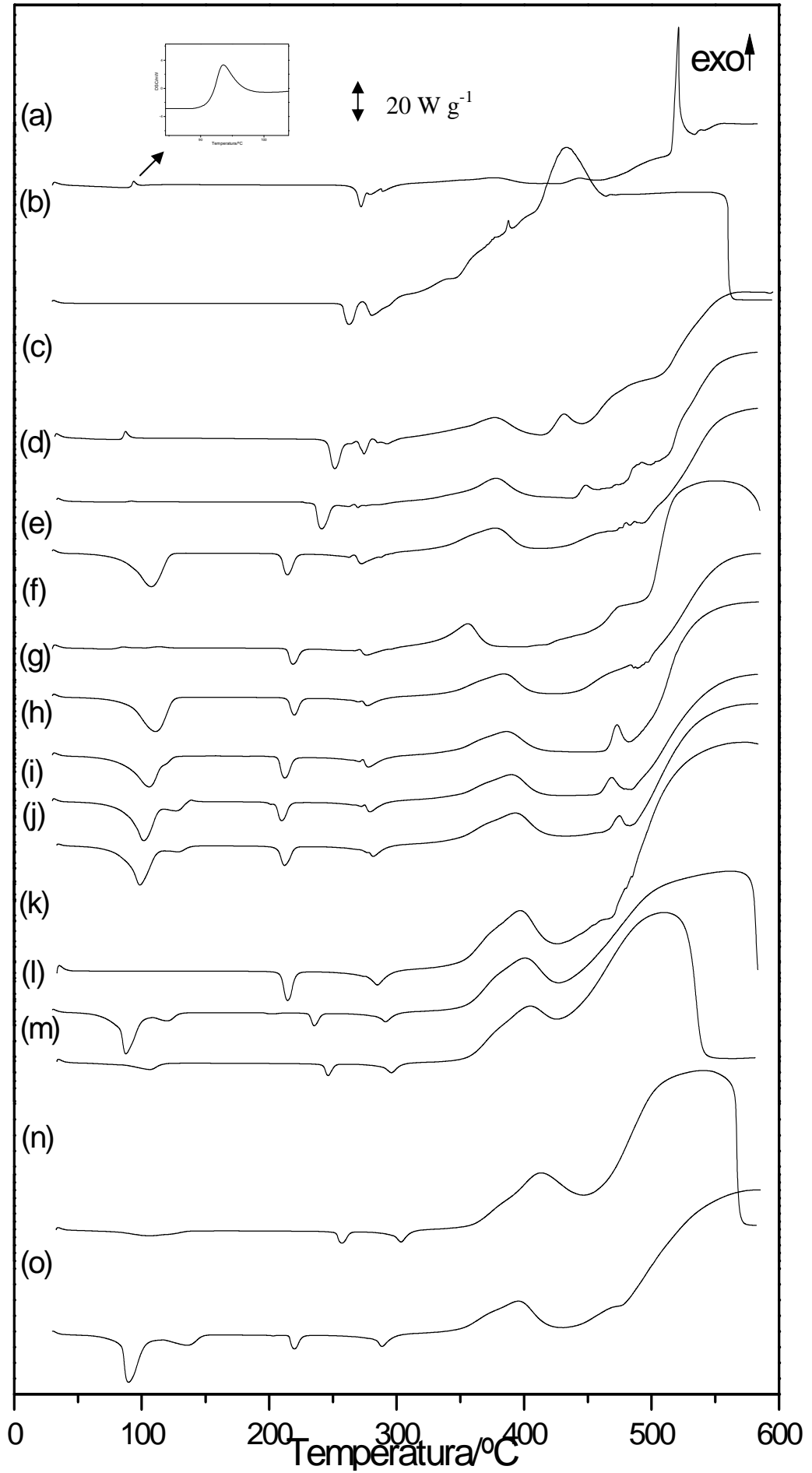


Figura 10. Curvas DSC dos: (a) $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,197\text{mg}$); (b) $\text{Ce}(\text{2-MeO-Bz})_3$ ($m=4,917\text{mg}$); (c) $\text{Pr}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,132\text{mg}$); (d) $\text{Nd}(\text{2-MeO-Bz})_3$ ($m=4,800\text{mg}$); (e) $\text{Sm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,930\text{mg}$); (f) $\text{Eu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,530\text{mg}$); (g) $\text{Gd}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,952\text{mg}$); (h) $\text{Tb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,355\text{mg}$); (i) $\text{Dy}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,123\text{mg}$); (j) $\text{Ho}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,084\text{mg}$); (k) $\text{Er}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,900\text{mg}$); (l) $\text{Tm}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,296\text{mg}$); (m) $\text{Yb}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=5,004\text{mg}$); (n) $\text{Lu}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,804\text{mg}$); (o) $\text{Y}(\text{2-MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m=4,969\text{mg}$).

V.4 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

V.4.1 - Descrição dos principais grupos vibracionais dos compostos

V.4.1.1- Ácido 2-Metoxibenzóico

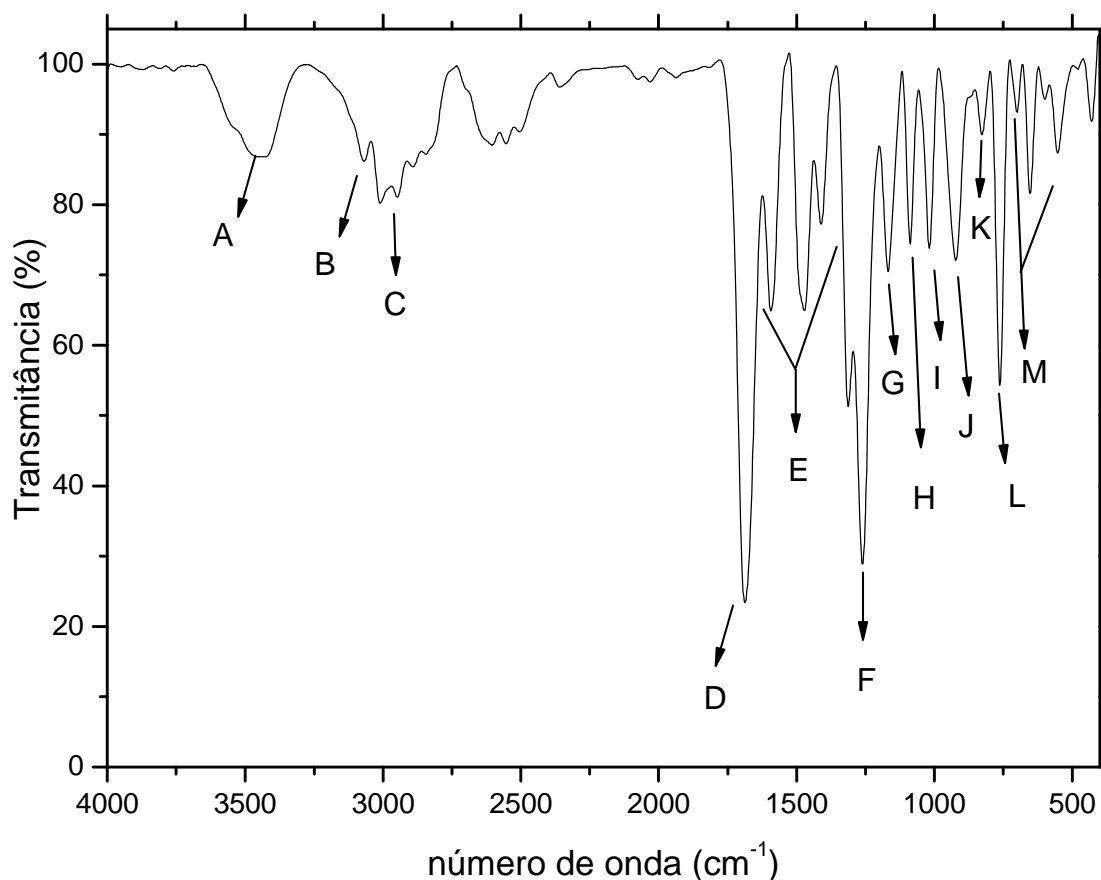


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzóico.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 2-metoxibenzóico, Figura 11, mostra picos característicos, como indicadas a seguir:

- A** – Estiramento OH referente às águas de hidratação (3452 cm^{-1}).
- B** – Estiramento O – H do ácido, devido à formação de ligações de hidrogênio (3068 cm^{-1})
- C** – Estiramento axial do C – H (2947 cm^{-1}).
- D** – Estiramento C = O da carboxila do dímero (1687 cm^{-1})
- E** – Estiramento C = C do anel ($1593, 1472, 1410\text{ cm}^{-1}$)
- F** – Estiramento axial C – O e interação C – O – H, do dímero (1259 cm^{-1})
- G** – Estiramento C – H do anel (1167 cm^{-1})
- H** – Deformação angular do C – O – H fora do plano (1088 cm^{-1})
- I** – Deformação angular C – C – H fora do plano (1018 cm^{-1})
- J** – Deformação angular do C – C – C do anel fora do plano (922 cm^{-1})
- K** – Estiramento C – H do anel (827 cm^{-1})
- L** – Deformação angular O – C – O no plano ($762, 700\text{ cm}^{-1}$).
- M** – Deformação angular $C_{\text{metil}} - O - C_{\text{anel}}$ no plano (652 cm^{-1}).

