

EMANUEL CARLOS RODRIGUES

**Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos
4-Metoxibenzoatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III), no Estado Sólido.**

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara

2006

EMANUEL CARLOS RODRIGUES

Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos
4-Metoxibenzoatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III), no Estado Sólido.

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

Araraquara, 31 de julho de 2006.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Mercedes de Moraes
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Jeosadaque Jose de Sene
Fundação Educacional de Barretos, Barretos

Prof. Dr. Lázaro Moscardini d'Assunção
UNILAVRAS, Lavras

Prof. Dr. Mario Cilense
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Curriculum Vitae

Emanuel Carlos Rodrigues

Formação Acadêmica/Titulação

- 1999 Bacharelado e Licenciatura Plena em Química.
Fundação Educacional de Barretos, Barretos
- 2004 Licenciatura Plena em Pedagogia.
Centro Universitário Claretiano, Batatais

Atuação Profissional

Professor da Educação Básica II (Química)
Escola Estadual Embaixador Macedo Soares, Barretos – SP.

Artigos completos publicados em periódicos

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

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. **J. Thermal Anal. Cal.** v. 79, n. 2, p. 323-328, 2005.

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 of some bivalent transition metal ions. **Eclet. Quim.**, v. 30, n. 3, p. 7-13, 2005.

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. **Eclet. Quim.**, v. 30, n. 4, p. 19-26, 2005.

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. **Eclet. Quim.** , v.31, n. 1, p. 21-30, 2006.

SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, E. Y.; RODRIGUES, E. C.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of benzoate with some bivalent transition metal ions. **Quim. Nova**, 2006, em impressão.

Artigos completos submetidos em periódicos

SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; RODRIGUES, E. C.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 2-methoxybenzoates of the rare-earth elements. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 2006, submetido.

RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoates with heavier trivalent lanthanides. **Therm. Acta**, 2006, submetido.

DEDICATÓRIA

Formação *sf.* **1.** Ato, efeito ou modo de formar. **2.** Constituição, caráter. **3.** Modo por que se constitui uma mentalidade, um caráter. (Aurélio Buarque de Holanda Ferreira)

Dedico este trabalho a todas as pessoas que contribuíram para minha formação, em especial:

Aos meus pais, **José Augusto Rodrigues e Maria Rosa Rodrigues Viras**, pelo exemplo de vida e também pelo esforço e incentivo para que eu e meus irmãos pudessemos estudar. Muito Obrigado!

Aos meus irmãos **José Augusto, Álvaro e Leandro** pela amizade e pelo convívio, também fundamentais para meu desenvolvimento pessoal!

A todos os “meus” professores, em especial às minhas professoras do primeiro ciclo (1^a a 4^a séries do ensino fundamental): **“Dona” Anita, Maria Helena Brianez e Maria Ignez**, normalistas, que com amor e compreensão me iniciaram nas letras e nos números, e que estimularam a todos os alunos a buscar o conhecimento e a verdade; à **Prof^a Cristina Rios Witzel** (professora de química do ensino médio) que me levou ao encantamento com a química; Ao professor **Jeosadaque José de Sene** pelo incentivo e por mostrar a todos de minha turma que podíamos ir além!

DEDICATÓRIA

À minha esposa **Rubiana Diniz de Oliveira** pelo apoio e compreensão, fundamentais para que pudesse terminar mais esta etapa de minha vida.

À minha filha **Maria Eduarda** que veio para trazer mais luz à minha vida!

AGRADECIMENTOS

Para agradecer a uma pessoa muito especial relato uma pequena e importante estória. Vinha eu de algumas tentativas frustradas de pós-graduação e novamente estava batendo de porta em porta no Instituto de Química à procura de orientador. Meu intuito era trabalhar com eletroanalítica e logo procurei a professora Maria Valnice Boldrin. Triste desilusão: estava com todas as vagas preenchidas. Mais algumas tentativas de se encontrar orientação e nada! A prof^a Valnice vendo minha angústia, logo se prontificou a ajudar (**gostaria de agradecer à prof^a Maria Valnice Boldrin pelo apoio**). Disse-me que iria apresentar um “japa gente boa”. Ao entrar na sala me deparo com uma pessoa “dentro” de um armário recheado de livros. Eis que aparece o Prof. Massao, com seus óculos de leitura e me pediu um instante. Procurou em seu armário algumas separatas de seus trabalhos e de uma maneira muito firme (que lhe é peculiar!) me explicou que estava aposentado e que sua área de pesquisa (análise térmica) já não estava mais sendo enquadrada como química analítica. Comentei que vinha de uma instituição privada, que tinha algumas deficiências, que trabalhava na escola pública e a princípio teria que continuar a trabalhar uma vez que não havia conseguido bolsa. Como um bom orientador ouviu tudo e simplesmente respondeu: Eu te aceito. Era tudo o que precisava ouvir. A princípio tudo o que me explicara me assustou um pouco. Voltei a Barretos e fui me aconselhar com o prof. Jeosadaque (**agradeço também ao prof. Jeosadaque José de Sene pelos conselhos**) que concordou com a posição desfavorável da análise térmica no cenário analítico, mas ressaltou a disponibilidade de tempo do prof. Massao. Voltei correndo no outro dia e logo cedo aguardava em frente sua sala. A partir daí comecei a trabalhar com o prof. Massao. A cada dia um novo aprendizado. O convívio me fez conhecer um homem pragmático, mas não superficial; enérgico, mas ao mesmo tempo dono de uma inteligência emocional muito grande; pessoa simples e capaz de conversar com as pessoas mais humildes sem deixar prevalecer a sua posição. O prof. Massao é um boa prosa e apreciador de um bom debate de idéias, sempre regado a doses medicinais de uma excelente cachacinha (rs). Conversamos muito durante este tempo e sobre tudo: química, educação, política, religião, futebol, pescaria, cultura e muitos outros aspectos da vida que sem dúvida foram muito importantes para minha formação.

Assim, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Massao Ionashiro pela amizade, ensinamentos e principalmente por sua preocupação com a formação e o futuro de cada orientado. Muito obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

À **DEUS** simplesmente pelo fato de estar vivo e atuante. Obrigado Senhor!

À **Elias Yuki Ionashiro** pela paciência em ensinar cada detalhe dos equipamentos de análise térmica, pelos ensinamentos de química e discussões das disciplinas, e principalmente pelas conversas e reflexões sobre a vida. Obrigado!

À **Gilbert Bannach**, pelo convívio, pelas orientações sobre o caminho das pedras na pós-graduação e principalmente pela incrível boa vontade de ensinar a todos os segredos da informática. Obrigado!

À **Adriano Buzutti de Siqueira** pelas valiosas discussões e sugestões, imprescindíveis para o desenvolvimento do projeto. Pelo convívio nos estágios docência (etapa fundamental na formação química) e principalmente pelo grande apoio nesta etapa final dos trabalhos. Obrigado!

À **Claudio Teodoro de Carvalho** pelo convívio, pelo exemplo de simplicidade e humildade, e por estar sempre pronto a ajudar. Obrigado!

À **José Roberto Locatelli Fonseca** pelas discussões de alto nível, pela presença marcante e principalmente pela tranquilidade transmitida a todos, fruto de uma grande experiência de vida. Obrigado!

À **Marcelo Kobelnik** pelas discussões e apoio nos encerramentos dos trabalhos. Obrigado!

Aos **amigos do LATIG** que já estão atuando profissionalmente: Roni Antônio Mendes e Adriana Cosu Vallejo pela convivência no início dos trabalhos. Obrigado!

Às minhas amigas **Diana, Elaine, Fernanda e Margéri** (também pós-graduandas) pelos exemplos de dedicação e perseverança, fundamentais para que não desistisse desta jornada e principalmente pela amizade preservada após longos anos depois da formatura.

Aos amigos da **República Geladeira Amarela**: Fujita, Norberto, Tomate, Nemo, Soró, Eduardo e Aldo pela estadia, pelo saudável convívio e amizade.

Aos Amigos da **República do Maoro**: Maoro, Claudião, Zé e Marcelão. Obrigado pelas estadias relâmpago nos últimos meses.

Aos **colegas de trabalho**: Patrícia Los, Liliane Lima, Mara Gotardo, José Rufino, Fernanda Polo, Fabrícia, Paulão, Alexandre, Sônia, Diógenes, Evaneide, Paca, Patrícia, Silvana, Vanessa, Naíse, Marly, Gledson e Mario, pela amizade e pelo saudável convívio.

Ao **Instituto de Química** da UNESP de Araraquara pela estrutura oferecida.

À **CAPES**, pelo apoio financeiro concedido.

Aos **funcionários do Departamento de Química Analítica**, em especial à Mariê Ogata, Walter e Poli, pela boa vontade em ajudar, pela amizade e pelas conversas agradáveis.

Às **funcionárias da Seção de Pós-Graduação**: Célia, Izolina (aposentada), Patrícia e Sandra pela dedicação, eficiência e simpatia.

Aos **técnicos do IQ**: Ricardo (raios X) e Irene (infravermelho) pelos serviços prestados.

Às **funcionárias da biblioteca** pelo carinho e dedicação demonstrado para com todos os alunos do Instituto de Química.

Aos **Professores** Arnaldo Cardoso, Fernando Fertoni, Hideko Yamanaka, Mercedes de Moraes, Mary R. R. de Marchi pelos ensinamentos oferecidos nos estágios de docência. Também agradeço aos professores José Anchieta Gomes Neto, Helena Redigolo Pezza e Mario Cilense pelas valiosas contribuições dadas nas qualificações.

Aos **meus amigos de profissão** Anésio J. Silva, Dalva, Elsa Fonseca, Inês C. Amorim, Neusa Paro, Paula, Rildo Vasconcelos, Sílvia Queiroz e Sírlei Anunciação, exemplos de dedicação e comprometimento com o seu ofício. Obrigado pela força !

A todos que, de forma direta ou indireta contribuíram para a execução deste trabalho.

Eu preparo uma canção
em que minha mãe se reconheça,
todas as mães se reconheçam,
e que fale como dois olhos
Caminho por uma rua
que passa por muitos países.
Se não me vêem, eu vejo
e saúdo velhos amigos.
Eu distribuo um segredo
como quem ama ou sorri.
No jeito mais natural
dois carinhos se procuram.
Minha vida, nossas vidas
formam um só diamante.
**Aprendi novas palavras
e tornei outras mais belas.**
**Eu preparo uma canção
que faça acordar os homens
e adormecer as crianças.**

(Carlos Drumond de Andrade)

Resumo

Foram sintetizados os 4-metoxibenzoatos de lantanídeos e ítrio trivalentes e no estado sólido. Esses compostos foram caracterizados e estudados utilizando-se as técnicas de análise elementar, complexometria, difratometria de raios x pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria–análise térmica diferencial simultânea (TG–DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados permitiram obter informações sobre a estequiometria, desidratação, transformação polimórfica (transição de fase), modo de coordenação, comportamento térmico e decomposição térmica.

Palavras-chave: lantanídeos, 4–metoxibenzoato, caracterização, transição de fase, comportamento térmico.

Abstract

Solid 4-methoxybenzoates of trivalent lanthanides and yttrium have been synthesized. Elemental analysis, complexometry, X-ray powder diffractometry, infrared spectroscopy, simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), and differential scanning calorimetry (DSC) were used to characterize and to study the thermal behaviour of these compounds. The results led to information about the composition, dehydration, polymorphic transformation (phase transition), coordination mode, thermal behaviour and thermal decomposition of the isolated compounds.

Keywords: lanthanides, 4-methoxybenzoate, characterization, phase transition and thermal behaviour.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do ácido benzóico.	24
Figura 2. Estrutura química do ácido benzoato de sódio.	25
Figura 3. Estrutura química do ácido 4-metoxibenzóico.	26
Figura 4. Estrutura química do ácido hipúrico.	28
Figura 5. Distribuição das publicações envolvendo métodos para a determinação de ácido benzóico no período entre janeiro de 1910 e março de 2006.	31
Figura 6: Difrátogramas de raios X dos 4-metoxibenzoatos 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 e (o) Y.	58
Figura 7: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de Lantânio (m = 6,866 mg).	60
Figura 8: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de Lantânio (m = 6,866 mg).	61
Figura 9: Difrátograma de raios X do a) $\text{La}(\text{4-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{La}(\text{4-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).	61
Figura 10: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de lantânio.	62
Figura 11: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de cério (m = 6,909 mg).	63
Figura 12: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de cério (m = 6,909 mg).	63
Figura 13: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de praseodímio (m = 7,077 mg).	64
Figura 14: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de praseodímio (m = 7,077 mg).	65
Figura 15: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de praseodímio.	65
Figura 16: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de neodímio (m = 7,438 mg).	66
Figura 17: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de neodímio (m = 7,438 mg).	67
Figura 18: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de neodímio.	67
Figura 19: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de samário (m = 7,3414 mg).	68
Figura 20: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de samário (m = 7,3414 mg).	69

- Figura 21:** Difratoograma de raios X do: a) $\text{Sm}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Sm}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato). 69
- Figura 22:** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de samário. 70
- Figura 23:** Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de európio ($m = 6,981$ mg). 71
- Figura 24:** Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de európio ($m = 6,981$ mg). 71
- Figura 25:** Difratoograma de raios X do a) $\text{Eu}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Eu}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C ; (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato). 72
- Figura 26:** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de európio 72
- Figura 27:** Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de gadolínio ($m = 7,045$ mg). 73
- Figura 28:** Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de gadolínio ($m = 7,045$ mg). 74
- Figura 29:** Difratoograma de raios X do a) $\text{Gd}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Gd}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C ; (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato). 74
- Figura 30:** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de gadolínio. 75
- Figura 31:** Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de térbio ($m = 7,310$ mg). 76
- Figura 32:** Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de térbio ($m = 7,310$ mg). 76
- Figura 33:** Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Tb}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Tb}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C . (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato). 77
- Figura 34:** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de térbio. 77
- Figura 35:** Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de disprósio ($m = 7,058$ mg). 78
- Figura 36:** Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de disprósio ($m = 7,058$ mg). 79
- Figura 37:** Difratoograma de raios x do: (a) $\text{Dy}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Dy}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C . 79
- Figura 38:** Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de disprósio. 80
- Figura 39:** Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de hólmio ($7,077$ mg). 81
- Figura 40:** Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de hólmio ($m = 7,077$ mg). 81
- Figura 41:** Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Ho}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Ho}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C . 82

Figura 42: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de h6lmio.	82
Figura 43: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de 6rbio (m = 7,039 mg).	83
Figura 44: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de 6rbio (m = 7,039 mg).	84
Figura 45: Difratoograma de raios X do: (a) Er(4-MeO-Bz) ₃ ; (b) Er(4-MeO-Bz) ₃ aquecido at6 280°C; (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).	84
Figura 46: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de 6rbio.	85
Figura 47: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de t6lio (m = 7,108 mg).	86
Figura 48: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de t6lio (m = 7,108 mg).	86
Figura 49: Difratoograma de raios X do: (a) Tm(4-MeO-Bz) ₃ ; (b) Tm(4-MeO-Bz) ₃ aquecido at6 280°C.	87
Figura 50: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de t6lio.	87
Figura 51: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de it6rbio (m = 7,121 mg).	88
Figura 52: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de it6rbio (m = 7,121 mg).	89
Figura 53: Difratoograma de raios X do: (a) Yb(4-MeO-Bz) ₃ ; (b) Yb(4-MeO-Bz) ₃ aquecido at6 280°C.	89
Figura 54: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de it6rbio.	90
Figura 55: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de lut6cio (m = 7,278 mg).	91
Figura 56: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de lut6cio (m = 7,278 mg).	91
Figura 57: Difratoograma de raios X do: (a) Lu(4-MeO-Bz) ₃ ; (b) Lu(4-MeO-Bz) ₃ aquecido at6 280°C; (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).	92
Figura 58: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de lut6cio.	92
Figura 59: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de it6rio (m = 7,311 mg).	93
Figura 60: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de it6rio. (m = 7,311 mg).	94
Figura 61: Difratoograma de raios X do: (a) Y(4-MeO-Bz) ₃ ; (b) Y(4-MeO-Bz) ₃ aquecido at6 280°C.	94
Figura 62: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de it6rio.	95
Figura 63: Curvas DSC dos 4-metoxibenzoatos de: (a) La; (b) Ce; (c) Pr; (d) Nd; (e)	98

Sm; (f) Eu; (g) Gd; (h) Tb; (i) Dy; (j) Ho; (k) Er; (l) Tm; (m) Yb; (n) Lu; (o) Y.

Figura 64: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-metoxibenzoico. 99

Figura 65: Estrutura do dímero do ácido 4-metoxibenzoico otimizada no programa HyperChem 6.01 pelo método semi-empirical AM1. 100

Figura 66: Estruturas características dos complexos formados pelo grupo carboxilato: I – complexos unidentados; II - complexos quelantes – bidentados; III - complexos em ponte. 101

Figura 67: Espectros de absorção na região do infravermelho dos 4-metoxibenzoatos 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. 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Remoção de ácido benzóico em matrizes de águas e solos.	30
Tabela 2: Reagentes	53
Tabela 3: Coloração dos compostos no estado sólido.	55
Tabela 4: Dados Analíticos dos compostos $M(L)_{3.n} H_2O$.	96
Tabela 5: Dados espectroscópicos para os 4-metoxibenzoatos metálicos.	102
Tabela 6: Informações sobre o comportamento térmico dos compostos derivados do ácido benzóico estudados pelo LATIG.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-MeO-Bz	4-metoxibenzoato
Bz	Benzoato
CLAE (HPLC)	Cromatografia Líquida de Alta Performance
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FAO	Organização para a Alimentação e Agricultura (ONU)
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
IDA (ADI)	Ingestão Diária Aceitável
IR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JECFA	Comitê Especialista em Aditivos Alimentares
L	Ligante
LATIG	Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito
Ln	Lantanídeos
M	Metal
SCTA	Análise térmica com temperatura de amostra controlada
TG	Termogravimetria
TG-DTA	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial simultânea
TMA	Termodilatometria
UV	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta
WHO	Organização Mundial de Saúde (ONU)

LISTA DE SÍMBOLOS

Z –	Número atômico
g –	Gramas
°C –	Graus centígrados
K _a –	Constante ácida
pK _a –	Potencial de constante ácida
L –	Litros
pH –	Potencial hidrogeniônico
mg –	Miligramas
Kg –	Quilogramas
ΔG –	Variação de energia livre do sistema
ΔH –	Variação de entalpia
ΔS –	Variação de entropia
log β –	Logarítimo da constante de estabilidade termodinâmica
cm –	Centímetros
K –	Kelvin
dm –	Decímetro
μg –	Micrograma
min –	Minutos
kV –	Quilovolts
mA –	Miliampères
λ –	Comprimento de onda
Å –	Angstron
mL –	Milímetros
mW –	Miliwatts
KJ –	Quilojoules
v _{ass} (COO ⁻) –	estiramento assimétrico do grupo carboxilato
v _{sum} (COO ⁻) –	estiramento simétrico do grupo carboxilato
Δv –	Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato.

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO	21
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
II. 1	As terras raras	21
II. 1. 1	Propriedades das terras raras	22
II. 2	O ácido benzóico e seus derivados	24
II. 2. 1	Descrição Geral	24
II. 2. 2	A utilização do ácido benzóico e seus derivados	26
II. 2. 3	A toxicidade do ácido benzóico e derivados	27
II. 2. 4	Níveis ambientais	28
II. 2. 5	A determinação analítica do ácido benzóico e seus derivados	31
II. 2. 6	Estudos em solução aquosa e espectroscópicos de complexos derivados do ácido benzóico	32
II. 2. 7	Estudos dos compostos derivados do ácido benzóico no estado sólido	35
II. 3	Considerações gerais sobre a Análise Térmica	49
III.	OBJETIVOS	52
IV.	PARTE EXPERIMENTAL	53
IV. 1	Síntese dos compostos	53
IV. 1. 1	Reagentes	53
IV. 1. 2	Preparação dos cloretos metálicos	54
IV. 1. 3	Preparação do ligante 4-metoxibenzoato de sódio	54
IV. 1. 4	Preparação dos 4-metoxibenzoatos metálicos	54
IV. 2	Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III).	55
IV. 2. 1	Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG).	55
IV. 2. 2	Calorimetria Exploratória Diferencial.	56
IV. 2. 3	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	56
IV. 2. 4	Difratometria de Raios X	57
IV. 2. 5	Titulometria de Complexação	57
IV. 2. 6	Análise Elementar	57
V.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
V. 1	Difratogramas de raios X	58
V.2	Curvas TG-DTA e TG/DTG	59
V. 2. 1	Composto de lantânio	59
V. 2. 2	Composto de cério	62
V. 2. 3	Composto de praseodímio	64
V. 2. 4	Composto de neodímio	65
V. 2. 5	Composto de samário	68
V. 2. 6	Composto de európio	70
V. 2. 7	Composto de gadolínio	73
V. 2. 8	Composto de térbio	75
V. 2. 9	Composto de disprósio	78
V. 2. 10	Composto de hólmio	80
V. 2. 11	Composto de érbio	83
V. 2. 12	Composto de túlio	85
V. 2. 13	Composto de itérbio	88
V. 2. 14	Composto de lutécio	90
V. 2. 15	Composto de ítrio	93
V.3	Dados Analíticos	95
V. 4	Curvas DSC	97
V.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	99
V. 5. 1	Descrição dos principais grupos vibracionais do ácido 4-metoxibenzoico	99
V. 5. 2	Análise dos dados espectroscópicos dos 4 metoxibenzoatos metálicos	100
V. 6	Comparação dos compostos derivados do ácido benzóico estudados pelo LATIG	104
VI.	CONCLUSÃO	107
VII.	REFERÊNCIAS	108

I. Introdução

O ácido benzóico e seus compostos derivados, com metais de transição e lantanídeos, vêm sendo 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 colaboradores¹⁻⁵. No desenvolvimento destes trabalhos são utilizadas técnicas termoanalíticas como a termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), e técnicas complementares, tais como: complexometria com EDTA, análise elementar, difratometria de raios X pelo método do pó e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Tendo como ponto de partida os trabalhos realizados envolvendo alguns desses compostos, procurou-se fazer comparações com os dados obtidos para os 4 – metoxibenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), de modo a detectar possíveis correlações.

II Revisão Bibliográfica

II. 1 As terras raras

As terras raras são usadas praticamente em quase todos aspectos da vida devido às suas relevantes propriedades, principalmente espectroscópicas e magnéticas. Na indústria, as aplicações de terras raras são variadas, tais como em catálises, materiais fosforescentes e magnéticos, vidros e lasers. Em sistemas biológicos, as terras raras são usadas, por exemplo, como sondas luminescentes na investigação de sítios de ligações em proteínas, marcadores em imunoenaios e ensaios não invasivos (agentes de contraste em ressonância magnética nuclear)⁶.

Segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos (Ln) para designar os elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$)⁶. Embora o escândio seja significativamente diferente em seu comportamento quando comparado com as terras-raras, sua inclusão na série é justificada com base em algumas de suas propriedades químicas. Ele é trivalente, tem tamanho iônico ligeiramente menor que o último membro da série dos lantanídeos (Lu(III)) e muitas de suas propriedades podem ser previstas por extrapolação nessa série. Todavia, a diferença em relação às terras-raras é grande e faz com que os procedimentos analíticos para o escândio sejam muito diferentes de uma terra-rara típica. Pode-se afirmar então que o escândio ocupa uma posição intermediária entre as terras-raras típicas e os elementos tetravalentes do grupo 4 (Ti, Zr, Hf)⁷.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão "terras" não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão "raras" também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos⁶.

II. 1. 1 Propriedades das terras raras

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são semelhantes; uma consequência 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. A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente

químico pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s. O estado de oxidação trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Para os íons trivalentes é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 0 - 14$). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce(IV), podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos sólidos. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos não estequiométricos⁶. Nos compostos com esses íons trivalentes, os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico. Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. A basicidade dos elementos decresce ao longo da série⁷. Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln(III) são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln(III) 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. Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores. Os íons Ln(III) são paramagnéticos com exceção dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos. Compostos com íons lantanídeos trivalentes apresentam o fenômeno

de luminescência devido às transições eletrônicas do tipo f-f. A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, devido as suas baixas absorvidades molares; assim, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, possibilitando a emissão da luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central⁶.

II. 2 O ácido benzóico e seus derivados

II. 2. 1 Descrição Geral

O ácido benzóico (C_6H_5COOH) é o ácido carboxílico aromático mais simples, contendo o grupo carboxila ligado diretamente ao anel benzeno (Figura 1). É um composto sólido cristalino branco, de massa molar igual a $122,12 \text{ g mol}^{-1}$, e que apresenta ponto de fusão em $122,4^\circ\text{C}$ (começando a sublimar em 100°C) e ponto de ebulição em $249,2^\circ\text{C}$ ⁸. A sua solubilidade em água é baixa ($2,9 \text{ g L}^{-1}$, à 20°C) e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de dissociação ácida, $K_a = 6,335 \times 10^{-5}$ e $pK_a = 4,19$, à 25°C); é solúvel em etanol e muito pouco solúvel em benzeno e acetona⁹. O ácido benzóico ocorre naturalmente em muitas plantas e animais¹⁰, e pode ser obtido através da oxidação do tolueno, do benzeno e de outros compostos orgânicos¹¹. É um intermediário na síntese de diversos compostos, entre os quais estão os fenóis, as caprolactamas (utilizadas na produção do nylon), o benzoato de sódio, cloreto de benzoila, dietilenoglicol, entre outros⁹.

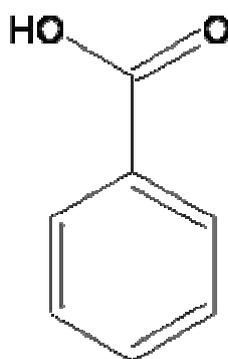


Figura 1. Estrutura química do ácido benzóico.

O benzoato de sódio ($C_7H_5O_2Na$) tem massa molar igual a $144,10 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão por volta de 300°C (Figura 2). É muito solúvel em água ($550\text{-}630 \text{ g L}^{-1}$, à 20°C) e higroscópico em umidade relativa do ar superior à 50%. Em uma solução de 10 g L^{-1} apresenta pH igual a 7,5. É solúvel em etanol, metanol e etilenoglicol^{8, 10}. O benzoato de sódio é produzido pela neutralização do ácido benzóico com o hidróxido de sódio.

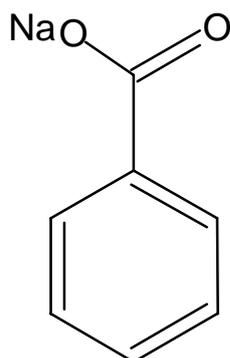


Figura 2. Estrutura química do benzoato de sódio.

A produção mundial do ácido benzóico em 1997 foi de 638 000 toneladas, sendo que os maiores produtores são a Holanda, Japão e Estados Unidos (EUA). A produção do benzoato de sódio, para este mesmo período, foi estimada em 60 000 toneladas. Os maiores produtores são a Holanda, Estônia, EUA e China¹⁰.

O ácido 4-metóxi-benzóico, também conhecido como ácido p-metoxibenzóico ou p-anísico (Figura 3), é um composto sólido cristalino branco de massa molar igual a $152,15 \text{ g mol}^{-1}$ e apresenta ponto de fusão em 184°C e ponto de ebulição em 275°C ⁶. É solúvel em água quente e sua solução aquosa é fracamente ácida (constante de dissociação ácida, $K_a = 3,16 \times 10^{-5}$ e $\text{p}K_a = 4,50$, à 25°C). Pertence à classe dos compostos derivados do cresol. Apresenta propriedades anti-sépticas e também é utilizado como repelente e ovicida de insetos. O ácido p-anísico e seus derivados são largamente utilizados em reações químicas como intermediários na fabricação de tinturas, perfumes, fotoiniciadores e produtos agroquímicos¹².

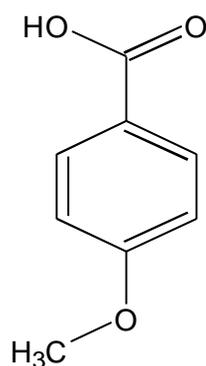


Figura 3. Estrutura química do ácido 4-metoxibenzóico.

II. 2 A utilização do ácido benzóico e seus derivados

O ácido benzóico e o benzoato de sódio são utilizados principalmente como conservantes em alimentos, bebidas, cremes dentais, soluções de limpeza bucal, materiais dentários, cosméticos e produtos farmacêuticos, devido ao seu poder de inibição do crescimento de leveduras e de um grande número de bactérias¹³. O benzoato de sódio é mais utilizado que o ácido devido à sua maior solubilidade. Em solução, o sal pode se transformar na forma ácida, que é a forma ativa. A molécula ácida não dissociada penetra na célula bacteriana e bloqueia a oxidação da glicose e do piruvato durante o processo respiratório¹⁴.

O uso dos aditivos em diversos países é regulamentado por legislações específicas. O Brasil e muitos países seguem a recomendação da parceria FAO (Food and Agriculture Organization – Organização para a Alimentação e Agricultura) / WHO (World Health Organization - Organização Mundial de Saúde) que formam o Comitê Especialista em Aditivos Alimentares (JECFA). De acordo com estes órgãos, a segurança no uso de um aditivo pode ser expressa em termos de sua ingestão diária aceitável (ADI; IDA(Brasil)), que representa a quantidade das substâncias que podem ser consumidas diariamente, sem riscos para a saúde. A IDA é expressa em mg de aditivo/ Kg de massa corporal do consumidor. A ingestão diária aceitável para o ácido benzóico e benzoatos é de 5 mg Kg⁻¹¹³.

O ácido benzóico e o benzoato de sódio também são aplicados como inibidores de corrosão, aditivos de radiadores de automóveis, agentes de nucleação para fabricação de poliolefinas, estabilizantes fotográficos e catalisadores¹⁰.

Os derivados do ácido benzóico substituídos por grupos hidroxila ou éter apresentam propriedades bactericidas e de fragrância. São muito utilizados na indústria farmacêutica como constituintes de fármacos ou como intermediários na síntese de analgésicos, antipiréticos e anti-reumáticos. O ácido 3,4-dihidróxibenzóico (protocatecuíco) é um catabólito da epinefrina (estimulante cardíaco) e o 3,4-dimetóxibenzóico (verátrico) é responsável por propriedades vasodilatadoras periféricas e anti-hipertensivas¹².

II. 2. 3 A toxicidade do ácido benzóico e derivados

Foram realizados estudos sobre a toxicidade do ácido benzóico e do benzoato de sódio em animais sob curta exposição oral, onde 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 para o ácido benzóico 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 composto¹⁰.

O ácido benzóico é levemente irritante para a pele humana e irritante para os olhos, enquanto o benzoato de sódio não é irritante para a pele, mas é levemente irritante para os olhos. Não há registros de estudos sobre efeitos de exposição ou inalação destas substâncias. Após a ingestão pelo ser humano, o ácido benzóico e o benzoato de sódio são rapidamente absorvidos pelo trato gastrointestinal e metabolizados no fígado, resultando na formação do ácido hipúrico (Figura 4), o qual é rapidamente excretado pela urina. Tendo em vista a sua

rápida metabolização e excreção, não é esperada a acumulação destes compostos ou de seus metabólitos. Assim, a toxicidade é baixa, sendo conhecidas apenas reações alérgicas e exacerbação de asma e urticária¹⁰.

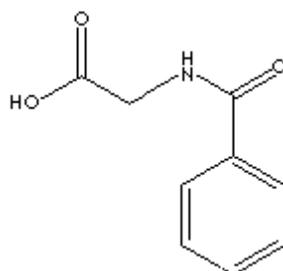
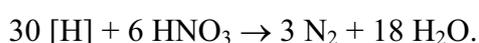
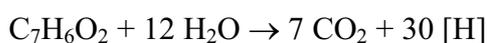


Figura 4. Estrutura química do ácido hipúrico.

