

JOSÉ AUGUSTO TEIXEIRA

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, 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: Massao Ionashiro
Coorientador: Flávio Junior Caires

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

T266s	<p>Teixeira, José Augusto</p> <p>Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos p-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido / José Augusto Teixeira. – Araraquara : [s.n.], 2018 99 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Massao Ionashiro Coorientador: Flávio Junior Caires</p> <p>1. Análise térmica. 2. Compostos de coordenação. 3. Síntese inorgânica. 4. Metais de terras raras. 5. Espectroscopia de infravermelho. I. Título.</p>
-------	--

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: "Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido"

AUTOR: JOSÉ AUGUSTO TEIXEIRA


ORIENTADOR: MASSAO IONASHIRO

COORIENTADOR: FLAVIO JUNIOR CAIRES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. GILBERT BANNACH
Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru


Prof. Dr. SALVADOR CLARO NETO
Departamento de Química e Física Molecular / Instituto de Química - USP - São Carlos


Prof. Dr. ADRIANO BUZUTTI DE SIQUEIRA
Departamento de Química / Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT - Mato Grosso

Araraquara, 11 de outubro de 2018

José Augusto Teixeira

Curriculum Vitae

IDENTIFICAÇÃO

Nome: José Augusto Teixeira

Nome em citações bibliográficas: J. A., Teixeira; Teixeira, J. A.; TEIXEIRA, J. A., José Augusto Teixeira, Teixeira, José Augusto; José Augusto Texeira; J. A. Teixeira.

Filiação: Nelso Sebastião Teixeira e Maria Clarisdina de Jesus Teixeira

Data de Nascimento: 22/02/1991

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Universidade Estadual Paulista – UNESP - Instituto de Química – Departamento de Química Analítica – Araraquara SP. Rua Prof. Francisco Degni, 55 Bairro: Quitandinha, 14800-060 - Araraquara, SP Telefone: (16) 3301-9500.

FORMAÇÃO ACADEMICA/TITULAÇÃO

- 2015 – 2018** Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido.
Orientador: Massao Ionashiro
- 2013 – 2015** Mestrado em Química
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Mato Grosso, Brasil.
Orientador: Adriano Buzutti de Siqueira
- 2009 – 2013** Licenciatura Plena em Química
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Mato Grosso, Brasil.
-

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; EKA-WA, BRUNO ; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES ; IONASHIRO, MASSAO ; CAIRES, FLÁVIO . Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) transition metals isonicotinate complexes: Thermal behavior in N₂ and air atmospheres and spectroscopic characterization. THERMOCHIMICA ACTA, v. 666, p. 156-165, 2018.

NARDELI, JÉSSICA VERGER ; ARAKAKI, ANDRÉA HARUKO ; COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK ; CABRINI, ISAÍAS ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; DE CARVALHO, CLAUDIO TEODORO ; DE ARRUDA, EDUARDO JOSÉ . Synthesis and Biological Activity of Fe (III) Acetate for Microbial Control at Breeding Sites of Aedes aegypti (Diptera: Culicidae). ORBITAL: THE ELECTRONIC JOURNAL OF CHEMISTRY, v. 10, p. 407-417, 2018.

DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; NUNES, W. D. G. ; GOMES, D. J. C. ; GAGLIERI, C. ; TREU-FILHO, O. ; PIVATTO, M. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior of glycolic acid, sodium glycolate and its compounds with some bivalent transition metal ions in the solid state. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, v. 130, p. 1463-1472, 2017.

ALMEIDA, C. F. ; ANDRADE, R. C. ; OLIVEIRA, G. F. ; SUEGAMA, P. H. ; ARRUDA, E. J. ; **José Augusto Texeira** ; CARVALHO, C. T. . Study of Porosity and Surface Groups of Activated Carbons Produced from Alternative and Renewable Biomass: Buriti Petiole. Orbital: the Electronic Journal of Chemistry, v. 9, p. 18-26, 2017.

SILVA, RITA DE CÁSSIA ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO ; PIVATTO, MARCOS ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR ; IONASHIRO, MASSAO . Resveratrol: A thermoanalytical study. FOOD CHEMISTRY, v. 237, p. 561-565, 2017.

CAIRES, FLÁVIO JUNIOR ; NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; GAGLIERI, CAROLINE ; NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO ; TREU-FILHO, OSWALDO ; IONASHIRO, MASSAO . Thermoanalytical, Spectroscopic and DFT Studies of Heavy Trivalent Lanthanides and Yttrium(III) with Oxamate as Ligand. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 20, p. 937-944, 2017.

R. SILVA, FELIPE PATRESE; VIANA, BEATRIZ FRANÇA ; SANTOS, JOÃO PAULO ; NUNES, WILHAM DONIZETTE ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; IONASHIRO, ELIAS YUKI . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II). BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS, v. 6, p. 19-27, 2017.

TEIXEIRA, J.A.; NUNES, W.D.G.; FERNANDES, R.P. ; DO NASCIMENTO, A.L.C.S. ; CAIRES, F.J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions and characterization of some metal p-aminobenzoate compounds using

TG-DTA, EGA and DSC-photovisual system. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, v. 128, p. 261-267, 2017.

TEIXEIRA, J.A.; SIQUEIRA, A.B. . Thermal and spectroscopic characterization, antioxidant evaluation and pyrolysis of losartan with some bivalent metals. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print), v. 117, p. 17-24, 2016.

DO NASCIMENTO, A.L.C.S. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; NUNES, W.D.G. ; CAMPOS, F.X. ; TREU-FILHO, O. ; CAIRES, F.J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior, spectroscopic study and evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis of picolinic acid, sodium picolinate and its light trivalent lanthanide complexes in solid state.. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print), v. 119, p. 242-250, 2016.

NUNES, W. D. G. ; **Teixeira, J. A.** ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, E. Y. ; IONASHIRO, M. . A comparative study on thermal behavior of solid-state light trivalent lanthanide isonicotinate in dynamic dry air and nitrogen atmospheres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 125, p. 397-405, 2016.

TEIXEIRA, J.A.; NUNES, W. D. G. ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; GÁLICO, D.A. ; IONASHIRO, M. . Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid.. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print), v. 121, p. 267-274, 2016.

TEIXEIRA, J.A.; NUNES, W.D.G. ; COLMAN, T.A.D. ; NASCIMENTO, A.L.C.S DO ; CAIRES, F.J. ; CAMPOS, F.X. ; GÁLICO, D.A. ; IONASHIRO, M. . Thermal and spectroscopic study to investigate p-aminobenzoic acid, sodium p-aminobenzoate and its compounds with some lighter trivalent lanthanides. Thermochemica Acta (Print), v. 624, p. 59-68, 2016.

MOREIRA, R.B. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; FURUYAMA-LIMA, A.M. ; SOUZA, N.C.DE ; SIQUEIRA, A.B. . Preparation, characterization and evaluation of drug-delivery systems: Pectin and mefenamic acid films. Thermochemica Acta (Print), v. 590, p. 100-106, 2014.

Luiz E. da Silva ; Ailton J. Terezo ; **Teixeira, J. A.** ; A. B. Siqueria . Thermal and Spectroscopy characterization of Pyridin-2-ylaminomethylene Meldrum's Acid Derivatives.. Brazilian Journal of Thermal Analysis, v. 3, p. 11-15, 2014.

SILVA-PEREIRA, MAYRA CRISTINA ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; PEREIRA-JÚNIOR, VALDIR ANICETO ; STEFANI, RICARDO . Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie / Food Science + Technology, v. 61, p. 258-262, 2014.

TENÓRIO, KÁTIA VERONICA ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; MOREIRA DE CAMPOS PINTO, LEANDRO ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR ; TREU-FILHO, OSWALDO ; ALENCAR DOS SANTOS, FÁBIO ; DENCK COLMAN, TIAGO ANDRÉ ; CUIN, ALEXANDRE ; TEODORO DE CARVALHO, CLÁUDIO . Synthesis and

structure of a praseodymium (III) complex with carboxylate ligand: a thermal and spectroscopic study. *Journal of Rare Earths*, V. 36, p. 1090–1097, 2018.

Trabalhos publicados em anais de eventos científicos

J. A., Teixeira; COLMAN, T. A. D. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; NUNES, W. D. G. ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, estudo espectroscópico e termoanalítico do p-Aminobenzoato de Lantânio no estado sólido no estado sólido. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - Sp. Anais do VII SIAT. São Carlos - Sp: Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. v. 1. p. 14-17.

DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; COLMAN, T. A. D. ; NUNES, W. D. G. ; **Teixeira, J. A.** ; CAMPOS, F. X. ; CAIRES, F. J. ; SILVA, R. C. ; IONASHIRO, M. . Comportamento térmico dos nicotinos de alguns íons metálicos de transição bivalentes em atmosfera seca de CO₂ e N₂. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru-Sp. V. 7 (2015) VII Simpósio de Análise Térmica. São Carlos - Sp: Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. v. 7. p. 114-117.

NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TÉRMOANALÍTICO DO ISOFTALATO DE GADOLÍNIO(III) NO ESTADO SÓLIDO. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - Sp. V. 7 (2015) VII Simpósio de Análise Térmica. São Carlos - Sp: Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. v. 7. p. 39-42.

CAMPO, F. X. ; COLMAN, T. A. D. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; NUNES, W. D. G. ; CAIRES, F. J. ; Adriano B. Siqueira ; IONASHIRO, M. . Síntese e caracterização térmica do mefenamato de cério. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - Sp. V. 7 (2015) VII Simpósio de Análise Térmica. São Carlos - Sp: Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. v. 7. p. 49-52.

COLMAN, T. A. D. ; **Teixeira, J. A.** ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAIRES, F. J. ; NUNES, W. D. G. ; IONASHIRO, M. . Síntese e caracterização do Hidroxi-p-aminobenzoato de uranila, no estado sólido. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - Sp. V. 7 (2015) VII Simpósio de Análise Térmica. São Carlos - Sp: Brazilian Journal of Thermal Analysis, 2015. v. 7. p. 19-22.

★ CORTES, D. ; **Teixeira, J. A.** ; CARDOSO, A. P. ; MESQUITA, M. J. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica de losartana e valsartana. In: VI EnUTT - Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. Caracterização Térmica e espectroscópica da losartana e valsartana, 2013. v. 6.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

NUNES, W. D. G. ; **José Augusto Teixeira** ; FERNANDES, R. P. ; ZANGARO, G. A. C. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F. J. . Holmium Isonicotinate Dihydrate Thermoanalytical and Spectroscopic Investigation. In: VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR. Edição Especial VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017. v. 1.

José Augusto Teixeira; NUNES, W. D. G. ; FERNANDES, R. P. ; ZANGARO, G. A. C. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, Estudo Termoanalítico e Espectroscópico do p-aminobenzoato de gadolínio no estado sólido. In: VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR. Edição Especial VIII - Simpósio de Análise Térmica, 2017. v. 1.

FERNANDES, R. P. ; **José Augusto Teixeira** ; NUNES, W. D. G. ; ZANGARO, G. A. C. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F. J. . Síntese e caracterização de um novo cocristal de meloxicam com sacarina. In: VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR. Edição Especial VIII Simpósio de Análise Térmica, 2017. v. 1.

Resumos publicados em anais de congressos

NUNES, W. D. G. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior of some bivalent metal transition metals isonicotinate. In: 40° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ) and 46° World Chemistry Congress, 2017, São Paulo. Resumos 46, 2017.

NUNES, W. D. G. ; **Teixeira, J. A.** ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, E. Y. ; IONASHIRO, M. . Europium(III) and Gadolinium(III) isonicotinate ? a study on its thermal behavior. In: 39° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. Anais da 39° RASBQ, 2016. v. 39.

CAMPO, F. X. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; COLMAN, T. A. D. ; **Teixeira, J. A.** ; NUNES, W. D. G. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, A.B. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior and characterization of trivalent europium mefenamate complex in air atmosphere. In: 39° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. Anais da 39° RASBQ, 2016. v. 39.

TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . SÍNTESE, ESTUDO TERMOANALÍTICO E ESPECTROSCÓPICO DO P-AMINO BENZOATO DE PRASEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO.. In: VI Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2016, Cancun. Libro de Resúmenes, 2016. v. VI. p. 238-238.

NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Comportamento Térmico, estudo espectroscópico e análise dos gases evoluídos (EGA) durante a pirólise do picolinato de lantânio, no estado sólido. In: VI Congresso Iberoamericano de Química Analítica 2016, 2016, Cancún. Libro de Resúmenes do VI CIAQA, 2016. v. VI. p. 239-239.

TRINDADE, A. C. R. ; SENNA, P. S. ; PINHEIRO, E. V. ; ARAUJO, W. R. S. ; COLMAN, M. D. ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; SCHNITZLER, E. ; COLMAN, T. A. D. . Análises dos gases despreendidos durante a oxidação e pirólise do metalofármaco aceclofenaco de cério.. In: VI Congresso Iberoamericano de Química Analítica 2016, 2016, Cancún. Libro de Resúmenes do VI CIAQA, 2016. v. VI. p. 246-246.

PINHEIRO, E. V. ; SENNA, P. S. ; TRINDADE, A. C. R. ; TENORIO, K. V. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; CARVALHO, C. T. ; COLMAN, T. A. D. . Síntese e caracterização termoanalítica do 2-amino tereftalato de itérbio. In: XXIII Encontro de Química da Região Sul (SBQSul), 2016, Santa Maria - RS. Livro de Resumos do XXIII SBQSul, 2016.

SENN, P. S. ; PINHEIRO, E. V. ; TRINDADE, A. C. R. ; TENORIO, K. V. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; CARVALHO, C. T. ; COLMAN, T. A. D. . Síntese e caracterização termoanalítica do 3,4-(metilenodioxo) cinâmato de itérbio. In: XXIII Encontro de Química da Região Sul (SBQSul), 2016, Santa Maria - RS. Livro de Resumos do XXIII SBQSul, 2016.

SOBRAL, A. C. ; CAMPO, F. X. ; SIQUEIRA, A. B. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; IONASHIRO, M. . Estudo do comportamento térmico do pantetonato de cálcio e do ácido pantotênico. In: VI Congreso Iberoamericano de Química Analítica y Encuentro Nacional de Química Ambiental, 2016, Cancun. Libro de resúmenes VI CIAQA, 2016. v. VI. p. 256-256.

Teixeira, J. A.; MELLO, G. S. ; BRITO, C. C. S. ; ALMEIDA, E. L. ; SIQUEIRA, A. B. . Síntese, caracterização térmica e espectroscópica do composto de losartana potássica com Co(II) no estado sólido. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN. Resumos 37º RASBQ, 2014.

ALMEIDA, E. L. ; MELLO, G. S. ; **Teixeira, J. A.** ; BRITO, C. C. S. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica dos gases liberados na decomposição de poliuretanos com diferentes quantidades de óleo de baru. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN. Resumos 37º RASBQ, 2014.

BRITO, C. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; MELLO, G. S. ; ALMEIDA, E. L. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica do ácido flufenâmico e do flufenamato de Mg(II) no estado sólido.. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN. Resumos 37º RASBQ, 2014.

TEIXEIRA, J.A.. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA DO COMPOSTO DE LOSARTANA COM ZINCO (II) NO ESTADO SÓLIDO.. In: VI Mostra de Pós-Graduação da UFMT, 2014, Cuiabá - MT. Anais da VI Mostra de Pós-Graduação da UFMT, 2014. v. VI.

J. A., Teixeira; SIQUEIRA, A. B. . Síntese e caracterização térmica de Losartana com metais bivalentes. In: IV Semana Acadêmica da UFMT e V mostra de Pós-Graduação, 2013, Cuiabá. IV Semana Acadêmica e da UFMT e V Monstra de Pós Graduação, 2013

Apresentações de Trabalho

SOUZA, A. S. ; CANDIDO, B. A. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; COLMAN, T. A. D. . Metalofármaco de aceclofenaco de neodímio: caracterização termogravimétrica. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SANTOS, N. S. B. S. ; **José Augusto Teixeira** ; CAIRES, F. J. ; LUIZ, J. M. ; NUNES, R. S. . Síntese, TG/DTA, DSC e FTIR do ácido 4,4'-[1,4-

fenilenobis(metilidenonitrilo)]benzóico. 2018. (Apresentação de Trabalho/Comunicação).