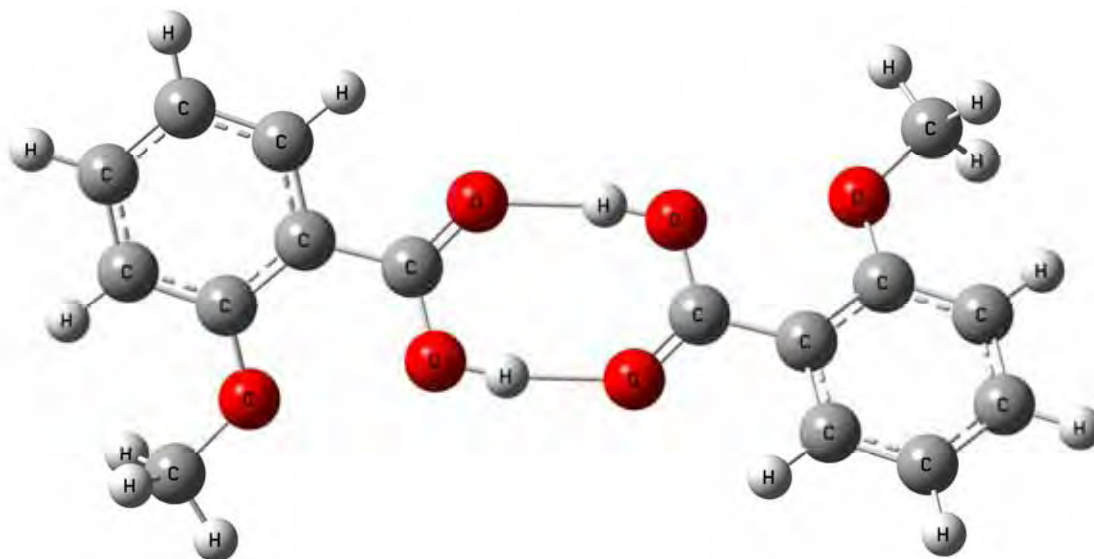


Figura 12. Estrutura do dímero do ácido 2-metoxibenzóico otimizada no programa Gaussian 98.

O ácido 2-metoxibenzóico no estado sólido, Figura 12, é representado como um dímero devido a forte ligação de hidrogênio existente entre as hidroxilas dos grupos COOH. Esta interação pode ser observada pelo estiramento C = O da carboxila do dímero (1687 cm^{-1}) e pelo estiramento O - H do ácido.

V.4.1.2 - 2-Metoxibenzoato de Sódio

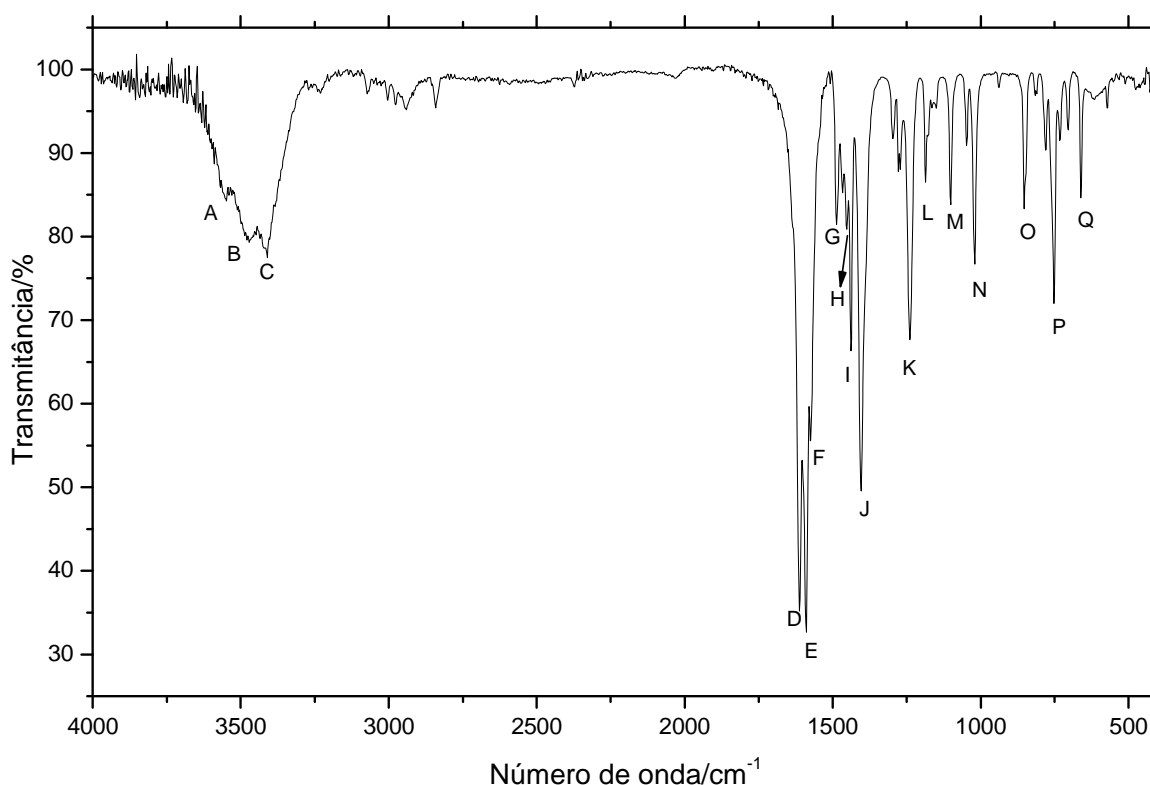


Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do 2-metoxibenzoato de sódio.

As principais bandas de absorção do 2-metoxibenzoato de sódio indicadas na Figura 13 encontram-se a seguir:

- A, B e C** – Estiramento C - H do anel ($3549, 3472, 3410\text{ cm}^{-1}$).
- D** – Estiramento C - C do anel (1612 cm^{-1})
- E** – Estiramento C - C do anel (1589 cm^{-1})
- F** – Estiramento assimétrico COO^- (1576 cm^{-1})

- G** – Estiramento C – C do anel e deformação angular no plano do CH₃ (1487 cm⁻¹)
- H** – Deformação angular assimétrica no plano do CH₃ (1452 cm⁻¹)
- I** – Deformação angular simétrica no plano do CH₃ e estiramento C – C do anel (1439 cm⁻¹)
- J** – Estiramento simétrico COO⁻ (1404 cm⁻¹)
- K** – Estiramento assimétrico do -O-CH₃ e deformação no plano do O – H (1240 cm⁻¹)
- L, M, N** – Deformação no plano C – H (1168, 1101cm⁻¹)
- N** – Estiramento simétrico do -O-CH₃ (1020 cm⁻¹)
- O** – Deformação fora do plano do C – H (852 cm⁻¹)
- P** – Deformação fora do plano C – H (752 cm⁻¹)
- Q** – Deformação angular no plano C – C – C (661 cm⁻¹)

V.4.1.3 - 2-Metoxibenzoatos de Sódio, e dos compostos sintetizados.

Os dados espectroscópicos dos 2-metoxibenzoatos dos íons metálicos considerados neste trabalho são apresentados na Tabela 11. A investigação foi feita principalmente na faixa de 1700 – 1400 cm⁻¹ porque esta região apresenta grande potencial de informações acerca dos sítios de coordenação. O 2-metoxibenzoato de sódio apresenta uma forte banda localizada em 1589 cm⁻¹ e uma banda de intensidade também forte em 1404 cm⁻¹ que são atribuídas às frequências anti-simétricas e simétricas do grupo carboxilato, respectivamente¹⁴. Os compostos 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) apresentaram praticamente as mesmas vibrações simétricas e anti-simétricas dos grupos carboxilatos quando comparadas ao 2-metoxibenzoato de sódio, Figura 14. Portanto,

podemos sugerir que ocorre uma ligação Metal - ligante predominantemente iônica.

Tabela 11. Dados espectroscópicos dos 2-metoxibenzoatos de Na, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y

Composto	$\nu_{(\text{O-H})}$ H_2O^b	ν_{asym} $(\text{COO}^-)^c$	ν_{sym} $(\text{COO}^-)^c$	$\Delta\nu(\nu_{\text{asym}}-\nu_{\text{sym}})$
Na(2-MeO-Bz)	-	1576 _f	1404 _f	172
La(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3489 _m	1541 _f	1398 _f	143
Ce(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3489 _m	1544 _f	1396 _f	148
Pr(2-MeO-Bz) ₃ .0.3H ₂ O	3471 _m	1544 _f	1404 _f	140
Nd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3483 _m	1545 _f	1398 _f	147
Sm(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3481 _m	1546 _f	1398 _f	148
Eu (2-MeO-Bz) ₃ .3H ₂ O	3479 _m	1537 _f	1402 _f	135
Gd(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3487 _m	1547 _f	1398 _f	149
Tb (2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3489 _m	1548 _f	1402 _f	146
Dy (2-MeO-Bz) ₃ .5H ₂ O	3489 _m	1547 _f	1404 _f	143
Ho (2-MeO-Bz) ₃ .3.5H ₂ O	3481 _m	1548 _f	1404 _f	144
Er (2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3483 _m	1549 _f	1406 _f	143
Tm (2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	3466 _m	1549 _f	1420 _f	129
Yb (2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	3471 _m	1549 _f	1418 _f	131
Lu (2-MeO-Bz) ₃ .1H ₂ O	3504 _m	1553 _f	1419 _f	134
Y (2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	3485 _m	1553 _f	1402 _f	151

^a f = forte; m = media

^b estiramento do grupo hidroxila

^c ν_{asim} and ν_{as} = vibrações simétrica e anti-simétrica do grupo COO^- , respectivamente.