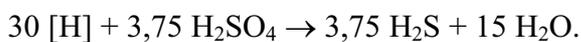
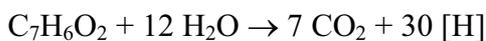
II. 2. 4 Níveis ambientais

A ocorrência do ácido benzóico se dá em todas as esferas do ambiente terrestre. Há uma série de experimentos relatados sobre a análise qualitativa do ácido benzóico em diferentes tipos de águas (mar, lençóis, enxurrada e neve), onde diversas concentrações deste composto puderam ser detectadas¹⁰.

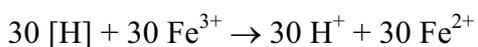
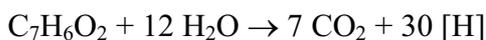
Através da análise das propriedades físico-químicas do benzoato de sódio e de dados experimentais, não foi verificada a volatilização para a atmosfera ou a adsorção do mesmo por partículas ou sedimentos do solo. Os experimentos indicam que o principal caminho de eliminação tanto para o benzoato de sódio quanto para o ácido benzóico é a mineralização biótica. Dados dos testes laboratoriais apresentaram pronta biodegradabilidade para ambas as substâncias em condições aeróbicas¹⁰. Elas também podem ser degradadas por diferentes microorganismos em condições anaeróbicas de acordo com as reações gerais:



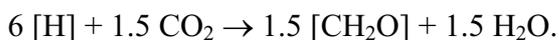
A degradação anaeróbica do ácido benzóico pelas bactérias que reduzem o sulfato ocorre de acordo com as reações:



A oxidação anaeróbica dos benzoatos é realizada por algumas espécies de microorganismos que reduzem metais:



Algumas espécies (fotoorganotróficas) se utilizam da luz para processar a oxidação anaeróbica dos benzoatos¹⁵:



Estudos sobre os efeitos do ácido benzóico e do benzoato de sódio em vários organismos aquáticos indicaram uma toxicidade de baixa para moderada nestas espécies. Em ambientes terrestres os compostos apresentaram baixa toxicidade. Uma síntese de trabalhos que abordam a remoção do ácido benzóico em águas e solos é apresentada na tabela 1¹⁰.

Tabela 1: 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 da 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	C ¹⁴ (CO ₂ ; biomassa)
Água do mar (estuário)		20°C, ausência de luz, agitação rotatória			C ¹⁴ (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	C ¹⁴ (CO ₂)
Solo (mistura: areia + amostra)	0,05	24°C	15	40	C ¹⁴ (CO ₂)

* DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio

II. 2. 5 A determinação analítica do ácido benzóico e seus derivados

A determinação do ácido benzóico e seus derivados é de grande importância principalmente para o controle da quantidade destes aditivos em alimentos. A análise visando à garantia da qualidade dos alimentos requer um número muito grande de amostras e métodos confiáveis, seletivos, de baixo custo, simples, rápidos e que possam ser usado rotineiramente. Os métodos utilizados para estimar estes compostos em alimentos incluem a titulação, espectrofotometria na região do ultravioleta, técnica de fotoluminescência, cromatografias: de camada delgada, cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC; CLAE (Brasil)) e métodos potenciométricos¹⁶.

Foi realizado levantamento bibliográfico a partir de pesquisa no programa SciFinder Scholar*, onde foram encontradas 206 publicações envolvendo métodos analíticos para a determinação do ácido benzóico no período de janeiro de 1910 a março de 2006, como mostra a figura 5. A maioria dos trabalhos reportados na literatura está relacionada com a determinação de ácido benzóico e benzoato de sódio como conservantes em alimentos.

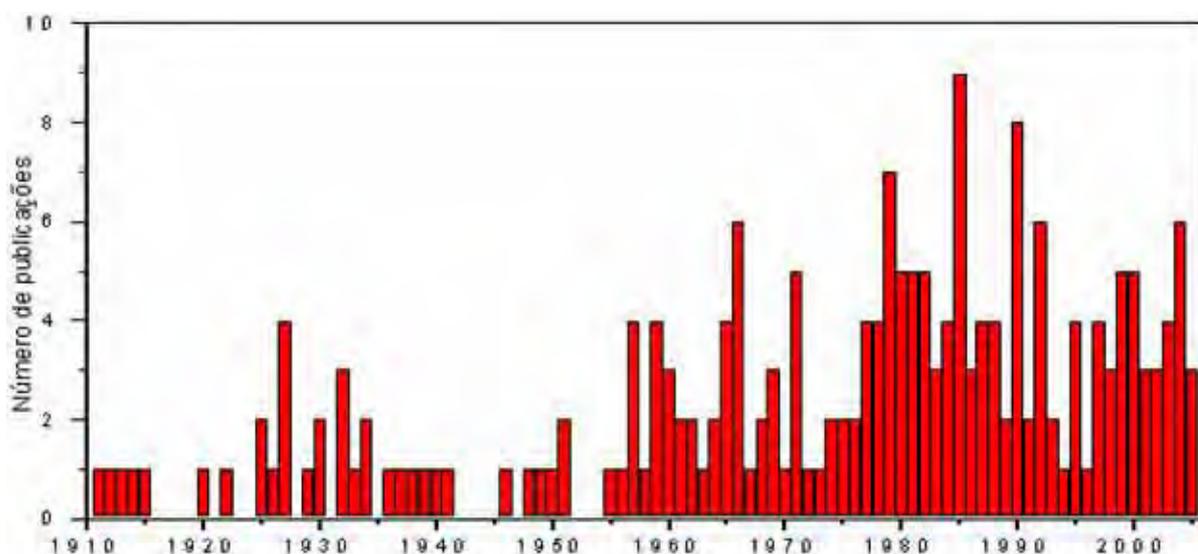


Figura 5. Distribuição das publicações envolvendo métodos para a determinação de ácido benzóico no período entre janeiro de 1910 e março de 2006.

* AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Scifinder Scholar**. Columbus, 2004. version 2004. 2.

II. 2. 6 Estudos em solução aquosa e espectroscópicos de complexos derivados do ácido benzóico

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

Os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) de formação de complexos entre cátions lantanídicos e benzoatos foram determinados por potenciometria e titulações calorimétricas em soluções aquosas. Os parâmetros termodinâmicos de complexação dos benzoatos de lantanídeos são semelhantes aos complexos de alquil monocarboxilatos. As constantes de estabilidade apresentam correlação com o pK_a do ligante, não indicando nenhum efeito do anel aromático¹⁷.

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, por titulação potenciométrica. As constantes não variaram sistematicamente ao longo da série com o aumento do número atômico¹⁸.

Os parâmetros termodinâmicos de complexação dos orto-, meta-, para-metoxibenzoatos de lantanídeos foram calculados por meio de titulação potenciométrica e calorimétrica à 25°C e força iônica de 0,10 mol L⁻¹ (NaClO₄). Os valores de $\log \beta$ correlacionam-se com os valores de acidez dos ligantes (pK_a), refletindo a forte natureza iônica da ligação metal-ligante. Não houve evidência de polarização de carga nos ligantes aromáticos devido à complexação dos íons lantanídeos¹⁹.

A complexação de lantanídeos trivalentes com ácidos carboxílicos aromáticos, inclusive o ácido benzóico, foi estudada por métodos espectroscópicos e medidas de tempo de vida de luminescência. As constantes de estabilidade termodinâmica foram calculadas. Os

dados sugerem que o benzoato atua como um ligante monodentado. As constantes de estabilidade apresentaram correlação linear com a basicidade dos ligantes²⁰.

Estudos dos compostos derivados do ácido benzóico (4-aminobenzoato, 4-hidroxibenzoato e 4-nitrobenzoato) com lantanídeos foram realizados com o auxílio da potenciometria e métodos de titulação calorimétrica. 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 dos ligantes. Os complexos cujos ligantes apresentam grupos retiradores fortes de elétrons tais como o NO₂ no anel aromático, não apresentam polarização de carga via efeito de ressonância pelos cátions dos lantanídeos. No entanto, as estabilidades dos complexos dos ligantes isoftalato, 2,4-dimetoxibenzoatos, 4-metoxibenzoatos e benzalpiruvatos são aumentadas por polarização de carga intraligante. 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 complexação²¹.

Foram realizados estudos de complexos de Eu (III), Gd (III) e Tb (III) com derivados do ácido benzóico em meio de dioxano-água (30:70 v/v). Os dados experimentais de titulação potenciométrica foram analisados com a ajuda de programas de computador para avaliar as constantes de formação de várias espécies intermediárias formadas²².

Complexos de terras raras com ligantes orgânicos apropriados podem gerar fluorescência intensa^{6, 7, 23}. Materiais que apresentam luminescência podem ter várias aplicações, tais como sondas luminescentes para ensaios biomédicos, sensores luminescentes para espécies químicas e em dispositivos eletroluminescentes^{6, 7, 24}.

Foi desenvolvida técnica de dopagem homogênea de complexos em vidros de sílica via sol-gel. Complexos de benzoatos de Eu (III) ou Tb (III) foram co-introduzidos em

soluções de precursores sol-gel com pH conveniente. Foi confirmada a formação de nanocomplexos de benzoatos em sílica amorfa através da gelificação e secagem²³.

Os complexos de lantanídeos com ácido benzóico e seus derivados foram sintetizados e caracterizados. As estruturas foram determinadas por cristalografia de raios X. As propriedades fotofísicas e magnéticas dos compostos foram verificadas. Os complexos exibiram luminescência na região espectral do visível e a maioria emitiu luz vermelha ou verde (luminescência do Eu (III) e Tb (III), respectivamente)²⁴.

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 resultados apresentam estes derivados com níveis equivalentes de energia e atuando como ligantes bidentados²⁵.

As drogas da química medicinal moderna têm baixa biodisponibilidade em função de sua baixa solubilidade. A preparação de drogas que se comportem como sais é de grande importância. Assim, vários compostos derivados p-substituídos do ácido benzóico foram utilizados na preparação de sais de N-metilbenzilamina e N,N-dimetilbenzilamina. As análises cristalográficas e térmicas indicaram que o aumento da solubilidade é causado pela diminuição das ligações de hidrogênio que leva à queda da energia do retículo cristalino²⁶.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido benzóico e dos benzoatos de Na, Pr (III), Nd (III), Er (III) e Tm (III) foram medidos sobre o alcance de frequência de 3400-200 cm^{-1} . As modificações das frequências de várias bandas indicam que o íon benzoato atua como um ligante bidentado. O ácido benzóico, o benzoato de sódio, o benzoato de lantanídeos leves e os benzoatos de lantanídeos pesados puderam ser distinguidos um do outro em termos de seus espectros na região do infravermelho²⁷.

As estruturas dos complexos de lantanídeos com o ácido benzóico foram investigadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) e ultravioleta (UV). Para determinar o efeito de coordenação do metal no sistema aromático do ácido benzóico, os espectros de IR dos $\text{Ln}(\text{Bz})_3$ (Ln = lantanídeo e Bz = benzoato) foram comparados com os espectros do benzoato de sódio. As mudanças das frequências e a intensidade relativa das bandas foram analisadas em termos do número atômico dos lantanídeos. Os dados evidenciaram que os ions lantanídeos perturbam o sistema aromático do ligante em menor proporção que o sódio²⁸.

Foram realizados estudos de espectroscopia Raman do ácido benzóico, do benzoato de sódio e dos complexos de benzoatos de lantanídeos, de fórmula geral $\text{Ln}(\text{Bz})_3$ (Ln = lantanídeos e Bz = benzoato). As bandas da espectroscopia Raman dos benzoatos de lantanídeos foram interpretados com base nos espectros Raman e de infravermelho. A análise das vibrações do anel benzeno, ativo no Raman e no IR, 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 ligante²⁹.

II. 2. 7 Estudos dos compostos derivados do ácido benzóico no estado sólido

As investigações de compostos no estado sólido geralmente estão relacionadas aos estudos de síntese, caracterização e do comportamento térmico. A caracterização fornece dados estruturais e propriedades físico-químicas dos compostos. O estudo do comportamento térmico permite sugerir o mecanismo de decomposição dos compostos, relacionando os eventos exotérmicos ou endotérmicos com os processos de desidratação, fusão, transformação polimórfica (transição de fase), cristalização, oxidação e redução. Investigações no estado sólido dos compostos derivados do ácido benzóico são aqui descritos.

A decomposição térmica de acetatos, benzoatos e abietatos de Pr (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III) e Ho (III) foi investigada usando a termogravimetria e a análise térmica diferencial, juntamente com espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X. Os resultados permitiram verificar que houve a formação dos benzoatos metálicos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{Bz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ e Ho , e $\text{Bz} = \text{benzoato}$) e indicaram que o aumento do número de carbonos no ânion orgânico melhora a decomposição térmica dos carboxilatos e o número de etapas de decomposição diminui (os acetatos apresentaram decomposição em 6 ou 7 etapas, enquanto os benzoatos e abietatos apresentaram 2 etapas de decomposição). Com base nos dados termogravimétricos, o mecanismo de decomposição dos benzoatos metálicos foi sugerido³⁰:



Foram realizados estudos das propriedades dos o-metoxibenzoatos de terras raras (terras céricas: La, Ce, Pr, Nd e Sm) por análise elementar e difratometria de raios X. Os compostos se apresentaram cristalinos e de fórmula geral: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e $\text{L} = \text{o-metoxibenzoato}$). Eles formaram duas séries isoestruturais: La-Pr e Nd-Sm. A solubilidade dos compostos se mostrou baixa e aumentou com o acréscimo de temperatura³¹.

Estudos de decomposição térmica dos o-metoxibenzoatos de algumas terras raras foram realizados^{32, 33}. Os compostos apresentaram fórmula geral: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ou Ho e $\text{L} = \text{o-metoxibenzoato}$). As investigações térmicas dos compostos foram realizadas em equipamento de análise térmica Derivatograph, sob razão de aquecimento de 10 K min^{-1} , atmosfera estática, massa de amostra da ordem de 100 mg e cadinhos de quartzo. A decomposição térmica dos compostos apresentaram o mesmo perfil (exceto o composto de cério, onde não houve a formação do intermediário dioxicarbonato):

$\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{L})_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$. A formação do intermediário foi confirmada por difratometria de raios X^{32,33}.

Os 3,4-dimetoxibenzoatos de lantanídeos (terras céricas) foram investigados por termogravimetria, difratometria de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os estudos termogravimétricos foram realizados em equipamento de análise térmica Derivatograph, sob razão de aquecimento de 10 K 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 e inclui três etapas: (1) desidratação, (2) transformação polimórfica enantiotrópica e (3) e decomposição térmica do composto anidro com combustão simultânea do carbono residual e formação do óxido. Os compostos se apresentaram cristalinos. Pela análise dos espectros foi sugerido que a ligação metal-oxigênio nos compostos é predominantemente iônica e que o grupo carboxilato atua com um ligante bidentado. Os dados também indicaram que a água pertence à esfera externa de coordenação e que a temperatura de desidratação diminui com o aumento do número atômico dos metais nos compostos³⁴.

Estudos termogravimétricos dos 4-metoxibenzoatos de algumas terras raras foram realizados em equipamento de análise térmica Derivatograph, sob razão de aquecimento de 10 K min^{-1} , atmosfera estática, massa de amostra da ordem de 200 mg e cadinhos de quartzo. Os compostos apresentaram fórmula geral $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ou Er ; $\text{L} = 4\text{-metoxibenzoato}$ e $n = 0$ ($\text{Sm, Eu, Tb, Dy, Ho}$ e Er), $n = 1$ (Nd), $n = 2$ (La, Ce, Pr), e $n = 5$ (Gd). O comportamento térmico apresentou três etapas: desidratação, transformação polimórfica enantiotrópica e decomposição térmica do composto anidro com combustão simultânea do carbono residual e formação do óxido. A transformação polimórfica foi comprovada por difratometria de raios X. Foi feita a comparação da estabilidade térmica dos 4-metoxibenzoatos 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-metoxibenzoato³⁵.

Os benzoatos e 4-metoxibenzoatos de tório foram estudados no estado sólido por técnicas termoanalíticas, análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os compostos foram obtidos anidros e de fórmula $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$ e $\text{Th}(\text{4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_4$ respectivamente. A análise térmica foi realizada com o auxílio de um equipamento Q-1500D Derivatograph (Paulik-Paulik-Erdey), sob razão de aquecimento de 10 K min^{-1} , atmosfera estática e massa de amostra da ordem de 100 mg. A decomposição térmica dos compostos apresentou 2 etapas: (1) formação de mistura de oxicarbonato de tório e carbono; (2) decomposição do oxicarbonato a dióxido de tório (ThO_2). O benzoato metálico apresentou estabilidade térmica maior que a do respectivo 4-metoxibenzoato. 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 eletrônica do centro de coordenação. A introdução do substituinte $-\text{OCH}_3$ no anel benzeno diminui o caráter iônico da ligação Th-O, influenciando na estabilidade térmica dos compostos³⁶.

Foram sintetizados os 4-metóxi-3-nitrobenzoatos de lantanídeos leves³⁷. A relação metal-ligante foi de 1:3. Os sais se apresentaram hidratados, cristalinos e com cores típicas dos íons Ln(III) (Sm = Creme; Nd = Cor-de-rosa; Pr = Verde; La, Ce, Eu e Gd = Branco). Provavelmente, nestes complexos, as transições eletrônicas dos íons centrais são de baixa energia e a absorção ocorre em comprimento de onda relativamente alto, dependendo da natureza do íon metálico. Os dados espectroscópicos permitiram verificar que as bandas de vibrações da ligação M-O são alteradas para frequências mais altas com o aumento do número

atômico do elemento metálico e que o íon carboxilato nos complexos atua como ligante quelante bidentado. Durante o aquecimento em atmosfera de ar estática, eles se decompuseram explosivamente. Sua estabilidade térmica foi estudada numa faixa de temperatura de 273–527 K e sua decomposição aconteceu em uma ou três etapas. A solubilidade dos compostos foi da ordem de 10^{-4} mol dm^{-3} . A instabilidade térmica dos compostos foi causada pela presença dos grupos substituintes no anel benzeno. Considerando as temperaturas em que o processo de desidratação aconteceu e a maneira com que ele prosseguiu, foi possível sugerir que as moléculas de água de cristalização são pertencentes à esfera externa de coordenação. A água eliminada abaixo de 423 K pode ser considerada como água de cristalização ao passo que a água eliminada acima de 423 K pode estar coordenada ao íon central. Apenas no complexo de samário, hemidratado, a água se apresentou coordenada ao metal. Isto foi confirmado por estudos de IR, TG-DTA. A ordem de solubilidade dos 4-metóxi-3-nitrobenzoatos de lantanídeos leves foi menor que a dos 4-metoxibenzoatos e dos 3-nitrobenzoatos desses elementos (10^{-3} mol dm^{-3}). A diferença nos valores de solubilidade dos complexos foi relacionada com as diferentes densidades eletrônicas, estabelecidas pela influência dos efeitos indutivos e mesoméricos nas moléculas dos compostos, o que causou seus diferentes graus de dissociação em água. A presença do grupo $-\text{O}-\text{CH}_3$ no anel dos 3-nitrobenzoatos causou uma diminuição da solubilidade comparada com a dos 3-nitrobenzoatos, e também a presença do grupo NO_2 no anel do 4-metoxibenzoato diminuiu a solubilidade, comparada à dos 4-metoxibenzoatos. Através da análise dos valores das solubilidades dos 4-metóxi-3-nitrobenzoatos, foi possível afirmar que o ácido 4-metóxi-3-nitrobenzóico não pode ser usado para a separação de elementos de terras raras por cromatografia de troca iônica ou métodos de extração, uma vez que ele forma complexos com elementos de terras raras que são pouco solúveis³⁷.

Os complexos de lantanídeos leves com ácido 2,4-dimetóxi-benzóico de fórmula: $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde $\text{Ln} = \text{La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III)}$, e $n = 3$ para $\text{La (III), Gd (III)}$, $n = 2$ para $\text{Sm (III), Eu (III)}$, e $n = 0$ para $\text{Ce (III), Pr (III), Nd (III)}$ foram sintetizados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e difratometria de raios X. Os complexos apresentaram cores típicas para os íons Ln^{3+} e cristalinidade. Sob aquecimento em atmosfera de ar estático até 1273 K os compostos se decompuseram de várias maneiras. A decomposição dos complexos hidratados ocorreu em duas ou três etapas, enquanto que a dos compostos anidros ocorreu em uma ou duas etapas. A solubilidade dos 2,4-dimetoxibenzoatos de lantanídeos leves em água e etanol (293 K) foram da ordem de: $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ e $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente. Todos os complexos se apresentaram estáveis em ar e à temperatura ambiente e não alteraram a sua massa depois do armazenamento. A combustão do ligantes orgânico foi acompanhada por fortes eventos exotérmicos observados nas curvas DTA. Considerando os valores comparativamente baixos de temperatura em que o processo de desidratação aconteceu e que as perdas de moléculas de água aconteceram em uma só etapa, foi possível supor que as moléculas de água de cristalização pertencem à esfera externa de coordenação. Os complexos foram mais solúveis em água que em etanol. O grupo carboxilato nestes complexos atuou como um ligante quelante bidentado simétrico³⁸.

As propriedades físico-químicas e a estabilidade térmica em atmosfera de ar dos 2,3,4-2,4,5- e 3,4,5-trimetoxibenzoatos de lantanídeos leves foram estudadas. Investigou-se a influência do grupo metóxi com relação à sua posição no anel benzeno. Os complexos destas série se apresentaram cristalinos, hidratado ou anidros, com cores típicas dos íons Ln^{+3} . A estabilidade térmica destes complexos foi estudada em atmosfera de ar, numa faixa de temperatura de 273-1173 K por técnicas TG, DTG e DTA. A desidratação ocorreu abaixo de 413 K, o que indicou a presença de água de cristalização. A estabilidade térmica dos

trimetoxibenzoatos anidros aumentou na seguinte ordem: 2,4,5- < 2,3,4- < 3,4,5-. As posições dos grupos metóxi em relação ao anel benzeno apresentou influência nas propriedades térmicas dos complexos e no seu mecanismo de decomposição. As diferentes propriedades térmicas dos complexos foram associadas aos efeitos indutivo e mesomérico do substituinte – OCH₃ na densidade de elétrons no anel de benzeno. Os efeitos de indução de cada grupo metóxi causam a deslocalização dos elétrons na molécula e a mudança de seu estado de energia produziu a conjugação de elétrons, o que leva à estabilização do sistema. O efeito mesomérico causa as mudanças características nas molécula de composto orgânicos, alterando o comprimento de algumas ligações. As várias posições dos grupos metóxi influenciam o número de moléculas de água de cristalização nos complexos, as posições das bandas características da ligação M-O e das vibrações assimétricas do grupo carboxilato em seus espectros de IR. O número de moléculas de água de cristalização e as posições das bandas vibracionais assimétricas dos grupos carboxilato nos trimetoxibenzoatos aumentaram na seguinte seqüência: 2,3,4- < 3,4,5 < 2,4,5-. As posições das bandas vibracionais M-O apresentaram a seguinte ordem: 3,4,5- < 2,3,4- = 2,4,5-. A participação de ligações iônicas diminuíram da seguinte forma: 2,4,5- > 2,3,4- > 3,4,5-. O grupo carboxilato atuou como um ligante bidentado ou quelante³⁹.

Os 5-cloro-2-metoxibenzoatos de lantanídeos pesados e ítrio foram obtidos como di- ou tetrahidratos com relação metal-ligante 1:3 e de fórmula geral: Ln(C₈H₆ClO₃)₃·nH₂O, onde n = 2 para Ln = Tb, Dy, Y e n = 4 para Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, estudos termogravimétricos, difração de raios X e medidas magnéticas. Suas estabilidades térmicas foram determinadas em atmosferas de ar e nitrogênio. Sob aquecimento, desidrataram para formar sais anidros com posterior decomposição aos respectivos óxidos em atmosfera de ar. Em nitrogênio a decomposição deu origem a uma mistura de óxidos,

oxicloreto metálico e carbono. Os complexos foram mais estáveis em ar que em nitrogênio. As solubilidades e os momentos magnéticos dos complexos foram determinados. A ligação Ln-O apresentou natureza eletrostática com o grupo carboxilato atuando como um ligante quelante bidentado⁴⁰.

Os complexos de ítrio e lantanídeos pesados com ácido 2,4-dimetóxi-benzóico de fórmula: $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III) e Y (III), n = 2 para Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III) e Y (III), e n = 0 para Yb (III). Os complexos apresentaram cristalinidade e cores típicas de sais Ln(III). Os compostos se decomposaram sob aquecimento em várias etapas. Os complexos hidratados primeiro perderam água e formaram sais anidros, que então se decomposaram aos respectivos óxidos. A solubilidade dos complexos foi da ordem de 10^{-3} - 10^{-2} mol dm⁻³. Os momentos magnéticos dos complexos foram determinados no intervalo de temperatura de 77-298 K. A ligação

Ln-O apresentou natureza eletrostática⁴¹.

Os 5-cloro-2-metoxibenzoatos de La (III), Gd (III) e Lu (III) foram sintetizados como penta-, mono- e tetra-hidratados, de relação metal-ligante 1:3 e com cor branca típica dos íons de La (III), Gd (III) e Lu (III). Os complexos foram caracterizados por análise elementar, IR, estudos termogravimétricos e difratometria de raios X. Suas estabilidades térmicas foram estudadas em ar e atmosferas inertes. Os complexos apresentaram-se mais estáveis em ar que em atmosfera de nitrogênio⁴².

Os complexos de ítrio e lantanídeos pesados com ácido 3,4-dimetóxi-benzóico de fórmula: $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = Y (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III) e Lu (III), e n = 4 para Tb (III), Dy (III), n = 3 para Ho (III), e n = 0 para Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu(III) e Y(III), foram preparados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria, estudos de

propriedades magnéticas e difratometria de raios X. A decomposição térmica em atmosfera de ar aconteceu em duas etapas para os compostos hidratados e em uma única etapa para os anidros. O estudo da estabilidade térmica dos compostos permitiu a avaliação da suposta posição das moléculas de água de cristalização (em esferas externas ou internas de coordenação), sugerir o mecanismo de decomposição e determinar os produtos finais ou intermediários. Da solubilidade estimada pode-se verificar que o ácido 3,4-dimetóxi-benzóico não pode ser usado para a separação dos lantanídeos pesados por cromatografia de troca iônica, nem por métodos de extração, porque seus complexos não são facilmente solúveis⁴³.

Os complexos de lantanídeos pesados e ítrio com o ácido 2,3-dimetóxi-benzóico de fórmula geral $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: onde $\text{Ln} = \text{Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III), Y (III)}$, e $n = 2$ para $\text{Tb (III), Dy (III), Ho (III), Y (III)}$, $n = 1$ para $\text{Er (III), Tm (III)}$, $n = 0$ para $\text{Yb (III) e Lu (III)}$, foram sintetizados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, estudos termogravimétricos e difração de raios X. Os grupos carboxilatos nestes complexos se apresentaram como ligantes quelantes bidentados simétricos ou quelantes tridentados em ponte⁴⁴.

As propriedades físico-químicas e a estabilidade térmica em ar dos 2,3 e 3,5-dimetoxibenzoatos de lantanídeos leves foram estudadas e foram comparadas para se observar a influência da posição do substituinte metóxi ($-\text{OCH}_3$) no anel benzenico em suas propriedades e principalmente em sua estabilidade térmica. O grupo carboxilato apresentou diferentes modos de coordenação. As várias posições dos grupos metóxi no anel benzenico não influenciou a proporção metal-ligante, as cores dos complexos e as espécies dos produtos gasosos, mas os resultados indicaram influência na temperatura de formação dos óxidos, no modo de coordenação dos grupos carboxilatos e na solubilidade dos complexos em água⁴⁵.

As propriedades térmicas dos 5-cloro-2-metoxibenzoatos de lantanídeos (III) e $\text{Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II)}$ foram estudados em atmosferas de ar e de nitrogênio. Os

complexos foram obtidos como mono-, di-, tetra- e pentahidratos com uma relação metal:ligante de 1:3 (no caso de lantanídeos (III)) e 1:2 (no caso de elementos do bloco d). Os complexos se apresentaram policristalinos e com cores típicas para os íons Ln (III) e M(II). Foi feita comparação das propriedades térmicas dos compostos. Os monohidratos de 5-cloro-2-metoxibenzoatos de Cu (II), Sm (III), Eu (III) e Gd (III) foram os complexos termicamente mais estáveis. As moléculas de H₂O, HCl, CO₂, CO e hidrocarbonetos foram os produtos gasosos eliminados durante decomposição dos compostos⁴⁶.

Os carboxilatos de Zn são compostos com atividades biológicas potenciais. As decomposições térmicas de propionatos, benzoatos e cloroderivados, e complexos de zinco com tiouréia foram estudados por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) e difração de raios X pelo método do pó. O complexo de benzoato de zinco apresentou decomposição em duas etapas. Através dos resultados obtidos neste trabalho foi possível sugerir o mecanismo de decomposição para o benzoato de Zn(II):



Os mecanismos de decomposição térmica sugeridos estavam de acordo com os dados espectroscópicos de infravermelho. A decomposição do benzoato de Zn(II) liberou matéria orgânica na forma de cetonas, com a formação de ZnO como produto final⁴⁷.

Os 3-Metóxi-4-metilbenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) foram preparados como compostos cristalinos, com relação molar metal-ligante de 1:3 e fórmula geral Ln(C₉H₉O₃)₃·nH₂O, onde n = 2 para Y, La–Er e n = 0 para Tm–Lu. Os espectros de IR dos complexos preparados permitiram sugerir que os grupos carboxilatos são quelantes bidentados. Durante o aquecimento dos complexos dihidratados, houve a perda de moléculas de água de cristalização, em uma (La, Pr–Er e Y) ou duas etapas (Ce) e então todos os

complexos anidros se decompueram a óxidos Ln_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . As temperaturas de formação dos óxidos apresentaram mudanças irregulares na série dos lantanídeos. O óxido de ítrio apresentou a maior temperatura de formação (1173 K), enquanto o óxido de itérbio apresentou a menor (1078 K)⁴⁸.

Os 2,3,4-trimetoxibenzoatos de lantanídeos (III) pesados e Y (III) foram caracterizados e suas propriedades verificadas: estabilidade térmica em ar, dados espectrais na região do infravermelho, difratometria de raios X pelo método do pó, solubilidade em água à temperatura ambiente e propriedades magnéticas. O grupo $-\text{COOH}$, como um substituinte acceptor de elétrons, diminui a densidade eletrônica do anel benzeno e o grupo $-\text{OCH}_3$, como um doador de elétrons, diminui a acidez dos derivados do ácido benzóico. As propriedades opostas destes dois tipos de substituintes influenciam as propriedades dos isômeros dos ácidos metóxi-benzóicos e seus compostos. Os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugeriram que o grupo metóxi também coordena com o íon central. Não foi possível determinar as estruturas dos compostos porque não foram obtidos os monocristais. Os compostos apresentaram estabilidade térmica até 492–555 K. Numa faixa de temperatura de 453–530 K, foram observadas transformações polimórficas, que foram confirmadas pelos eventos endotérmicos observados nas curvas DSC. Os seus valores de entalpia foram determinados. A perda de massa obtida das curvas TG foram concordantes com os valores teóricos. A combustão do ligantes orgânico foi acompanhada por um evento exotérmico intenso. As temperaturas da estabilidade térmica dos complexos de lantanídeos diminuíram regularmente com o aumento do número atômico do elemento⁴⁹.

Foram realizados estudos espectrais e térmicos dos 2,4,5-trimetoxibenzoatos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III). Os complexos de Tb (III), Dy (III) e Ho (III) apresentaram-se como dihidratos enquanto que os de Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III) e Y (III) como trihidratos. Os compostos se decompueram em duas etapas:

desidratação e formação de óxidos. Os valores de entalpia do processo de desidratação foram determinados⁵⁰.

Os complexos dos 3,5-dimetoxibenzoatos de Co (II), Ni (II) e Cu (II) foram sintetizados como sólidos policristalinos e caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, estudos magnéticos e difratometria de raios X. As estabilidades térmicas foram determinadas em atmosfera de ar. Sob aquecimento, desidratam para formar sais anidros que são posteriormente decompostos aos óxidos dos respectivos metais. O processo de decomposição para os compostos de cobalto, níquel e cobre foram sugeridos:

- $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoL}_2 \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$
- $\text{NiL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiL}_2 \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$
- $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuL}_2 \rightarrow \text{CuO}$

Onde L = benzoato.