TEIXEIRA, J.A.; SOUZA, A. S. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, estudo termoanalítico e espectroscópico do p-aminobenzoato de cério (III) no estado sólido. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

José Augusto Teixeira. Análise Térmica na caracterização de cocristais farmacêuticos. 2017. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

José Augusto Teixeira; NUNES, W. D. G. ; FERNANDES, R. P. ; ZANGARO, G. A. C. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, Estudo termoanalítico e espectroscópico do p-aminobenzoato de gadolínio no estado sólido. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

José Augusto Teixeira; NUNES, W. D. G. ; FERNANDES, R. P. ; ZANGARO, G. A. C. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, Estudo termoanalítico e espectroscópico do p-aminobenzoato de gadolínio no estado sólido. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

FERNANDES, R. P. ; **José Augusto Teixeira** ; NUNES, W. D. G. ; ZANGARO, G. A. C. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F. J. . Síntese e caracterização de um novo cocrystal de meloxicam com sacarina. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

FERNANDES, R. P. ; **José Augusto Teixeira** ; NUNES, W. D. G. ; ZANGARO, G. A. C. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F. J. . Síntese e caracterização de um novo cocrystal de meloxicam com sacarina. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

NUNES, W. D. G. ; **José Augusto Teixeira** ; FERNANDES, R. P. ; ZANGARO, G. A. C. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F. J. . Holmium isonicotinate dihydrate thermoanalytical and spectroscopic investigation. 2017. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

CAMPO, F. X. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; COLMAN, T. A. D. ; **Teixeira, J. A.** ; NUNES, W. D. G. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, A. B. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior and characterization of trivalent europium mefenamate complex in air atmosphere. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

NUNES, W. D. G. ; **Teixeira, J. A.** ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, E. Y. ; IONASHIRO, M. . Europium(III) and Gadolinium(III) isonicotinate ? a study on its thermal behavior. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . SÍNTESE, ESTUDO TERMOANALÍTICO E ESPECTROSCÓPICO DO P-AMINOBENZOATO DE PRASEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO.. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO** ; NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . COMPORTAMIENTO TÉRMICO, ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E ANÁLISE DOS GASES EVOLUÍDOS (EGA) DURANTE A PIRÓLISE DO PICOLINATO DE LANTÂNIO, NO ESTADO SÓLIDO. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

TRINDADE, A. C. R. ; SENNA, P. S. ; PINHEIRO, E. V. ; ARAUJO, W. R. S. ; COLMAN, M. D. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; SCHNITZLER, E. ; COLMAN, T. A. D. . Análise dos gases despreendidos durante a oxidação e pirólise do metalofármaco aceclofenaco de cério. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SENN, P. S. ; PINHEIRO, E. V. ; TRINDADE, A. C. R. ; TENORIO, K. V. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; CARVALHO, C. T. ; COLMAN, T. A. D. . Síntese e caracterização termoanalítica do 3,4-(metilenodioxo) cinâmato de itérbio. 2016. (Apresentação de Trabalho/Outra).

PINHEIRO, E. V. ; SENNA, P. S. ; TRINDADE, A. C. R. ; TENORIO, K. V. ; **TEIXEIRA, J.A.** ; CARVALHO, C. T. ; COLMAN, T. A. D. . Síntese e caracterização termoanalítica do 2-amino tereftalato de itérbio. 2016. (Apresentação de Trabalho/Outra).

SOBRAL, A. C. ; CAMPO, F. X. ; Adriano B. Siqueira ; **TEIXEIRA, J.A.** ; IONASHIRO, M. . Estudo do comportamento térmico do pantotenato de cálcio e do ácido pantotênico. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

J. A., Teixeira; COLMAN, T. A. D. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; NUNES, W. D. G. ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, estudo espectroscópico e termoanalítico do p-Aminobenzoato de Lântanio no estado sólido.. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Teixeira, J. A.; COLMAN, T. A. D. ; NUNES, W. D. G. ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. ; SIQUEIRA, A. B. . Synthesis and thermal characterization of solid-state lanthanum losartanate. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Teixeira, J. A.; NUNES, W. D. G. ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAMPO, F. X. ; COLMAN, T. A. D. ; CAIRES, F. J. ; Adriano B. Siqueira ; IONASHIRO, M. . Synthesis, thermal characterization and spectroscopic study of solid-state manganese loartanete. 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; COLMAN, T. A. D. ; NUNES, W. D. G. ; **Teixeira, J. A.** ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; SILVA, R. C. ; IONASHIRO, M. . Comportamento Térmico dos Nicotinatos de Alguns íons Metálicos de Transição Bivalentes em Atmosfera seca de CO₂ e N₂. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

CAMPO, F. X. ; COLMAN, T. A. D. ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; NUNES, W. D. G. ; CAIRES, F. J. ; Adriano B. Siqueira ; IONASHIRO, M. . Síntese e caracterização térmica do mefenamato de cério. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

COLMAN, T. A. D. ; **Teixeira, J. A.** ; DO NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAIRES, F. J. ; CAMPO, F. X. ; NUNES, W. D. G. ; IONASHIRO, M. . Síntese e caracterização do hidróxi-p-aminobenzoato de uranila, no estado sólido. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

NUNES, W. D. G. ; COLMAN, T. A. D. ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; CAMPO, F. X. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Síntese, caracterização e estudo termoanalítico do isoftalato de gadolínio(III) no estado sólido. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

COLMAN, T. A. D. ; **Teixeira, J. A.** ; NASCIMENTO, A. L. C. S. ; CAIRES, F. J. ; CAMPO, F. X. ; NUNES, W. D. G. ; IONASHIRO, M. . Estudo Termomicroscópico do Nicotinato de Samário. 2015. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Teixeira, J. A.; MELLO, G. S. ; BRITO, C. C. S. ; ALMEIDA, E. L. . Síntese, caracterização térmica e espectroscópica do composto de losartana potássica com Co(II) no estado sólido. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

ALMEIDA, E. L. ; MELLO, G. S. ; **Teixeira, J. A.** ; BRITO, C. C. S. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica dos gases liberados na decomposição de poliuretanos com diferentes quantidades de óleo de baru. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

BRITO, C. C. S. ; **Teixeira, J. A.** ; MELLO, G. S. ; ALMEIDA, E. L. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica do ácido flufenâmico e do flufenamato de Mg(II) no estado sólido. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

CORTES, D. ; **Teixeira, J. A.** ; CARDOSO, A. ; MESQUITA, M. J. ; SIQUEIRA, A. B. . Caracterização térmica e espectroscópica de losartana e valsartana. 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

Teixeira, J. A.; Adriano Buzutti Siqueira . Síntese e caracterização térmica de Losartana com metais bivalentes. 2012. (Apresentação de Trabalho/Outra).

Demais produção técnica

Teixeira, J. A.; A. B. Siqueira . Princípios e Aplicações das Técnicas Termoanalíticas. 2014. (Curso de curta duração ministrado/Outra).

J. A., Teixeira; FARIAS. A ; BARBOSA. S ; MACHADO. D. A. ; DIAS, J . Ensaio químicos utilizados nas investigações criminais.. 2012. (Curso de curta duração ministrado/Outra).

J. A., Teixeira; Adriano Buzutti Siqueira. Monitoria de Química Analítica I. 2012. (Monitoria Acadêmica).

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS

Trabalhos de conclusão de curso de graduação

GOUVEIA, K. A. T. F.; **Teixeira, J. A.**; SILVA, R. B.. Participação em banca de Marcelo Henrique Figueiredo. Avaliação termogravimétrica da hidratação de pastas de cimento Portland CP II contendo diferentes proporções (5%, 10% e 15% (m/m)) de óxido de zinco. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Mato Grosso.

CAIRES, F.J.; **TEIXEIRA, J.A.**; GAGLIERI, C.. Participação em banca de Patricia Osorio Ferreira. Síntese e Caracterização dos Cocrystal Sólidos de Norfloxacin com Alguns Coformadores. 2016 - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

J. A., Teixeira; SIQUEIRA, A. B.. Participação em banca de Bruna Stefanny Gomes Dallabrida. Avaliação da Interação da Glibenclamida em Sistemas Variados de Vitamina C e Amido. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Universidade Federal de Mato Grosso.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

VI Congresso Iberoamericano de Química Analítica. SÍNTESE, ESTUDO TERMOANALÍTICO E ESPECTROSCÓPICO DO P-AMINO BENZOATO DE PRASEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO.. 2016. (Congresso).

VII Simpósio de Análise Térmica. Síntese, estudo espectroscópico e termoanalítico do p-aminobenzoato de lantânio no estado sólido. 2015. (Simpósio).

XIV Encontro da SBPMat. Synthesis and thermal characterization of solid-state lanthanum losartanate. 2015. (Encontro).

XIV Encontro da SBPMat. Synthesis, thermal characterization and spectroscopic study of solid-state manganese losartanate. 2015. (Encontro).