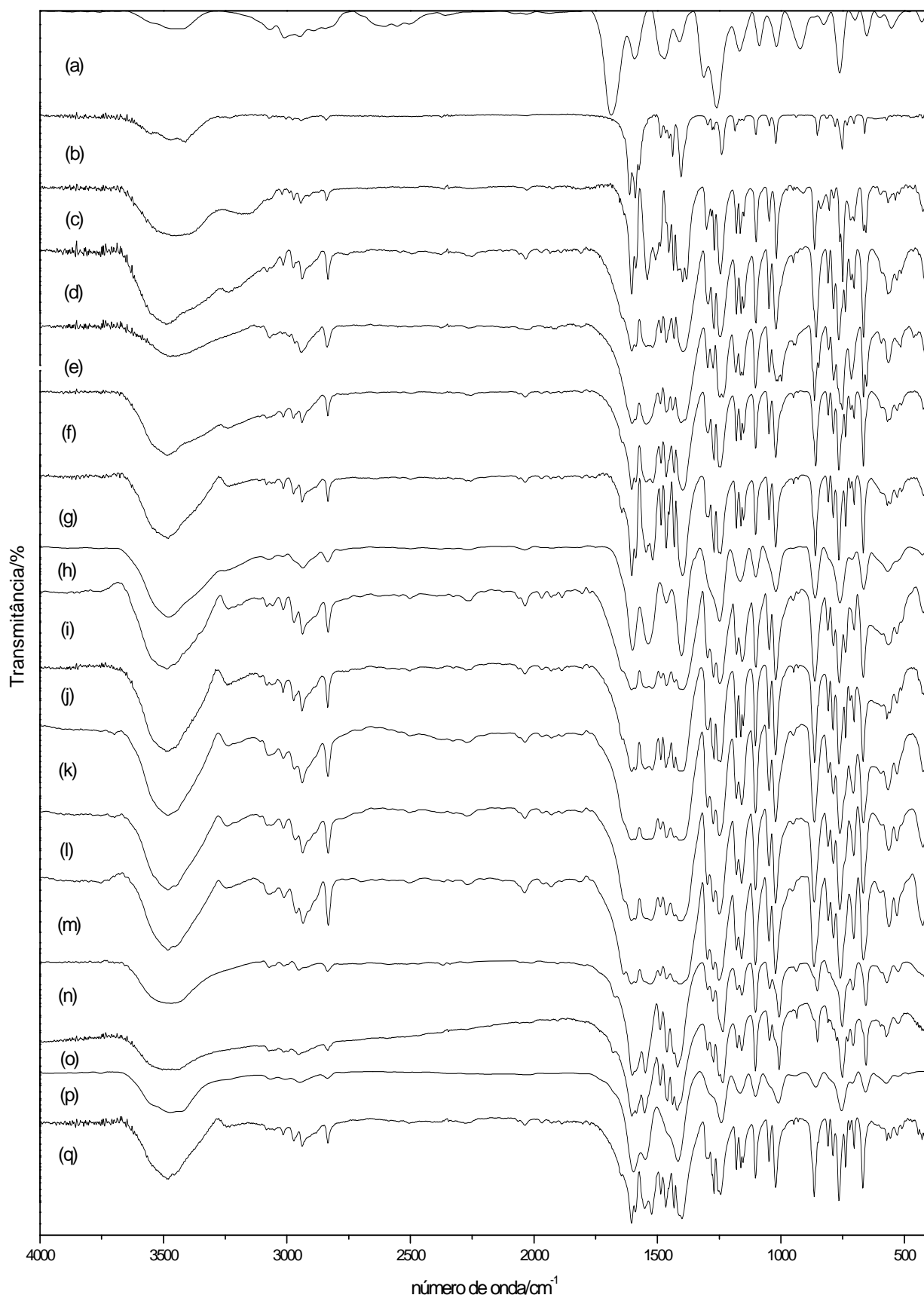


Figura 14. Espectro de absorção na região do Infravermelho do (a) ácido 2-metoxibenzoico e dos 2-metoxibenzoatos de (b) Na, (c) La, (d) Ce, (e) Pr, (f) Nd, (g) Sm, (h) Eu, (i) Gd, (j) Tb, (k) Dy, (l) Ho, (m) Er, (n) Tm, (o) Yb, (p) Lu, (q) Y.

O íon carboxilato, ver Figura 15, pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas⁸⁸:

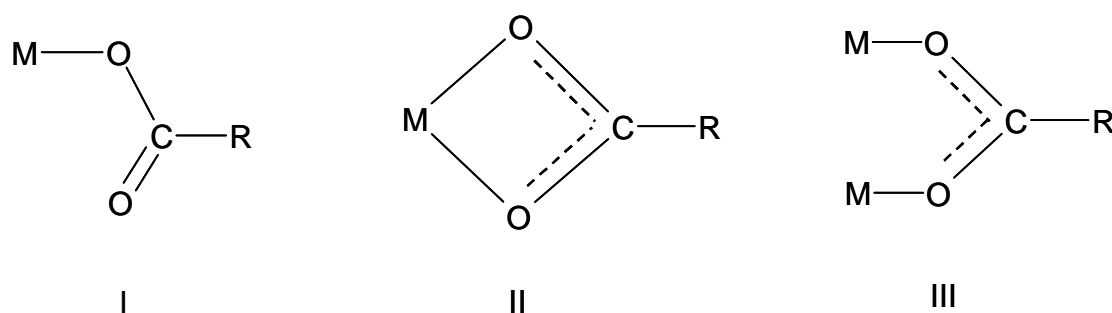


Figura 15. A estrutura I é característica de compostos de modo de coordenação monodentado, a estrutura II está relacionada a compostos com modo de coordenação BIDENTADOS quelantes ou endobidentado e a estrutura III a compostos com modo de coordenação bidentado em ponte ou exobidentado.

Através de estudos em espectros de infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios X, Deacon e Phillips⁸⁸, concluíram que: nos compostos unidentados, estrutura I, há um aumento do ν_{assim} (COO^-) e diminuição do ν_{sim} (COO^-) com relação ao verdadeiro íon carboxilato, portanto os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Os compostos bidentados não alteram, ou alteram pouco a ordem das ligações do sal. Os valores de Δ ($\nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}}$) significativamente menores que os valores iônicos são considerados indicativos de quelação ou ponte bidentada dos grupos carboxilatos. O aumento do ν_{assim} (COO^-) indica ponte bidentada e o decréscimo do ν_{assim} (COO^-) indica quelação, ou seja, Δ (bidentado) < Δ

(ponte). Pode-se sugerir, portanto, que os lantanídeos se interagem com o 2-metoxibenzoato de forma bidentada predominantemente iônica concordando com o descrito anteriormente (estrutura II), Figura 16.

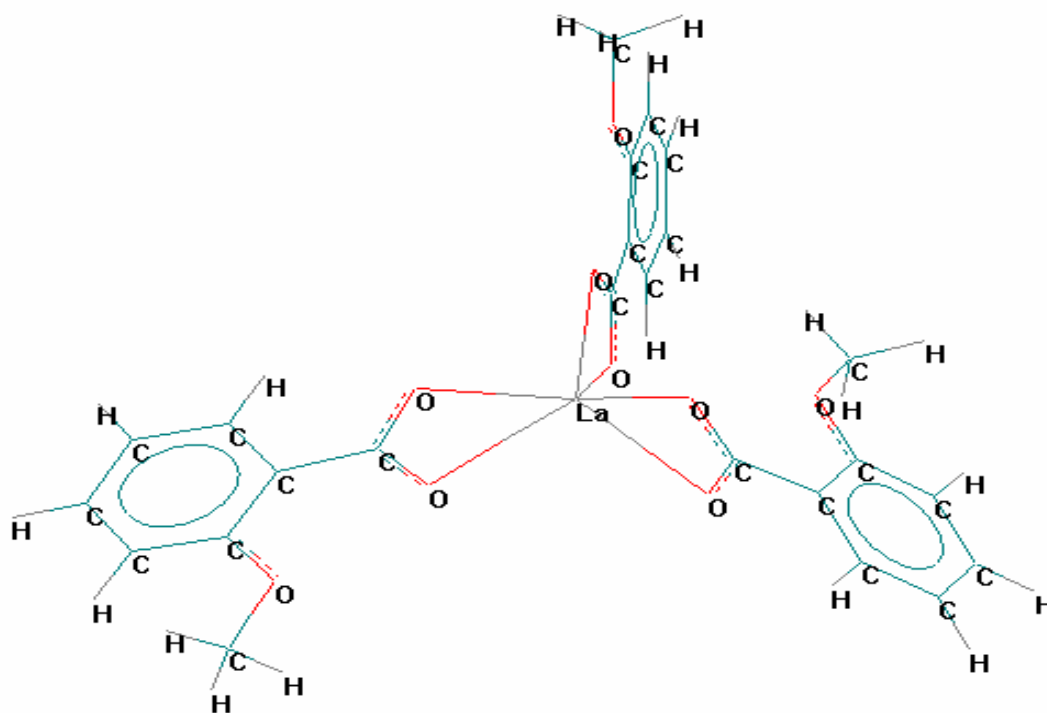


Figura 16. Proposta da estrutura do 2-metoxibenzoato de lantânio otimizada no programa Hyperchem 7.0 pelo método semi-empírico AM1.

V.4.2 - Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos das estruturas e dos espectros de absorção na região do infravermelho do 2-metoxibenzoato de sódio e do 2-metóxibenzoato de lantânio, foram calculados pelo método Hartree-Fock-Roothan⁸⁹ *ab initio* utilizando-se o conjunto de bases atômicas LanL2DZ⁹⁰. Os cálculos moleculares foram realizados no programa Gaussian 98⁹¹ utilizando-se um computador IBM power 3.

Para otimização da geometria das moléculas todas as variáveis (distância entre átomos, ângulos de valência e ângulos de diédrico) foram relaxadas.

O espectro infravermelho teórico do La(2-MeO-Bz)₃, Figura 17, foi calculado utilizando-se aproximação do campo harmônico⁹² e as freqüências obtidas não foram escalonadas. A otimização da geometria foi executada pelo algoritmo de Berny⁹³. Alguns parâmetros da geometria obtida nos cálculos são apresentados nas e Tabela 13. O espectro infravermelho teórico foi visualizado usando o software gráfico Molden 4.2 para Linux⁹⁴.