Considerando a temperatura em que o processo de desidratação do complexo acontece e o número de etapas deste processo é possível supor que as moléculas de água estão na esfera externa de coordenação. Os íons carboxilatos atuam como ligante bidentado, quelante e em ponte. Verificou-se que a coordenação para o compostos é octaédrica. As propriedades magnéticas foram estudadas para se conhecer a natureza da coordenação dos íons centrais e da ligação entre os íons metálicos e os ligantes⁵¹.

Foram realizados estudo do comportamento térmico dos glutamatos de potássio e de sódio, e benzoatos de potássio e de sódio. Os dados de termogravimetria (TG) foram obtidos em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com cadinho aberto de Pt e razões de aquecimento de 5, 7, 10 e 12 K min⁻¹, usando um equipamento TGA7 da Perkin-Elmer. A decomposição térmica dos compostos eliminou algumas substâncias tóxicas como dicetonapiperazina e difenil-cetonas. A decomposição térmica destes compostos tem início em torno de 150°C,

indicando uma restrição quanto ao limite de temperatura para processamento dos alimentos que contêm estes conservantes⁵².

Foram estudados com os complexos de lantanídeos (III) e ítrio (III) com ácido 4-hidróxi-3-metóxi-benzóico (ácido vanílico), de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $n = 2$ para La (III), Pr (III) e Y(III); $n = 3$ para Nd (III); $n = 4$ para Sm (III); $n = 5$ para Ce (III) e $n = 6$ para Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III). Quando aquecidos, os complexos perderam a água de cristalização e se decompuseram a óxidos Ln_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . Houve a formação de intermediários (dioxicarbonatos $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) na decomposição dos complexos de La (III) a Lu (III) (exceto o de Ce (III)). A temperatura de formação dos óxidos muda com o aumento do número atômico do metal, de 819 K (para Lu) a 1018 K (para La)⁵³.

Os benzoatos e seus derivados monossubstituídos 2-, 3- e 4-metoxibenzoatos de metais de transição, bem como os 4-metoxibenzoatos de lantanídeos foram estudados por técnicas termoanalíticas (TG-DTA, TG/DTG e DSC), difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e complexometria. Os estudos termogravimétricos foram realizados em equipamento de análise térmica SDT 2960 da TA Instruments, sob razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar sintético, 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 se apresentaram cristalinos e os dados espectrais sugeriram que os grupos carboxilatos nestes compostos atuaram como ligantes quelantes bidentados. As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações inéditas sobre a estabilidade térmica e decomposição térmica destes compostos¹⁻⁵.

A influência do ferroceno, benzoato de ferro, naftalato de ferro e acetilacetonato de ferro na pirólise do piche de petróleo foi investigada. Estes aditivos são precursores catalíticos

que se decompõem durante a pirólise, formando ferro elementar, que é o catalisador real. Do ponto de vista econômico e técnico, o benzoato de ferro demonstrou ser o composto mais promissor para este fim⁵⁴.

Estudo termogravimétrico do metil-benzoato foi realizado através das técnicas TG-DTA simultâneas e TG/DTG com o objetivo de investigar a sua evaporação. O metil-benzoato é o componente de certos perfumes e óleos essenciais, apresentando odor frugal e seco. As velocidades de evaporação foram calculadas a partir das curvas termoanalíticas. O trabalho permitiu verificar que as técnicas termoanalíticas são ferramentas simples e convenientes para se estudar ingredientes de perfumes⁵⁵.

O benzoato de amido é usado como revestimento duro e transparente ou como um adesivo para papel, vidro, aço, fibras de vidro, etc. Há um interesse renovado em benzoato de amido que se origina da necessidade de se encontrar biopolímero modificado barato, que possa ser usado em misturas com polímeros termoplásticos mais caros. Assim a investigação sobre o comportamento térmico do benzoato de amido foi realizada como uma possível contribuição para o desenvolvimento de novos materiais. O trabalho contemplou o benzoato de amido com graus diferentes de substituição e estudou a influência do grau de substituição na estabilidade térmica do composto. O mecanismo de degradação térmica não pôde ser determinado⁵⁶.

O ácido benzóico é um material de calibração de vários instrumentos recomendado pela IUPAC e é freqüentemente utilizado na determinação de valores de entalpia de sublimação de várias substâncias orgânicas. Foi realizado estudo do comportamento térmico através de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA) sob várias condições e os resultados permitiram a determinação dos valores da entalpia de sublimação do ácido benzóico. Investigou-se a influência dos parâmetros experimentais, tais como a preparação da amostra, razões de aquecimento, condições atmosféricas e fluxo de gás nos valores calculados

de entalpia de sublimação. Esta investigação confirmou que o ácido benzóico é um material útil na calibração de instrumentos de análise térmica⁵⁷.

II. 3 Considerações gerais sobre a Análise Térmica

A definição de Análise térmica é: “Grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”⁵⁸.

A análise térmica tem mais de onze décadas de história. Durante esta história longa, várias técnicas foram inventadas e a análise térmica tem sido amplamente utilizada em muitas áreas⁵⁹.

Os trabalhos iniciais foram resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios⁵⁸. Os primeiros experimentos de análise térmica são reportadas a Le Chatelier que desenvolveu método da curva de aquecimento para argilas minerais. A curva de aquecimento foi registrada por um galvanômetro, um prato fotográfico e uma pena. A análise térmica diferencial (DTA) foi inventada em 1899 ao se introduzir uma substância termicamente inerte (material de referência) e medir a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência no método de curva de aquecimento. Em 1915, a segunda técnica de análise térmica, a medida de mudança de massa, termogravimetria (TG) foi inventado por Honda, um físico japonês. A termodilatometria (TMA) foi inventada antes da Segunda Guerra mundial. Assim, três técnicas importantes estavam já disponíveis nesta época⁵⁹. No entanto, o registrador e o controlador automático não estavam disponíveis e normalmente duas pessoas eram exigidas para executar as experiências (observar os relógios, registrando os dados e controlar a temperatura), de modo que análise térmica era tediosa e trabalhosa.

Depois da Segunda Guerra mundial, a tecnologia de registro automático e controle já tinham sido desenvolvidas, sendo que estes equipamentos tornaram-se disponíveis, especialmente depois de 1950. Aparelhos plenamente automatizados, no entanto, tornaram-se comercialmente disponíveis no fim da década de cinquenta, enquanto termobalanças automatizadas e equipamentos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram comercializados no começo dos anos sessenta⁵⁹.

A automação levou a um período de desenvolvimento da análise térmica nos anos sessenta e setenta. Neste período foi realizada a Primeira Conferência Internacional em Análise Térmica, em Aberdeen, Escócia (1965). Depois da DTA, TG, TMA e DSC, muitas novas técnicas foram desenvolvidas e várias propriedades físicas foram medidas por análise térmica.⁵⁹

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 da qualidade de produção⁵⁸.

A informatização foi um dos feitos que contribuíram e que ainda continua contribuindo para o desenvolvimento da análise térmica, mas o seu uso em excesso contém algumas ressalvas. Por exemplo, a utilização de recursos de alisamento de curvas (smoothing) feitos por computador pode diminuir o nível de ruído do sinal, mas às vezes pode anular pequenas mudanças reais da amostra. Assim, a aplicação mecanicista de software para tratamento de dados às vezes pode levar a conclusões falsas⁵⁹.

Uma tendência geral é a dos instrumentos de TG tornar-se ultra-sofisticados, como verdadeiras caixas pretas fáceis de operar e capazes de fornecer ótimos resultados. Os computadores equipados com programas poderosos permitem a análise e solução de

problemas, mas deve-se tomar o cuidado de não passar ao computador a inteira responsabilidade na interpretação de resultados. Ao se aceitar um valor calculado sem tomar conhecimento dos princípios químicos, da análise de erros ou da calibração do instrumento, o operador pode cometer erros gravíssimos⁶⁰.

Considerando a longa história de desenvolvimento da análise térmica, pode-se pensar que não haverá progressos na técnica. Entretanto, revisões críticas destes progressos são essenciais para o desenvolvimento das técnicas existentes e de novas técnicas de análise térmica⁵⁹.

Um desenvolvimento a ser destacado é a “análise térmica tridimensional”; este termo expressa a idéia de novas técnicas, tais como termofotometria por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, onde os resultados são apresentados em três dimensões: temperatura, número de onda e absorbância. Isto contrasta com análise térmica convencional (DTA, DSC, TG e TMA), em que os resultados são apresentados em duas dimensões. As novas técnicas tridimensionais e suas medidas simultâneas tornam-se novas ferramentas poderosas para se descobrir com precisão o tipo de processo que está ocorrendo com a amostra⁵⁹.

Outro destaque é o desenvolvimento da análise térmica com temperatura de amostra controlada (sample-controlled thermal analysis (SCTA)), onde a razão de aquecimento é diminuída quando uma reação começa e evita que reações paralelas ocorram. Na análise térmica convencional a amostra é aquecida a uma velocidade constante, ignorando eventuais mudanças que possam estar ocorrendo. Reações adicionais podem ocorrer devido a alta variação de temperatura e podem se tornar predominantes sobre outras reações. Esta situação faz os com que os resultados observados sejam de difícil interpretação. O desenvolvimento da SCTA proporcionará dados (inclusive cinéticos) de maior confiança⁵⁹.

A modulação de temperatura se apresenta como uma tendência de grande futuro, não só para DSC, mas também para outras técnicas termoanalíticas. Há também outros desenvolvimentos muito interessantes, tais como a aplicação de microscopia de varredura por tunelamento em medidas térmicas⁵⁹.

Alguns temas ainda a serem discutidos são a padronização em análise térmica, a uniformização da nomenclatura⁵⁹ e a interação da amostra com os gases ou vapores desprendidos⁶⁰.

III. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e o estudo do comportamento térmico dos 4-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) e Y(III) no estado sólido, utilizando os métodos convencionais de análise química, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e das 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 2.

Tabela 2: Reagentes

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

IV. 1. 2 Preparação dos cloretos e nitrato metálicos

Os cloretos metálicos foram preparados a partir dos correspondentes óxidos metálicos (com exceção do cério e do ítrio) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram evaporadas próximas à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e as soluções novamente evaporadas próximas à secura para eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os resíduos foram dissolvidos em água e diluídos de maneira a se obter uma concentração da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções de nitrato de cério e cloreto de ítrio foram preparadas por pesagem direta e solubilizados de maneira a se obter uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH destas soluções foram ajustados para 5,5 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico.

IV. 1. 3 Preparação do ligante 4-metoxibenzoato de sódio

O ligante 4-metoxibenzoato de sódio foi preparado fazendo-se reagir o ácido 4-metoxibenzoico com solução de hidróxido de sódio. Inicialmente utilizando-se solução 11 mol L^{-1} , seguido de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até sua total neutralização ($\text{pH} = 9,8$). A solução foi filtrada através de papel de filtro Whatman n. 40 e diluída de maneira a se obter concentração da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

IV. 1. 4 Preparação dos 4-metoxibenzoatos metálicos

Os 4-metoxibenzoatos metálicos no estado sólido, foram preparados pela adição lenta da solução do ligante 4-metoxibenzoato de sódio nas soluções dos respectivos cloretos e nitrato, preparados anteriormente. A adição foi realizada sob agitação constante até a precipitação dos compostos metálicos. Os precipitados foram lavados com água destilada até a total eliminação dos íons cloreto ou nitrato, filtrados através de papel de filtro Whatman n.

42 e recolhidos em frasco de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio. Os precipitados obtidos apresentaram cores características dos íons lantanídeos (tabela 3).

Tabela 3: coloração dos compostos no estado sólido.

Composto	Cor
La(L) ₃ .2H ₂ O	Branco
Ce(L) ₃ .1,5H ₂ O	Branco
Pr(L) ₃ .2H ₂ O	Verde
Nd(L) ₃ .2,5H ₂ O	Lilás
Sm(L) ₃	Creme
Eu(L) ₃	Branco
Gd(L) ₃	Branco
Tb(L) ₃	Branco
Dy(L) ₃	Branco
Ho(L) ₃	Creme
Er(L) ₃	Rosa
Tm(L) ₃	Branco
Yb(L) ₃	Branco
Lu(L) ₃	Branco
Y(L) ₃	Branco

*L = 4-metoxibenzoato

IV. 2 Métodos e técnicas utilizadas na caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III).

IV. 2. 1 Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial simultânea (TG-DTA) e Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG).

As curvas TG-DTA e TG/DTG 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 sensibilidade de 1 µg, forno capaz operar no intervalo de temperatura de 25°C à 1500°C e um sistema de termopares controlados pelo software Thermal Solutions da TA instruments. As calibrações recomendadas foram realizadas e verificadas por uma curva TG-DTA de padrão de oxalato de cálcio. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30°C a 1000°C, razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹, cadinhos de platina e massa de amostra da ordem de 7 mg.

IV. 2. 2 Calorimetria Exploratória Diferencial.

As curvas DSC foram obtidas no analisador Mettler DSC-25 com sensor metálico e equipamento Q 10 da TA Instruments com dispositivo acoplado para resfriamento forçado por água e gelo. As calibrações recomendadas pelos fabricantes foram realizadas. O suporte de amostra e o cadinho de referência utilizados foram de alumínio com tampa perfurada, ambos colocados sobre um sensor térmico responsável pela medida de fluxo de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra. Foram obtidas curvas DSC até a temperatura de 600°C para todos os compostos e também curvas de aquecimento e resfriamento para verificação de transformação polimórfica (transição de fase) de cada composto. As condições de operação foram: razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, vazão de ar sintético de 100 mL min⁻¹ e massa de 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 pastilhas de brometo de potássio.

IV. 2. 4 Difractometria de Raios X

Na difratometria de raios X, utilizou-se o difratômetro Siemens D 5000 utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 20 mA, $\lambda_{\text{Cu } k\alpha} = 1.544 \text{ \AA}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro próprio do equipamento e exposta à radiação sob ângulos $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

IV. 2. 5 Titulometria de Complexação

O teor total dos metais foi determinado por complexometria utilizando-se solução $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador, conforme a técnica escrita por LYLE e RAHMAN⁶¹, com modificações propostas por IONASHIRO e Colaboradores⁶². As soluções de íons metálicos foram preparadas, a partir da calcinação de uma massa de cerca de 0,1 g dos compostos em uma mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de aproximadamente 700°C , durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram dissolvidos em HCl concentrado. Estas soluções foram devidamente tratadas e tituladas com solução de EDTA $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando o alaranjado de Xilenol como indicador. As titulações foram realizadas em triplicata com o auxílio de bureta de pistão (precisão = $1 \times 10^{-3} \text{ mL}$).

IV. 2. 6 Análise Elementar

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

V. Resultados e Discussão

V. 1 Difratoogramas de raios X

Os difratogramas de raios X (fig.6) mostram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, com evidências de isomorfismo entre os compostos hidratados de La(III) e Pr(III), e formação de série isomórfica entre os compostos anidros do Sm (III) ao Y (III).

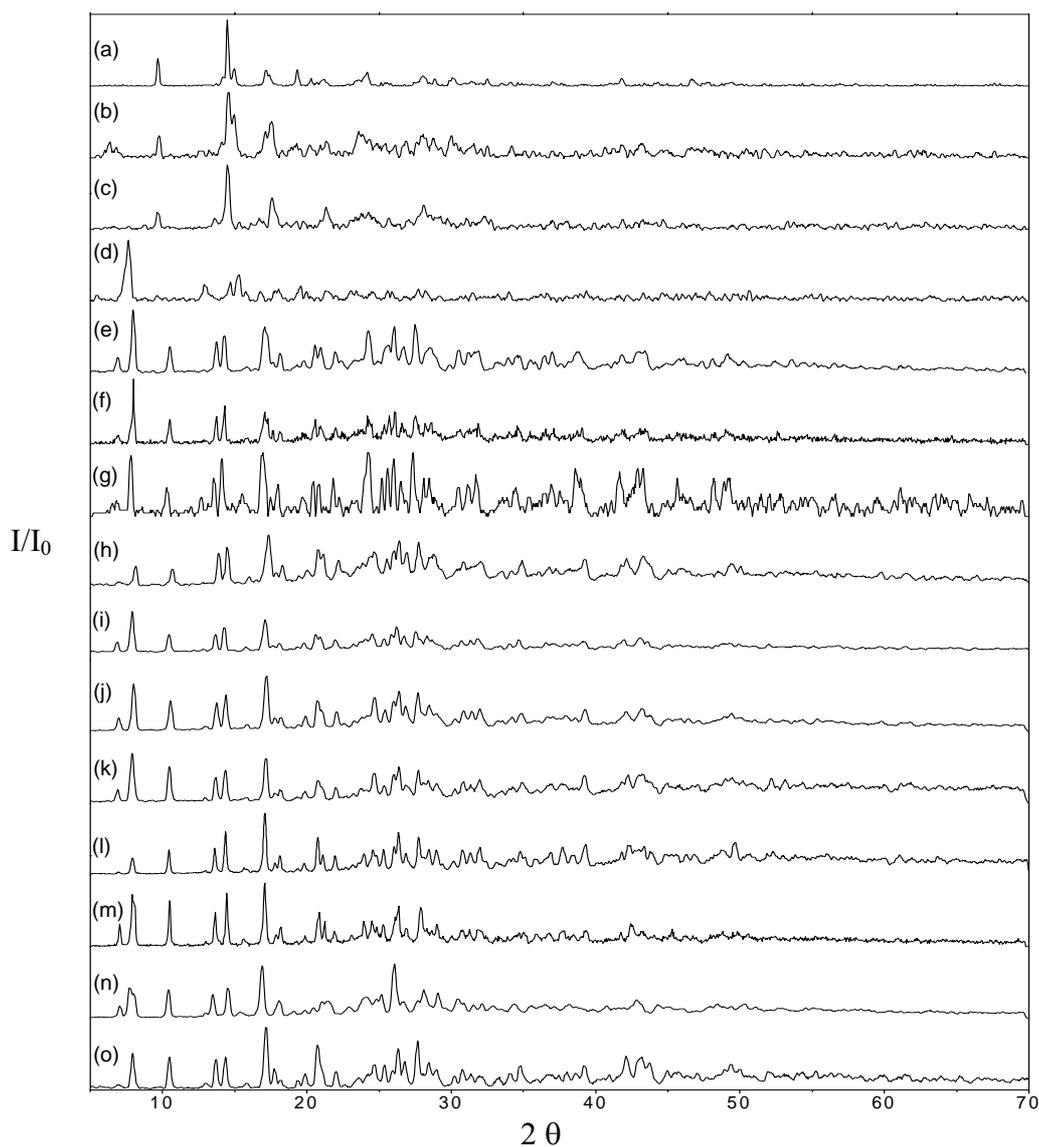


Figura 6: Difratoogramas de raios X dos 4-metoxibenzoatos de: (a) La , (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu e (o) Y.

V.2 Curvas TG-DTA e TG/DTG

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 7 e 8 (La), 11 e 12 (Ce), 13 e 14 (Pr), 16 e 17 (Nd), 19 e 20 (Sm), 23 e 24 (Eu), 27 e 28 (Gd), 31 e 32 (Tb), 35 e 36 (Dy), 39 e 40 (Ho), 43 e 44 (Er), 47 e 48 (Tm), 51 e 52 (Yb), 55 e 56 (Lu), e 59 e 60 (Y). Estas curvas apresentaram perdas de massa em etapas e eventos térmicos correspondentes a estas perdas ou devido a fenômeno físico. Em todas as curvas TG-DTA (exceto para o Nd) o comportamento da perda de massa final mostra que a temperatura da amostra é maior que a do forno, indicando que a oxidação da matéria orgânica é acompanhada de combustão. Para todos os compostos (exceto para o Ce, Pr e Tb) a curva TG mostra que a última etapa de perda de massa ocorre por um processo lento, sem evento térmico na curva DTA. Os cálculos baseados na perda de massa observada nesta etapa da curva TG sugerem a formação de uma mistura de óxido de lantanídeo, Ln_2O_3 e dioxicarbonato de lantanídeo, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y), não estequiométrica. Os testes com solução de ácido clorídrico nas amostras aquecidas até a temperatura da formação do intermediário ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) confirmaram em todos os casos a evolução de dióxido de carbono (CO_2). As curvas TG e DTA também mostram que todos os compostos anidros são estáveis até uma temperatura máxima de 305°C . O comportamento térmico dos compostos é dependente da natureza do íon metálico e as características de cada um desses compostos serão discutidas individualmente.

V. 2. 1 Composto de lantânio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 7 e 8. A primeira perda de massa observada entre $77\text{-}136^\circ\text{C}$, correspondente ao pico endotérmico em 120°C , é devido à desidratação com perda de $2 \text{ H}_2\text{O}$ (Calcd. = 5,74%; TG = 5,85%). O composto anidro é estável até 285°C e a sua decomposição térmica ocorre em duas etapas. A primeira perda de

massa observada entre 285–490°C, correspondente aos picos exotérmicos em 430, 455, 490°C, com perda de 62,89% é atribuída à oxidação da matéria orgânica. Nesta etapa as curvas TG-DTA mostram que a oxidação é acompanhada por combustão (devido a volta da curva TG e o inclinamento do pico DTA em 490°C) com a formação de resíduo carbonáceo e um composto intermediário derivado do carbonato. A última etapa que ocorre entre 490-720°C, com perda de 5,41%, correspondendo a pequenos eventos exotérmico e endotérmico atribuídos à oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do intermediário levando à formação de La_2O_3 como resíduo final. O pequeno pico endotérmico em 272°C, sem perda de massa na curva TG, é atribuído à transformação polimórfica enantiotrópica (transição de fase cristalina reversível), à qual foi confirmada por difratometria de raios X (figura 9), onde pode-se verificar fases cristalinas distintas antes e após o aquecimento, sendo que após um novo aquecimento a fase indicada pela figura 9(b) se repete. A curva DSC de aquecimento e resfriamento (figura 10), apresenta um pico em 273°C (aquecimento) referente à esta transformação polimórfica e sua reversibilidade é confirmada pelo pico em 241°C (resfriamento).

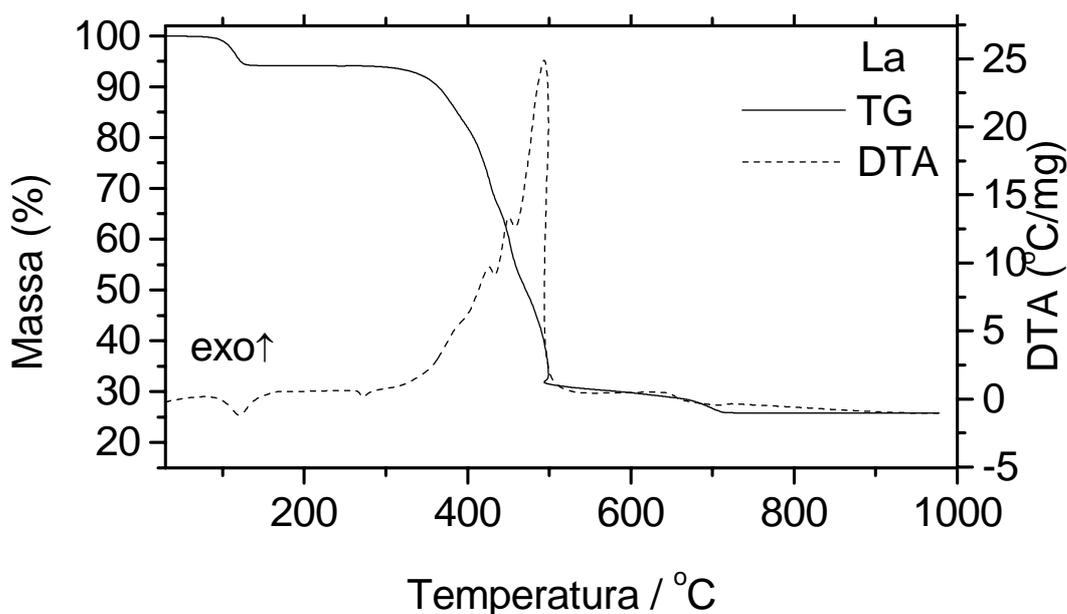


Figura 7: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de lantânio ($m = 6,866$ mg).

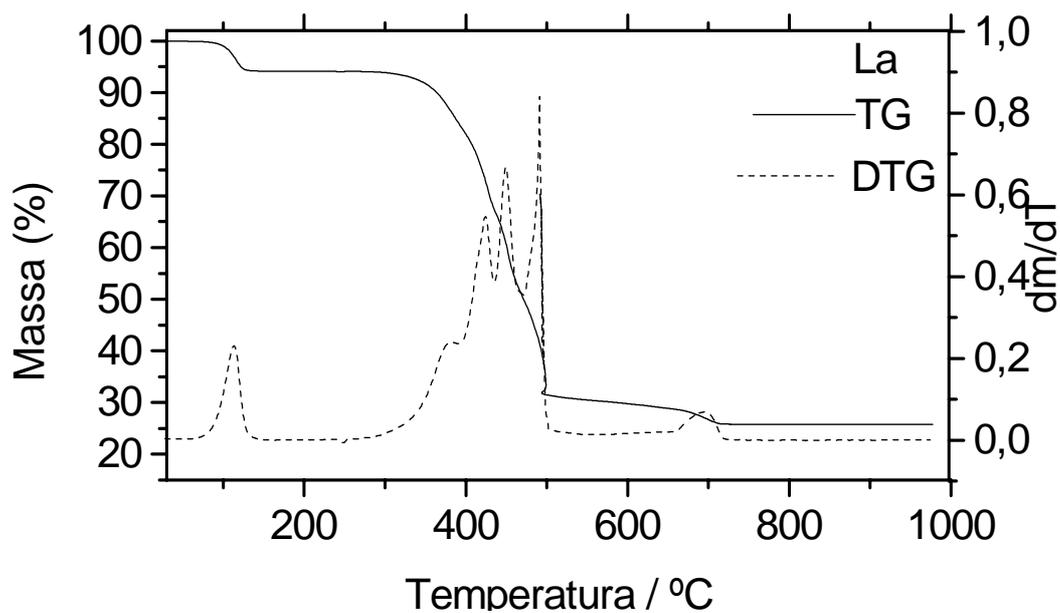


Figura 8: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de Lantânio ($m = 6.866$ mg).

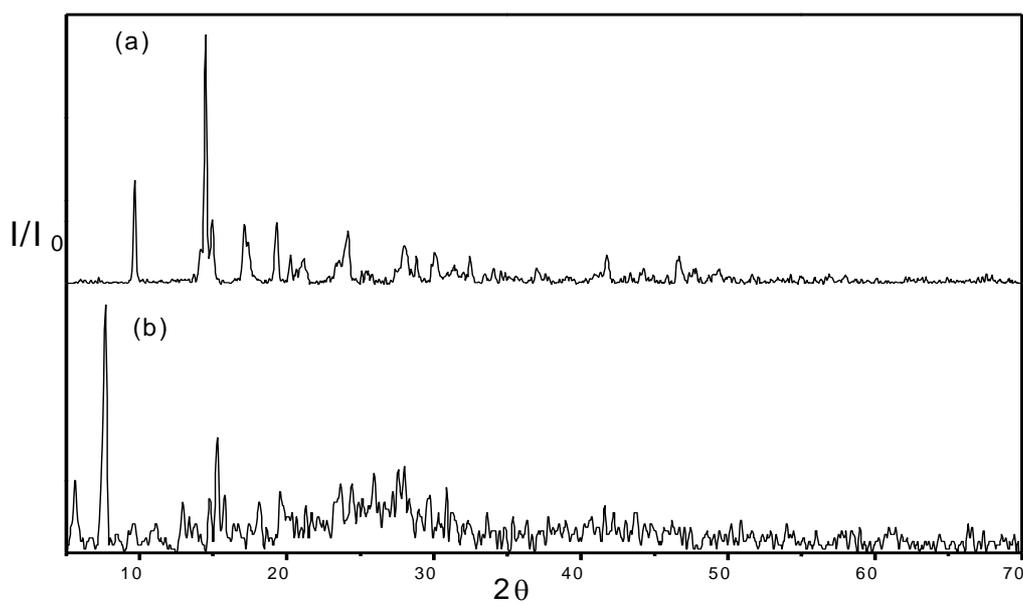


Figura 9: Difratoograma de raios X do a) $\text{La}(\text{4-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{La}(\text{4-MeO-Bz})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

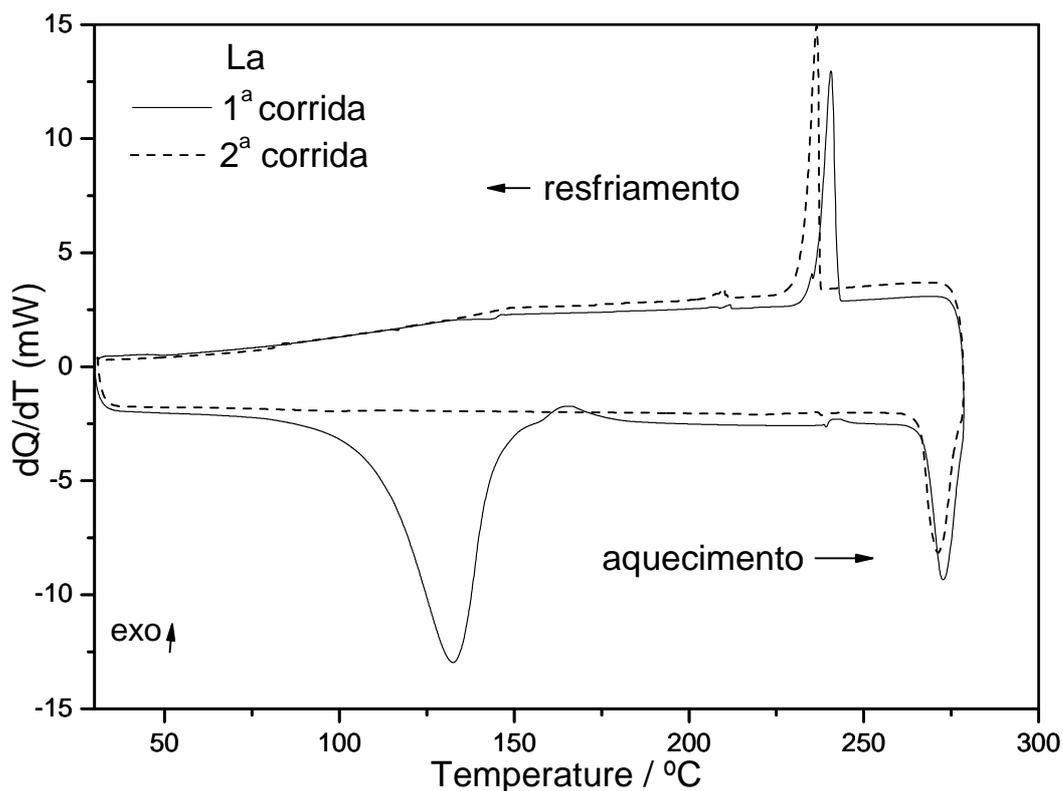


Figura 10: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de lantânio.

V. 2. 2 Composto de cério

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 11 e 12. Estas curvas apresentam perda de massa em três etapas, entre 58° e 417°C. A primeira perda de massa ocorre até 122°C, correspondendo ao pico endotérmico em 110°C é devido a desidratação com perda de 1,5 H₂O (Calcd. = 4,36%; TG = 4,40%). O composto anidro é estável até 260°C, e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em duas etapas sobrepostas entre 260–350°C e 350-417°C, com perdas de 10,88 e 57,38%, respectivamente, correspondendo ao pico exotérmico em 417°C, atribuído à reação de oxidação do Ce(III) a Ce(IV), juntamente com a oxidação da matéria orgânica. A curva TG-DTA mostra também que a oxidação da matéria orgânica é acompanhada da combustão, com a formação de CeO₂ como resíduo final e confirmado por difratograma de raios X. Os pequenos picos endotérmicos em 255°C e

268°C, sem perda de massa na curva TG, são devido às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas respectivamente.