37^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese, caracterização térmica e espectroscópica do composto de losartana potássica com Co(II) no estado sólido. 2014. (Congresso).

Congresso Brasileiro de Química. Química e Inovação. 2012. (Congresso).

II Jornada de Química do Araguaia. Ensaios químicos utilizados nas investigações criminais.. 2012. (Outra).

Palestras sobre Prática Interativa na Farmácia e Interações Medicamentosas. 2009. (Outra).

ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES

Iniciação científica

Patrícia Osório Ferreira. Síntese, caracterização e estudos termoanalíticos dos cocrystal sólidos de norfloxacin com alguns coformadores. Início: 2016. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (supervisor).

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Nelso e Maria, que com grande carinho me criaram e sempre estiveram ao meu lado. Aos meus irmãos Eder e Fernanda, que de uma forma ou de outra sempre estiveram me apoiando.

AGRADECIMENTOS

Neste momento venho deixar os meus mais sinceros agradecimentos para todos aqueles que de uma forma ou outra contribuíram para realização deste trabalho. Sejam eles ajudando tecnicamente para realização deste estudo, ou estando ao meu lado me incentivando e acreditando que eu seria capaz de alcançar meus objetivos.

Primeiramente, quero agradecer a Deus pelo dom da vida. Vejo tudo na vida como um ensinamento, sejam os bons acontecimentos ou os ruins. E penso que Deus não nos dá fardos maiores que aqueles que conseguimos carregar. Por isso, viva, acredite, seja feliz e agradeça.

Agradeço imensamente aos meus pais Nelso Teixeira e Maria Clarisdina. Eles sempre me deram todo carinho e educação que me fizeram ser grande parte do que sou hoje. Mesmo em momentos pessoais e financeiros difíceis, nunca me impediram de correr atrás de meus sonhos e não mediram esforços para que eu sempre continuasse em frente.

Aos meus irmãos Eder e Fernanda, deixo meus agradecimentos por todo o apoio, carinho e confiança.

Em especial, quero agradecer de coração ao meu orientador Massao Ionashiro e meu coorientador Flávio Caires, vulgo Boizão. Tenho completa segurança de dizer que os dois foram mais que orientador e coorientador, foram meus irmãos mais velhos. Agradeço pelos ensinamentos e discussões que sempre ocorriam independente da hora. Ensinamentos que ultrapassavam a temática deste trabalho e foram levados para a vida. Agradeço pela grande amizade, pelos churrascos e cervejas os quais também eram regradados de discussões sobre química, política e educação. Aos dois, meu muito obrigado.

Agradeço aos meus amigos e colegas do Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito – LATIG, Wilhan, André, Geórgia, Richard, Tiago Colman, Francisco, Bruno e Aninha. Juntos formamos uma família que assim como toda família, crescemos unidos, as vezes com alguns desentendimentos, mas sempre juntos e aprendendo.

Aos amigos do Laboratório Fritz Feigl, Dayana, Izabel e Eduardo, agradeço pela parceria e boas conversas no laboratório.

Aos colegas do LATIG-Bauru, pela disponibilização do uso do equipamento de Microscopia DSC e a Carol Gaglieri pela realização de algumas análises.

As minhas grandes amigas do Instituto de Química, que hoje são amigas para a vida, Alene Cortes, Maiara Borges e Thaila Cruz. A elas, meus sinceros agradecimentos pela amizade, os cafés, os almoços, churrascos, tererés e até as baladinhas que sempre estávamos juntos.

Aos meus amigos que fiz durante a realização do estágio docência no curso de farmácia, especialmente: Sven, Gabriel, Sofia, Marina, Andressa, Victor e Rodrigo.

Aos amigos de Araraquara, Igor Felipe, Tamires, José Magri, Simone, Tiago Bezerra e Daiana Cruz. A eles meus sinceros agradecimentos, pela boa amizade regradada de bons momentos.

A minhas amigas Flavianne e Kaatlyn, meu muito obrigado pela amizade verdadeira e apoio.

Agradeço ao amigo Adrian Santos, pela amizade e boa companhia durante sua estadia em Araraquara e pela ajuda que me proporcionou.

Meus sinceros agradecimentos ao meu amigo e professor Adriano Buzutti, ele quem desde o início me orientou em minha carreira acadêmica e me instruiu a realizar o doutoramento com o Massao. A ele, meu muito obrigado.

Em especial, agradeço a todas as meninas da seção técnica de pós-graduação.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio durante grande período do curso de doutorado e FAPESP pelo financiamento dos equipamentos.

A todas as amizades construídas durante a realização do doutorado, todos os colegas, técnicos (administrativos e de laboratórios) e professores do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Os quais diretamente ou indiretamente foram importantes para realização deste trabalho e de meu crescimento profissional e pessoal.

A todos meu muito obrigado.

EPIGRAFE

“As pessoas costumam dizer que a motivação não dura sempre. Bem, nem o efeito do banho, por isso recomenda-se diariamente. ”

Zig Ziglar

“A vida é melhor para aqueles que fazem o possível para ter o melhor”

John Wooden, jogador e treinador de basquete

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder entusiasmo.”

Winston Churchill

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande. Se não puder andar, rasteje, mas continue em frente de qualquer jeito. “

Martin Luther King Jr

RESUMO

O estudo da interação de compostos orgânicos e íons metálicos se apresenta como ferramenta importante para a confecção de novos compostos. Uma vez preparados, as propriedades físico-químicas desses compostos são diversas e devem ser conhecidas, portanto, é importante que se realize uma pesquisa básica destes complexos. Neste contexto, foram realizadas as sínteses, caracterizações e estudos termoanalíticos dos compostos sólidos obtidos através da coordenação do ácido *p*-aminobenzoico com os íons lantanídeos trivalentes e ítrio (III), exceto promécio. Tal estudo teve o intuito de adquirir conhecimento das propriedades físico-químicas e estruturais dos produtos obtidos. Os compostos sólidos foram preparados por meio de duas vias de síntese diferentes. Do La ao Gd os compostos foram obtidos reagindo os respectivos cloretos ou nitratos destes metais com uma solução de *p*-aminobenzoato de sódio previamente preparada pela neutralização do ácido *p*-aminobenzoico com NaOH. Enquanto que, os compostos do Tb ao Lu e Y foram obtidos reagindo o ácido *p*-aminobenzoico com os respectivos carbonatos desses metais. Após serem filtrados, lavados e secos os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria-análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), análise dos gases liberados (EGA por TG-FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), calorimetria exploratória diferencial acoplada a sistema foto-visual (DSC-Fotovisual), difração de raios X do pó (DRXP) e complexometria com EDTA. Com os resultados obtidos foi possível verificar algumas propriedades específicas dos compostos, tais como: modo de coordenação do ligante ao metal, cristalinidade, relação estequiométrica, grau de hidratação, comportamento térmico em atmosfera oxidante (ar) e inerte (N₂), bem como a identificação dos principais gases liberados durante a decomposição térmica desses materiais.

Palavra-chave: *p*-aminobenzoatos, análise-térmica, TG-DTA, lantanídeos, decomposição térmica.

ABSTRACT

The study of the interaction of organic compounds and metallic ions is an important tool for making new compounds. Once the prepared, the physicochemical properties of these compounds are diverse and must be known should be known, therefore is important to carry out a basic research of these complexes. In this context, the syntheses, characterizations and thermoanalytical studies of the solid compounds obtained by the coordination of p-aminobenzoic acid with trivalent lanthanides and yttrium (III), except promethium, was performed. This study aimed to acquire knowledge of the physical-chemical and structural properties of the products obtained. Solid compounds were prepared by two different synthetic routes. From La to Gd the compounds were obtained by reacting the respective chlorides or nitrates of these metals with a solution of sodium p-aminobenzoate previously prepared for the neutralization of p-aminobenzoic acid with NaOH. While the compounds of Tb to Lu and Y were obtained by reacting p-aminobenzoic acid with the respective carbonates of these metals. After being filtered, washed and dried the compounds were characterized by Infrared absorption spectroscopy (FTIR), simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), evolved gas analysis (EGA) by TG/DSC-FTIR, differential scanning calorimetry (DSC), DSC-photovisual system (DSC-Photovisual), X-ray powder diffractometry (XRPD) and complexometry with EDTA. From the results obtained it was possible to verify some specific properties of the compounds, such as: way of coordination of the metal with the binder, crystallinity, stoichiometric ratio, degree of hydration, thermal behavior, as well as the identification of the many gases released during the thermal decomposition of these materials.