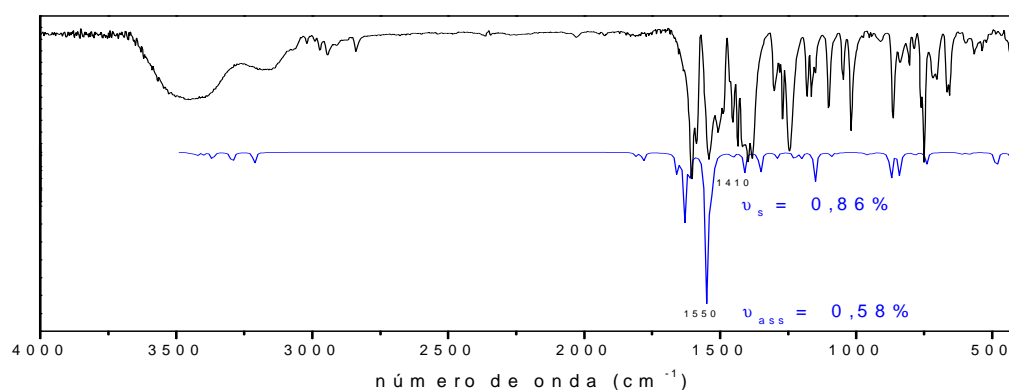


Figura 17. Espectro de absorção na região do Infravermelho do (a) La(2-MeO-Bz)₃ experimental e (b) La(2-MeO-Bz)₃ teórico

Tabela 12. Parâmetros teóricos do H-(2-MeO-Bz), Na-(2-MeO-Bz), La(2-MeO-Bz)₃.

	H	Na	La
d M – O _{COO} ⁻	0,98 Å	2,23 Å	2,54 Å
d C _{COO} ⁻ – O _{COO} ⁻	1,32 Å	1,28 Å	1,30 Å
d C _{COO} ⁻ – C _{anel}	1,48 Å	1,49 Å	1,48 Å
d C _{anel} – C _{anel}	1,40 Å	1,40 Å	1,40 Å
d C _{anel} – H _{anel}	1,07 Å	1,07 Å	1,07 Å
d C _{anel} – O _{metil}	1,36 Å	1,38 Å	1,36 Å
< O _{COO} ⁻ – C _{COO} ⁻ – O _{COO} ⁻	121,43°	120,52°	115,97°
< C _{COO} ⁻ – O _{COO} ⁻ – M	115,36°	89,52°	96,29°

Tabela 13. Cargas atômicas Mulliken⁹⁵ para os principais átomos do La(2-MeO-Bz)₃, Na(2-MeO-Bz) e H(2-MeO-Bz).

Átomo	H(2-MeO-Bz)	Na(2-MeO-Bz)	La(2-MeO-Bz) ₃
C _{COO} ⁻	+ 0.50	+ 0.54	+ 0.53
O _{COO} ⁻ -1	- 0.57	- 0.71(6)	- 0.65
O _{COO} ⁻ -2	- 0.59	- 0.71(9)	- 0.73
O _{OCH₃}	- 0.48	- 0.53	- 0.47
H _{OCH₃}	+0.22* e +0.18	+0.25* e +0.17	+0.23* e +0.18
Cátion metálico		+ 0.83	+ 2.58

*A proximidade do H_{metila} ao O_{COO}⁻ o deixa com carga mais positiva.

Os resultados obtidos pelos cálculos teóricos para o 2-metóxiбензоato de lantânio, Figura 18, demonstraram que uma coordenação predominantemente iônica entre o metal e o carboxilato é a mais estável comparada a outras estruturas.

Os valores teóricos obtidos para o infravermelho do $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3$ mostraram boa coerência quando comparados com os valores experimentais. A diferença entre os valores teóricos e experimentais foram de: $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) = 1560 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-) = 1415 \text{ cm}^{-1}$ (teórico); $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) = 1541 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-) = 1398 \text{ cm}^{-1}$ (experimental).

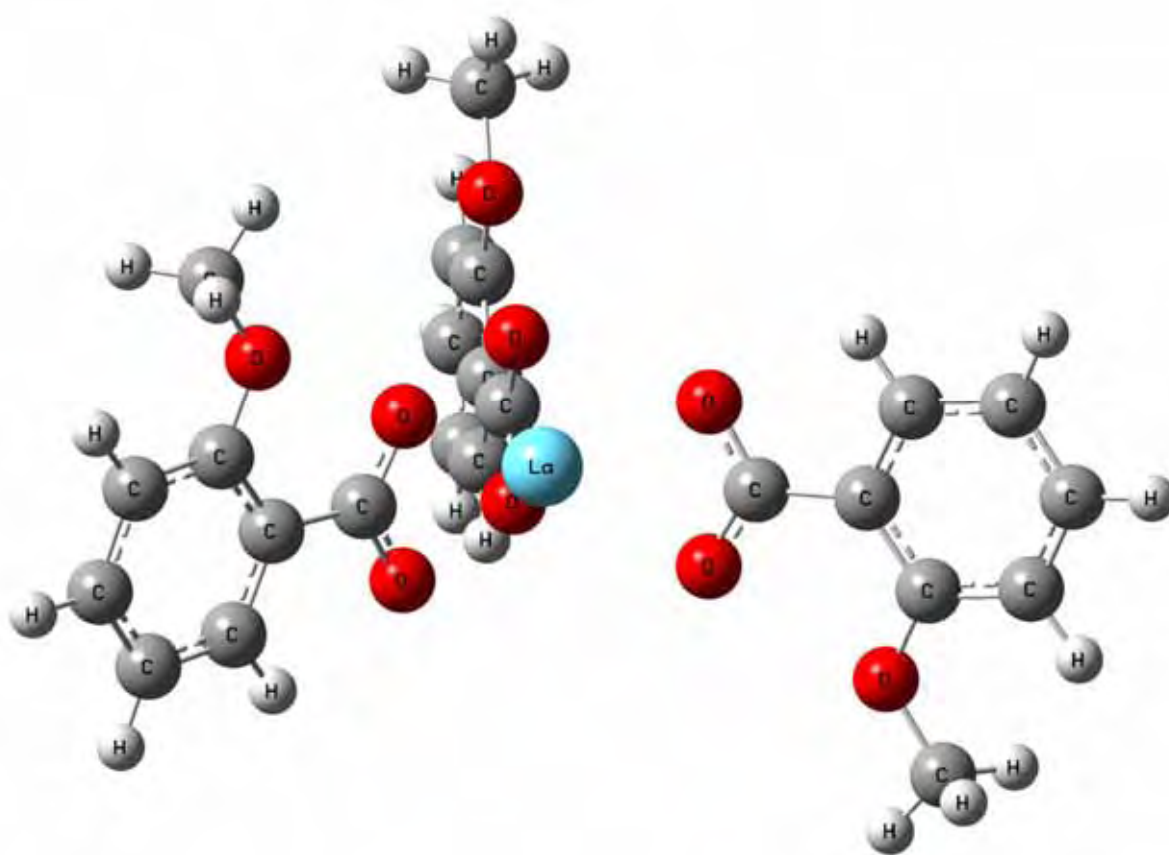


Figura 18. Modelo estrutural do $\text{La}(\text{2-MeO-Bz})_3$ otimizado no programa Gaussian 98.

Para o Na(2-MeO-Bz), Figura 19, foram observadas discrepâncias de 3,23% e 1,71% para os estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, quando comparados aos valores experimentais. A diferença entre os valores teóricos e experimentais foram de: $\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)} = 1525 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{sim}(\text{COO}^-)} = 1380 \text{ cm}^{-1}$ (teórico); $\nu_{\text{assim}(\text{COO}^-)} = 1576 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{sim}(\text{COO}^-)} = 1404 \text{ cm}^{-1}$ (experimental).



Figura 19. Modelo estrutural do Na(2-MeO-Bz) otimizado no programa Gaussian 98.

V.5 - Difratogramas de raios X:

Os difratogramas de raios X, ver Figura , mostram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, sem evidências da formação de isomorfismo, com exceção dos compostos de itérbio e lutécio.