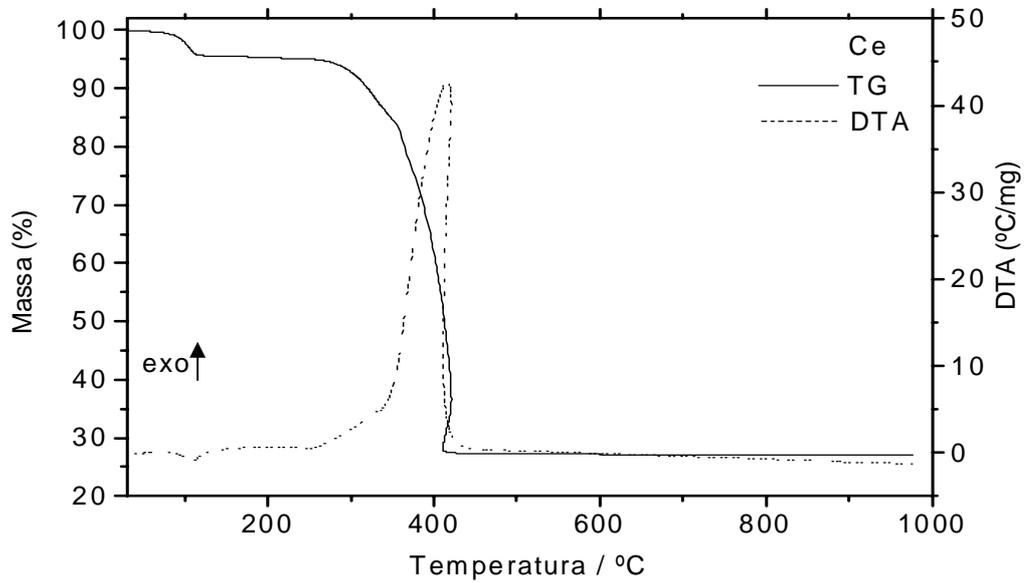


Figura 11: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de cério ($m = 6.909$ mg).

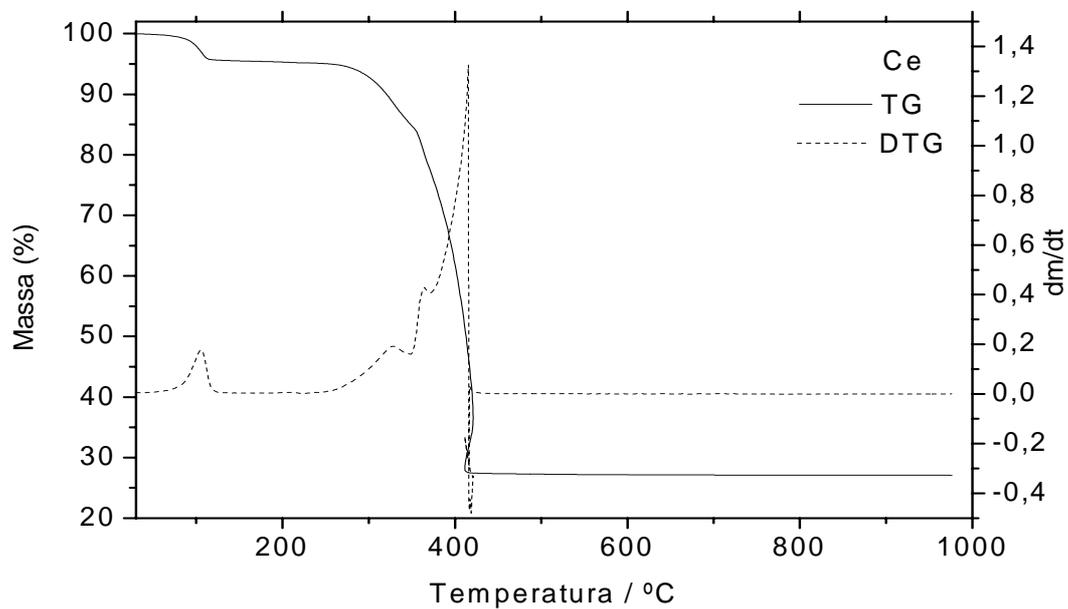


Figura 12: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de cério ($m = 6.909$ mg).

V. 2. 3 Composto de praseodímio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 13 e 14. Estas curvas apresentam perda de massa em três etapas, entre 54°C e 580°C. A primeira perda de massa observada até 122°C, correspondente ao pico endotérmico em 106°C, é devido a desidratação com perda de 2 H₂O (Calcd. = 5,72%; TG = 5,66%). O composto anidro é estável até 290°C. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas sobrepostas, entre 290-440°C e 440-580°C com perdas de 35,26% e 32,06% , respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 424°C e 523°C atribuídos á oxidação do Pr(III) a Pr₆O₁₁, juntamente com a oxidação da matéria orgânica. Na última etapa a oxidação da matéria orgânica é acompanhada de combustão, com a formação de óxido de praseodímio, Pr₆O₁₁. O pequeno pico endotérmico em 270°C, sem perda de massa na curva TG, é devido à transformação polimórfica enantiotrópica à qual foi confirmada por DSC (Figura 15).

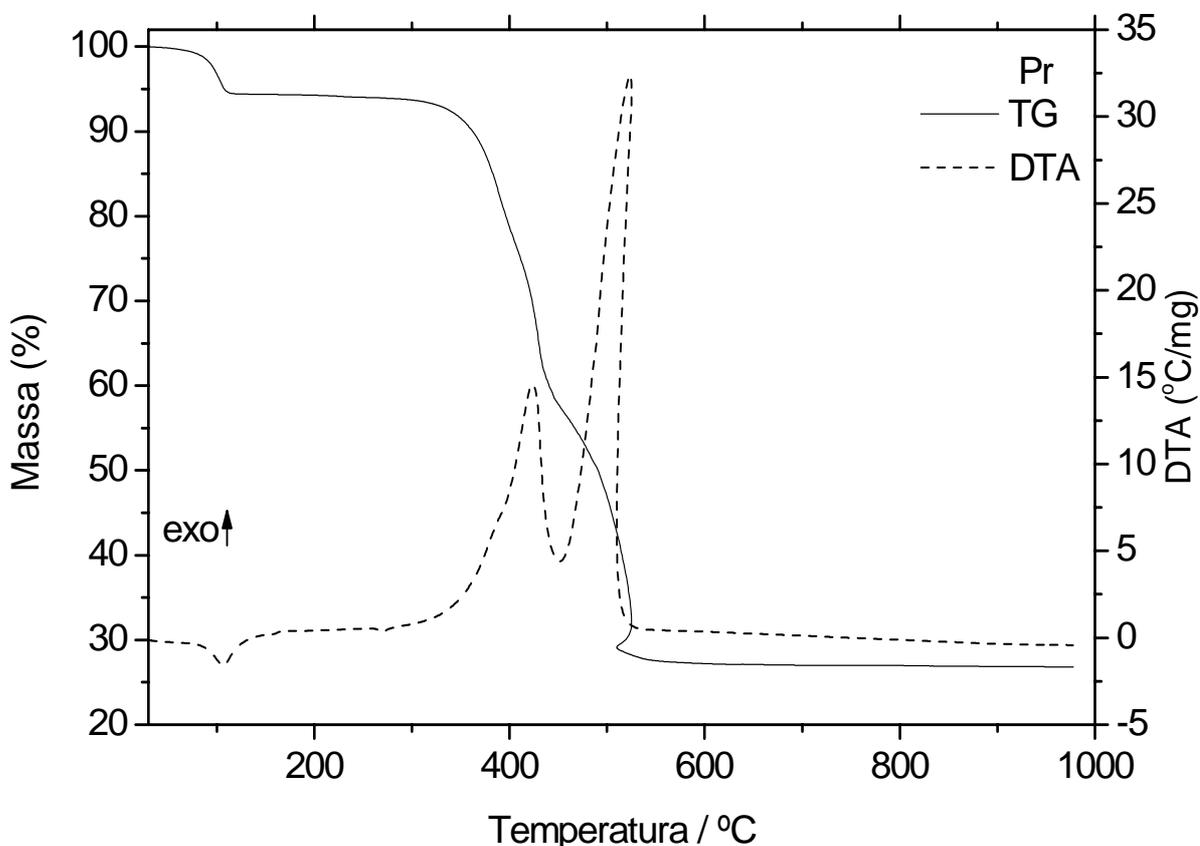


Figura 13: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de praseodímio (m = 7,077 mg).

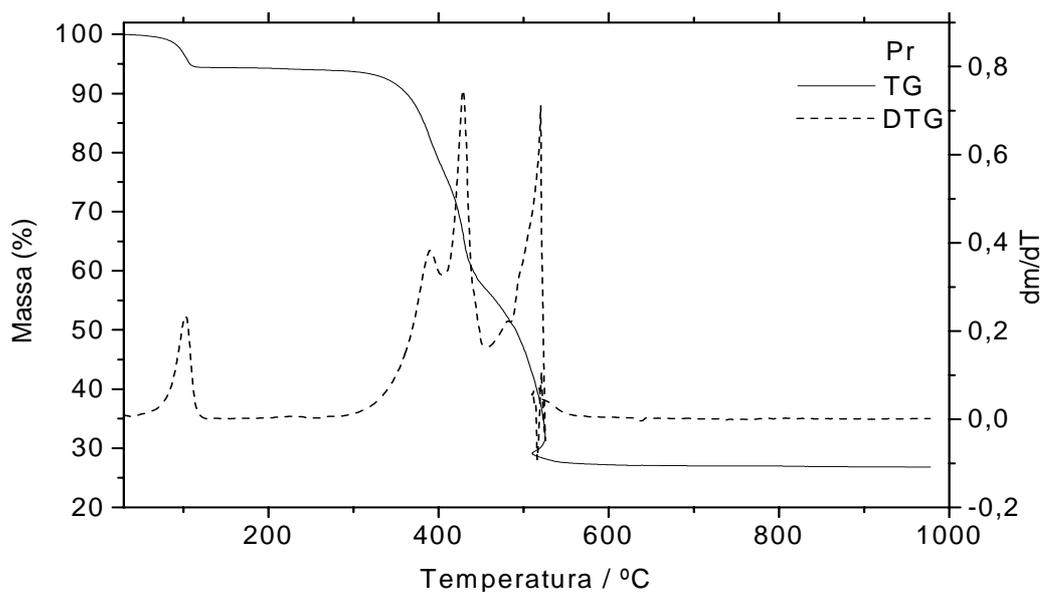


Figura 14: Curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de praseodímio ($m = 7,077$ mg).

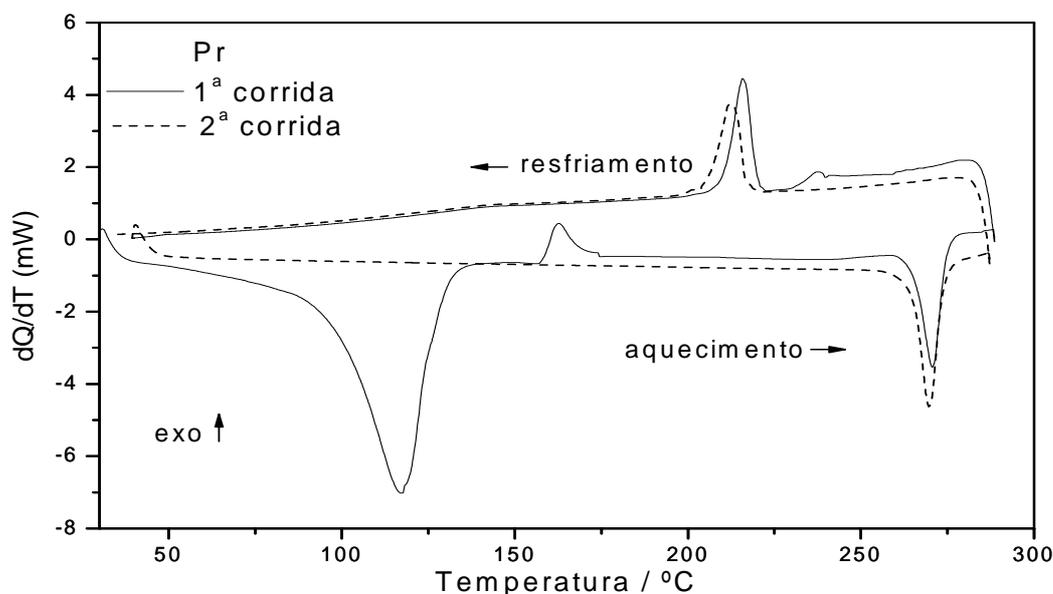


Figura 15: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de praseodímio.

V. 2. 4 Composto de neodímio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 16 e 17. As curvas apresentam perdas de massa em cinco etapas. A primeira perda de massa ocorre entre 45° e 120°C, correspondente ao pico endotérmico em 110°C, é devido à desidratação com perda de 2,5 H₂O (Calcd. = 7,04%; TG = 6,60%). O composto anidro é estável até 305°C e acima desta temperatura ocorre a decomposição térmica em quatro etapas. As três primeiras etapas são

sobrepostas e ocorrem entre 305-429°C, 429-500°C e 500-590°C, com perdas de 40,50%, 13,50% e 10,66%, respectivamente. Essas etapas correspondem aos picos exotérmicos em 429°C, 473°C e 548°C, e são atribuídas à oxidação da matéria orgânica com a formação de um intermediário. Este intermediário foi testado com solução de HCl e liberou CO₂. Os cálculos da perda de massa observada na curva TG estão em concordância com a formação de uma mistura de dioxicarbonato e óxido de neodímio sem relação estequiométrica simples. Na última etapa observada entre 590 e 740°C, a perda de massa (2,32%) ocorre através de um processo lento, atribuído à decomposição do intermediário ao óxido Nd₂O₃. Nenhum pico é observado na curva DTA para esta última perda de massa; isto acontece provavelmente porque o calor envolvido é insuficiente para produzir um evento térmico. O pequeno pico em 270°C, sem perda de massa na curva TG, é devido à transformação polimórfica enantiotrópica, à qual foi confirmada pela curva DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 18).

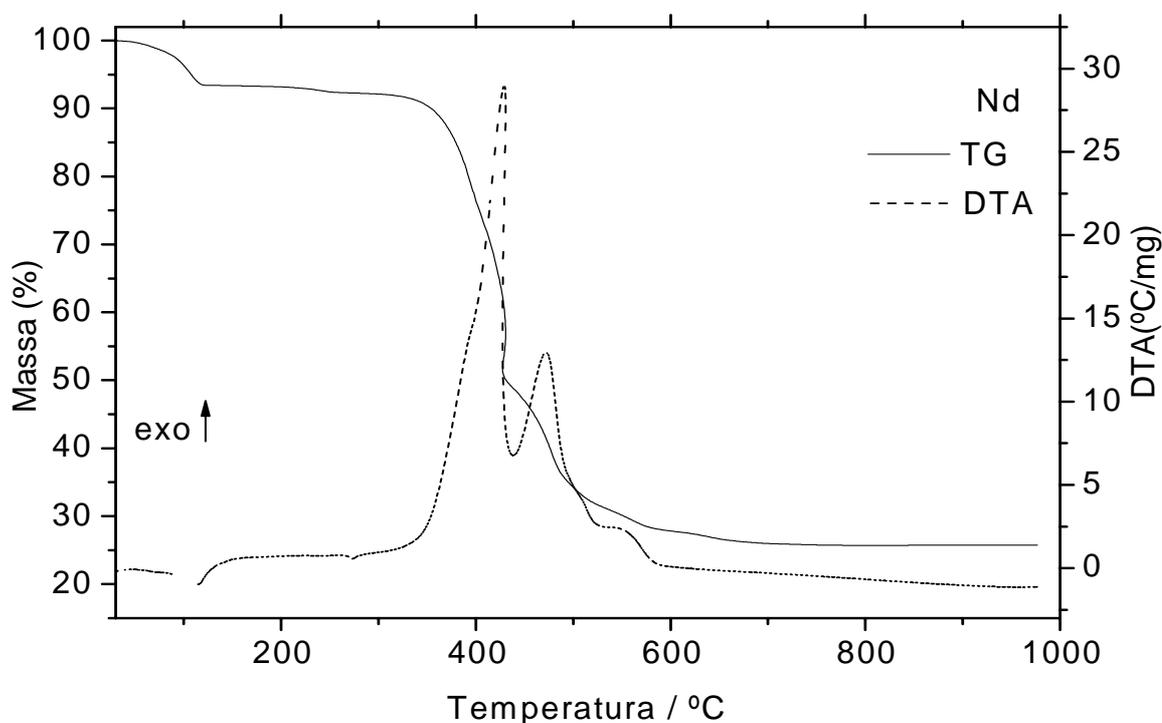


Figura 16: Curva TG-DTA do 4-metoxibenzoato de neodímio (m = 7,438 mg).

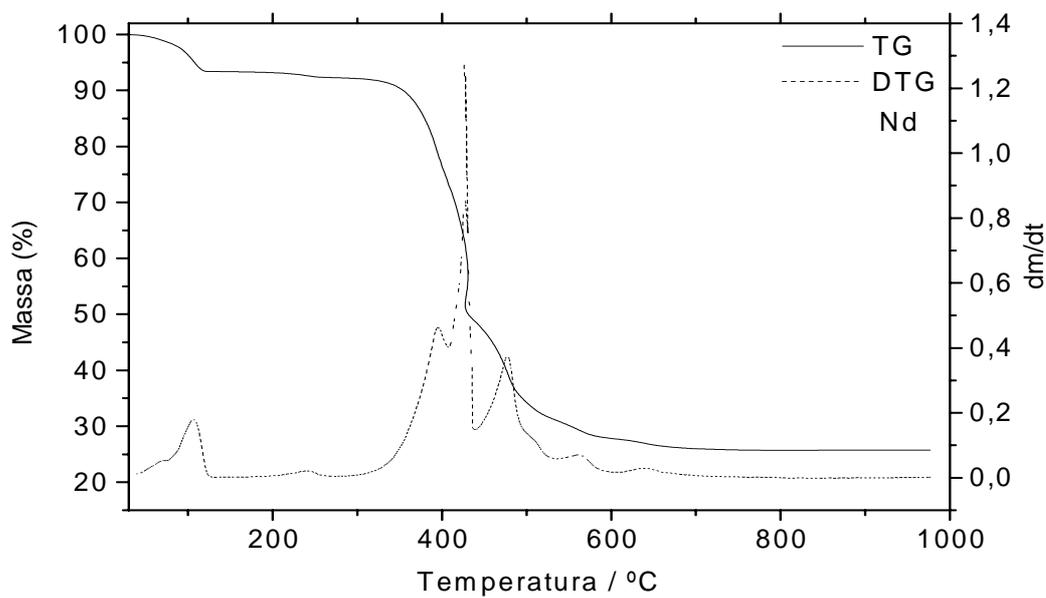


Figura 17: curva TG/DTG do 4-metoxibenzoato de neodímio ($m = 7,438$ mg).

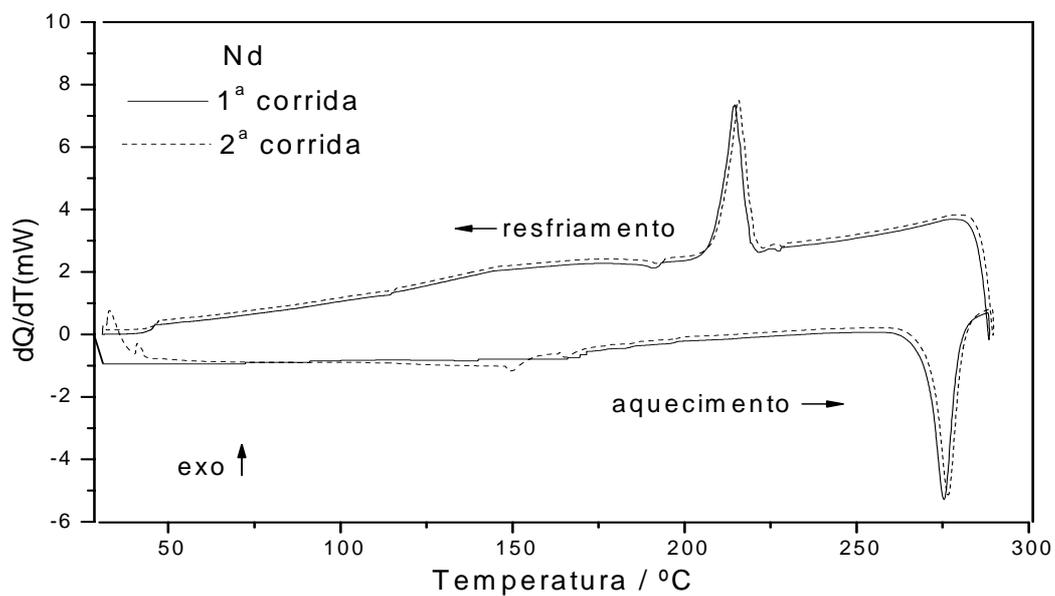


Figura 18: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de neodímio.

V. 2. 5 Composto de samário

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 19 e 20. O composto apresentou-se anidro. As curvas apresentam perdas de massa em três etapas entre 299 e 740°C e picos exotérmicos correspondentes às duas primeiras etapas. As duas primeiras perdas de massa ocorrem por meio de etapas rápidas entre 299-415°C e 415-490°C, que correspondem aos picos exotérmicos em 415°C e 490°C e são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. As curvas TG-DTA mostram que a oxidação da matéria orgânica é acompanhada de combustão, com a formação de uma mistura de dioxicarbonato e óxido de samário numa relação não-estequiométrica. A última perda de massa observada entre 490 e 740°C, que ocorre por meio de um processo lento, sem apresentar evento térmico na curva DTA, é atribuída a decomposição térmica do dioxicarbonato ao respectivo óxido, Sm_2O_3 . Os pequenos picos endotérmicos em 240°C e 270°C, sem perda de massa na curva TG, são devido às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas (transições de fase irreversíveis e reversíveis), respectivamente, às quais foram confirmadas por difratometria de raios X (Figura 21) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 22).

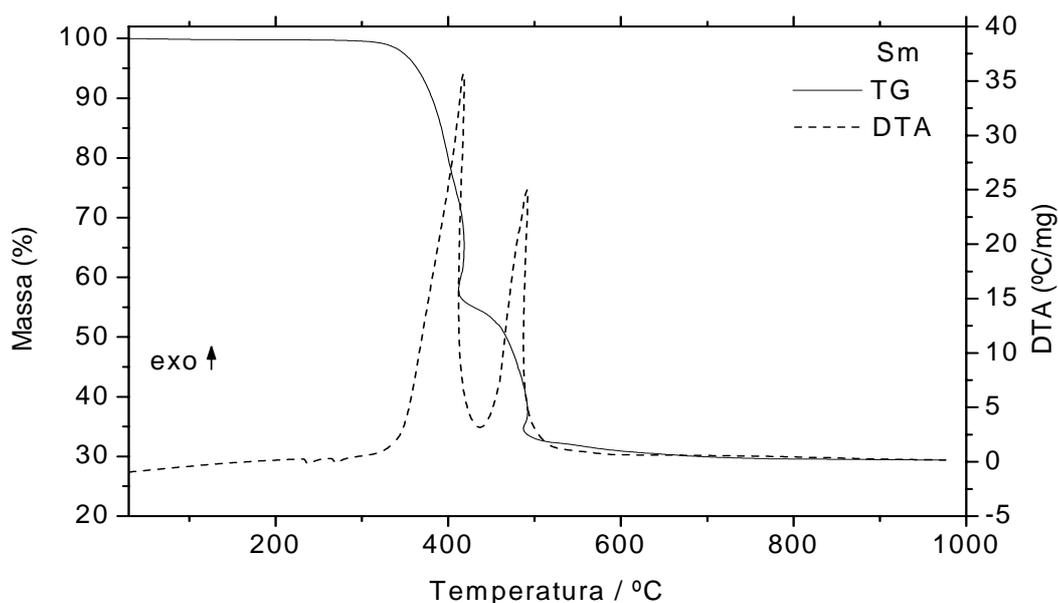


Figura 19: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de samário ($m = 7,3414$ mg).

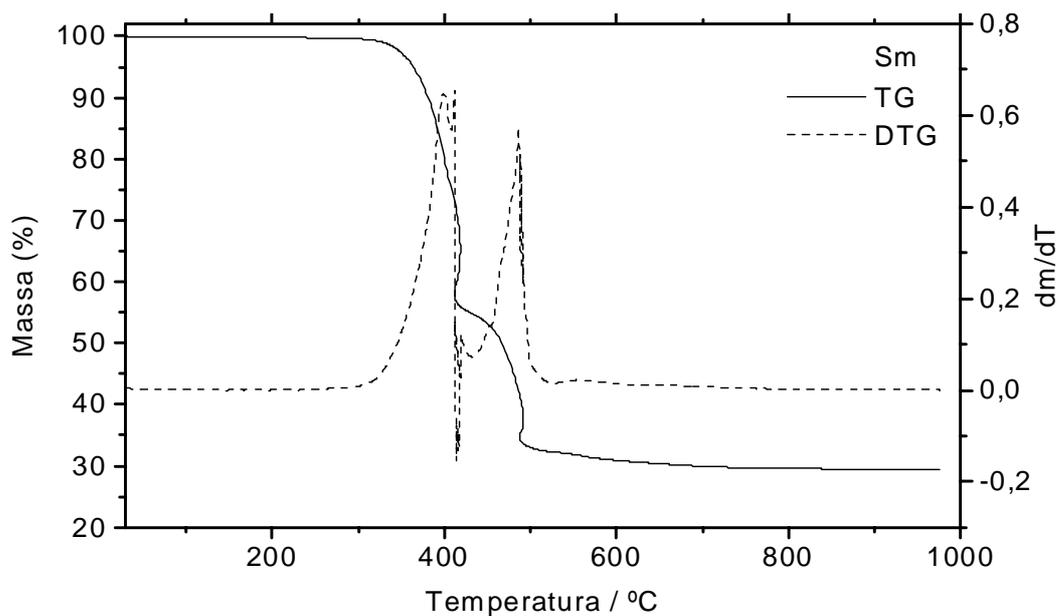


Figura 20: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de samário ($m = 7,3414$ mg).

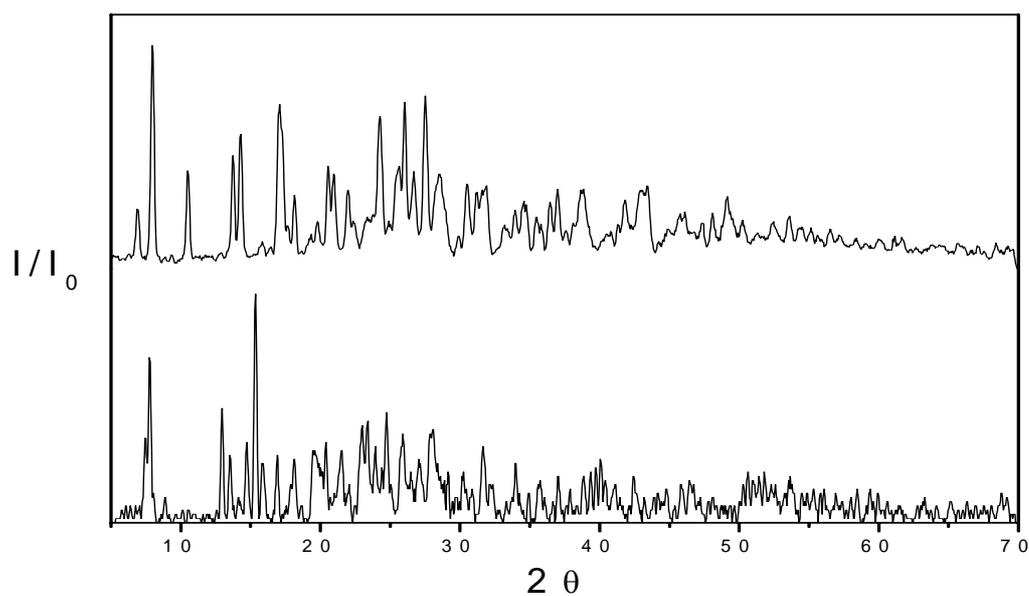


Figura 21: Difratoograma de raios X do: a) $\text{Sm}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Sm}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

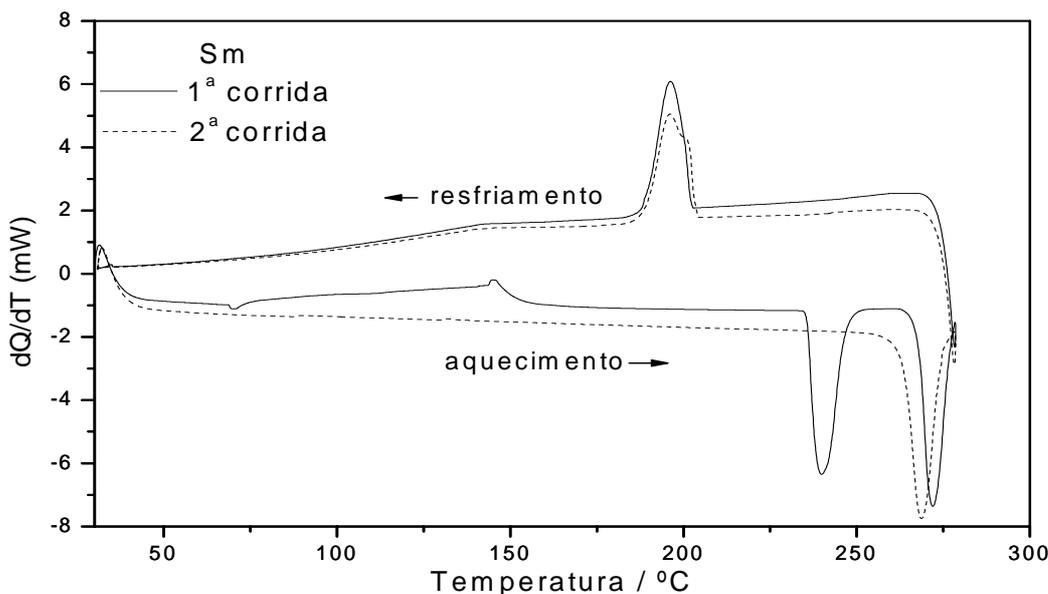


Figura 22: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de samário.

V. 2. 6 Composto de európio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 23 e 24. A decomposição térmica do composto ocorre em três etapas. As duas primeiras etapas são consecutivas, ocorrem entre 280-393°C e 393-467°C, com perdas de 35,84 e 33,70% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 393 e 466°C. Nessas etapas ocorre a formação de uma mistura de dioxicarbonato – óxido metálico. Essa mistura é formada devido ao calor liberado na oxidação da matéria orgânica, que provoca a decomposição térmica parcial e impede a formação quantitativa do dioxicarbonato. A última etapa é lenta, ocorre entre 467-705°C, com perda de 1,34%, e é atribuída à decomposição térmica de dioxicarbonato. A perda de massa total até 705°C está em concordância com a formação de Eu_2O_3 como resíduo final (calcd. = 70,94%, TG = 70,88%) e confirmado por difratograma de raios X. Os pequenos picos endotérmicos em 239°C e 264°C correspondem às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas, respectivamente, às quais foram confirmadas por difratometria de raios X (Figura 25) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 26).