Key words: p-aminobenzoates, thermal analysis, TG-DTA, lanthanides, thermal decomposition.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Fórmula estrutural plana do ácido p-aminobenzóico26
- Figura 2.** Curvas TG-DTA do H-pABA em atmosfera dinâmica de ar (m = 4,6160 mg) (a) e N₂ (m = 4,3649 mg) (b) e espectros de FTIR representativos para ambas atmosferas (ar e N₂ dos gases liberados durante a decomposição térmica do H-pABA a 242 °C (c) e 485 °C (d). 41
- Figura 3.** Curvas TG-DTA em atmosfera dinâmica de ar seco (m = 4,0309 mg) (a) e N₂ (m = 4,0924 mg) (b) do Na-pABA.....42
- Figura 4.** Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de La (m = 6,9968 mg) (a), Ce (7,0076 mg) (b), Pr (7,0027 mg) (c), Nd (7,0230 mg) (d), Sm (7,0811 mg) (e), Eu (7,0149 mg) (f) e Gd (7,0158 mg) (g) obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco.....49
- Figura 5.** Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de Tb (7,0178 mg) (h), Dy (7,0108 mg) (i), Ho (7,0575 mg) (j), Er (7,0013 mg) (k), Tm (7,0355 mg) (l), Yb (7,0443 mg) (m), Lu (7,0247 mg) (n) e Y (7,0276 mg) (o) obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco..... 50
- Figura 6.** Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de La (7,0521 mg) (a), Ce (7,0070 mg) (b), Pr (7,038 mg) (c),Nd (7,0149 mg) (d), Sm (7,0719 mg) (e), Eu (7,0306 mg) (f) e Gd (7,0342 mg) (g) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio..... 54
- Figura 7.** Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de Tb (7,0223 mg) (h), Dy (7,0112 mg) (i), Ho (7,0129 mg) (j), Er (7,0867 mg) (k), Tm (7,0639 mg) (l), Yb (7,0976 mg) (m), Lu (7,0068 mg) (n) e Y (7,0052 mg) (o) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio. 55
- Figura 8.** Curva DSC de aquecimento e resfriamento e imagens do composto de Gadolínio..... 58
- Figura 9.** Curvas DSC obtidas em atmosfera de nitrogênio dos p-aminobenzoatos de Na (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) e Y (p) 59
- Figura 10.** Relação entre as entalpias de desidratação e transição de fase e os íons lantanídeos que formam cada composto..... 61

Figura 11. Espectros de FTIR dos gases liberados em diferentes temperaturas durante a decomposição térmica do composto de lantânio em atmosfera de ar seco (a) e nitrogênio (b) como representativos de todos os compostos de íons lantanídeos sintetizados..... 62

Figura 12. Difrátogramas de raios X do H-pABA (a) e dos p-aminobenzoatos de 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) e Y (p) 64

Figura 13. Espectros de FTIR do H-pABA (a), Na-pABA (b) e dos p-aminobenzoatos de La (c), Ce (d), Pr (e), Nd (f), Sm (g), Eu (h), Gd (i), Tb (j), Dy (k), Ho (l), Er (m), Tm (n), Yb (o), Lu (p) e Y (q) 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais reagentes e procedência.	34
Tabela 2. Dados analíticos e termoanalíticos (TG*) dos Ln(pABA) ₃ ·H ₂ O, Ln = 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).	46
Tabela 3. Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (Δm) e temperaturas de picos (T_p) observados para cada etapa das curvas TG-DTA em atmosfera de ar seco.....	52
Tabela 4. Intervalos de temperatura (θ), perdas de massas (Δm) e temperaturas de picos (T_p) observados para cada etapa das curvas TG-DTA em atmosfera de nitrogênio.	57
Tabela 5. Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR do H-pABA, Na-pABA e dos compostos sintetizados do La ao Gd	66
Tabela 6. Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR dos compostos do Tb ao Y sintetizados	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

H- <i>p</i> ABA	Ácido <i>p</i> -aminobenzoico
Na- <i>p</i> ABA	<i>p</i> -aminobenzoato de sódio
<i>p</i> ABA	<i>p</i> -aminobenzoato
L	Ligante <i>p</i> -aminobenzoato
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
TG-DTA	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultânea
TG/DSC-FTIR	Termogravimetria-calorimetria exploratória diferencial acoplada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios-X
EGA	Análise dos gases evoluídos
Ln	Lantanídeos
TR	Terras Raras
Z	Número atômico
°C	Graus Célsius
g	Gramas
mg	Miligramas
µg	Microgramas
mL	Mililitro
µL	Microlitro
L	Litro
h	Horas

M	Íon metálico
λ	Comprimento de onda
kV	Quilovolts
mA	Miliampère
mW	Miliwatts
cm^{-1}	Centímetro a menos um
W g^{-1}	Watts por grama
Δm	Varição de massa
$\Delta t/^\circ\text{C}$	Razão da variação de temperatura por graus célsius
$^\circ\text{C min}^{-1}$	Graus Célsius por minuto
$\nu(\text{COO}^-)$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\Delta\nu$	Varição do estiramento simétrico em relação ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato
δ	Deformação angular no plano
δ_{out}	Deformação angular fora do plano
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_{s}	Muito forte
s	Forte
w	Fraco
ν_{vs}	Muito Fraco
sh	Ombro
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 Ácido p-aminobenzoico	26
1.2 Terras raras (TR).....	27
1.3 Compostos de coordenação.....	29
2 OBJETIVO	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 Reagentes	34
3.2 Síntese dos compostos	35
3.2.1 Síntese via sal (La – Gd).....	35
3.2.2 Síntese via carbonato (Tb – Y).....	35
3.3 Métodos e técnicas de caracterização	36
3.3.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea.....	36
3.3.2 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC).....	37
3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial acoplada a sistema foto-visual (DSC-Foto-visual).....	37
3.3.4 Análise dos Gases Evoluídos (EGA) por TG/DSC-FTIR.....	37
3.3.5 Complexometria com EDTA.....	38
3.3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	38
3.3.7 Difractometria de Raios X do pó (DRXP).....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Estudo Termoanalítico por TG-DTA	40
4.1.1 Ácido p-aminobenzoico (H-pABA)	40
4.1.2 P-aminobenzoato de sódio (Na-pABA)	42
4.1.3 P-aminobenzoatos de lantanídeos	44
4.1.3.1 Curvas TG-DTA dos compostos sintetizados obtidas em atmosfera de ar seco.....	47

4.1.3.2 Curvas TG-DTA dos compostos sintetizados obtidas em atmosfera de nitrogênio	53
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
4.3 Análise dos Gases Liberados (EGA por TG/DSC-FTIR)	62
4.4 Difractometria de raios X.....	63
4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	65
5 CONCLUSÕES.....	70
REFERENCIAS.....	71
ANEXOS	75

1. INTRODUÇÃO

1.1 Ácido p-aminobenzoico

O ácido *p*-aminobenzoico ou 4-aminobenzoico (H-*p*ABA), Figura 1, também conhecido como vitamina Bx, de fórmula molecular $C_7H_7NO_2$, pKa 2,38 (ácido carboxílico) e 4,90 (amina), ponto de fusão em 186 °C, é um aminoácido cíclico, obtido na forma de um pó cristalino branco ou agulhas brancas amareladas, que, quando diluído em álcool se cristaliza em forma de prisma monoclinico. (AKBEROVA, 2002; BRITISH PHARMACOPOEIA COMMISSION OFFICE, 1983; EL-OBEID; AL-BADR, 1993; FARMACOPÉIA, 2010). Um grama deste ácido dissolve-se em 170 ml de água a 25°C, 90 ml de água a 100 °C, em 8 ml de etanol e em 50 ml de éter. Isto é, o H-*p*ABA é pouco solúvel em água em temperatura ambiente e muito solúvel em etanol (EL-OBEID; AL-BADR, 1993).

Apesar de não ser sintetizado no organismo humano, o H-*p*ABA é um componente essencial de diversos alimentos e é produzido por bactérias simbióticas essenciais, assim, é metabolizado constantemente no nosso organismo. Em baixas concentrações é um precursor do ácido fólico e em altas concentrações tem sido estudado como inibidor de várias bactérias e vírus, apresentando propriedades anticoagulantes, antioxidantes, antimutagênicas e imunomoduladoras. Além disso é um ingrediente ativo de formulações contra radiação ultra-violeta. (AKBEROVA, 2002; GICHNER et al., 1994; MICHAEL; RICHARDS; XING, 1995; RICHARDS; XING, 1992). Ensaios *in vitro* e *in vivo* demonstraram a eficácia do H-*p*ABA no tratamento de Herpes Viral Ocular, eficácia relacionada à capacidade do H-*p*ABA de induzir a síntese do interferon endógeno no organismo humano (AKBEROVA, 2002; MICHAEL; RICHARDS; XING, 1995).