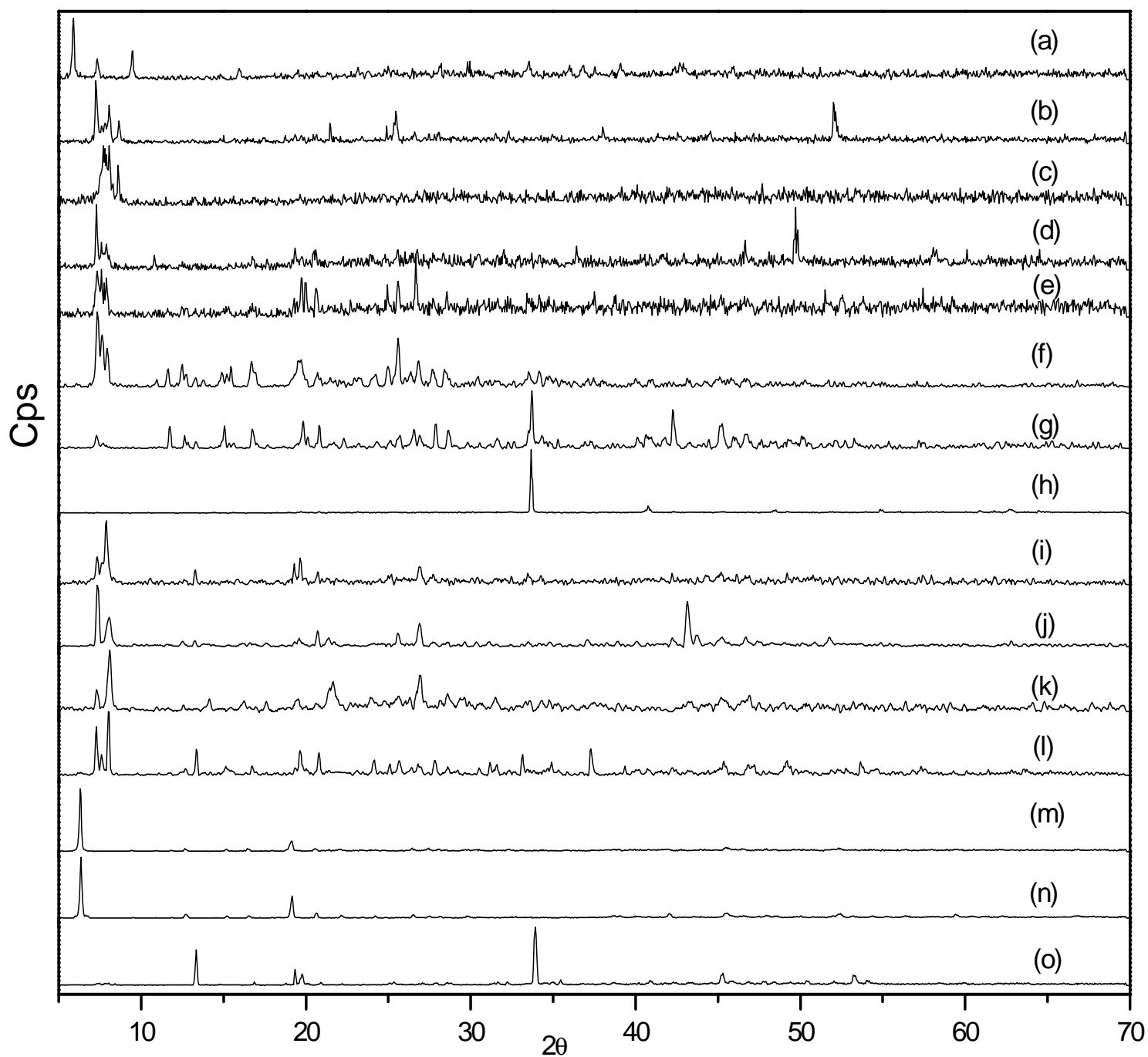


Figura 20. Difratogramas de raios X dos 2-metóxi-benzoatos de: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu, (o) Y.

V.5.1 - Determinação de estrutura por monocristal

Como o padrão do difratograma de um material cristalino é função da sua estrutura cristalina, é possível determinar os parâmetros do seu retículo (a , b , c e α , β e γ da cela unitária). A síntese de um monocristal permite a determinação destes parâmetros e, portanto, determinar a geometria estrutural do mesmo.

A estrutura do ácido 2-metoxibenzóico foi determinada por Masood Parvez⁹⁶ como um sistema monoclinico cujo os parâmetros são: $a = 7,719(2)$, $b = 14,911(3)$, $c = 6,994(2)$, $\beta = 115,52(2)$.

Polynova e co-autores⁹⁷ determinaram a estrutura do 2-metoxibenzoato de neodímio tetrahidratado como um composto triclinico sendo os parâmetros $a = 11,493(5)$, $b = 13,782(7)$, $c = 9,084(5)$, $\alpha = 96,14(2)$, $\beta = 105,74(2)$, e $\gamma = 70,83(2)$.

A síntese do monocristal é de difícil execução devido a baixa solubilidade dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos. A única síntese que foi obtida com êxito foi do 2-metoxibenzoato de disprósio tetrahidratado.

A análise do monocristal de disprósio, ver Figura 20, demonstra um sistema cristalino triclinico com os parâmetros de rede indicados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados cristalográficos e do refinamento da estrutura

Fórmula empírica	$\{(C_8H_7O_3)_3(H_2O)_2Dy\} \cdot 2(H_2O)$	
Massa molar	687,97	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclinic	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da unidade de célula	$a = 8,3915(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 62,163(1)^\circ$
	$b = 13,2698(2) \text{ \AA}$	$\beta = 75,863(1)^\circ$
	$c = 13,8068(2) \text{ \AA}$	$\delta = 76,573(1)^\circ$
Volume	$1305,77(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Densidade (calculada)	$1,750 \text{ Mg/m}^3$	
Coeficiente de absorção	$2,928 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	686	
Tamanho do cristal	$0,126 \times 0,415 \times 0,173 \text{ mm}^3$	
θ	3,27 to $30,53^\circ$	
Nº de reflexões usadas	7811 [R(int) = 0,0319]	
Absorção corrigida ¹	Gaussian	
Transmissão Max. e Min.	0,731 e 0,374	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2	
Computação ^a	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³ SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵	

^a Coleta de dados, processamento de dados, resolução de estrutura e refinamento de estrutura respectivamente.

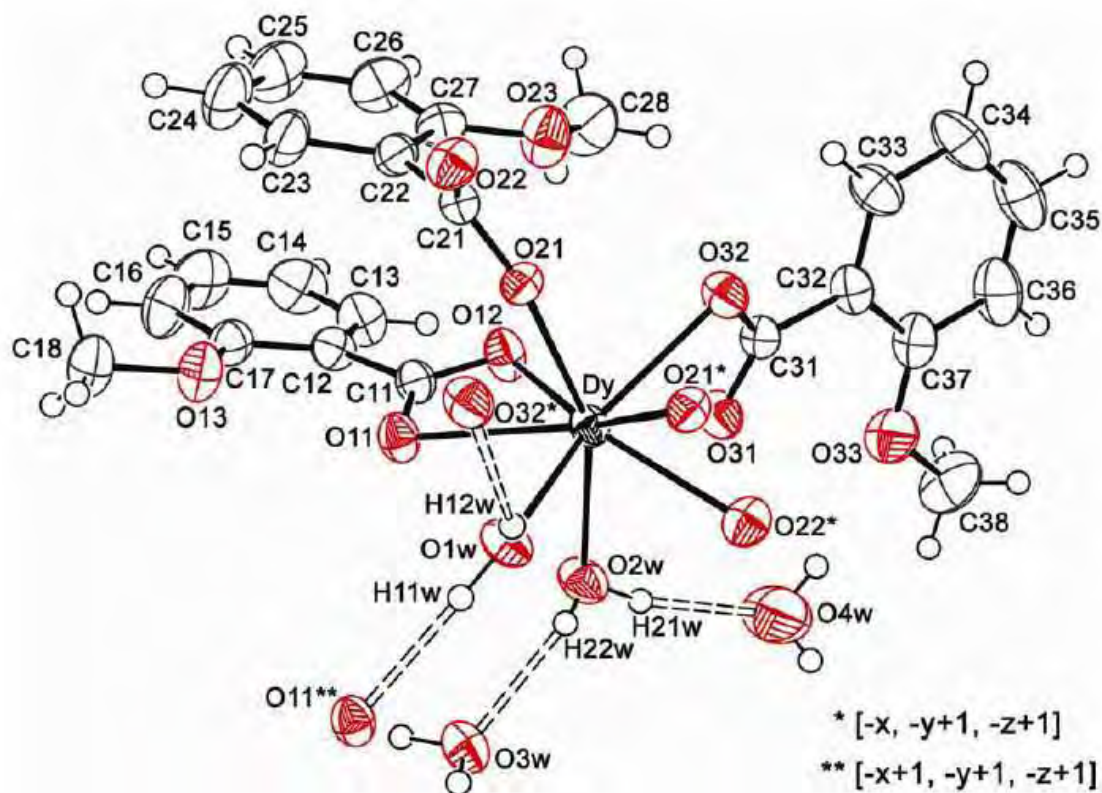


Figura 20. Unidade assimétrica do $\text{Dy}(\text{2MeO-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida pelo ORTEP mostrando geometria ao redor do centro metálico e as ligações de hidrogênio.

Pela análise do monocristal foi observado a formação de um dímero correspondendo à seguinte fórmula molecular: $\text{Dy}_2(\text{2MeO-Bz})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ver Figura 21. A estrutura molecular mostra que cada íon Dy^{+3} se coordena com 9 átomos de oxigênio, sendo todas as distâncias entre os átomos de disprósio e oxigênios próximas, ver Tabela 15. Os ligantes estão coordenados de forma quelante bidentada e tridentada em ponte com o íon metálico⁹⁸. O grupo 2-MeO-Bz tridentado não se coordena apenas como chelante mas também como um ligante em ponte com os dois centros metálicos de disprósio, levando a formação de uma unidade centrossimétrica dinuclear, ver Figura 22.