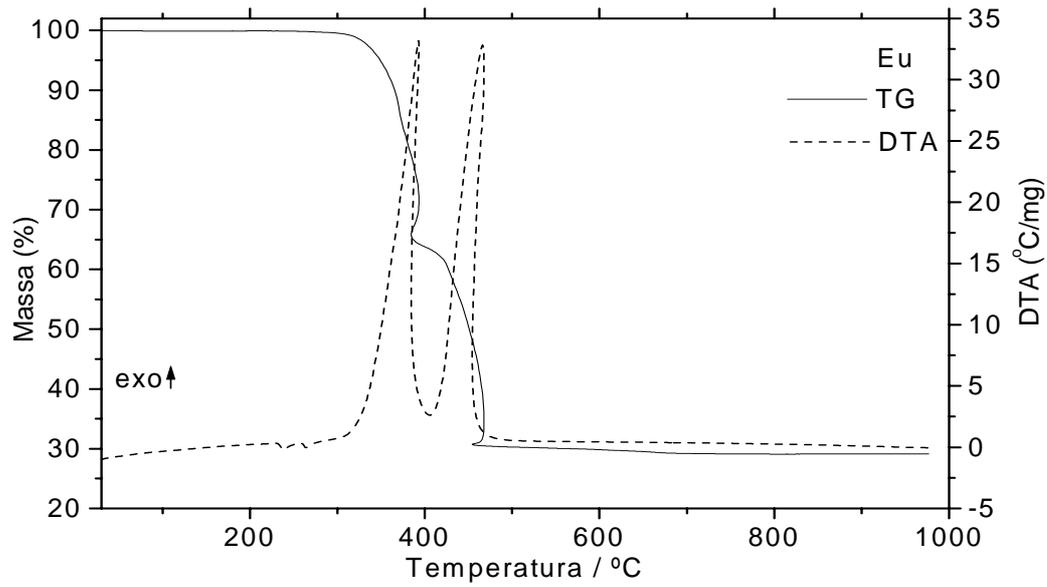


Figura 23: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de európio ($m = 6,981$ mg).

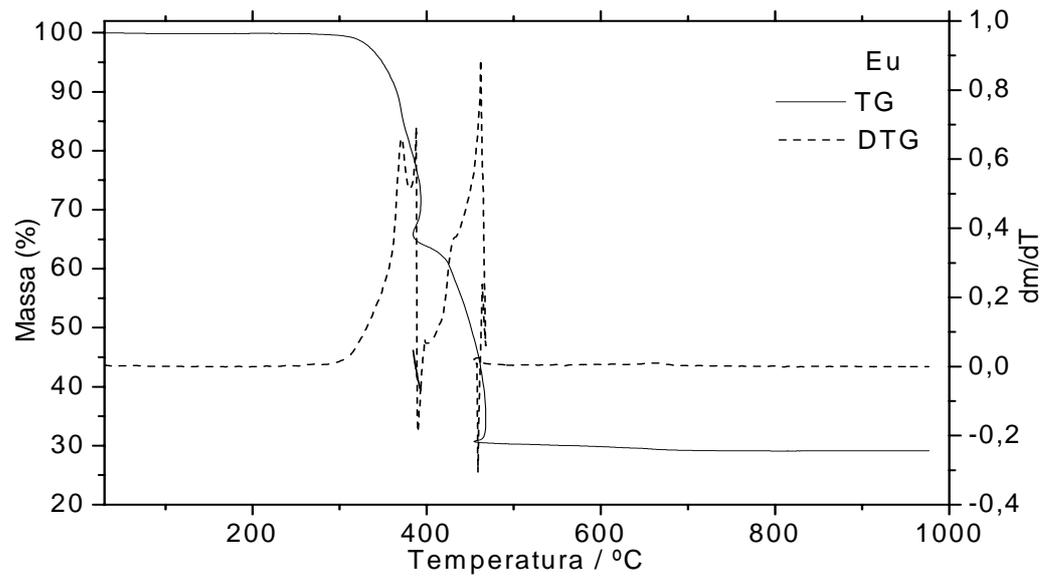


Figura 24: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de európio ($m = 6,981$ mg).

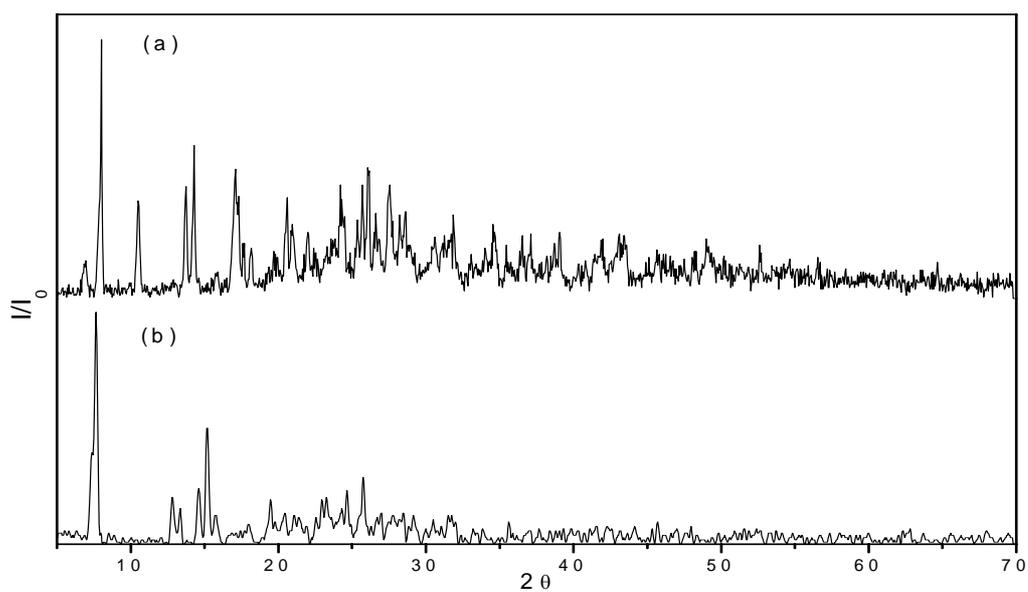


Figura 25: Difratoograma de raios X do a) $\text{Eu}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Eu}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

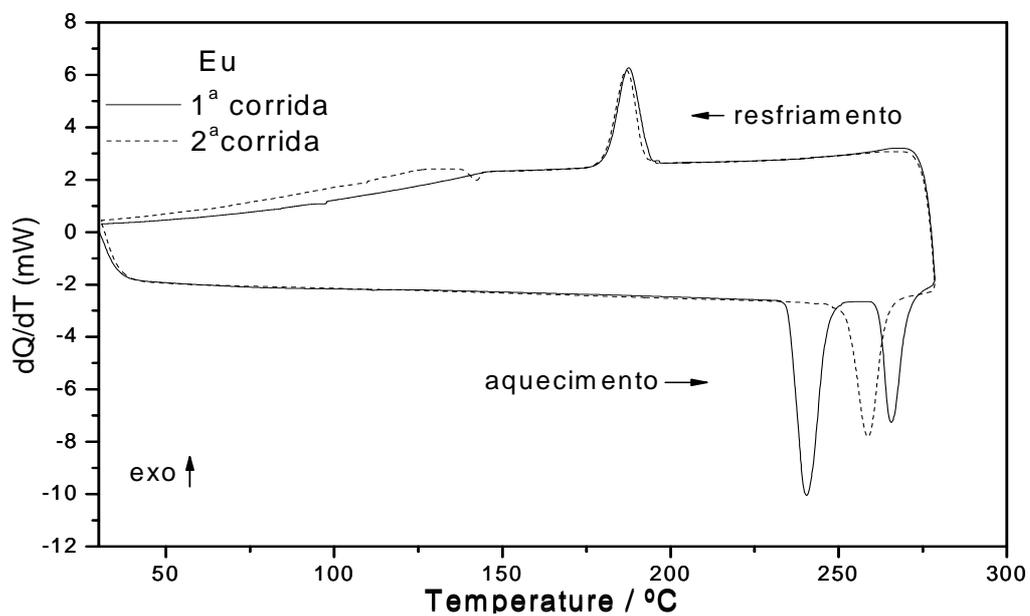


Figura 26: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de európio.

V. 2. 7 Composto de gadolínio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 27 e 28. A decomposição térmica do composto ocorre em três etapas, sendo duas etapas consecutivas entre 280-426°C e 426-488°C, com perdas de 38,15 e 29,52% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 426 e 455°C, e uma etapa lenta entre 488-725, com perda de 2,49%, atribuído decomposição térmica de dioxicarbonato. A perda de massa total até 725°C está em concordância com a formação de Gd_2O_3 como resíduo final (calcd. = 70,32%, TG = 70,16%) e confirmado pelo difratograma de raios X. Os pequenos picos endotérmicos em 234°C e 260°C correspondem às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas do composto, respectivamente, às quais foram confirmadas por difratometria de raios X (Figura 29) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 30).

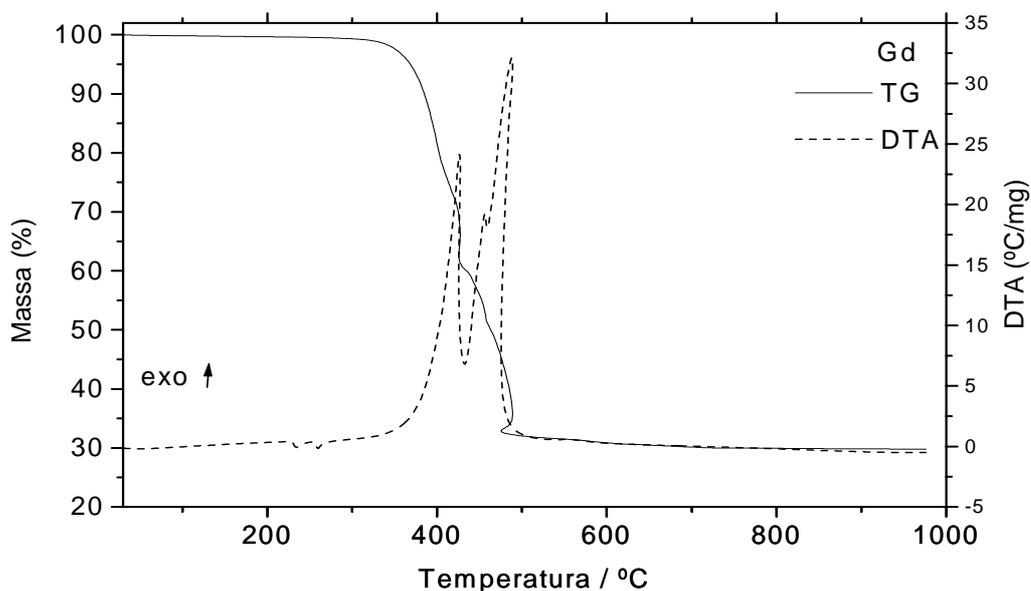


Figura 27: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de gadolínio (m = 7,045 mg).

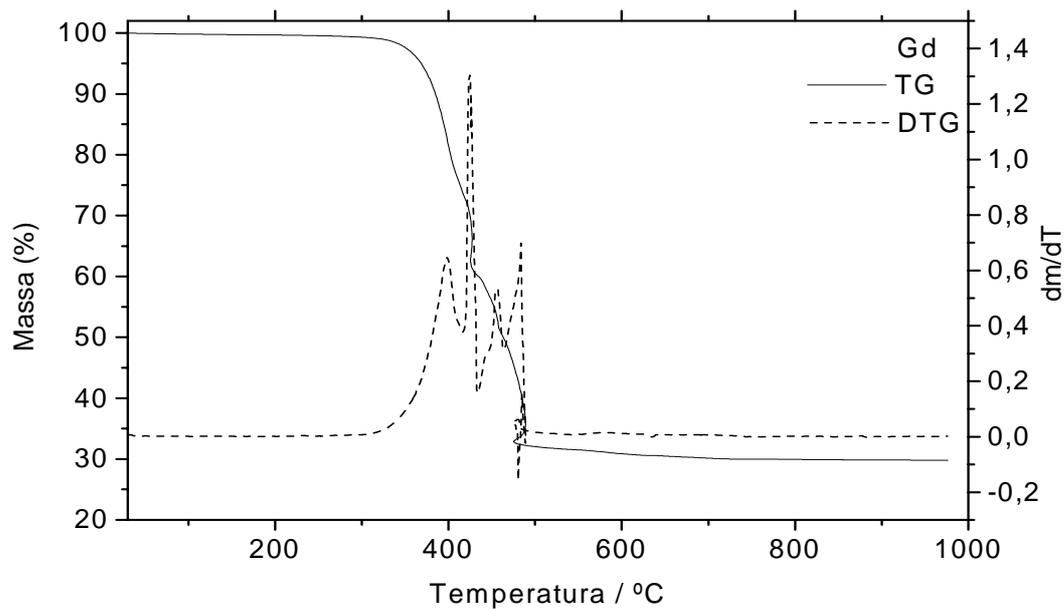


Figura 28: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de gadolínio ($m = 7,045$ mg).

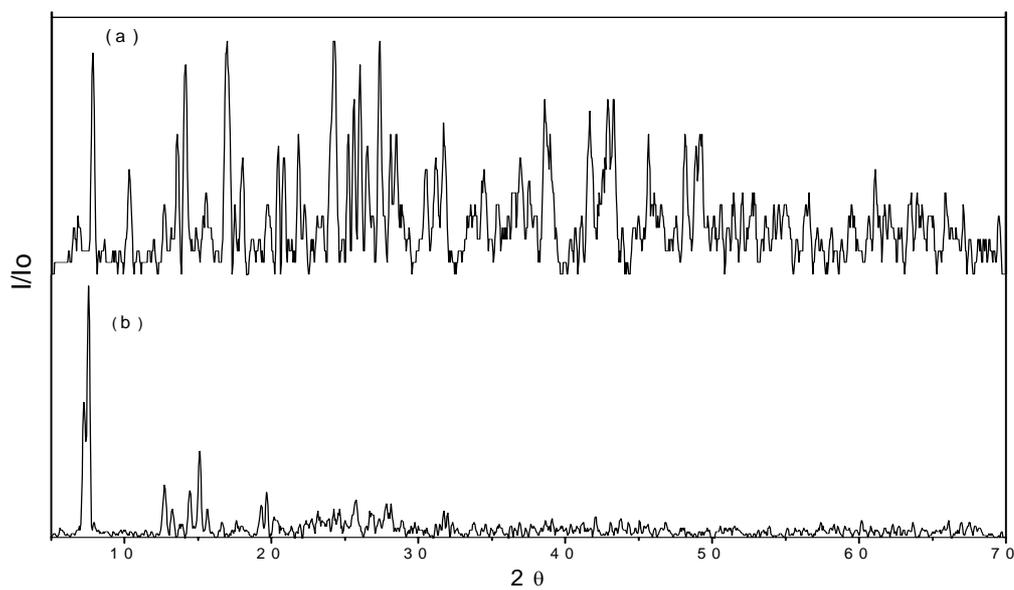


Figura 29: Difratoograma de raios X do a) $\text{Gd}(4\text{-MeO-Bz})_3$; b) $\text{Gd}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

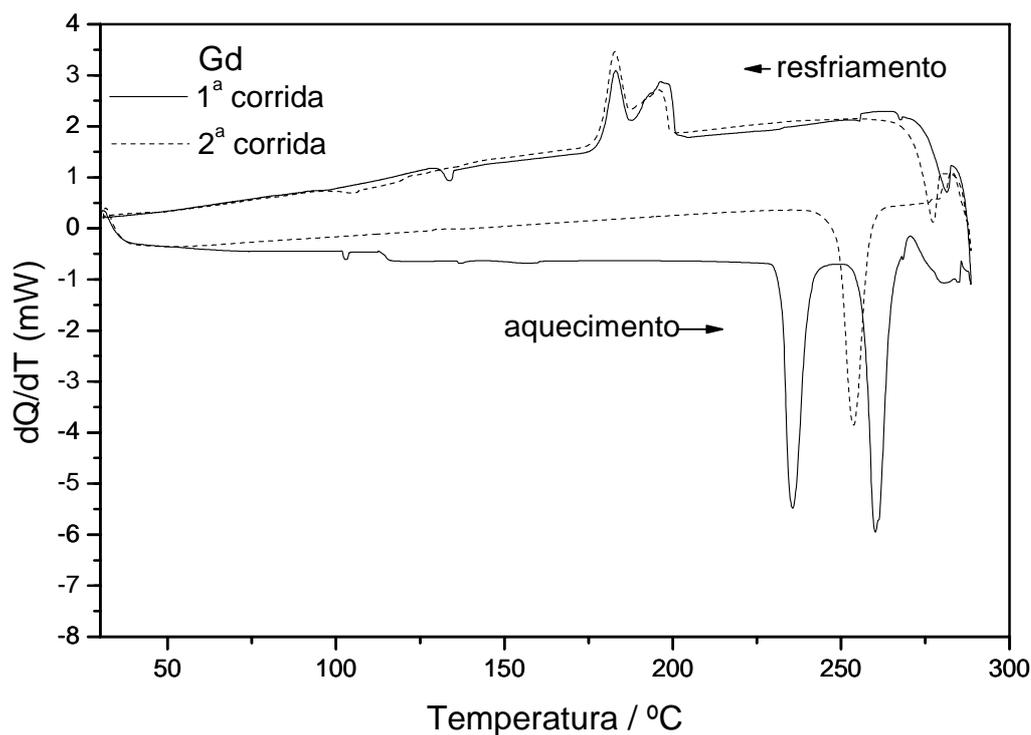


Figura 30: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de gadolínio.

V. 2. 8 Composto de térbio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 31 e 32. A decomposição térmica do composto ocorre em duas etapas sobrepostas, entre 280-422°C e 422-467°C, com perdas de 40,68 e 28,81% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 422 e 469°C. A perda de massa total até 467°C está em concordância com a formação de Tb_4O_7 como resíduo final (calcd. = 69,48%, TG = 69,49%) e confirmado pelo difratograma de raios X. A decomposição térmica não apresentou formação de intermediário provavelmente devido à reação de oxidação do Tb (III) à Tb_4O_7 (exotérmica), juntamente com a oxidação e combustão da matéria orgânica. O pequeno pico endotérmico em 231°C, sem perda de massa na curva TG, corresponde à transformação polimórfica enantiotrópica do composto, confirmada por difratometria de raios X (Figura 33) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 34).

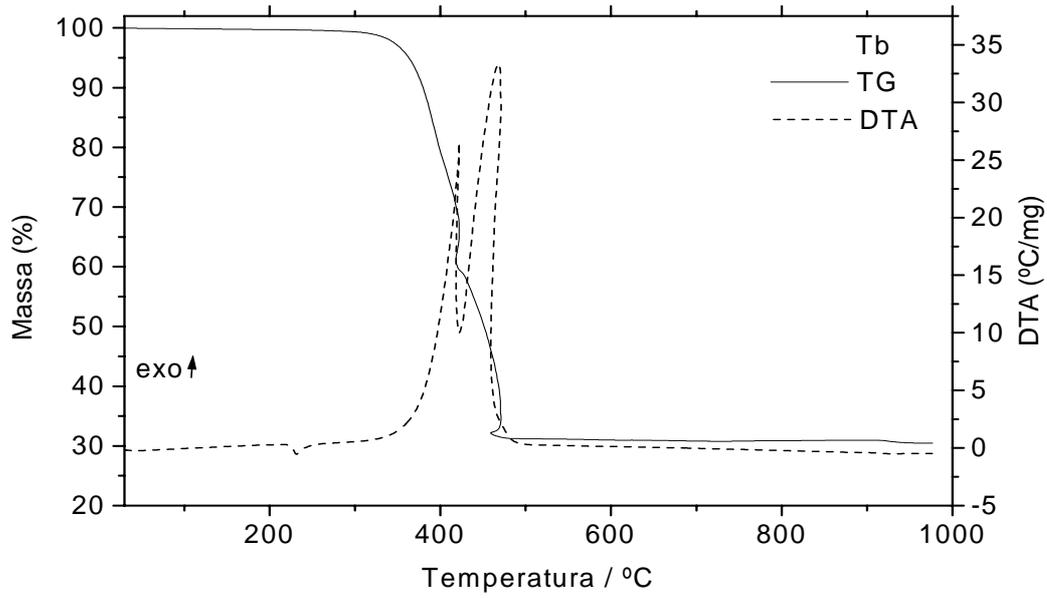


Figura 31: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de térbio ($m = 7,310$ mg).

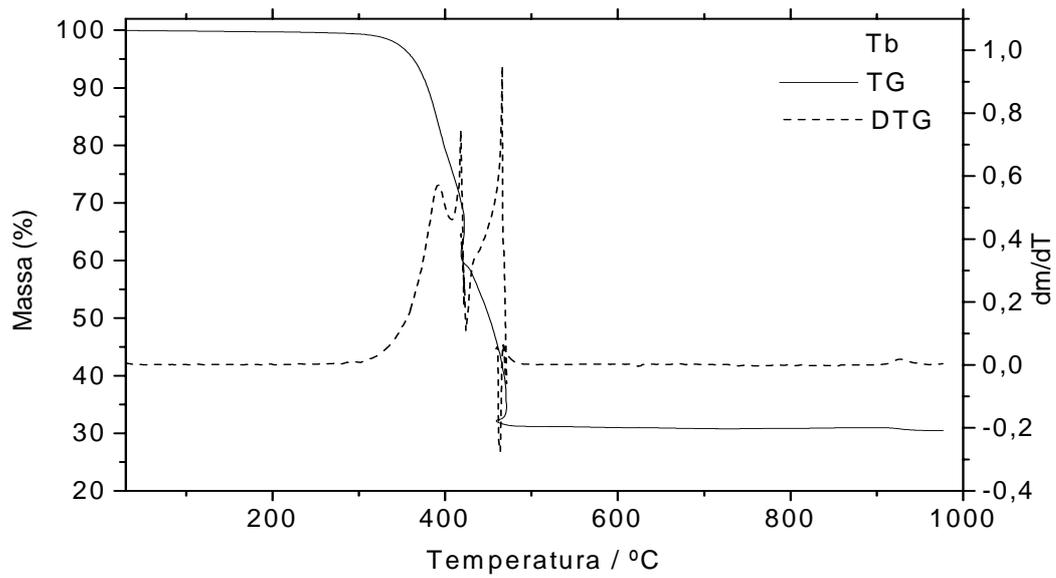


Figura 32: Curvas TG-DTG do 4-metoxibenzoato de térbio ($m = 7,310$ mg).

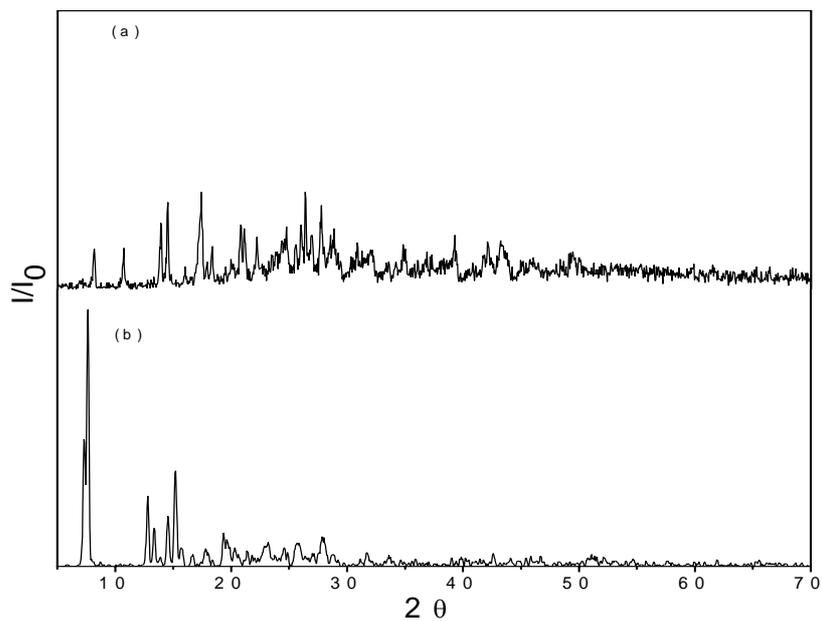


Figura 33: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Tb}(\text{4-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Tb}(\text{4-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

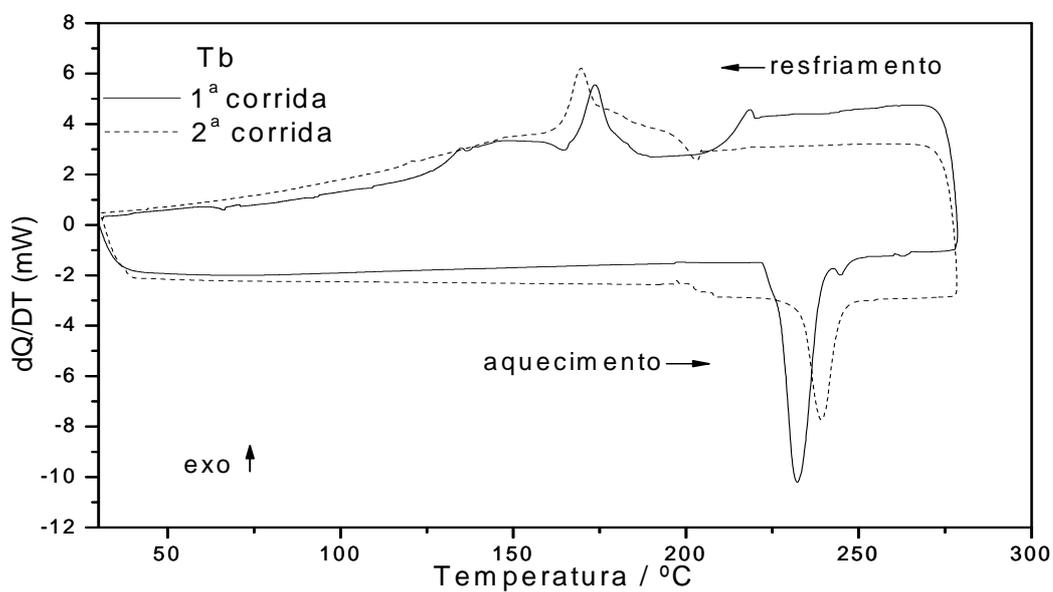


Figura 34: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de térbio.

V. 2. 9 Composto de disprósio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 35 e 36. A decomposição térmica do composto ocorre em três etapas, sendo duas etapas consecutivas entre 280-418°C e 418-475°C, com perdas de 45,36 e 22,38% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 418 e 464°C, e uma etapa lenta entre 475-715, com perda de 2,11%, atribuído decomposição térmica de dioxicarbonato de disprósio formado como intermediário. A perda de massa total até 715°C está em concordância com a formação de Dy_2O_3 como resíduo final (calcd. = 69,72%, TG = 69,85%) e confirmado pelo difratograma de raios X. O pequeno pico endotérmico em 226°C, sem perda de massa na curva TG, corresponde à transformação polimórfica enantiotrópica do composto, confirmada por difratometria de raios X (Figura 37) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 38).

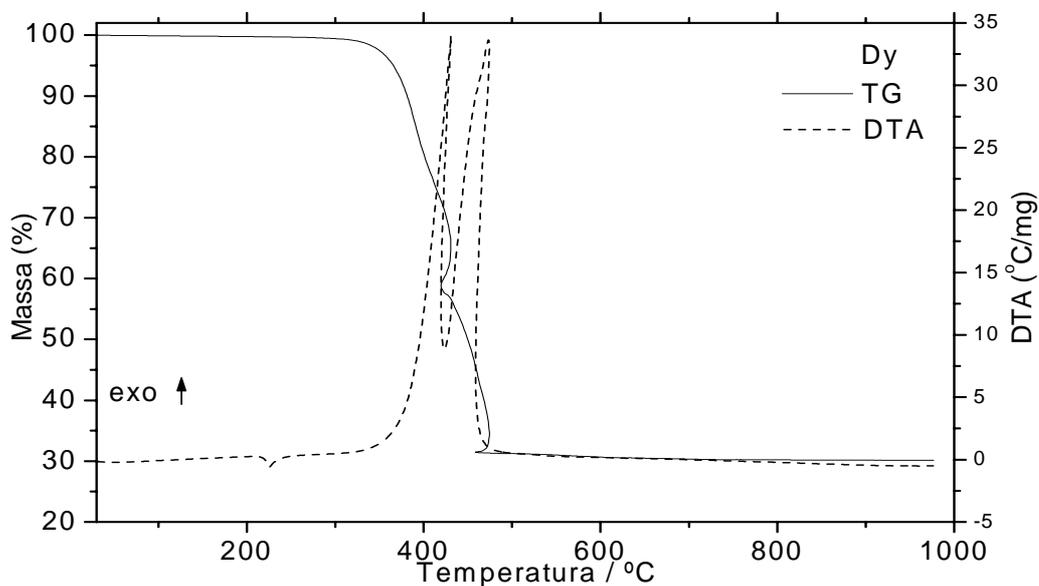


Figura 35: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de disprósio (m = 7,058 mg).

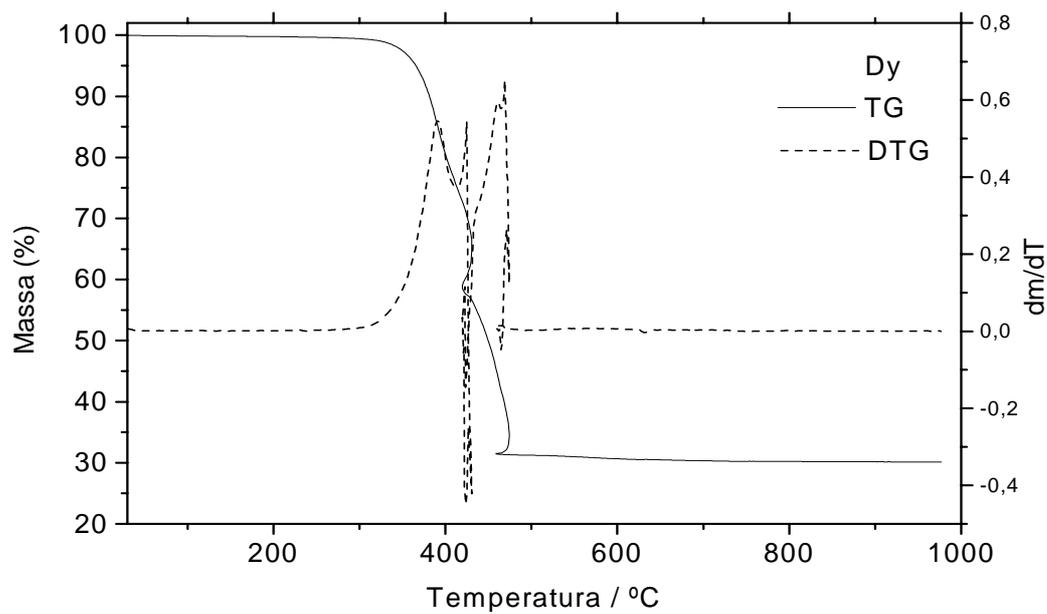


Figura 36: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de disprósio ($m = 7,058$ mg).

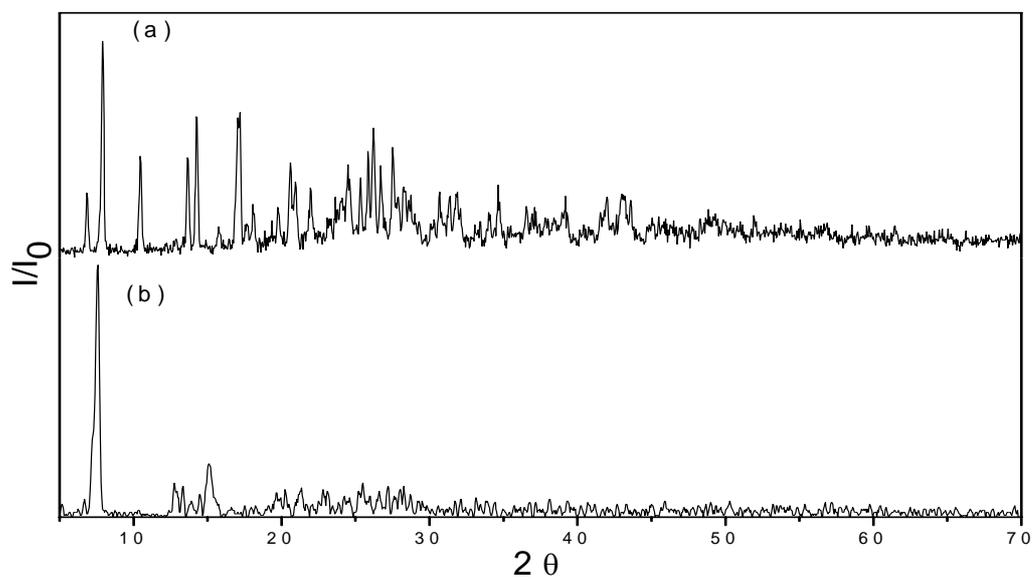


Figura 37: Difratoograma de raios x do: (a) $\text{Dy}(\text{4-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Dy}(\text{4-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C.