Fonte: Próprio autor

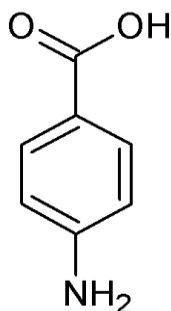


Figura 1. Fórmula estrutural plana do ácido p-aminobenzoico

O estudo por espectroscopia de absorção na região do infravermelho indica que tanto no estado sólido, quando em solução o H-pABA é encontrado na forma dimérica e que, a intensidade da banda vibracional referente ao estiramento C-N foi maior para a forma ácida (contendo grupo funcional COOH), quando comparada ao sal de sódio (contendo grupo funcional COO⁻). O que pode ser explicado com base nos elétrons deslocalizados no sal de sódio (COO⁻), os quais fornecem um maior caráter de dupla ligação à ligação C-N (EL-OBEID; AL-BADR, 1993).

Quando estudado em solução, o espectro de UV-Vis do H-pABA mostra um máximo de absorção em 275 nm. Sendo que, em solução ácida e alcalina ocorre deslocamento hipsocrômico e os máximos de absorção ocorrem em 270 e 265 nm, respectivamente (EL-OBEID; AL-BADR, 1993).

O comportamento térmico do H-pABA foi estudado por Rotich, M. K. *et al.* 2001. Utilizando a técnica de TG-FTIR, segundo os autores, nas condições estudadas, em atmosfera de nitrogênio com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Quando aquecido, em sua primeira etapa de decomposição térmica o H-pABA sofre descarboxilação resultando na formação de anilina líquida. Os autores relatam que esta etapa ocorre de forma rápida com uma perda de massa de 95%, a qual está relacionada a evaporação da anilina e seguida uma segunda etapa lenta em 420 °C é observada. É relatado ainda, que os espectros de FTIR dos gases liberados detectaram a presença da anilina, entretanto, não detectaram a presença de CO₂ como produto de decomposição térmica do H-pABA (ROTICH; GLASS; BROWN, 2001).

1.2 Terras raras (TR)

As Terras raras compreendem os elementos dispostos na tabela periódica entre o lantânio (Z= 57) e o lutécio (Z = 71), incluindo também neste grupo o escândio (Z= 21) e o ítrio (Z= 21). Totalizando 17 elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes (ABRÃO; ENGEL, 1994).

O termo terras raras foi atribuído a estes elementos inicialmente devido, serem conhecidos apenas na forma dos seus respectivos óxidos. Os quais, segundo a nomenclatura antiga são semelhantes aos materiais conhecidos como “terras” (misturas de óxidos) e serem de pouca abundância na terra. No entanto, é sabido

que nos dias atuais tais elementos não são raros tendo, com exceção do promécio, uma abundância relativamente alta em toda superfície terrestre (ABRÃO; ENGEL, 1994; MARTINS; ISOLANI, 2005)

Como já mencionado, os elementos que compõem a série dos lantanídeos (os quais fazem parte das terras raras) possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes, consequência da sua configuração eletrônica. Todos os elementos neutros possuem configuração eletrônica $6s^2$, variando apenas o número de elétrons 4f, exceto para o lantânio o qual não possui elétrons f em seu estado fundamental. Com relação aos íons que esses elementos formam; o estado de oxidação energeticamente mais favorável é o +3. Para os íons trivalentes a ocupação variável do nível 4f desaparece e é verificado um aumento regular na configuração eletrônica $4f^n$, onde n pode ser de 1 a 14 elétrons. Resumindo, a configuração eletrônica destes elementos pode ser expressa pela configuração eletrônica do gás nobre xenônio seguido do preenchimento dos demais orbitais: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^0$ ou $1 6s^2$. Esta configuração mostra que os elétrons nos orbitais $4f^n$ são protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s. Estados de oxidação diferentes do +3 podem ser encontrados para algumas terras raras, são exemplos os íons: Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} . A formação desses cátions é atribuída a configuração f^0 , f^7 e f^{14} adquirida por esses cátions, o que lhes conferem estabilidade (ABRÃO; ENGEL, 1994; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os elementos terras raras, segundo o conceito de ácidos e bases de Pearson são classificados como ácidos duros. Tal classificação é característica de sua química predominantemente iônica resultante principalmente pelo tamanho e baixa polarizabilidade dos seus cátions trivalentes; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Uma característica peculiar deste grupo (terras raras) é a contração lantanídica, os lantanídeos apresentam uma maior diminuição do raio atômico e iônico ao longo do período com o aumento do número atômico (Z) (aumento da carga nuclear efetiva) em relação aos elementos de outros períodos da tabela periódica. Este fenômeno ocorre principalmente devido ao baixo poder de blindagem dos elétrons presentes nos orbitais 4f, que conseqüentemente, resultam em um aumento da carga nuclear efetiva que é exercida pelo núcleo nos elétrons mais externos para elementos que compõem o período (ABRÃO; ENGEL, 1994).

Devido as suas propriedades singulares, são inúmeras as aplicações das terras raras, principalmente as espectroscópicas, magnéticas e biológicas. Com isso a preparação de compostos contendo íons terras raras tem se tornado uma maneira auspiciosa de se produzir materiais com as mais diferentes aplicações.

O gadolínio apresenta alto ferromagnetismo, uma característica de sua configuração $4f^7$. Em temperatura ambiente, e melhor ainda em temperaturas mais baixas o gadolínio é atraído por um ímã, porém, os outros elementos terras raras não. Já o lantânio em baixas temperaturas atua como supercondutor (ABRÃO; ENGEL, 1994).

Na região do visível, o Sm, Eu, Tb e Dy apresentam fluorescência, enquanto que o Ce, Gd e Er emitem fluorescência na região do ultravioleta. A complexação dos íons TR, tem sido uma técnica promissora para eliminar o *quenching* (extinção) da luminescência. Esta técnica induz a transferência de energia ligante-TR de modo que a detecção da luminescência para os íons TR possa ser seletivamente melhorada (ABRÃO; ENGEL, 1994).

Durante as últimas décadas, uma atenção especial foi dada as sondas contendo íons TR(III). Sondas biológicas, contendo íons Yb(III), Sm(III), Dy(III), Ho(III), Pr(III), Tm(III) e Er(III) tem sido fabricadas e utilizadas para obtenção de imagens biológicas. Um tipo de agente de contraste contendo íon TR que já está arraigado nos procedimentos de ressonância magnética são os quelatos formados entre ligantes orgânicos e o íon Gd(III). Podemos citar como exemplo os seguintes produtos: Dotarem[®] que possui uma estrutura macrocíclica iônica; MultiHance[®] o qual possui uma estrutura linear iônica e o Ominiscan[®] que possui uma estrutura linear não-iônica (BÜNZLI, 2016; MARTINS; ISOLANI, 2005).

1.3 Compostos de coordenação

Segundo as recomendações de 2015 da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Um composto de coordenação é qualquer composto que contenha uma entidade de coordenação. Isto é, uma molécula iônica ou neutra composta por um átomo ou íon central, geralmente um metal, ao qual é ligado à sua volta uma matriz de outros átomos ou grupos de átomos, os quais são chamados de ligantes. Os ligantes e o átomo central são mantidos unidos por meio de uma ligação covalente coordenada. Classicamente, é dito que os ligantes satisfazem a valência

primária (número de oxidação) ou secundária, isto é, o número de átomos ligantes coordenados ao átomo central (CHEMISTRY, 2005).

Devido ao crescimento global e ao desenvolvimento de novas tecnologias e produtos, a síntese de compostos de coordenação vem recebendo um destaque considerável da comunidade científica. Isto se deve a variedade dos complexos formados, bem como pela possibilidade de novas aplicações tecnológicas e biológicas. Com isso, existe na literatura um expressivo número de estudos que relatam a associação de compostos orgânicos com metais para produzir materiais com as mais variadas estruturas e aplicações (AKAH, 2017; ARAGÓN-MURIEL et al., 2014; GÁLICO et al., 2014; ORTEGA-ALGAR; RAMOS-MARTOS; MOLINA-D??AZ, 2008; PANADERO; GÓMEZ-HENS; PÉREZ-BENDITO, 1998; SHEN; ZHAO; HAN, 2013; TAN et al., 2014). Os compostos sintetizados são caracterizados por métodos termoanalíticos, espectroscópicos, eletroanalíticos, difratométricos, análise titulométrica, dentre outros. Algumas características dos materiais são primordiais para suas futuras aplicações, tais como polimorfismo, estabilidade térmica, higroscopicidade e solubilidade. Na caracterização de sólidos, podemos destacar as técnicas termoanalíticas TG/DTG, TG-DTA, e DSC como técnicas de alto potencial, em função do seu crescente uso e inserção em análises de rotinas na última década.