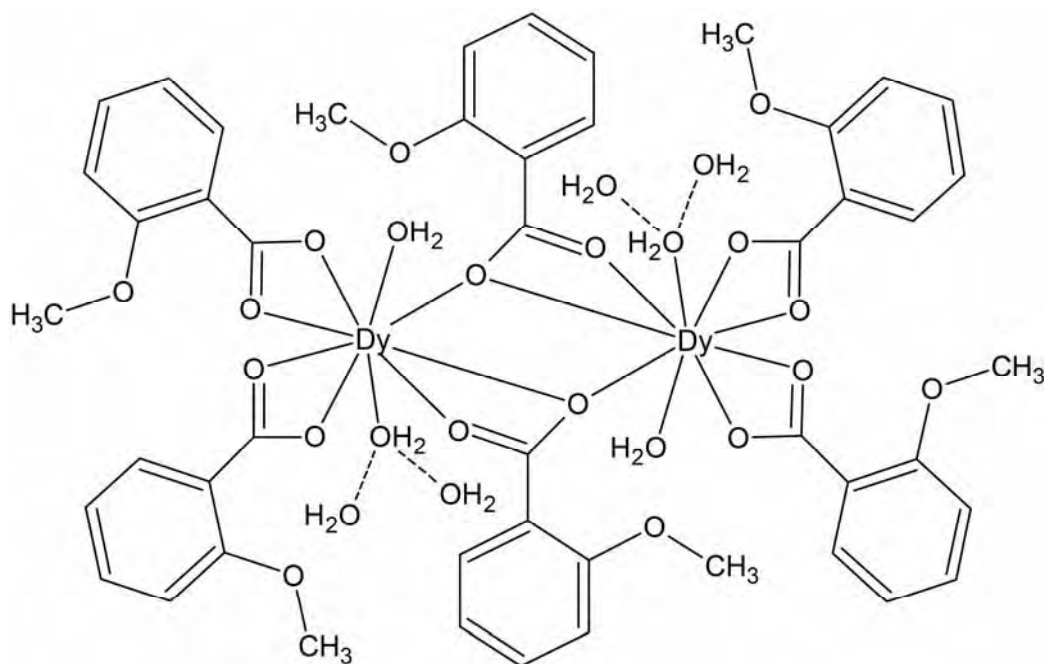


Figura 21. Diagrama do $\text{Dy}_2(2\text{MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 15: Distâncias (Å) e ângulos (°) principais

d Dy - O11	2,505(2)
d Dy - O12	2,378(2)
d Dy - O21	2,334(1)
d Dy - O31	2,478(1)
d Dy - O32	2,409(1)
d Dy - O21*	2,631(1)
d Dy - O22*	2,442(2)
d Dy - O1w	2,416(1)
d Dy - O2w	2,315(2)
< O1w - Dy - O2w	79,0 (1)
< O11 - Dy - O12	53,2 (1)
< O31 - Dy - O32	53,2 (1)
< O21* - Dy - O22*	51,0 (1)
< O21 - Dy - O21*	66,7 (1)
< Dy - O21 - Dy*	113,3 (1)

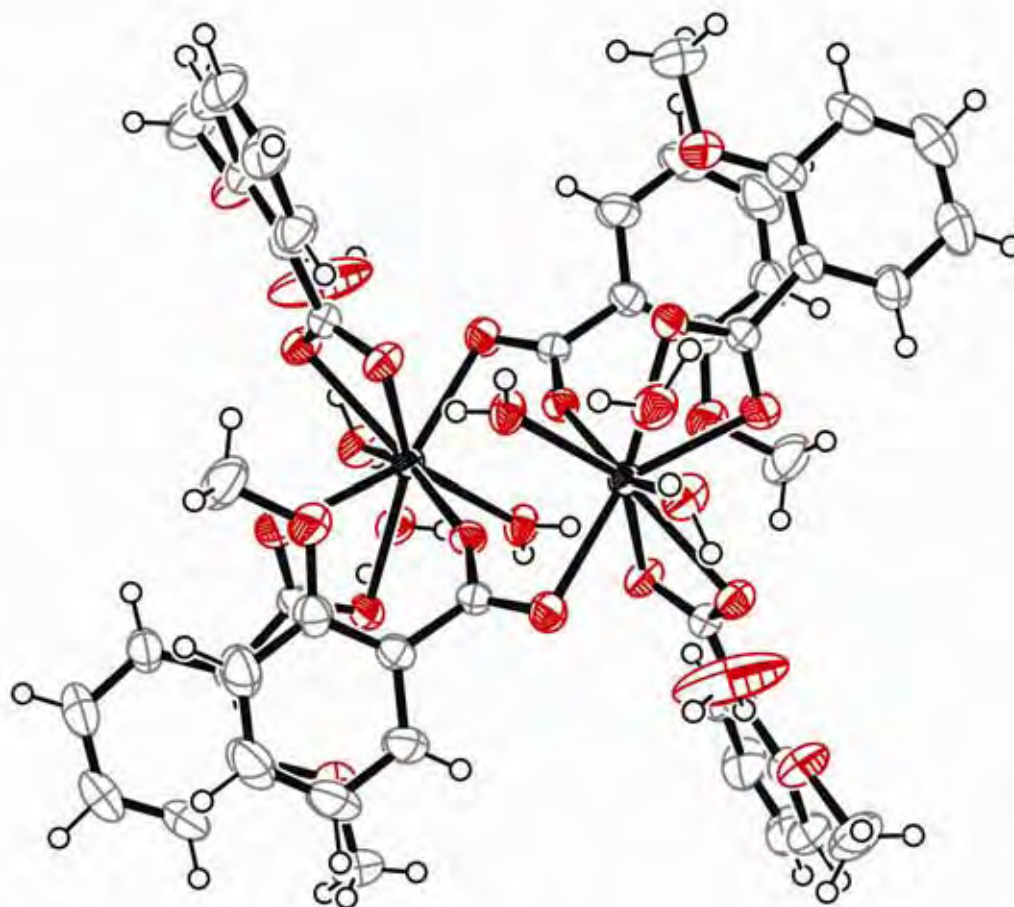


Figura 22. Dímero do $\text{Dy}_2(2\text{MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mostrada pelo ORTEP.

O empacotamento cristalino do composto consiste em uma cadeia polimérica helicoidal unidimensional que é propagada pelas coordenações e pelas ligações de hidrogênio, ver Figura 23. Uma análise cuidadosa da estrutura cristalina mostra 3 padrões diferentes de ligações de hidrogênio⁹⁹: $\text{C}_2^2(6)$ $\text{R}_1^1(6)$ $\text{R}_2^2(8)$. As duas moléculas de água não coordenadas estão ligadas as duas moléculas de água coordenada por ligações de hidrogênio.

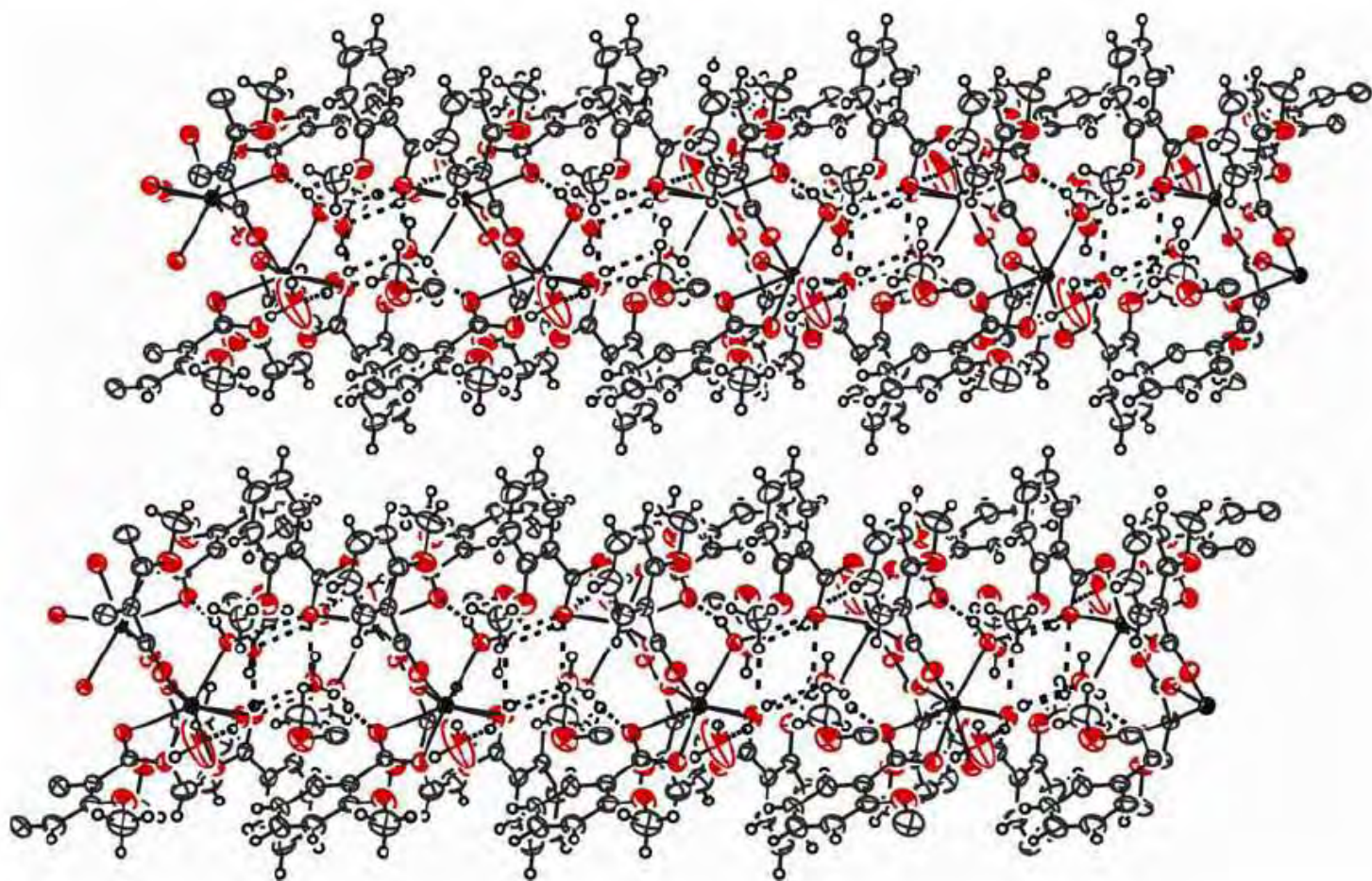


Figura 23. Cadeia polimérica supramolecular gerada pelo empacotamento do $\text{Dy}_2(2\text{MeO-Bz})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

V.6 – Comparação dos benzoatos e seus derivados com Lantanídeos

Foram analisados os compostos de benzoatos^{6,7,9,10} e seus derivados: 2-metoxibenzoatos, 3-metoxibenzoatos e 4-metoxibenzoatos com Lantanídeos. As sínteses destes compostos foram efetuadas de forma semelhante diferindo apenas nos ajustes de pH. Observou-se que, apesar das sínteses terem sido semelhantes, a precipitação dos compostos foram distintas. Na adição do 2-metoxibenzoato de sódio sobre cada soluções dos Ln^{+3} (La-Lu e Y) a precipitação não ocorreu instantaneamente como observado na síntese dos outros derivados de benzoatos e na do próprio benzoato de lantanídeos. Este fator foi determinante para a síntese do monocristal $\text{Dy}(\text{2MeO-Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Nas curvas TG-DTA dos benzoatos e seus derivados de lantanídeos observou-se uma transição cristalina em quase todos os compostos estudados, exceção do 2-metóxi benzoato de lantânio.