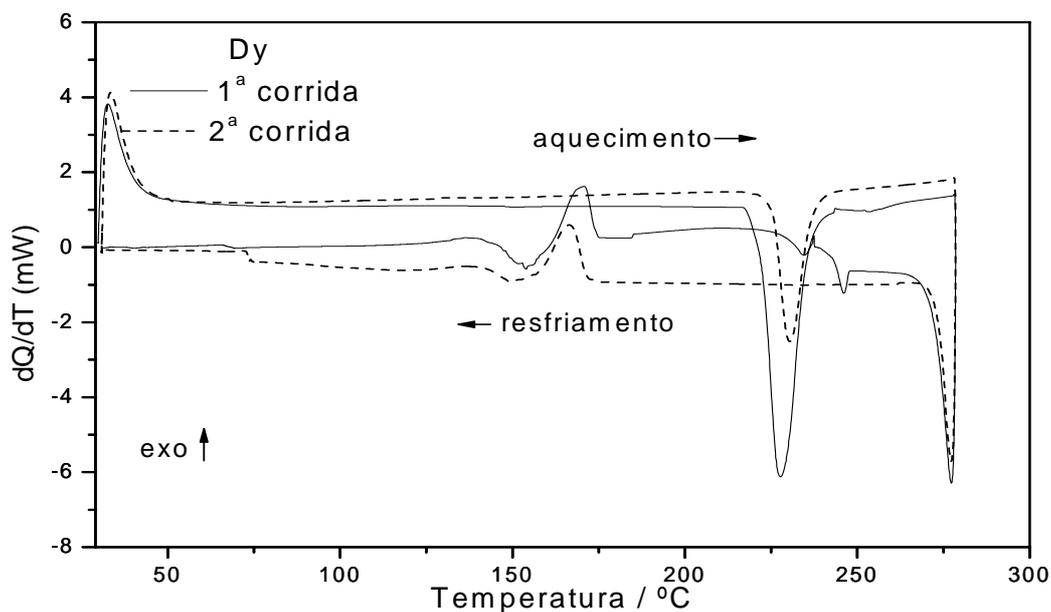


Figura 38: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de disprósio.

V. 2. 10 Composto de hólmio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 39 e 40. A decomposição térmica do composto ocorre em três etapas, sendo duas etapas consecutivas entre 280-418°C e 418-464°C, com perdas de 45,36 e 22,14% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 418 e 464°C, e uma etapa lenta entre 464-715, com perda de 2,09%, atribuído decomposição térmica de dioxicarbonato de hólmio. A perda de massa total até 715°C está em concordância com a formação de Ho_2O_3 como resíduo final (calcd. = 69,45%, TG = 69,59%) e confirmado pelo difratograma de raios X. O pequeno pico endotérmico em 222°C, sem perda de massa na curva TG, corresponde à transformação polimórfica enantiotrópica do composto, confirmada por difratometria de raios X (Figura 41) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 42).

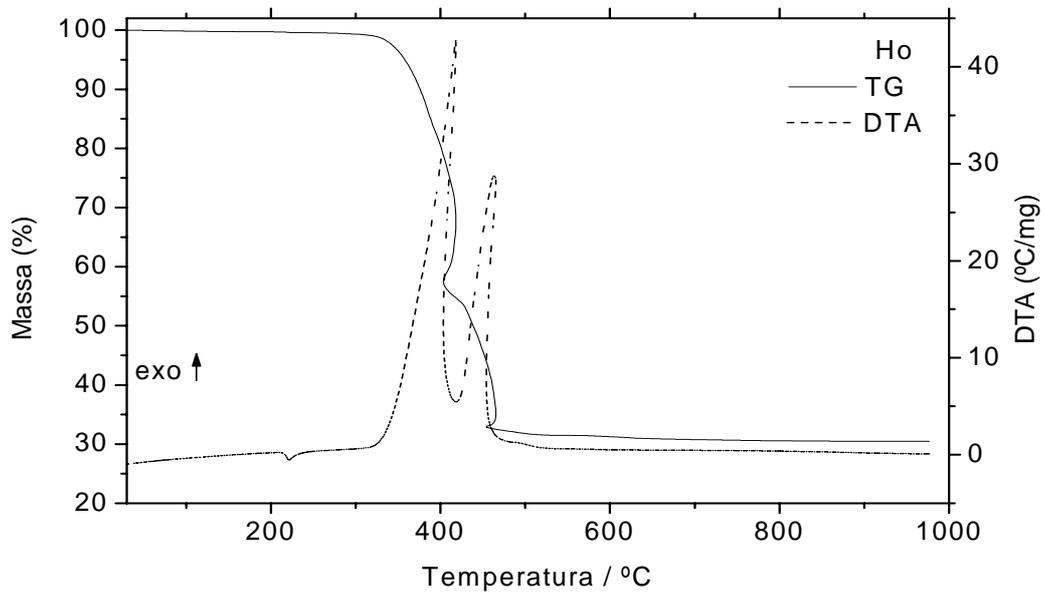


Figura 39: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de hólmio (7,077 mg).

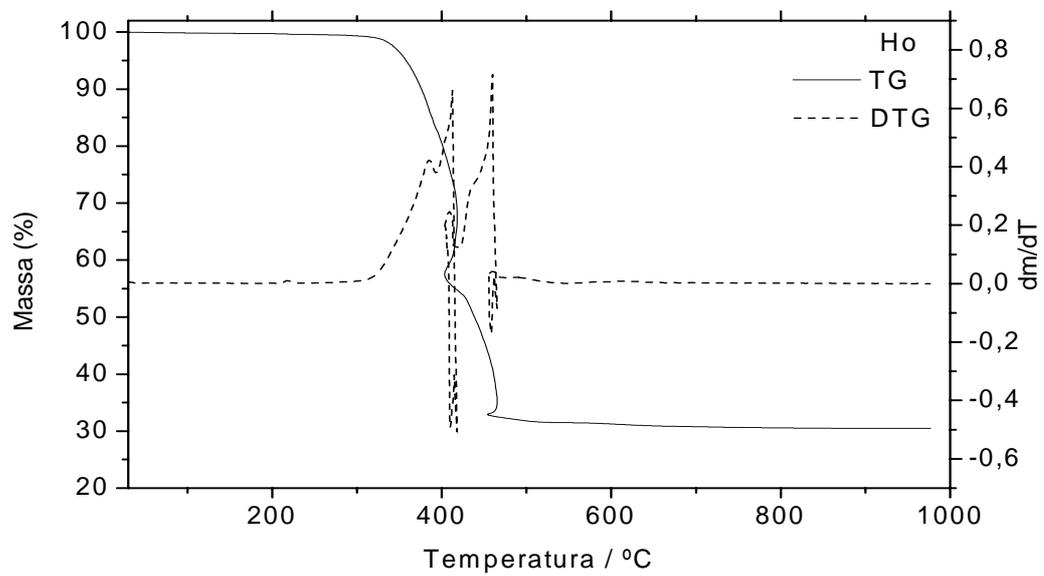


Figura 40: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de hólmio ($m = 7,077$ mg).

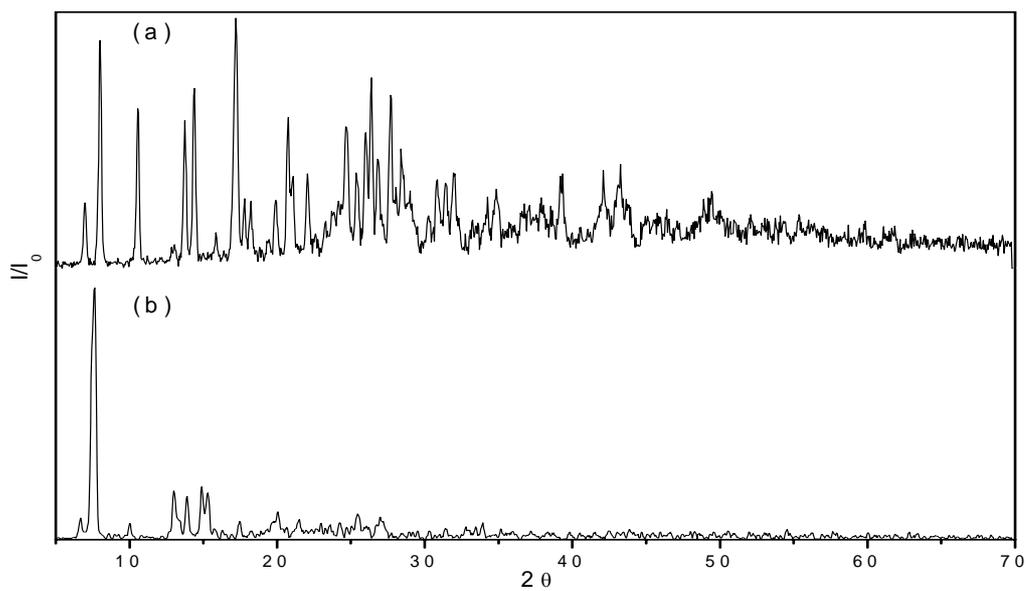


Figura 41: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Ho}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Ho}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C.

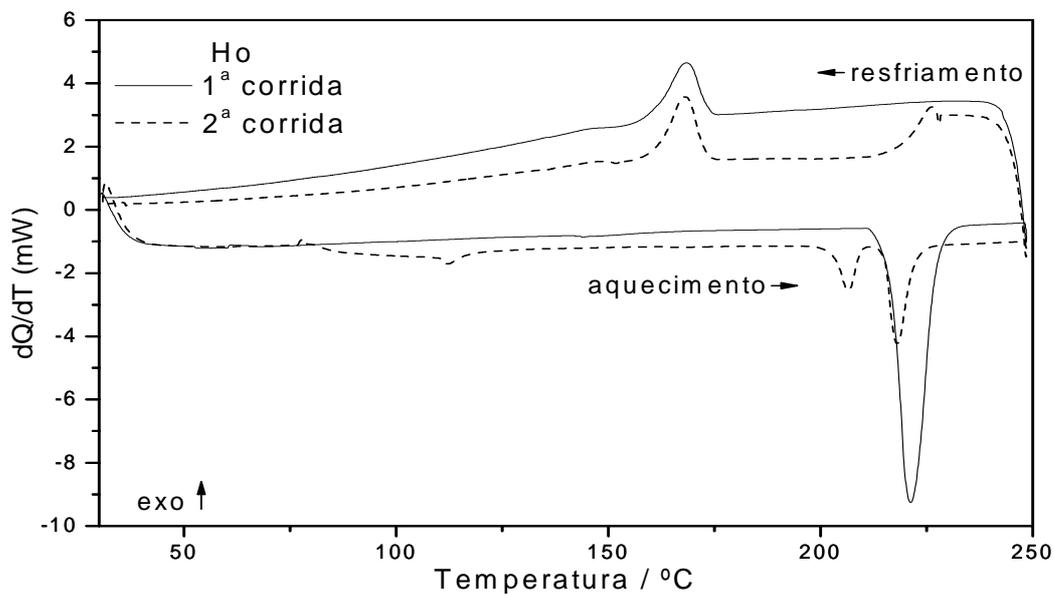


Figura 42: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de hólmio.

V. 2. 11 Composto de érbio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 43 e 44. A decomposição térmica do composto ocorre em três etapas. As duas primeiras etapas são consecutivas, ocorrem entre 280-426°C e 426-480°C, com perdas de 36,87 e 31,31% respectivamente, correspondendo aos picos exotérmicos em 426 e 480°C, e são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A última etapa ocorre de forma lenta, entre 464-715, com perda de 1,08%, e é atribuída decomposição térmica de dioxicarbonato de hólmio. Para esta última etapa não foi observado nenhum pico na curva DTA, provavelmente porque o calor absorvido não foi suficiente para produzir evento térmico. A perda de massa total até 715°C está em concordância com a formação de Er_2O_3 como resíduo final (calcd. = 69,19%, TG = 69,34%) e confirmado pelo difratograma de raios X. O pequeno pico endotérmico em 213°C, sem perda de massa na curva TG, corresponde à transformação polimórfica enantiotrópica do composto, confirmada por difratometria de raios X (Figura 45) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 46).

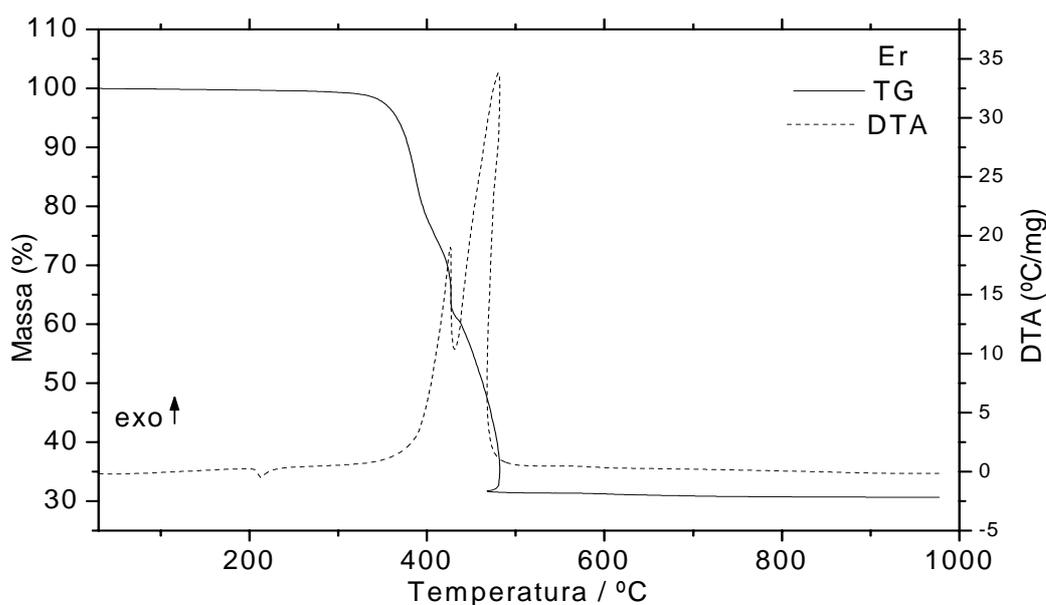


Figura 43: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de érbio ($m = 7,039$ mg).

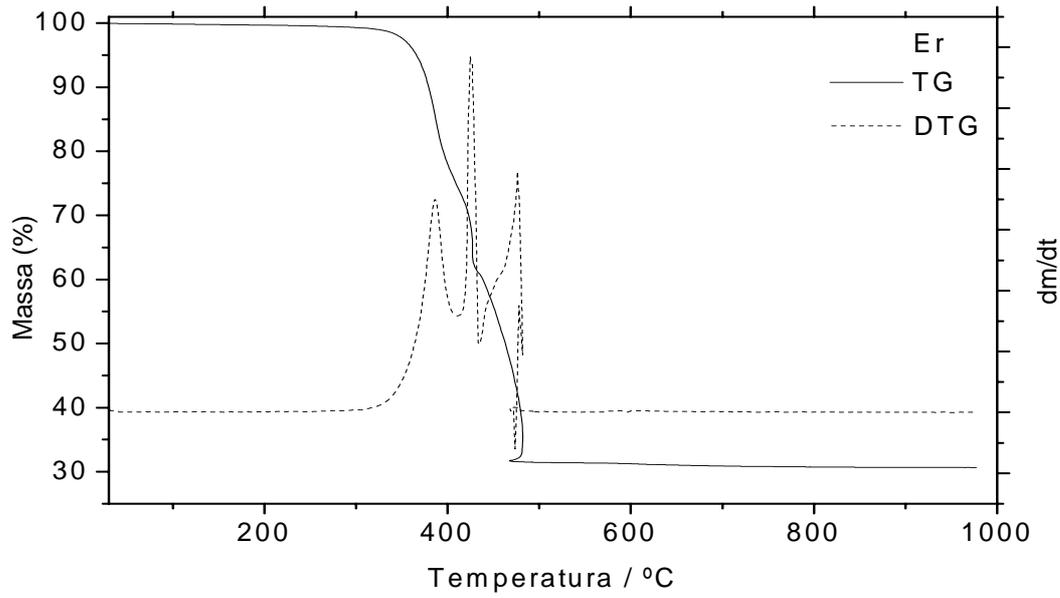


Figura 44: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de érbio ($m = 7,039$ mg).

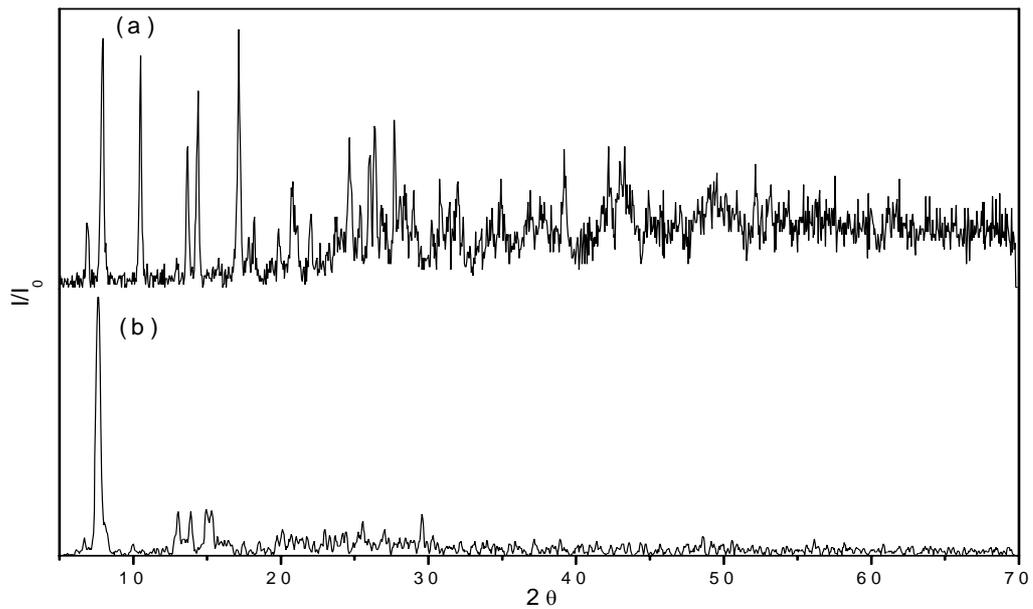


Figura 45: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Er}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Er}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

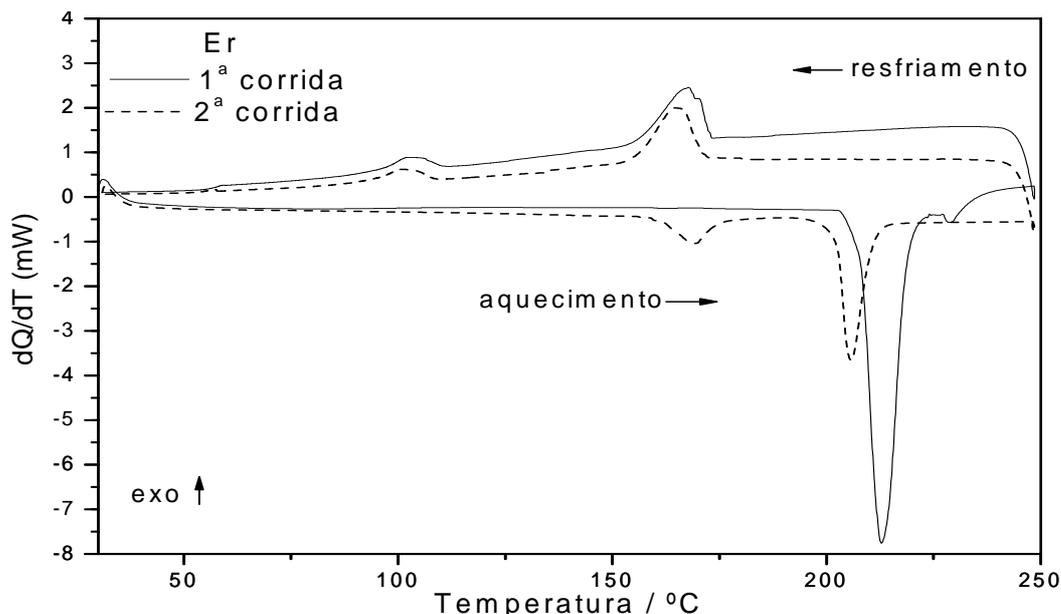


Figura 46: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de érbio.

V. 2. 12 Composto de túlio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 47 e 48. A decomposição térmica ocorre em três etapas entre 280-710°C. As duas primeiras etapas são consecutivas, entre 280-431°C e 431-470°C, com perdas de 42,06% e 25,74%, respectivamente, sendo atribuídas à oxidação da matéria orgânica para a primeira e oxidação da matéria orgânica seguida de combustão para a segunda. A última etapa, com perda de 0,77%, é atribuída a decomposição do dioxicarbonato de túlio ao seu respectivo óxido Tm_2O_3 como resíduo final (Calcd. = 69,00% - TG = 68,57%). Nesta etapa não houve calor suficiente para produzir evento térmico na curva DTA. O pequeno pico endotérmico em 207°C, sem perda de massa na curva TG, é atribuído à transição polimórfica enantiotrópica, confirmada por difratometria de raios X (Figura 49) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 50).

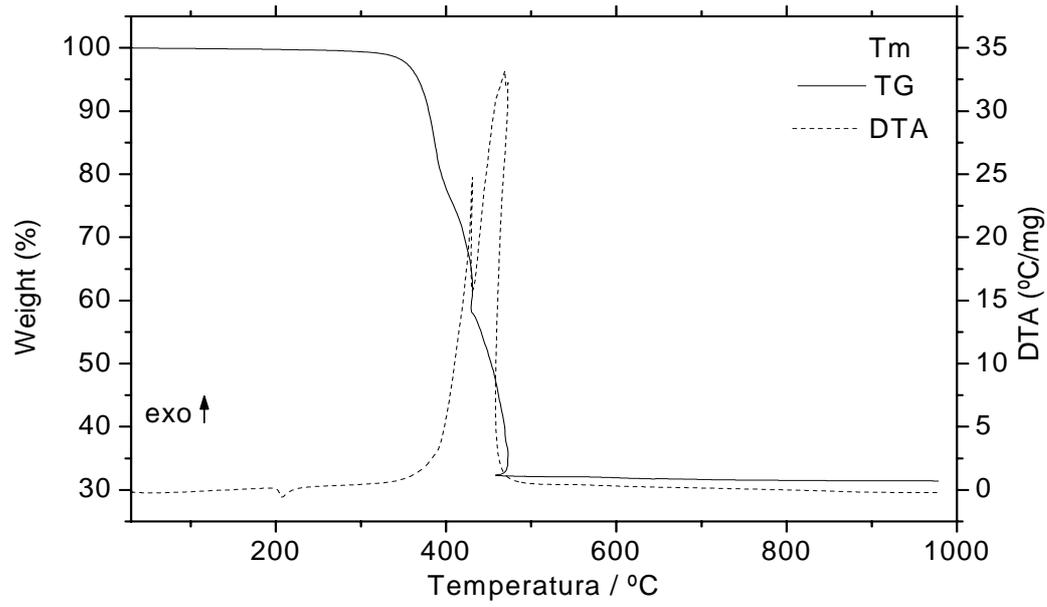


Figura 47: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de túlio ($m = 7,108$ mg).

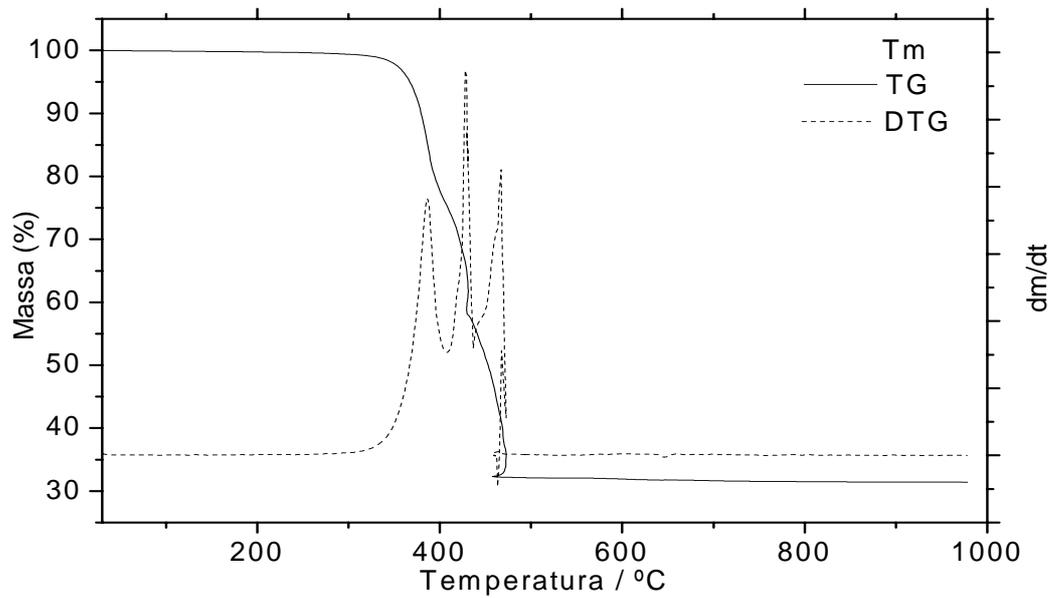


Figura 48: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de túlio ($m = 7,108$ mg).

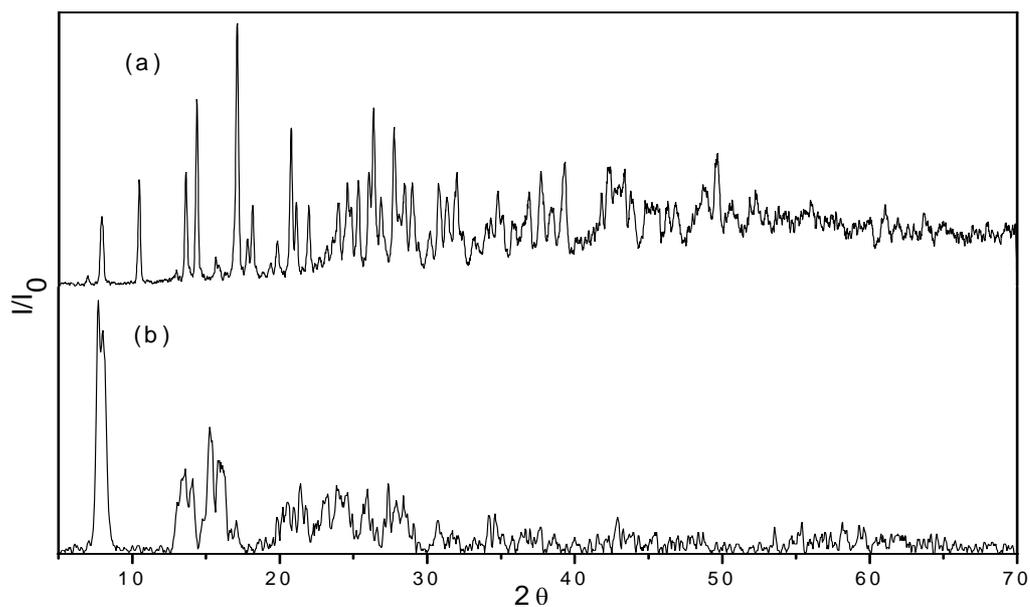


Figura 49: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Tm}(\text{4-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Tm}(\text{4-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C.

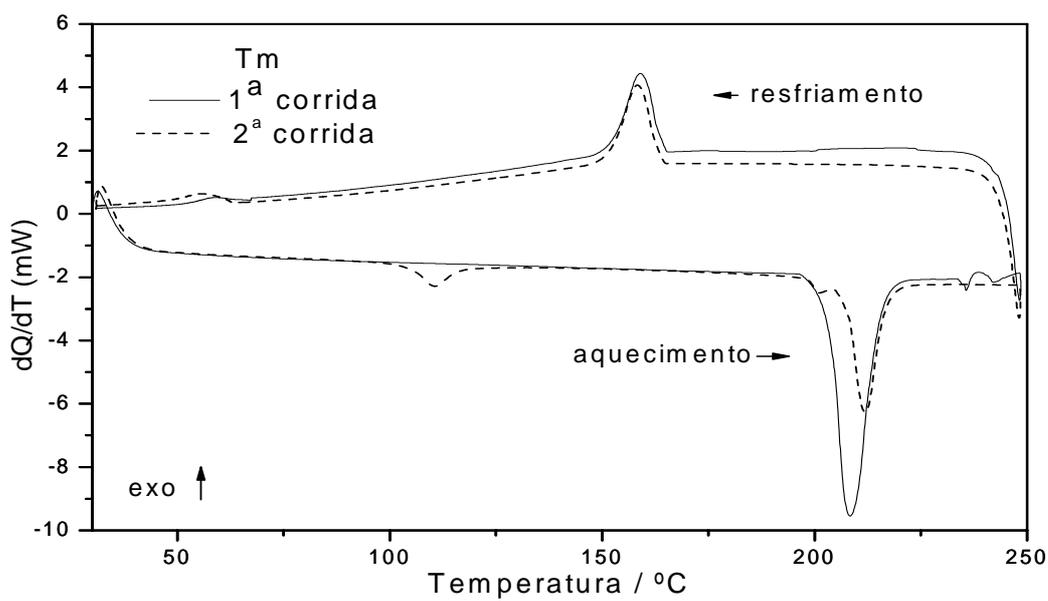


Figura 50: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de túlio.

V. 2. 13 Composto de itérbio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 51 e 52. A decomposição térmica deste composto acontece em três etapas, entre 280-750°C. A primeira e segunda etapa ocorrem entre 280-425°C e 425-475°C, com perdas de massa de 49,49 e 16,29%, respectivamente. São atribuídas à oxidação da matéria orgânica (primeira) e oxidação da matéria orgânica seguida de combustão (segunda). A última etapa acontece por meio de processo lento, entre 475-750°C, com perda de 2,83%; é atribuída à decomposição do dioxicarbonato de itérbio ao respectivo óxido, Yb_2O_3 (Calcd. = 68,55 ; TG = 68,61). Os pequenos picos endotérmicos em 197°C e 212°C são atribuídos às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas, respectivamente. Estas foram confirmadas por difratometria de raios X (Figura 53) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 54).

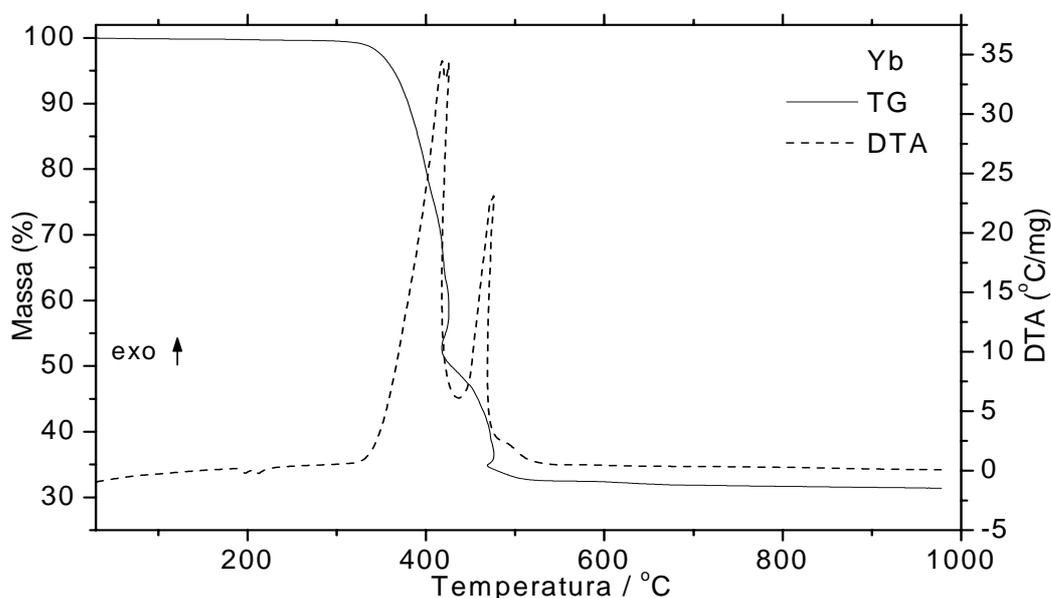


Figura 51: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de itérbio (m = 7,121 mg).