Os derivados aminados do ácido benzoico, *orto*, *meta* e *para* aminobenzoico são uma das classes das várias substâncias que tem atraído atenção de diversos autores.

O interesse por complexos formados entre os íons lantanídeos e o ácido *p*-aminobenzoico é antigo e pode ser atribuído as propriedades inerentes que ambos apresentam já citadas anteriormente (BRZYSKA; RZ, 1988; BRZYSKA; RZĄCZYŃSKA; KULA, 1989; RZ; BRZYSKA, 1989). É descrito na literatura compostos de coordenação formados entre os íons Tb(III) e Eu(III) com ligantes aminobenzoatos (*orto*, *meta* e *para*) que apresentaram diferentes propriedades luminescentes. Luminescência que os autores atribuíram ao forte efeito doador de elétrons do grupo amino (-NH₂) nas posições *orto*, *meta* e *para* (TSARYUK et al., 2014). Outra característica interessante dos complexos formados entre o H-*p*AABA e os íons lantanídeos é a possibilidade de formação de complexos com diferentes estruturas. Complexos poliméricos e binucleares do H-*p*AABA e diversos íons lantanídeos foram obtidos dependendo do pH da mistura de reação em que os mesmos foram preparados (SUN et al., 2004). Íons de metais alcalinos, alcalinos

terrosos e metais de transição também tem sido associados com o H-pABA (ATALAY; OKUR; DEMIR, 2002; ŚWISŁOCKA et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2017; ZORODDU et al., 1996), esses estudos tiveram como finalidade a investigação estrutural bem como a descoberta de novas aplicações para os compostos resultantes destas associações.

Um artigo publicado em 2017 por J. Kalembkiewicz e colaboradores apresenta uma sistemática revisão sobre os métodos de síntese, propriedades físico-químicas, estruturais e aplicações de diversos complexos formados por ácidos aminobenzoicos e alguns íons metálicos. Neste trabalho pode-se verificar a existência de uma série de complexos com diferentes metais os quais apresentaram propriedades magnéticas, antioxidantes, antibacterianas, anti-inflamatórias, antiploriferativas e até antituberculosa (KALEMBKIEWICZ; KOSIŃSKA; ZAPAŁA, 2017).

Os autores relatam que a maioria dos complexos binários e ternários com íons de metais de transição e TR podem ser caracterizados pela fórmula geral $[(M_x(L)_y(\text{solvente})_z)]$, onde M = íon metálico central, L = ácido aminobenzoico ou aminobenzoato. Estes são sintetizados principalmente sob condições aeróbicas usando soluções adequadas dos ligantes, os quais foram desprotonados por uma base adequada e misturados com as soluções dos respectivos sais metálicos. Entretanto, diversas outras formas de síntese são empregadas, um exemplo é a síntese via reação dos carbonatos dos diferentes íons metálicos com o ácido aminobenzoico de interesse (KALEMBKIEWICZ; KOSIŃSKA; ZAPAŁA, 2017).

Dentre as aplicações analíticas, foi proposto uma forma de determinar o H-pABA e sua cinética de reação baseando-se na luminescência apresentada pelo complexo formado entre o íon térbio e o H-pABA. Os autores relatam que apesar do equilíbrio do sistema H-pABA-Térbio(III) ser alcançado rapidamente a utilização da metodologia é bem empregada para análise direta do H-pABA em amostras farmacêuticas quando se utiliza a técnica de análise por fluxo interrompido (ORTEGA-ALGAR; RAMOS-MARTOS; MOLINA-D??AZ, 2008; PANADERO; GÓMEZ-HENS; PÉREZ-BENDITO, 1998).

Apesar do vasto número de relevantes publicações sobre complexos formados pelo ácido *p*-aminobenzoico/*p*-aminobenzoato e diversos íons metálicos. Não é verificado na literatura um estudo termoanalítico sistemático em condições oxidativas e de pirólise dos complexos formados entre o ácido *p*-aminobenzoico/*p*-

aminobenzoato e os íons lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido. E, sabendo ainda que o conhecimento das propriedades térmicas e estruturais desses materiais são de suma importância para a projeção de futuras aplicações. O presente estudo tem como objetivos sintetizar os *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio. Obtê-los no estado sólido e realizar a caracterização e estudo termoanalítico destes compostos.

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar os *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido. Caracterizar e realizar o estudo termoanalítico dos compostos obtidos e de seus precursores em condições oxidativas (atmosfera de ar) e de pirolises (atmosfera de nitrogênio). O estudo foi realizado utilizando as técnicas de termogravimetria – análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria – calorimetria exploratória diferencial acoplada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (TG/DSC-FTIR); calorimetria exploratória diferencial acoplada a sistema foto-visual (DSC-Foto-visual); espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR); difratometria de raios X pelo método do pó (DRXP) e complexometria com EDTA.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 1. Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido <i>p</i> -aminobenzoico, 99%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico (HCl), 37% (m/m)	MERCK
Na ₂ EDTA, 99,9%	MERCK
Hidróxido de sódio (NaOH), 99%	MERCK
Peróxido de hidrogênio, 99%	MERCK
Hidrogenocarbonato de sódio, 98%	ALDRICH
Etanol	MERCK
Óxido de lantânio (La ₂ O ₃), 99,9%	MERCK
Nitrato de cério (Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O), 99,9%	ALDRICH
Óxido de praseodímio (Pr ₆ O ₁₁), 99,9%	ALDRICH
Óxido de neodímio (Nd ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de samário (Sm ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de európio (Eu ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de gadolínio (Gd ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de térbio (Tb ₄ O ₇), 99,9%	ALDRICH
Óxido de disprósio (Dy ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de hólmio (Ho ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de érbio (Er ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de túlio (Tm ₂ O ₃) 99,9%	ALDRICH
Óxido de itérbio (Yb ₂ O ₃) 99,9%	ALDRICH
Óxido de lutécio (Lu ₂ O ₃) 99,9%	ALDRICH
Óxido de Ítrio (Y ₂ O ₃) 99,9%	ALDRICH

3.2 Síntese dos compostos

3.2.1. Síntese via sal (La – Gd)

Foi preparada uma solução aquosa de p-aminobenzoato de sódio (Na-pABA) 0,1 mol L⁻¹ pela neutralização de uma suspensão aquosa de ácido p-aminobenzoico (H-pABA) com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

Soluções 0,1 mol L⁻¹ dos cloretos de La (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) foram preparadas a partir de seus respectivos óxidos pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado com adição de peróxido de hidrogénio para os compostos de Pr e Tb, seguindo o procedimento descrito na literatura (GIGANTE et al., 2012). Para o cério foi preparada uma solução aquosa de nitrato de cério pela sua dissolução direta.

Os compostos do La (III) ao Gd (III) foram obtidos no estado sólido pela adição lenta e com agitação de 160,0 mL de solução do precursor Na-pABA 0,1 mol L⁻¹ aquecida até próximo a ebulição, a 50,0 mL de solução dos respectivos cloretos de lantanídeos e nitrato de cério também aquecidos. As soluções com os precipitados foram mantidas em repouso até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foram filtradas e lavadas primeiramente com água e depois com etanol para eliminação da possível presença de H-pABA, Na-pABA e íons sódios, cloretos e nitratos. A ausência de íons cloretos e nitratos foram verificadas por teste qualitativos usando solução de AgNO₃/HNO₃ (para os íons cloretos) e difenilamina/H₂SO₄ (para os íons nitratos). Após lavados e filtrados, os sólidos foram levados para secagem em estufa de circulação forçada a 60 °C por 12h e depois estocados em dessecador com cloreto de cálcio anidro e pressão reduzida.