Outra particularidade dos 2-metóxi benzoatos de Lantanídeos é a liberação do anidrido 2-metóxi benzóico na primeira etapa de decomposição térmica dos compostos anidros.

VI. Conclusão

A complexometria, análise elementar e as curvas TG permitiram estabelecer a fórmula geral desses compostos: **M(2-MeO-Bz)₃.nH₂O**, sendo M= La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III) Y (III) e 2-MeO-Bz = 2-metóxi benzoato, com n = 4; 4; 0,3; 4; 4; 0,3; 4; 4; 5; 3,5; 4; 1; 1; 1 e 4 respectivamente para cada íon metálico.

Foi observado pela análise do monocristal que o 2-metóxi benzoato de disprósio apresenta a seguinte fórmula mínima: Dy(2-MeO-Bz)₆(H₂O)₂.2H₂O, sendo que duas moléculas de água estão coordenadas ao Dy.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentam **estrutura cristalina**, sem evidências de isomorfismo, com exceção dos compostos de itérbio e lutécio.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho e o estudo de modelagem molecular evidenciaram que os 2-metóxi benzoatos metálicos se interagem de forma bidentada com caráter predominantemente iônico quando comparados com o respectivo sal de sódio.

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

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

VII. Perspectivas

Sobre os compostos estudados:

Para complementar o estudo básico destes compostos será interessante analisar estes compostos utilizando-se técnicas acopladas TG-DTA-FTIR e TG-DTA-MS.

Efetuar cálculos computacionais do monocristal obtido. Fazer outras tentativas para síntese dos monocristais dos outros compostos.

Efetuar testes toxicológicos, fluorescência e estudar suas propriedades magnéticas para avaliar possíveis aplicações dos mesmos.

Sobre as técnicas utilizadas:

Utilizar as técnicas TG-DTA, DSC, IR, raios X, análise elementar e análises convencionais para a caracterização de futuros compostos a serem sintetizados e de outros materiais.

Referências

- 1 IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. A nomenclatura em análise térmica. Parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, 1988.
- 2 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 cooper. **Eclética Química**, v. 30, n. 1, p. 15-20, 2005.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1, p. 149-155, 2006.
- 8 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.

9 DAMETTO, P. R.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides. **Eclética Química**, v. 32, n. 2, p. 17-21, 2007.

10 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.

11 IONASHIRO, M. **Giolito-fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

12 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Part B. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 57-62.

13 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.

14 KALINOWSKA, M.; SWISTOCKA, R.; LEWANDOWSKI, W. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV and ^1H , ^{13}C NMR) and theoretical studies of alkali metal o-methoxybenzoates. **Journal of Molecular Structure**, v. 792-793, p. 130-138, 2006.

15 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.

16 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.

17 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E., Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society**, Special Publication, n. 17, p. 634, 1964.

- 18 THE MERCK index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13th ed. Whitehouse Station: Merck & CO, 2001.
- 19 BENZOIC ACID. **Developed by Arokor Holdings**. Disponível em: <<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/BENZOIC%20ACID.htm>>. Acesso em: 13 June 2006.
- 20 ZIEHL, M.; HE, J.; DAHSE, H.; HERTWECK, C. Mutasyntesis of aureonitrile: an aureothin derivative with significantly improved cytostatic effect. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 8, p. 1202-1205, 2005.
- 21 SACCHETTI, G.; MAIETTI, S.; MUZZOLI, M.; SCAGLIANTI, M.; MANFREDINI, S.; RADICE, M.; BRUNI, R. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. **Food Chemistry**, v. 91, n. 4, p. 621-632, 2005.
- 22 OFMAN, M. H.; CARMEN A. C.; GERSCHENSON, L. N. Effect of preservatives on the functional properties of tapioca starch: analysis of interactions. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, v. 37, n. 3, p. 355-361, 2004.
- 23 CHOI, S. H.; CHIN, K. B. Evaluation of sodium lactate as a replacement for conventional chemical preservatives in comminuted sausages inoculated with *Listeria monocytogenes*. **Meat Science**, v. 65, n. 1, p. 531-537, 2003.
- 24 KAUL, M.; SAM, E.; CHHIBBER, S. Preservative-mediated changes of the surface properties of *Escherichia coli*. **Folia Microbiologica**, v. 41, n. 2, p. 159-164, 1996.
- 25 BIAN, Y.; GONZALEZ, A. R.; ASELAGE, J. M. Effects of pasteurization or sodium benzoate on long-term storage stability of peach puree. **Journal of Food Quality**, v. 17, n. 4, p. 299-310, 1994.
- 26 ATLANTICHESKIY NII RYBNOGO KHOZYAJSTVA OKEANOGRAFII, (Russian). V. I. Shenderyuk, Y. E. Solyanko, R. A. Shishlyuk. **Salting solution for preservation of fish**. SU 1738207, 08 July 1989, 06 July 1992.

27 *o*-ANISIC ACID. **Developed by Arokor Holdings**. Disponível em: < <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/finechem/o-ANISIC%20ACID.htm>>. Acesso em: 13 June 2006.

28 TFOUNI, S. A.; TOLEDO, M. C. F. Determination of benzoic and sorbic acids in brazilian food. **Food Control**, v. 12, p. 117-123, 2002.

29 FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 139-140.

30 ITOH, T.; HORII, S.; HASHIMOTO, S.; UNO, T.; KUBO, M.; YAMAMOTO, O. Ionic conductivity and mechanical property of cross-linked hyperbranched polymer electrolytes for lithium secondary batteries. **Transactions of the Materials Research Society of Japan**, v. 29, n. 3, p. 1025-1030, 2004.

31 POPOVIC, M. M.; GRGUR, B. N. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of thin polyaniline-benzoate film on mild steel. **Synthetic Metals**, v. 143, n. 2, p. 191-195, 2004.

32 CAI, Q. J.; LING, Q. D.; LI, S.; ZHU, F. R.; HUANG, WEI; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Chemical states and electronic properties of the interface between aluminium and a photoluminescent conjugated copolymer containing europium complex. **Applied Surface Science**, v. 222, n. 1-4, p. 399-408, 2004.

33 MILIOS, C. J.; STAMATATOS, T. C.; KYRITSIS, P.; TERZIS, A.; RAPTOPOULOU, C. P.; VICENTE, R.; ESCUER, A.; PERLEPES, S. P. Phenyl 2-pyridyl ketone and its oxime in manganese carboxylate chemistry: synthesis, characterisation, X-ray studies and magnetic properties of mononuclear, trinuclear and octanuclear complexes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 14, p. 2884-2901, 2004.

34 NICHICON CORPORATION (Japan). A. Sakai. **Electrolyte solution for electrolytic capacitors for increase of withstand voltage**. JP 2005109115, 30 Sept. 2003, 21 Apr. 2005.

35 YANG, D.; PANG, C.; ZHAO, J.; LONG, Y. Development of flame retardant and glass fiber reinforced PET. **Gongcheng Suliao Yingyong**, v. 33, n. 4, p. 8-11, 2005.

36 TOYOBO CO. (Japan). Y. Sugyo. **Polyester compositions with good flexibility, balance of hardness and processability, and mechanical properties.** JP 2005154681, 28 Nov. 2003, 16 June 2005.

37 SU, X.; HUA, Y.; QIAO, J.; LIU, Y.; ZHANG, X.; DONG, W.; GAO, J. Preparation and properties of polypropylene/ultra-fine styrene-butadiene powdered rubber/nano-CaCO₃ ternary composites. **Hecheng Xiangjiao Gongye**, v. 28, n. 2, p. 124-129, 2005.

38 ZHU, S.; CHEN, Z. Effect of nucleating agent on PP mechanical properties. **Xiandai Suliao Jiagong Yingyong**, v. 17, n. 1, p. 55-57, 2005.

39 YOKOHAMA RUBBER CO. (Japan). R. Kutsuzawa, Y. Suzuki. **Rubber compositions with good adhesion to metals.** JP 2005146005, 11 Nov. 2003, 09 June 2005.

40 COUGHLAN, D. C.; QUILTY, F. P.; CORRIGAN, O. I. Effect of drug physicochemical properties on swelling/deswelling kinetics and pulsatile drug release from thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. **Journal of Controlled Release**, v. 98, n. 1, p. 97-114, 2004.

41 KOBAYASHI, Y.; KOMATSU, T.; SUMI, M.; NUMAJIRI, S.; MIYAMOTO, M.; KOBAYASHI, D.; SUGIBAYASHI, K.; MORIMOTO, Y. *In vitro* permeation of several drugs through the human nail plate: relationship between physicochemical properties and nail permeability of drugs. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 21, n. 4, p. 471-477, 2004.

42 JOUYBAN, A.; YOUSEFI, B. H. A quantitative structure property relationship study of electrophoretic mobility of analytes in capillary zone electrophoresis. **Computational Biology and Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 297-303, 2003.

43 GUTERRES, S. S.; WEISS, V.; DE LUCCA FREITAS, L.; POHLMANN, A. R. Influence of benzyl benzoate as oil core on the physicochemical properties of spray-dried powders from polymeric nanocapsules containing indomethacin. **Drug Delivery**, v. 7, n. 4, p. 195-199, 2000.