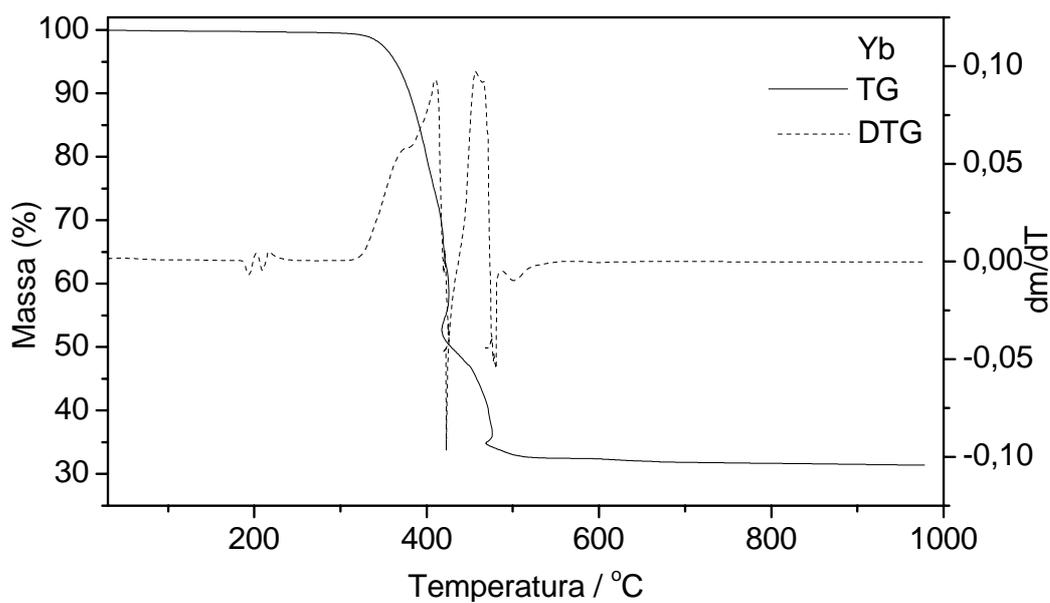


Figura 52: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de itérbio ($m = 7,121$ mg).

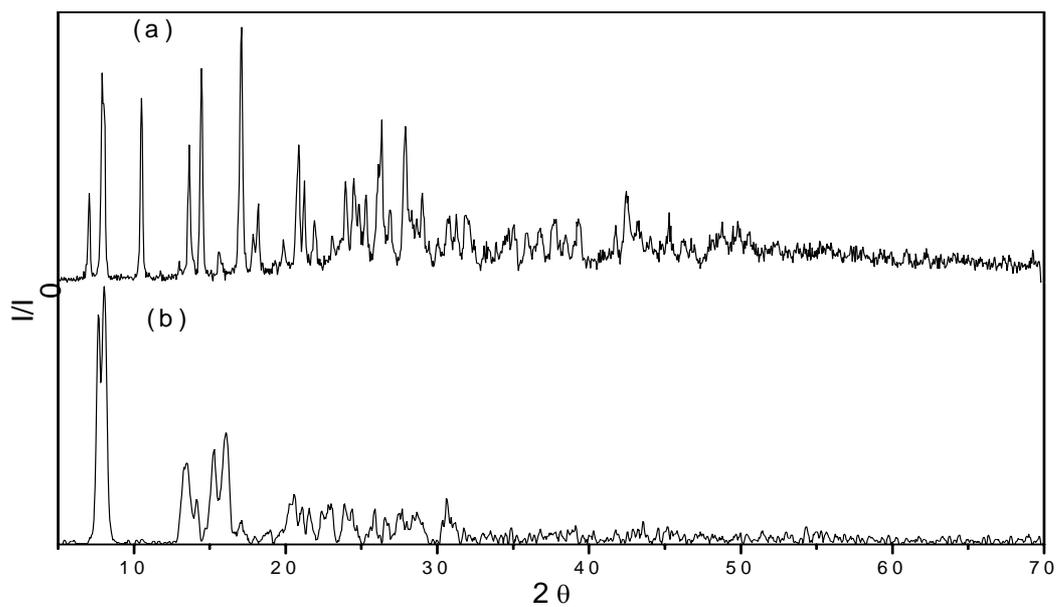


Figura 53: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Yb}(4\text{-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Yb}(4\text{-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C.

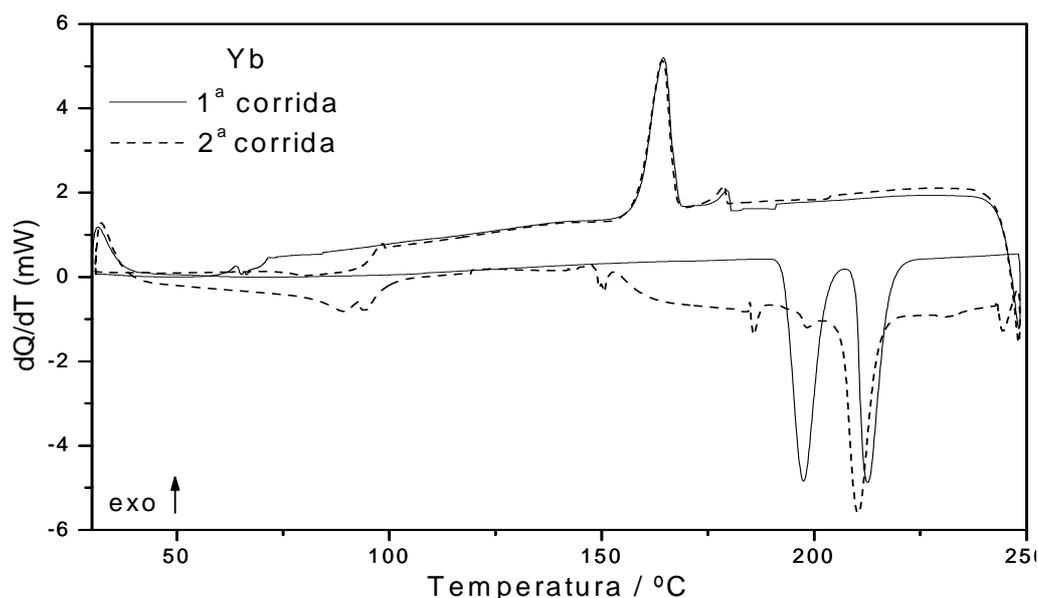


Figura 54: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de itérbio.

V. 2. 14 Composto de lutécio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 55 e 56. A decomposição térmica deste composto acontece em três etapas, entre 280-720°C. A primeira e segunda etapa ocorrem entre 280-410°C e 410-488°C, com perdas de massa de 30,04% e 35,56%, respectivamente; são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A última etapa acontece por meio de processo lento, entre 488-720°C, com perda de 2,20%; é atribuída à decomposição do dioxicarbonato de lutécio ao respectivo óxido, Lu_2O_3 (Calcd. = 68,33 ; TG = 67,80). Os pequenos picos endotérmicos em 190°C e 211°C são atribuídos às transformações polimórficas monotrópicas e enantiotrópicas, respectivamente. Estas foram confirmadas por difratometria de raios X (Figura 57) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 58).

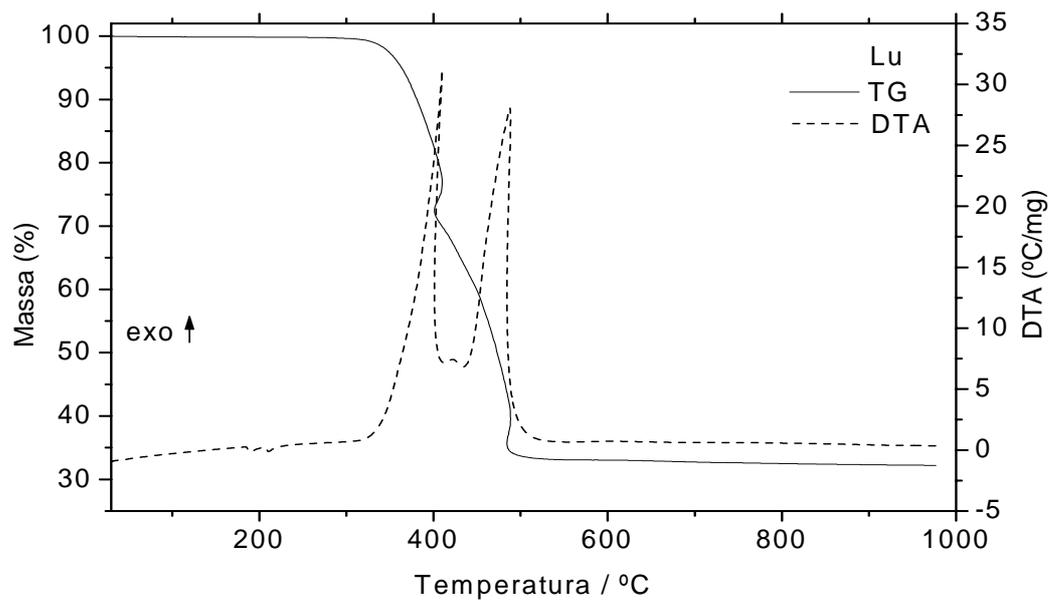


Figura 55: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de lutécio ($m = 7,278$ mg).

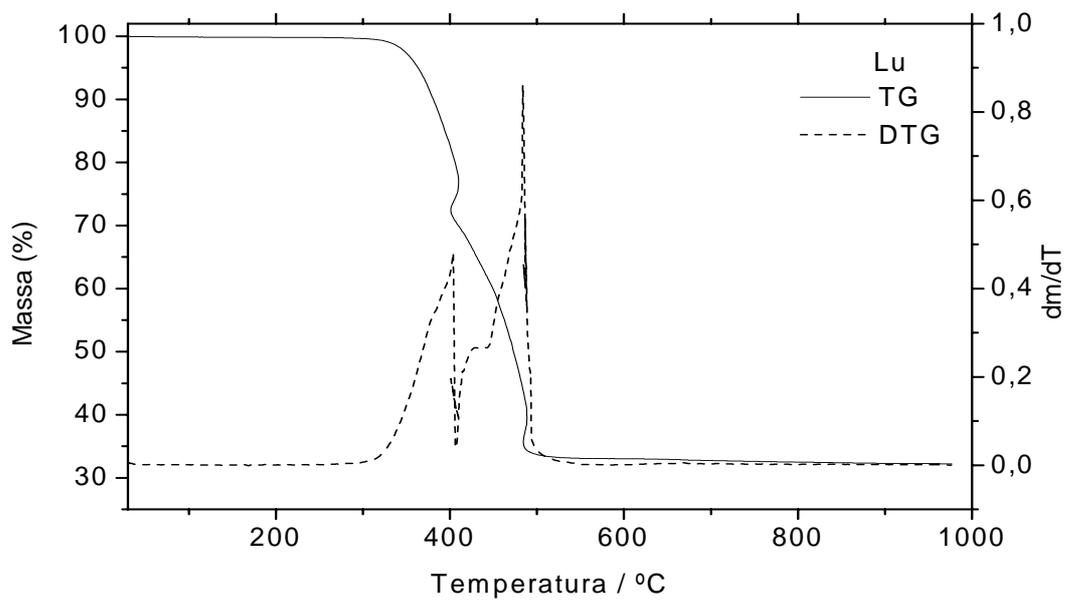


Figura 56: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de lutécio ($m = 7,278$ mg).

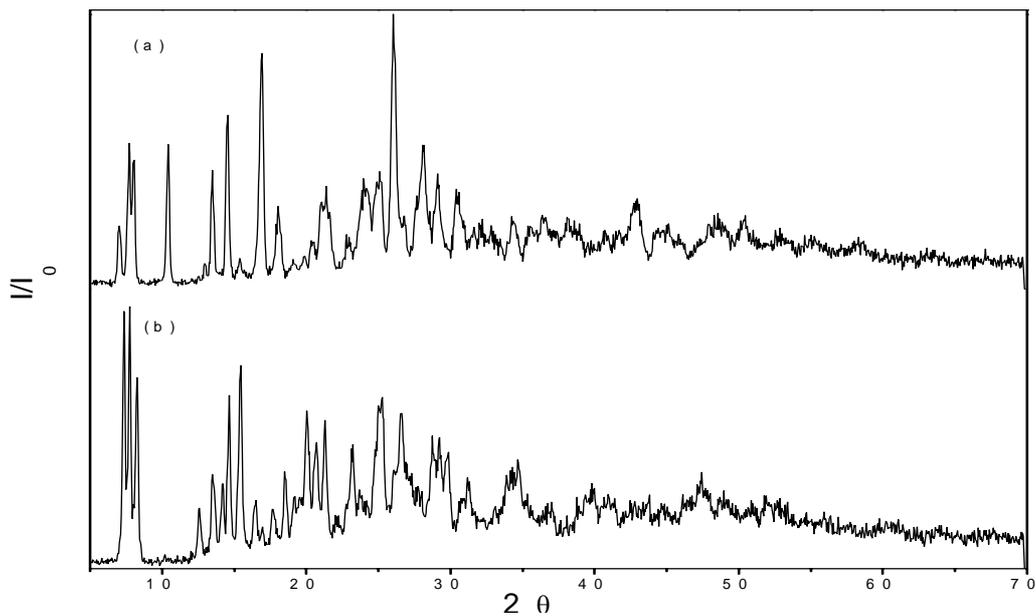


Figura 57: Difratoograma de raios X do: (a) $\text{Lu}(\text{4-MeO-Bz})_3$; (b) $\text{Lu}(\text{4-MeO-Bz})_3$ aquecido até 280°C ; (4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato).

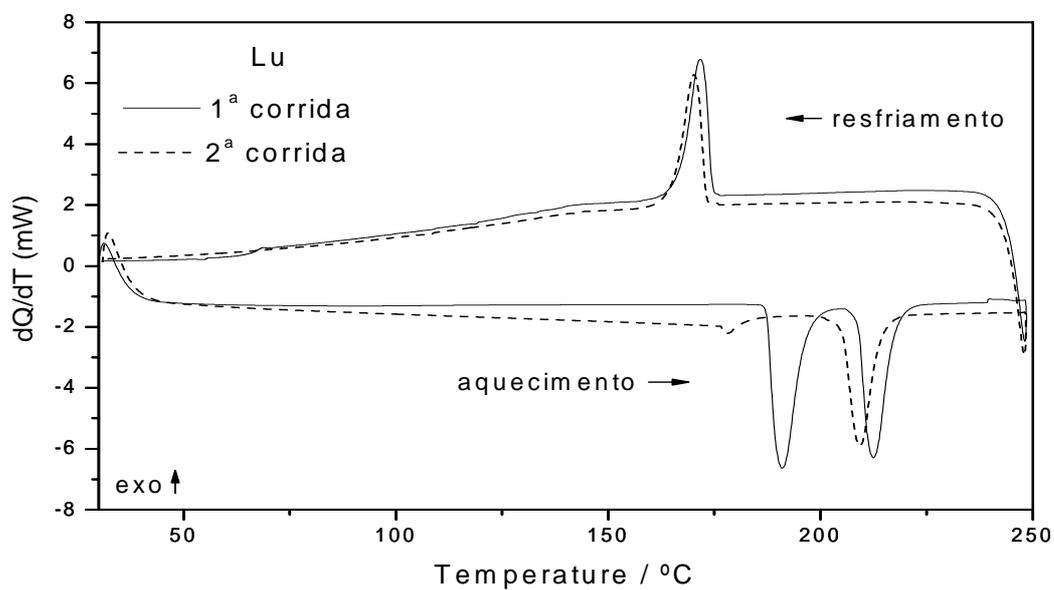


Figura 58: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de lutécio.

V. 2. 15 Composto de ítrio

As curvas TG-DTA e TG/DTG são apresentadas nas figuras 59 e 60. A decomposição térmica deste composto acontece em três etapas, entre 280-700°C. A primeira e segunda etapa são consecutivas e ocorrem entre 280-431°C e 431-480°C, com perdas de massa de 45,99% e 31,61%, respectivamente; são atribuídas à oxidação da matéria orgânica. A última etapa acontece por meio de processo lento, entre 480-700°C, com perda de 1,26%; é atribuída à decomposição do dioxicarbonato de ítrio ao respectivo óxido, Y_2O_3 (Calcd. = 79,18 ; TG = 78,86). O pequeno pico endotérmico em 212°C é atribuído à transformação polimórfica enantiotrópica, respectivamente, confirmada por difratometria de raios X (Figura 61) e curvas DSC de aquecimento e resfriamento (Figura 62).

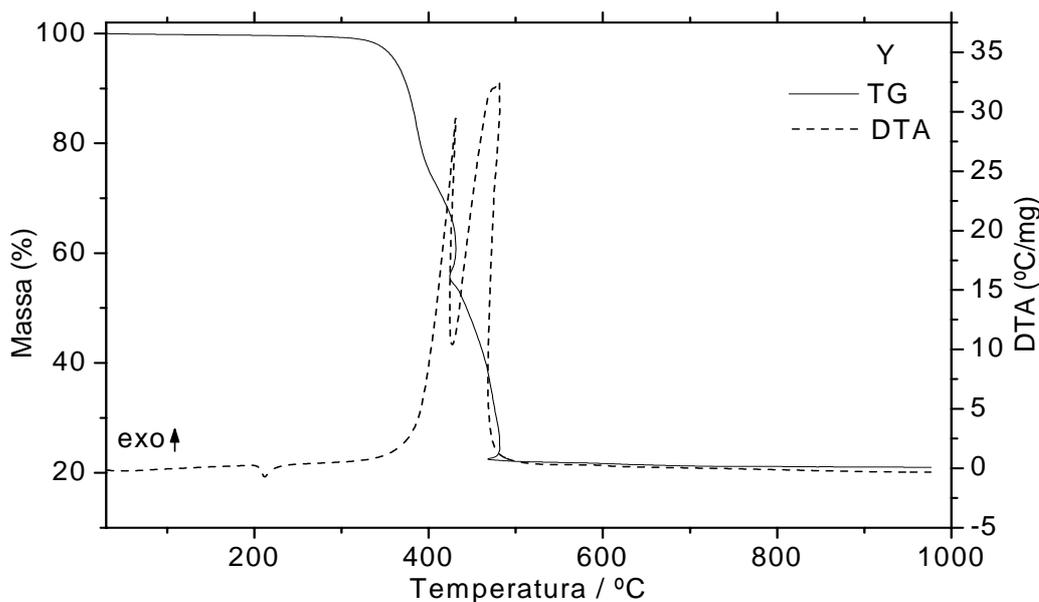


Figura 59: Curvas TG-DTA do 4-metoxibenzoato de ítrio (m = 7,311 mg).

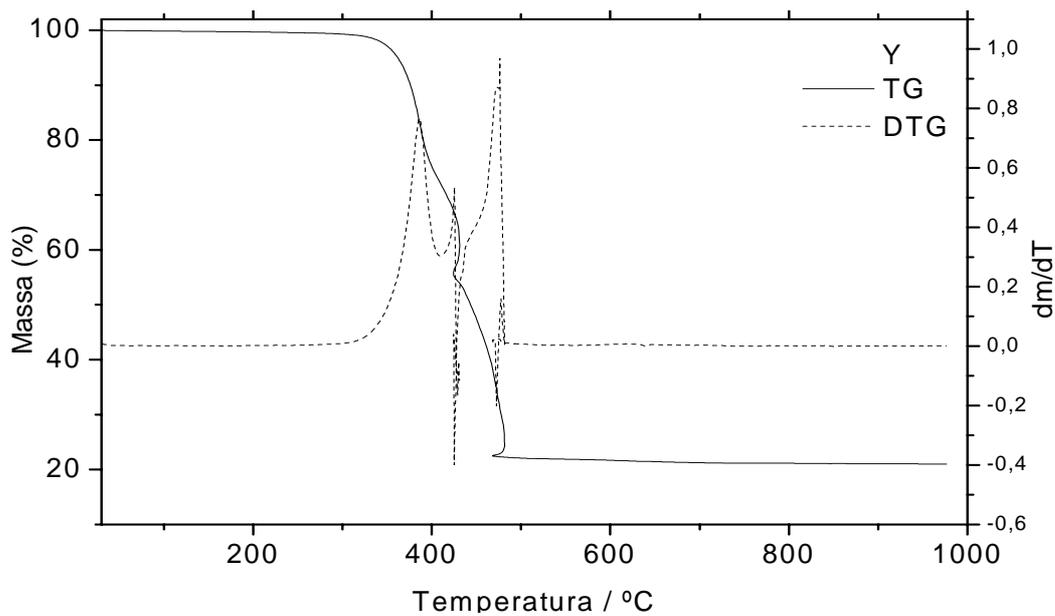


Figura 60: Curvas TG/DTG do 4-metoxibenzoato de ítrio. (m = 7,311 mg).

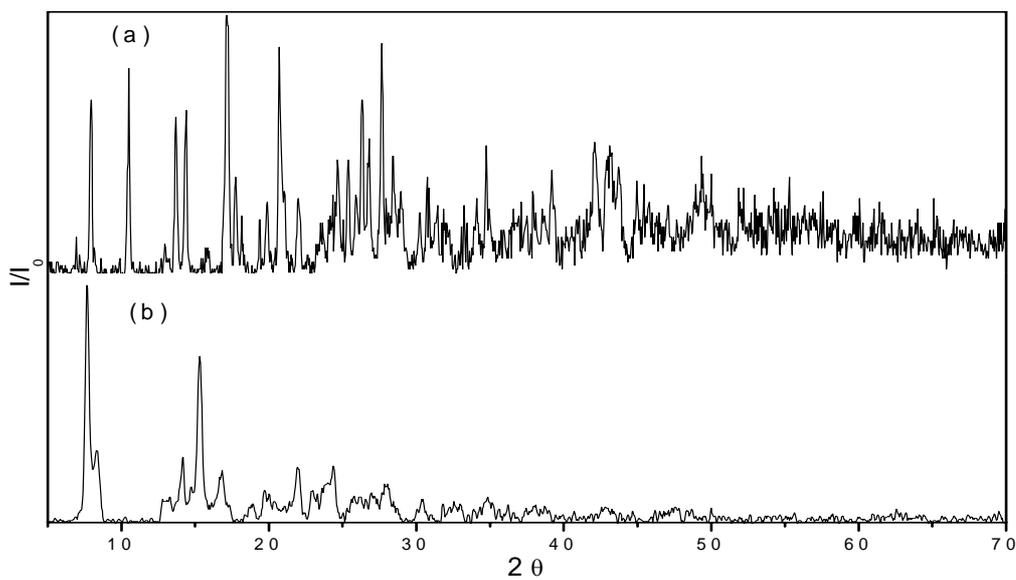


Figura 61: Difratoograma de raios X do: (a) Y(4-MeO-Bz)₃; (b) Y(4-MeO-Bz)₃ aquecido até 280°C.

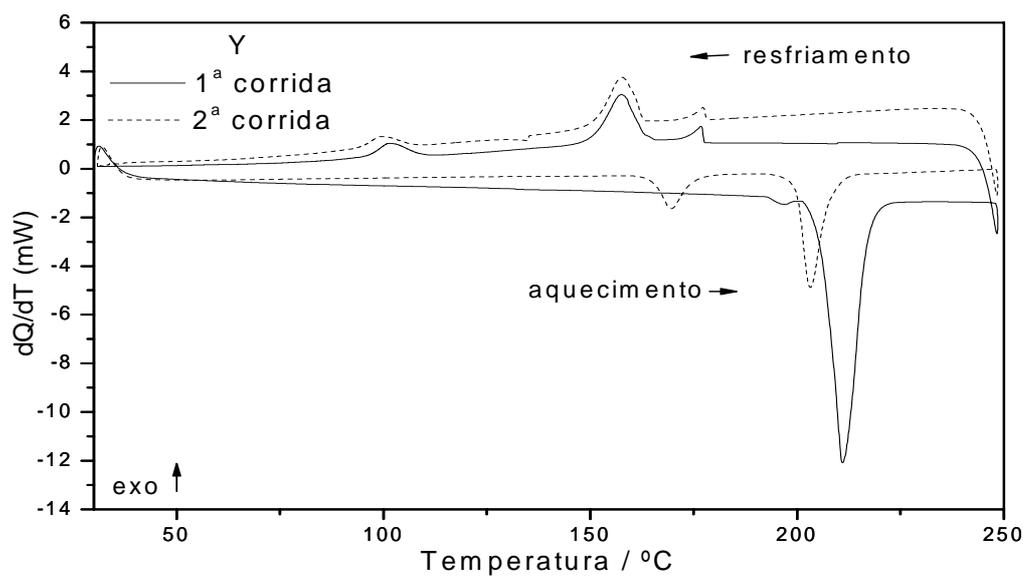


Figura 62: Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do 4-metoxibenzoato de ítrio.

V.3 Dados Analíticos

A tabela 4 apresenta os dados analíticos dos compostos sintetizados. Estes resultados permitiram estabelecer a estequiometria destes compostos, os quais estão de acordo com a fórmula geral $M(L)_3 \cdot nH_2O$ onde M representa os íons lantanídeos (III) e ítrio (III), L representa o 4-metoxibenzoato, com $n = 0$ para Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), $n = 1,5$ para Ce(III), $n = 2$ para La(III) e Pr(III), e $n = 2,5$ para Nd (III).

Tabela 4: Dados Analíticos dos compostos $M(L)_3 \cdot n H_2O^*$

Composto	Metal (%)			Perda de		H ₂ O (%)		C (%)		H (%)		Resíduo Final
	Calcd	EDTA	TG	Ligante (%)		Calcd	TG	Calcd	AE	Calcd	AE	
				Calcd	TG							
La(L) ₃ ·2H ₂ O	22,11	22,28	22,04	68,34	68,30	5,74	5,85	45,86	45,44	4,02	4,02	La ₂ O ₃
Ce(L) ₃ ·1.5H ₂ O	22,58	22,23	22,26	67,91	68,26	4,36	4,40	46,45	45,77	3,66	3,81	CeO ₂
Pr(L) ₃ ·2H ₂ O	22,35	22,44	22,37	67,28	67,32	5,72	5,66	45,72	44,45	3,68	4,03	Pr ₆ O ₁₁
Nd(L) ₃ ·2.5H ₂ O	22,44	22,25	22,65	66,82	66,98	7,04	6,60	44,85	46,59	3,69	3,82	Nd ₂ O ₃
Sm(L) ₃	24,90	25,01	25,34	71,12	70,62	-	-	47,74	47,06	3,51	3,32	Sm ₂ O ₃
Eu(L) ₃	25,10	25,24	25,16	70,94	70,88	-	-	47,61	46,88	3,50	3,11	Eu ₂ O ₃
Gd(L) ₃	25,75	25,65	25,81	70,32	70,16	-	-	47,20	46,59	3,47	2,88	Gd ₂ O ₃
Tb(L) ₃	25,95	26,12	25,87	69,48	69,49	-	-	47,06	46,33	3,46	3,09	Tb ₄ O ₇
Dy(L) ₃	26,38	26,48	26,24	69,72	69,85	-	-	46,80	46,29	3,44	3,65	Dy ₂ O ₃
Ho(L) ₃	26,67	26,86	26,61	69,45	69,59	-	-	46,61	46,02	3,43	3,42	Ho ₂ O ₃
Er(L) ₃	26,95	26,67	26,78	69,18	69,26	-	-	46,43	45,72	3,42	2,64	Er ₂ O ₃
Tm(L) ₃	27,14	27,49	27,52	69,00	68,57	-	-	46,31	45,38	3,41	3,25	Tm ₂ O ₃
Yb(L) ₃	27,62	27,75	27,57	68,55	68,61	-	-	46,09	45,35	3,39	3,04	Yb ₂ O ₃
Lu(L) ₃	27,84	27,90	28,34	68,33	67,80	-	-	45,87	45,15	3,38	3,69	Lu ₂ O ₃
Y(L) ₃	16,39	16,50	16,50	79,18	78,86	-	-	53,15	52,16	3,91	4,57	Y ₂ O ₃

*L = 4-metoxibenzoato

AE = análise elementar

V. 4 Curvas DSC

As curvas DSC dos compostos são apresentadas na figura 63. Estas curvas apresentam picos endotérmicos e exotérmicos, todos de acordo com as perdas de massa observadas nas curvas TG.

O pico endotérmico entre 100-167°C (La); 92-155 (Ce); 94-140 (Pr) e 50-150 (Nd) é atribuído para a desidratação. As entalpias de desidratação encontradas foram: 139.63 KJ mol⁻¹ (La), 57.19 KJ mol⁻¹ (Ce), 69.07 KJ mol⁻¹ (Pr) e 78.98 KJ mol⁻¹ (Nd).

Os picos endotérmicos observados em todos os compostos, sem apresentar perda de massa, são atribuídos às transformações polimórficas:

- monotrópicas : 245°C (Ce) ; 245°C (Sm) ; 242°C (Eu) ; 239°C (Gd) ; 201°C (Yb) e 191°C (Lu).

- enantiotrópicas: 275°C (La); 268°C (Ce); 276°C (Pr) ; 282°C (Nd) ; 255°C (Sm) ; 268°C(Eu) ; 263°C (Gd) ; 233°C (Tb) ; 229°C (Dy) ; 227°C (Ho) ; 216°C (Er) ; 209°C (Tm) ; 216°C (Yb) ; 215°C (Lu) e 214°C (Y).

- Os picos exotérmicos consecutivos e sobrepostos são atribuídos à oxidação da matéria orgânica.

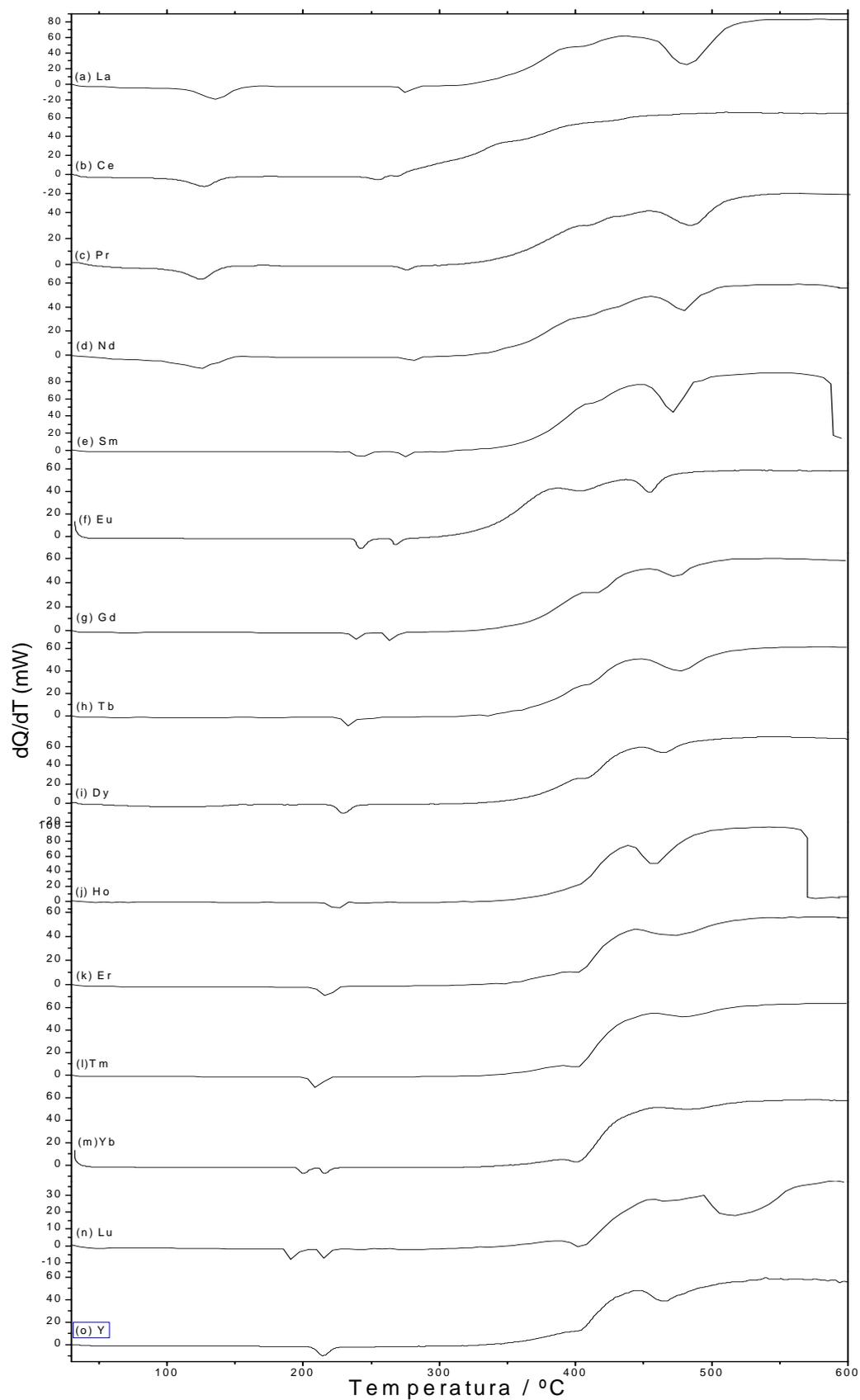


Figura 63: Curvas DSC dos 4-metoxibenzoatos de: (a) La; (b) Ce; (c) Pr; (d) Nd; (e) Sm; (f) Eu; (g) Gd; (h) Tb; (i) Dy; (j) Ho; (k) Er; (l) Tm; (m) Yb; (n) Lu; (o) Y.