44 SEKULIC, S. S.; WARD, H. W., II; BRANNEGAN, D. R.; STANLEY, E. D.; EVANS, C. L.; SCIAVOLINO, S. T.; HAILEY, P. A.; ALDRIDGE, P. K. Online monitoring of powder blend homogeneity by near-infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 509-513, 1996.

45 BUECHI, J. Development of drug research in local anesthetics. **Pharmazeutische Zeitung**, v. 118, n. 24, p. 917-921, 1973.

46 DOADRIO, A.; CRACIUNESCU, D.; SUAREZ, M.; SHOHEIT, J.; CASTRO, F. Synthesis and properties of some benzoate complexes of drugs used in tuberculosis therapy (INH, EPH, IPH). **Farmaseuttinen Aikakausi**, v. 85, n. 1, p. 19-27, 1976.

47 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Concise International Chemical Assessment Document 26**: benzoic acid and sodium benzoate. GENEVA, 2000. 46 p.

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

49 CAUTREELS, W.; VAN CAUWENBERGHE, K. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 133-1141, 1978.

50 HELMIG, D.; MUELLER, J.; KLEIN, W. Volatile organic substances in a forest atmosphere. **Chemosphere**, v. 19, n. 8-9, p. 1399-1412, 1989.

51 LUNDE, G.; GETHER, J.; GJOS, N.; LANDE MAY BERIT, S. Organic micropollutants in precipitation in Norway. **Atmospheric Environment**, v. 11, n. 11, p. 1007-1014, 1977.

52 WINKELER, H. D.; PUTTINS, U.; LEVSEN, K. Organic compounds in rainwater. **Vom Wasser**, v. 70, p. 107-117, 1988.

53 SCHOU, L.; KRANE, J. E.; CARLBERG, G. E. Organic micropollutants in a Norwegian water-course. **Science of the Total Environment**, v. 20, n. 3, p. 277-286, 1981.

- 54 JALAL, M. A. F.; READ, D. J. The organic acid composition of Calluna heathland soil with special reference to phyto- and fungitoxicity. II. Monthly quantitative determination of the organic acid content of Calluna and spruce dominated soils. **Plant and Soil**, v. 70, n. 2, p. 273-286, 1983.
- 55 CORDT, T.; KUSSMAUL, H. Low molecular weight fatty acids in soil, unsaturated zone, and groundwater. **Vom Wasser**, v. 74, p. 287-298, 1990.
- 56 SCHUETZLE, D.; CRONN, D.; CRITTENDEN, A. L.; CHARLSON, R. J. Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin. **Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 9, p. 838-845, 1975.
- 57 KAWAMURA, K.; NG, L. L.; KAPLAN, I. R. Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 11, p. 1082-1086, 1985.
- 58 HEIDER, J.; FUCHS, G. Anaerobic metabolism of aromatic compounds. **European Journal of Biochemistry**, v. 243, n. 3, p. 577-596, 1997.
- 59 LEIGH, G. J.; (Ed.) **Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations 1990 (International Union of Pure and Applied Chemistry) issued by the commission on the nomenclature of inorganic chemistry**. London: Blackwell Scientific Publications, 1990. 289 p.
- 60 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p.
- 61 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 62 MOELLER, T.; KREMERS, H. E. The basicity characteristics of scandium, yttrium, and the rare earth elements. **Chemical Reviews**, v. 37, p. 97-159, 1945.

- 63 CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGAWA, Y.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation by benzoic and isophthalic acids. **Inorganic Chemistry**, v. 21, p. 3122-3124, 1982.
- 64 CHOPPIN, G. R.; LIU, Q.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation of lanthanides by methoxybenzoates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 145, p. 309-314, 1988.
- 65 YUN, S. J.; KANG, S. K.; YUN, S. S. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. **Thermochimica Acta**, v. 331, p. 13-19, 1999.
- 66 TYAGI, S.; KUMAR, R.; SINGH, U. Solution studies of some binary and ternary lanthanides complexes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, p. 377-382, 2005.
- 67 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; TSILINA, N. P. Complex formation by certain lanthanide o-methoxybenzoates in water-ethanol solution. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 11, p. 1684-1685, 1983.
- 68 WANG, Z. M.; VAN DE BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanides (III) complexes with carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 293, p. 167-177, 1999.
- 69 LAM, A. W.; WONG, S. G.; WEN, G.; ZHANG, X. Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives. **European Journal Inorganic Chemistry**, p. 149-163, 2003.
- 70 ARNAUD, N.; GEORGES, J. Influence of pH, surfactant and synergic agent on the luminescent properties of terbium chelated with benzoic acid derivatives in aqueous solutions. **Analyst**, v. 125, p. 1487-1490, 2000.
- 71 TAYLOR, M. D.; CARTER, C. P.; WYNTER, C. I. Infrared spectra and structure of the rare-earth benzoates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1503-1511, 1968.

- 72 LEWANDOWSKI, W. Effect of lanthanides on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 101, p. 93-103, 1983.
- 73 LEWANDOWSKI, W.; BARANSKA, H. Vibrational and electronic spectroscopic study of lanthanides and effect of sodium on the aromatic system of benzoic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 17, n. 1, p. 17-22, 1986.
- 74 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates. II. Salts of organic acids. **Analytica Chemical Acta**, v. 17, p. 295-299, 1957.
- 75 WENDLANDT, W. W. Thermolysis of thorium precipitates. Salts of organic acids. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 800-802, 1957.
- 76 BRZYSKA, W.; KARASINSKI, S. Thermal decomposition of thorium (IV) salts of benzenecarboxylic acids in air atmosphere: I. Thorium (IV) salts of benzoic and 4-methoxybenzoic acids. **Journal of Thermal Analysis**, v. 39, p. 429-436, 1993.
- 77 GALWEY, A. K. The thermal decomposition of nickel benzoate and of the nickel salt of cyclohexanecarboxylic acid. **Journal Chemistry Society**, v. 1152, p. 6188-6194, 1965.
- 78 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Thermal-analytical and IR-espectroscopic studies of 3,4-dimethoxybenzoates of cerium subgroup rare earth elements. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 921-925, 1984.
- 79 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B.; LEVINA, E. Y. Termographic and termogravimetric investigation of rare earth element p-methoxybenzoates. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 30, n. 9, p. 2273-2276, 1984.
- 80 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal and spectral behaviour of 5-chloro-2-methoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 62, n. 3, p. 831-843, 2000.

- 81 BOCIAN , B.; CZAJKA, B.; FERENC, W. Thermal and spectral characterization of 5-chloro-2-methoxybenzoates of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 66, n. 3, p. 729-741, 2001.
- 82 PIRKES, S. B.; MAKUSHEVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V. Preparation and study of some properties of rare-earth element o-methoxybenzoates of the cerium subgroup. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 1214-1216, 1976.
- 83 PIRKES, S. B.; LAPITSKAYA, A. V.; MAKUSHEVA, G. N. Thermal decomposition of the rare earth element (cerium subgroup) o-methoxybenzoates. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1494-1497, 1976.
- 84 MAKUSHEVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; GOPPE, S. O.; PIRKES, S. B. Thermographic and thermogravimetric investigation of lanthanide o-methoxybenzoates of the yttrium subgroup. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 1574-1575, 1979.
- 85 SHELDRIK, G. M. SHELXS-97. **Program for crystal structure resolution**. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- 86 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.
- 87 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.
- 88 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.
- 89 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, p. 69-89, 1951.

90 HAY, P. J.; WADT, W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for potassium to gold including the outermost core orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.

91 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; ZAKRZEWSKI, V. G.; MONTGOMERY, J. A.; STRATMANN, R. E.; BURANT, J. C.; DAPPRICH, S.; MILLAM, J. M.; DANIELS, A. D.; KUDIN, K. N.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; TOMASI, J.; BARONE, V.; COSSI, M.; CAMMI, R.; MENNUCCI, B.; POMELLI, C.; ADAMO, C.; CLIFFORD, S.; OCHTERSKI, J.; PETERSSON, G. A.; AYALA, P. Y.; CUI, Q.; MOROKUMA, K.; REGA, N.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; CIOSLOWSKI, J.; ORTIZ, J. V.; BABOUL, A. G.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; GOMPERTS, R.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; ANDRES, J. L.; GONZALEZ, C.; HEAD-GORDON, M.; REPLOGLE, E. S.; POPLEGAUSSIAN, J. A. **Gaussian 98**, Pittsburgh: Gaussian, 2001. 1 CD-ROM. Version A.1x September 2001.

92 HESS, B. A., Jr.; SCHAAD, L. J.; CARSKY, P.; ZAHRADNIK, R. *Ab initio* calculations of vibrational spectra and their use in the identification of unusual molecules. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 709-730, 1986.

93 SCHLEGEL, H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. **Journal of Computational Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 214-218, 1982.

94 SCHAFTENAAR, G.; **Molden**. Holanda: CAOS/CAMM, 1991. 1 CD-ROM. Version 4.2 October 2004.

95 MULLIKEN, R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, 1955.

96 PARVEZ, M. Structure of o-anisic acid. **Acta Crystallographica**, v. C43, n. 11, p. 2243-2245, 1987.

97 POLYNOVA, T. N.; SMOLYAR, B. B.; FILIPPOVA, T. V.; PORAI-KOSHITS, M. A.; PIRKES, S. B. Crystal structure of neodymium⁽³⁺⁾ 2-methoxybenzoate tetrahydrate. **Koordinatsionnaya Khimiya**, v. 13, n. 1, p. 130-135, 1987.

98 WANG, C-X.; LI, Y.; ZHANG, Q-H.; CAI, D-J.; XIE, X-B. Poly[di-aqua-di- μ_5 -succinato- μ_6 -succinatodidysprosium(III)]. **Acta Crystallographica**, v. E62, n. 3, p. m545-m547, 2006.

99 AAKERÖY, C. B.; SEDDON, K. R. The hydrogen bond and crystal engineering. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 397-407, 1993.