V.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação infravermelha em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no composto⁶³.

V. 5. 1 Descrição dos principais grupos vibracionais do ácido 4-metoxibenzóico

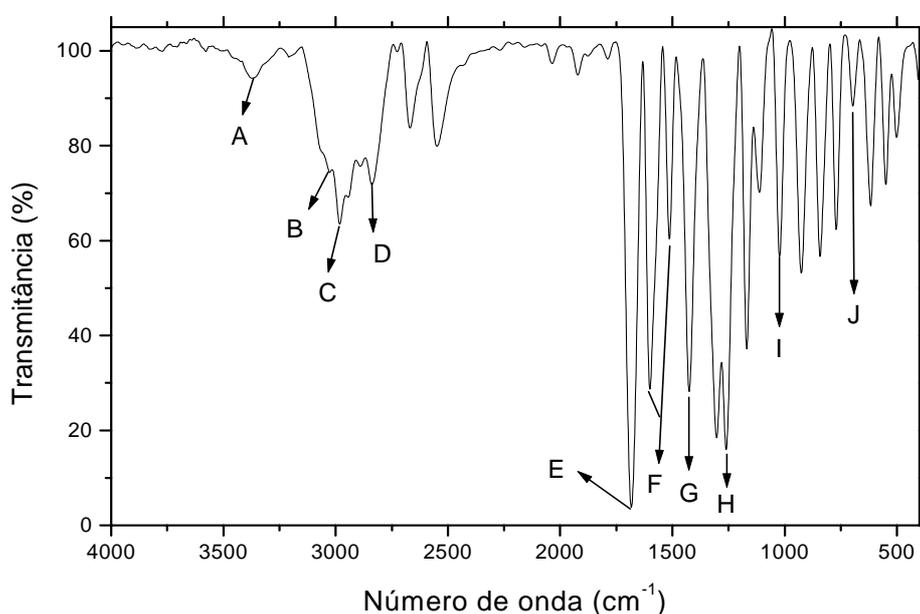


Figura 64: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-metoxibenzóico.

As principais bandas de absorção do ácido 4-metoxibenzóico estão indicadas na Figura 5:

- A➔ Estiramento OH referente às águas de hidratação (3371 cm⁻¹);
- B➔ Estiramento O—H do ácido, devido à formação de ligações hidrogênio (3371 cm⁻¹);
- C➔ Estiramento assimétrico C—H (CH₃) (2982 cm⁻¹);
- D➔ Estiramento simétrico C—H (CH₃) (2837 cm⁻¹);
- E➔ Estiramento C = O carboxílico do dímero (1684 cm⁻¹);
- F➔ Estiramento C = C do anel (1601 e 1512 cm⁻¹);
- G➔ Deformação angular no plano C—O—H (1425 cm⁻¹);

- H→ Estiramento assimétrico C—O—C (1261 cm^{-1});
- I→ Estiramento simétrica C—O—C (1024 cm^{-1}).
- J→ Deformação angular fora do plano C = C do anel (696 cm^{-1}).

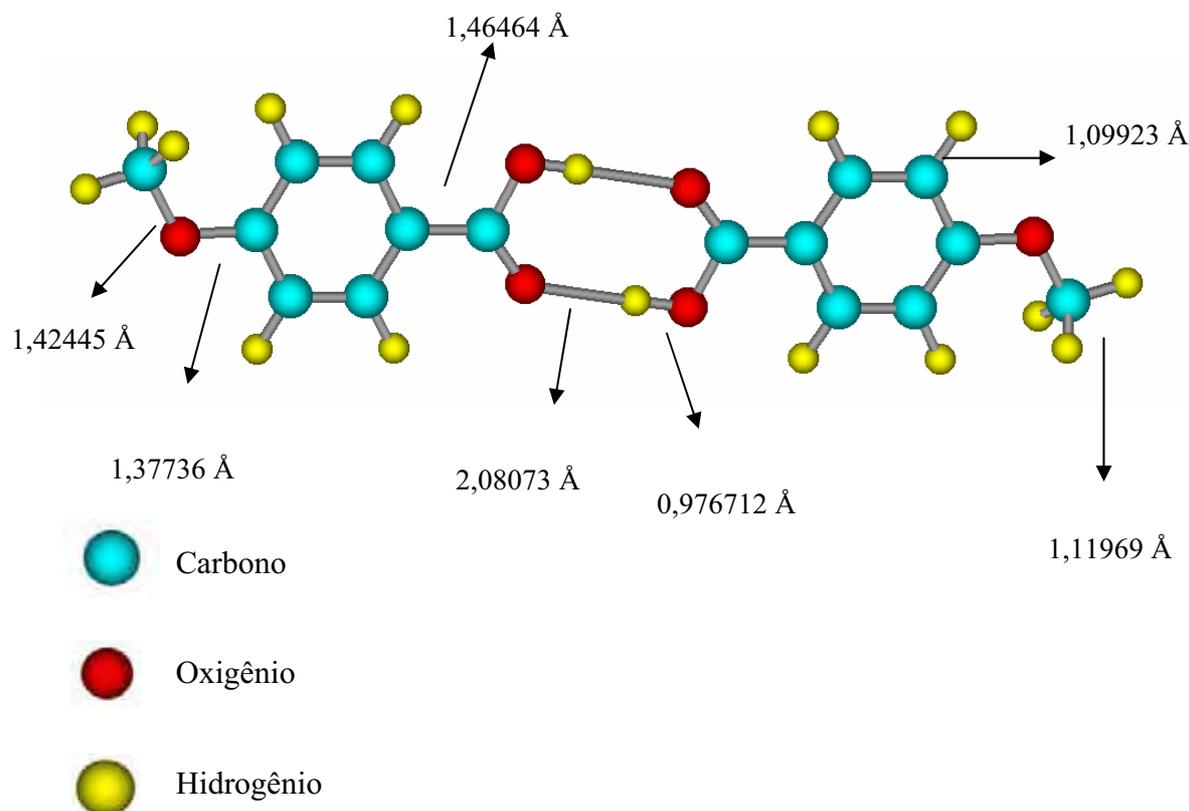


Figura 65: Estrutura do dímero do ácido 4-metoxibenzóico otimizada no programa HyperChem 6.01 pelo método semi-empírico AM1.

V. 5. 2 Análise dos dados espectroscópicos dos 4 metoxibenzoatos metálicos

Os dados espectroscópicos dos 4-metoxibenzoatos metálicos considerados neste trabalho são apresentados na tabela 5; os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados na figura 67. A investigação foi feita principalmente na faixa de $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$, porque esta região apresenta grande potencial de informações acerca dos sítios de coordenação. Nesta região o íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico ($\nu_{\text{assim.}}$), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda referente ao estiramento simétrico ($\nu_{\text{sim.}}$), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . A

substituição do estiramento axial do C = O carboxílico do dímero do ácido 4-metoxibenzóico (1684 cm^{-1}) pelos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato indicam a formação dos complexos metálicos.

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas⁶⁴:

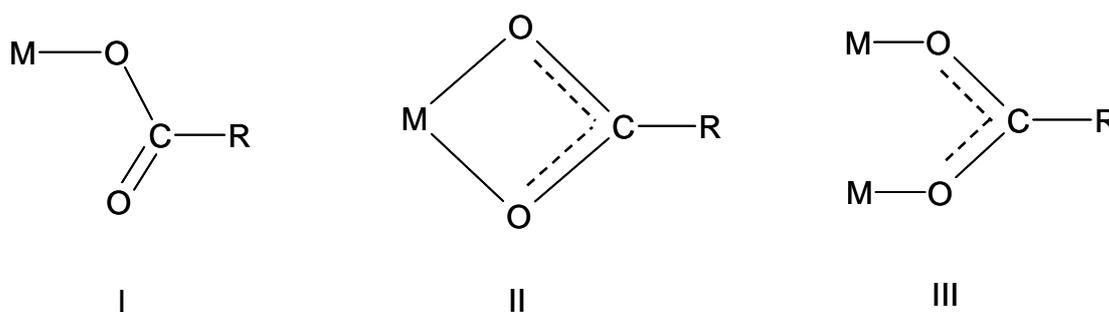


Figura 66: Estruturas características dos complexos formados pelo grupo carboxilato: I - complexos unidentados; II - complexos quelantes bidentados; III - complexos em ponte.

Estudos realizados por DEACON E PHILLIPS⁶⁵ verificaram que ao se considerar o valor $\Delta\nu$ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim.}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim.}}(\text{COO}^-)$], os valores deste $\Delta\nu$ para a estrutura I são muito maiores do que os observados em compostos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de $\Delta\nu$ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são também menores que os apresentados pelo sal de sódio.

O 4-metoxibenzoato de sódio apresentou bandas intensas localizadas em 1543 cm^{-1} e 1416 cm^{-1} que são atribuídas às frequências assimétricas e simétricas do grupo carboxilato⁶³, respectivamente, o que resultou em um $\Delta\nu = 127$. Os 4-metoxibenzoatos metálicos apresentaram valores de $\Delta\nu$ menores que o do sal de sódio e com base nos dados da literatura^{24, 29, 64, 65}, sugerem que o grupo carboxilato atua provavelmente como um ligante quelante bidentado (estrutura II da figura 66), bidentado em ponte (estrutura III da figura 66), ou com

as duas formas concomitantemente, dando origem a complexos poliméricos. Isto é corroborado pelas baixas solubilidades apresentadas por estes compostos em solução aquosa.

Tabela 5: Dados espectroscópicos para os 4-metoxibenzoatos metálicos.^a

Composto	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)^{\text{b}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)^{\text{b}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu^{\text{c}}$
NaL	1543 _f	1416 _f	127
La(L) ₃ .2H ₂ O	1524 _f	1421 _f	103
Ce(L) ₃ .1,5H ₂ O	1522 _f	1416 _f	106
Pr(L) ₃ .2H ₂ O	1522 _f	1418 _f	104
Nd(L) ₃ .2,5H ₂ O	1522 _f	1416 _f	106
Sm(L) ₃	1508 _f	1387 _f	121
Eu(L) ₃	1508 _f	1393 _f	115
Gd(L) ₃	1510 _f	1394 _f	116
Tb(L) ₃	1510 _f	1393 _f	117
Dy(L) ₃	1510 _f	1400 _f	110
Ho(L) ₃	1510 _f	1400 _f	110
Er(L) ₃	1512 _f	1404 _f	108
Tm(L) ₃	1512 _f	1404 _f	108
Yb(L) ₃	1514 _f	1410 _f	104
Lu(L) ₃	1518 _f	1412 _f	106
Y(L) ₃	1514 _f	1410 _f	104

^a f = forte; m = média; L = 4-metoxibenzoato

^b ν_{as} e ν_{sym} = vibrações simétrica e assimétrica do grupo COO^- , respectivamente.

^c $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sym}}$

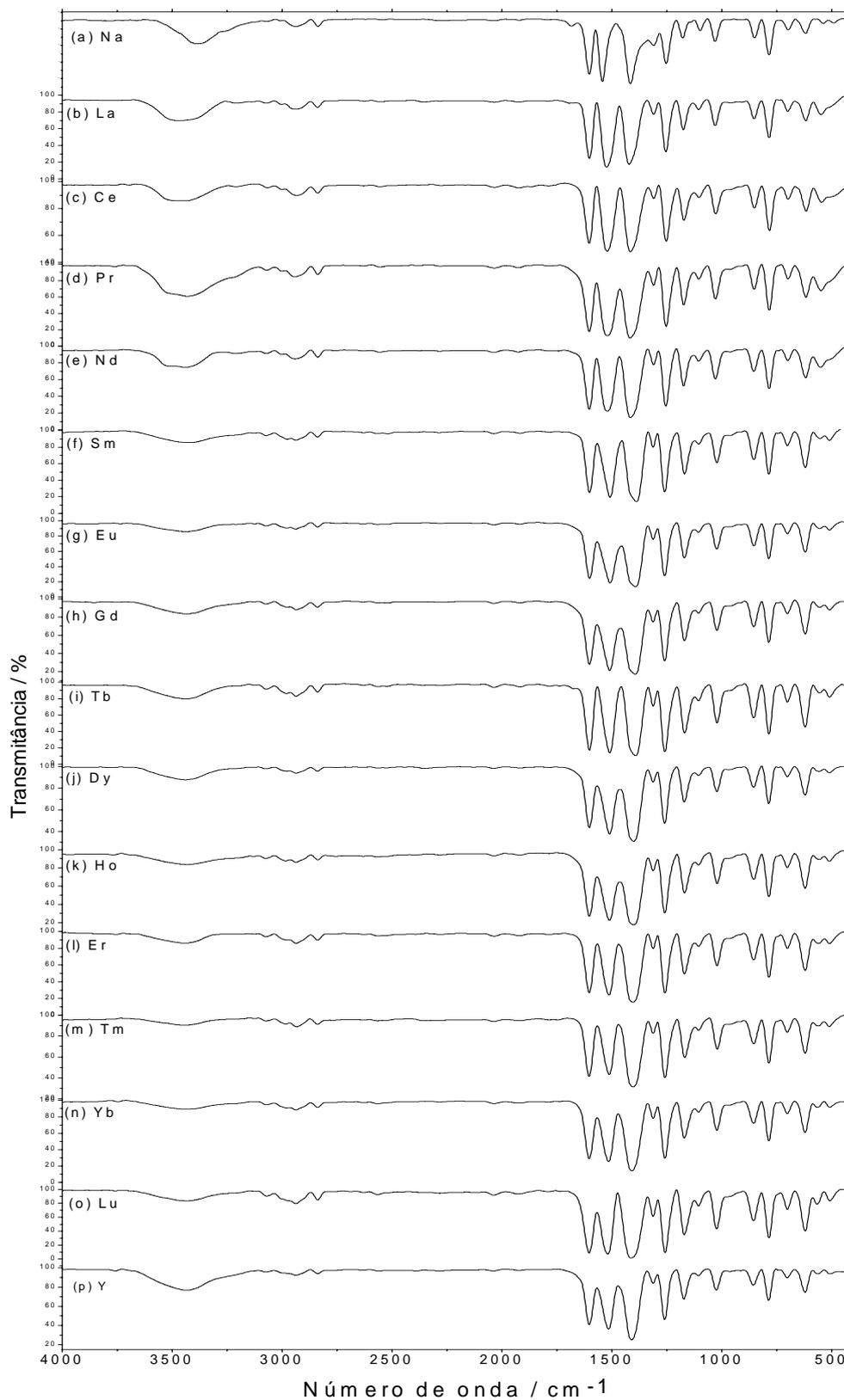


Figura 67: Espectros de absorção na região do infravermelho dos 4-metoxibenzoatos de: (a) La; (b) Ce; (c) Pr; (d) Nd; (e) Sm; (f) Eu; (g) Gd; (h) Tb; (i) Dy; (j) Ho; (k) Er; (l) Tm; (m) Yb; (n) Lu; (o) Y.

V. 6 Comparação dos compostos derivados do ácido benzóico estudados no LATIG

Na tentativa de se fazer comparações e detectar possíveis correlações, os principais dados referentes ao comportamento térmico dos compostos derivados do ácido benzóico estudados no LATIG foram reunidos. A tabela 6 apresenta as temperaturas finais de desidratação, as estabilidades térmicas dos compostos anidros (temperaturas onde se iniciam as decomposições térmicas dos compostos) e as temperaturas finais de decomposição térmica dos compostos.

Os compostos apresentam de uma maneira geral a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica: 3-metoxibenzoatos de metais de transição do grupo d < 2-metoxibenzoatos de metais de transição do grupo d < 4-metoxibenzoatos de metais de transição do grupo d \approx 2-metoxibenzoatos de lantanídeos < Benzoatos de metais de transição do grupo d \approx 4-metoxibenzoatos de lantanídeos.

Tabela 6: Informações sobre o comportamento térmico dos compostos derivados do ácido benzóico estudados no LATIG.

Composto ^a	Temperatura final de desidratação / °C	Estabilidade térmica dos compostos anidros / °C	Temperatura final de decomposição térmica / °C
Mn(4-MeO-Bz) ₂ .2H ₂ O	150	240	456 ^b
Ni(4-MeO-Bz) ₂ .3,5H ₂ O	160	- ^c	430
Cu(4-MeO-Bz) ₂ .3H ₂ O	120	235	415
Co(4-MeO-Bz) ₂ .2H ₂ O	170	- ^c	460 ^d
Zn(4-MeO-Bz) ₂ .1,75H ₂ O	200	240	470
La(4-MeO-Bz) ₃ .2H ₂ O	136	285	720 ^e
Ce(4-MeO-Bz) ₃ .1,5H ₂ O	122	260	417
Pr(4-MeO-Bz) ₃ .2H ₂ O	122	290	580
Nd(4-MeO-Bz) ₃ .2,5H ₂ O	120	305	740 ^e
Sm(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	299	740 ^e
Eu(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	705 ^e
Gd(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	725
Tb(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	467
Dy(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	715 ^e
Ho(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	715 ^e
Er(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	710 ^e
Tm(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	710 ^e
Yb(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	750 ^e
Lu(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	720 ^e
Y(4-MeO-Bz) ₃	- ^f	280	700 ^e
Mn(3-MeO-Bz) ₂ .0,19HL ^g	- ^f	50	500
Co(3-MeO-Bz) ₂ .028HL	- ^f	80	480 ^d
Ni(3-MeO-Bz) ₂ .0,13HL	- ^f	50	470
Cu(3-MeO-Bz) ₂ .H ₂ O	130	210	400
Zn(3-MeO-Bz) ₂ .0,081HL	- ^f	90	538
Mn(2-MeO-Bz) ₂	- ^f	230	415 ^b

Continuação da Tabela 6: Informações sobre o comportamento térmico dos compostos derivados do ácido benzóico estudados pelo LATIG.

Composto ^a	Temperatura final de desidratação / °C	Estabilidade térmica dos compostos anidros / °C	Temperatura final de decomposição térmica / °C
Co(2-MeO-Bz) ₂	- ^f	260	420
Ni(2-MeO-Bz) ₂	- ^f	220	430
Cu(2-MeO-Bz) ₂ .1H ₂ O	150	220	349
Zn(2-MeO-Bz) ₂	- ^f	220	490
La(2-MeO-Bz) ₃ .3,3,8H ₂ O	110	250	550
Ce(2-MeO-Bz) ₃ .3,3,7H ₂ O	120	250	410
Pr(2-MeO-Bz) ₃ .0,3,3H ₂ O	95	230	565
Nd(2-MeO-Bz) ₃ .3,3,8H ₂ O	110	235	785 ^e
Sm(2-MeO-Bz) ₃ .4H ₂ O	120	220	570
Mn(Bz) ₂	- ^f	260	500
Fe(Bz) ₂ .0,5H ₂ O	172	- ^c	470
Co(Bz) ₂	- ^f	300	480
Ni(Bz) ₂	- ^f	230	440
Cu(Bz) ₂	- ^f	280	400
Zn(Bz) ₂	- ^f	280	550

^a 4-MeO-Bz = 4-metoxibenzoato; 3-MeO-Bz = 3-metoxibenzoato; 2-MeO-Bz = 2-metoxibenzoato;

Bz = benzoato.

^b Mn₃O₄ como resíduo final.

^c Não houve formação de composto anidro estável; a decomposição ocorre imediatamente após a desidratação.

^d Co₃O₄ como resíduo final.

^e Houve formação de composto intermediário; dioxicarbonato de lantanídeo ou ítrio: Ln₂O₂CO₃.

^f Os compostos não apresentaram águas de cristalização.

^g HL= ácido 3-metoxibenzóico

VI. Conclusão

A complexometria, a análise elementar e as curvas TG-DTA e TG/DTG permitiram estabelecer as estequiometrias dos compostos, às quais estão de acordo com a fórmula geral $M(L)_3 \cdot nH_2O$ onde M representa os íons lantanídeos (III) e ítrio (III) e L representa o 4-metoxibenzoato, com $n = 0$ para Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), $n = 1,5$ para Ce(III), $n = 2$ para La(III) e Pr(III), e $n = 2,5$ para Nd (III).

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, com evidências de isomorfismo entre os compostos hidratados de La(III) e Pr(III), e formação de série isomórfica entre os compostos anidros do Sm (III) ao Y (III).

Os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiram sugerir que o grupo carboxilato atua com diferentes modos de coordenação: quelante bidentado, bidentado em ponte, ou possivelmente com os dois modos concomitantemente, dando origem a complexos poliméricos.

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

VII. Referências

- 1 RODRIGUES, E. C.; VALLEJO, A. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, nickel and copper. **Eclet. Quim.**, v. 30, n. 1, p. 15-20, 2005.
- 2 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. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 79, n. 2, p. 323-328, 2005.
- 3 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 of some bivalent transition metal ions. **Eclet. Quim.**, v. 30, n. 3, p. 7-13, 2005.
- 4 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. **Eclet. Quim.**, v. 30, n. 4, p. 19-26, 2005.
- 5 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. **Eclet. Quim.**, v. 31, n. 1, p. 21-30, 2006.
- 6 ISOLANI, P.; MARTINS, T. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, 2005.
- 7 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- 8 THE MERCK index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13th ed. Whitehouse Station: Merck & CO, 2001.
- 9 BENZOIC Acid. Disponível em: <<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/BENZOIC%20ACID.htm>>. Acesso em: 21 fev. 2006.
- 10 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Concise International Chemical Assessment Document 26: Benzoic acid and sodium benzoate**. Geneva, 2000. 46 p.

- 11 ACIDUM benzoicum, b.p.: benzoic acid. In: **The British Pharmaceutical Codex**. Disponível em: < <http://www.henriettesherbal.com/eclectic/bpc1911/acidum-benz.html>>. Acesso em: 21 fev. 2006.
- 12 p-ANISIC acid. Disponível em: < <http://www.chemicaland21.com/specialtychem/finechem/p-ANISIC%20ACID.htm>>. Acesso em: 21 fev. 2006.
- 13 TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. Determination of benzoic and sorbic acids in Brazilian food. **Food Control**, v. 12, p. 117-123, 2002.
- 14 FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 139-140.
- 15 HEIDER, J.; FUCHS, G. Microbial anaerobic aromatic metabolism. **Anaerobe**, v. 3, p. 1-22, 1997.
- 16 PEZZA, L.; SANTINI, A. O.; PEZZA, H. R.; MELIOS, C. B.; FERREIRA, V. J. F.; NASSER, A. L. M. Benzoate ion determination in beverages by using a potentiometric sensor immobilized in a graphite matrix. **Anal. Chim. Acta**, v. 433, p. 281-288, 2001.
- 17 CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGAWA, Y.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation by benzoic and isophthalic acids. **Inorg. Chem.**, v. 21, p. 3122-3124, 1982.
- 18 PIRKES, S. B.; MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; TSILINA, N. P. Complex formation by certain lanthanide o-methoxybenzoates in water-ethanol solution. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 28, n. 11, p. 1684-1685, 1983.
- 19 CHOPPIN, G. R.; LIU, Q.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of complexation of lanthanides by methoxybenzoates. **Inorg. Chim. Acta**, v. 145, p. 309-314, 1988.
- 20 WANG, Z. M.; van de BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanides (III) complexes with carboxylic acids. **Inorg. Chim. Acta**, v. 293, p. 167-177, 1999.
- 21 YUN, S. J.; KANG, S. K.; YUN, S. S. Thermodynamics of complexation of lanthanides by some benzoic acid derivatives in aqueous solution. **Thermochim. Acta**, v. 331, p. 13-19, 1999.

22 TYAGI, S.; KUMAR, R.; SINGH, U. Solution studies of some binary and ternary lanthanides complexes. **J. Chem. Eng. Data**, v. 50, p. 377-382, 2005.

23 GUODONG, Q.; MINQUAN, W. Preparation and fluorescence properties of nanocomposites of amorphous silica glasses doped with lanthanides (III) benzoates. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 58, n. 3, p. 375-378, 1997.

24 LAM, A. W.; WONG, S. G.; WEN, G.; ZHANG, X. Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanides complexes with benzoic acid and its derivatives. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 149-163, 2003.

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

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

27 TAYLOR, M. D.; CARTER, C. P.; WYNTER, C. I. Infrared spectra and structure of the rare-earth benzoates. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 30, n. 6, p. 1503-1511, 1968.

28 LEWANDOWSKI, W. Effect of lanthanides on the aromatic system of benzoic acid. **J. Mol. Struct.**, v. 101, p. 93-103, 1983.

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

30 SHAPLYGIN, I. S.; KOMAROV, V. P.; LAZAREV, V. B. A thermogravimetric study of praseodymium (III), neodymium, samarium, gadolinium and holmium acetates, benzoates and abietates. **J. Therm. Anal.**, v. 15, p. 215-223, 1979.

31 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. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 21, n. 5, p. 661-663, 1976.

32 PIRKES, S. B.; LAPITSKAYA, A. V.; MAKUSHEVA, G. N. Thermal decomposition of the rare earth element (cerium subgroup) *o*-methoxybenzoates. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 21, n. 6, p. 816-818, 1976.

- 33 MAKUSHOVA, G. N.; LAPITSKAYA, A. V.; GOPPE, S. O.; PIRKES, S. B. Thermographic and thermogravimetric investigation of lanthanide o-methoxybenzoates of the yttrium subgroup. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 24, n. 10, p. 1574-1575, 1979.
- 34 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B. Thermographic and infrared spectroscopic investigation of the cerium subgroup lanthanide 3,4-dimethoxybenzoates. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 29, n. 4, p. 531-534, 1984.
- 35 MAKUSHOVA, G. N.; PIRKES, S. B.; LEVINA, E. Y. Thermographic and thermogravimetric investigation of rare earth element p-methoxybenzoates. **Zh. Neorg. Khim.**, v. 30, n. 9, p. 2273-2276, 1985.
- 36 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. **J. Therm. Anal.**, v. 39, p. 429-436, 1993.
- 37 FERENC, W.; BOCIAN, B.; MAZUR, D. Spectral and thermal studies of light lanthanides complexes with 4-methoxy-3-nitrobenzoic acid. **Croat. Chem. Acta**, v. 72, n. 4, p. 779-787, 1999.
- 38 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Complexes of light lanthanides with 2,4-dimethoxybenzoic acid. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 65, n. 1, p. 27-35, 2000.
- 39 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal stability of 2,3,4-, 2,4,5- and 3,4,5-trimethoxybenzoates of light lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 60, p. 131-138, 2000.
- 40 FERENC, W.; BOCIAN, B.; DZIEWULSKA, A. Thermal and spectral behaviour of 5-chloro-2methoxybenzoates of heavy lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 62, p. 831-843, 2000.
- 41 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. Thermal and spectral features of yttrium and heavy lanthanides complexes with 2,4-dimethoxybenzoic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 63, p. 865-877, 2001.
- 42 CZAJKA, B.; BOCIAN, B.; FERENC, W. Investigation of 5-chloro-2-methoxybenzoates of La(III), Gd(III) and Lu(III). **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 67, p. 631-642, 2002.
- 43 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Complexes of heavy lanthanides and yttrium with 3,4-dimethoxybenzoic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 61, p. 923-933, 2003.

- 44 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. 2,3-dimethoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 71, p. 375-386, 2003.
- 45 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A. W. Comparison of some properties of 2,3- and 3,5-dimethoxybenzoates of light lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 74, p. 511-519, 2003.
- 46 FERENC, W.; BOCIAN, B. Thermal properties of complexes of lanthanides (III) and some d-block elements with 5-chloro-2-methoxybenzoic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 74, p. 521-527, 2003.
- 47 SKORSEPA, J.; GODOCÍKOVÁ, E.; CERNÁK, J. Comparison on thermal decomposition of propionate, benzoate and their chloroderivative salts of Zn (II). **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 75, p. 773-780, 2004.
- 48 BRZYSKA, W.; OZGA, W. Thermal and spectral studies of rare earth elements 3-methoxy-4-methylbenzoates. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 78, p. 999-1007, 2004.
- 49 FERENC, W.; BOCIAN, B.; DZIEWULSKA, A. W. Spectroscopic, magnetic and thermal behaviour of the 2,3,4-trimethoxybenzoates of heavy lanthanides(III) and yttrium (III). **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 69, n. 3, p. 195-204, 2004.
- 50 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A.; BOCIAN, B. Thermal and spectral studies of 2,4,5-trimethoxybenzoates of heavy lanthanides. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 79, p. 145-150, 2005.
- 51 FERENC, W.; DZIEWULSKA, A.; SADOWSKI, P. Thermal, spectral and magnetic properties of 3,5-dimethoxybenzoates of Co (II), Ni (II) and Cu (II). **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 82, p. 365-371, 2005.
- 52 VLASE, T.; VLASE, G.; DOCA, N. Thermal stability of food additives of glutamate and benzoate type. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 80, p. 425-428, 2005.
- 53 KULA, A. Thermal analysis of lanthanides (III) and Y(III) complexes with 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 81, p. 381-385, 2005.
- 54 MIILER, M. W.; HOFFMANN, W. R.; HIITTINGER, J. Organic iron compounds as catalyst precursors in pitch pyrolysis. **Fuel**, v. 14, n. 7, p. 953-959, 1995.

- 55 AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. The use of termogravimetric to follow the rate of evaporation of an ingredient used in perfumes. **J. Therm. Anal.**, v. 49, p. 595-599, 1997.
- 56 STOJANOVIC, Z.; KATSIKAS, L.; POPOVIC, I.; JOVANOVIC, S.; JEREMIC, K. Thermal stability of starch benzoato. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 87, p. 177-182, 2005.
- 57 WRIGHT, S. F.; PHANG, P.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S. An overview of calibration materials used in thermal analysis – benzoic acid. **Thermochim. Acta**, v. 392-393, p. 215-257, 2002.
- 58 IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.
- 59 OZAWA, T. Thermal analysis - review and prospect. **Thermochim. Acta**, v. 355, p. 35-42, 2000.
- 60 CZARNECKI, J.; SESTAK, J. Practical thermogravimetry. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 60, p. 759-778, 2000.
- 61 LYLE, S. L.; RAMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanos. I. A. Comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177 – 1182, 1963.
- 62 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclet. Quim.**, v. 8, p. 29-32, 1983.
- 63 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 64 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 57-62.
- 65 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.