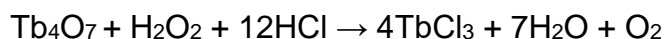
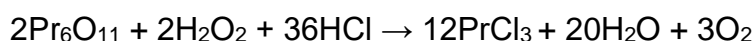
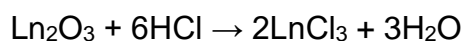
3.2.2 Síntese via carbonato (Tb – Y)

Para a síntese realizada via carbonato de lantanídeos, os carbonatos de Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y foram preparados a partir dos cloretos previamente preparados conforme indicado no item 3.2.1.

Solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio foi adicionado às soluções dos cloretos de lantanídeos até precipitação dos íons na forma de carbonatos. Após a precipitação, os mesmos foram lavados com água destilada até completa eliminação dos íons cloretos (teste qualitativo com solução de AgNO₂/HNO₃ para íons cloretos foi realizado).

Os *p*-aminobenzoatos dos íons supracitados foram obtidos fazendo-se reagir os respectivos carbonatos preparados com uma suspensão de ácido *p*-aminobenzoico. A mistura resultante foi deixada em repouso em banho maria em torno de 80 °C para evaporação do solvente e cristalização dos produtos. Após a formação do precipitado, o mesmo foi lavado com etanol para eliminação de possível ácido *p*-aminobenzoico remanescente na mistura reacional. Lavados, os compostos sólidos foram mantidos em estufa com circulação forçada a 60 °C por 12 h e depois estocados em dessecador com cloreto de cálcio e pressão reduzida.

A síntese pode ser representada pelas seguintes equações químicas:



3.3 Métodos e técnicas de caracterização

3.3.1 Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea

A relação estequiométrica, grau de hidratação, teor de ligante, transições de fases, dentre outras informações foram determinadas pelas curvas TG-DTA

As curvas TG-DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments. Este sistema é constituído de um comparador de massa horizontal com capacidade máxima de 20,00 mg e sensibilidade de 1 µg, forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 a 1500 °C e um sistema de termopares controlados pelo software Thermal Solutions da TA Instruments.

O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante e as análises foram realizadas nas seguintes condições: Intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em duas atmosferas diferentes (ar seco e N₂) e vazão de 100 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi da ordem de 7,0 mg em cadinho de α-alumina de 90 µL.

3.3.2 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um instrumento da TA Instruments DSC-Q10. Com temperaturas finais variando entre 300-360 °C, dependendo do composto analisado, procurando-se reproduzir o mais fielmente possível as condições de análise para todas as amostras. As condições de análise foram: razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, cadinho de alumínio com tampa perfurada, massa de amostra em torno de 2 mg, atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial acoplada a sistema foto-visual (DSC-Foto-visual)

As imagens dos fenômenos que podem visualmente serem observados durante o aquecimento dos compostos foram obtidas por um equipamento Mettler Toledo DSC-1 acoplado a uma câmera digital OLYMPUS, modelo SC 30, que incorpora um sensor CMOS de 3,3 megapixels, com uma sub-montagem mecânica 1-6232D e Zoom de 6,5x. As análises foram realizadas em condições experimentais semelhantes as utilizadas para obtenção das curvas DSC.

3.3.4 Análise dos Gases Evoluídos (EGA) por TG/DSC-FTIR

A análise dos gases liberados durante o processo de decomposição térmica dos precursores e compostos sintetizados foi realizada por TG/DSC-FTIR. As medidas foram realizadas no equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo, acoplado ao sistema de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier modelo Nicolet iS10 FT-IR. A linha de transferência entre o TG/DSC e o FTIR consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de 250 °C. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 200 °C. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂. Os espectros de FTIR foram registrados na região de 4000 – 400 cm⁻¹, constituídos por 16 varreduras por espectro em uma resolução de 4 cm⁻¹. As condições da análise térmica foram semelhantes as utilizadas para obtenção das curvas TG-DTA.

3.3.5 Complexometria com EDTA

Com a finalidade de comprovar a estequiometria estabelecida por meio das curvas TG para os compostos sintetizados. Foram realizadas titulações complexométrica com EDTA. As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir da calcinação de 0,1 g de massa dos compostos sintetizados, e massa medida com precisão de 0,1 mg em uma balança analítica. A calcinação foi realizada durante 30 minutos em uma mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de 800 ° C para conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béqueres de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico concentrado com adição de H₂O₂ para os óxidos CeO₂, Tb₄O₇ e Pr₆O₁₁. Após a dissolução completa dos óxidos e eliminação do excesso de ácido clorídrico, as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos de 50,00 mL e o volume completado com água destilada. O teor total de íon metálico nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA 1,000 x 10⁻² mol L⁻¹ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/KNO₃ 0,1% (m/m) como indicador, conforme a técnica descrita pela literatura (LYLE, RAHMAN, 1963), com modificações (IONASHIRO, GRANER, ZUANON, 1983). As titulações foram realizadas em triplicata com bureta de pistão com precisão de 1,0 x 10⁻³ mL e com alíquotas de 10,00 mL das soluções de cloretos ou nitratos metálicos

3.3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4 cm⁻¹, na região compreendida entre 4000-600 cm⁻¹ (infravermelho médio), usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

3.3.7 Difratomia de Raios X do pó (DRXP)

Os difratogramas de Raios X do pó dos compostos de íons lantanídeos (III) e ítrio (III) foram obtidos em um Difrátômetro Siemens D5000 situado no departamento de físico-química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um tubo de cobre, empregando radiação

CuK α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) configurada a 40 kV e 20 mA. A amostra foi acomodada em suporte de vidro, próprio do equipamento e exposta à radiação (2θ de 5° a 80°).

Os difratogramas do Na-pABA durante o aquecimento foram obtidos por um difratômetro Bruker AXS D8 Advance, situado no Laboratório de Caracterização de Novos Materiais (LACANM) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), campus de Cuiabá. Utilizando-se um tubo de cobre, submetido a 40 kV, corrente de 40 mA, Cuka, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. As amostras foram colocadas em suporte próprio do equipamento e exposta à radiação sob ângulos $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com varredura a passos de $0,08^\circ$ com tempo de 0,8 segundos por passos e uma razão de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Termoanalítico por TG-DTA

4.1.1 *Ácido p-aminobenzoico (H-pABA)*

As curvas TG-DTA simultâneas do H-pABA, obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco e atmosfera dinâmica de nitrogênio são apresentadas na Fig. 2a (ar) e b (N₂). Em ambas as atmosferas, as curvas mostraram perda de massa total em duas etapas, ocorrendo entre 120-550 °C (ar) e 120 – 510 (N₂), com perdas de massa de 95,91% e 4,09% (ar) e 96,05 % e 3,95 % (N₂). Na primeira etapa de decomposição térmica, em ambas as atmosferas, a perda de massa ocorreu lentamente entre 120 e 180 °C, com perda de massa de 4,75 % (ar) e 4,69 % (N₂), sem evento térmico na curva DTA, perda de massa atribuída a sublimação parcial do H-pABA. Tal processo foi confirmado por inspeção visual de pequena quantidade de amostra a qual foi aquecida em um tubo de ensaio em uma chapa de aquecimento. Os picos endotérmicos observados nas curvas DTA (ar e N₂) em 188 °C e 240 °C foram atribuídos a fusão seguida de parcial evaporação do H-pABA. Estas atribuições foram confirmadas, por meio de teste qualitativo, onde foi adicionado a um tubo de ensaio uma porção de H-pABA que em seguida foi aquecido até a temperatura de 188 °C e 240 °C assim como indicado pelas curvas TG-DTA, sendo possível observar neste teste a fusão seguida da evaporação do composto. Os espectros de infravermelho do material recristalizado e condensado (produto da evaporação), ver Figura 1S em anexo, foram os mesmos da amostra original, em desacordo com a Ref. (ROTICH; GLASS; BROWN, 2001), onde os autores relatam que a primeira etapa de decomposição térmica do H-pABA ocorre por descarboxilação resultando na formação de anilina, seguida da evaporação da mesma.

Em atmosfera de ar, o pico exotérmico em 530 °C foi atribuído a oxidação do resíduo carbonáceo formado na decomposição do H-pABA. Em atmosfera de N₂, um pequeno evento endotérmico foi observado entre 440 e 500 °C, o qual foi atribuído a pirólise do resíduo carbonáceo. A formação do resíduo carbonáceo após as etapas de fusão e parcial evaporação foi confirmada por inspeção visual, por meio do aquecimento da amostra até a temperatura de 290 °C assim como indicado pelas curvas TG-DTA. A completa evaporação do H-pABA não foi observada devido o

aquecimento ocorrer de forma dinâmica, o que leva a decomposição do material antes que todo ele se evapore.

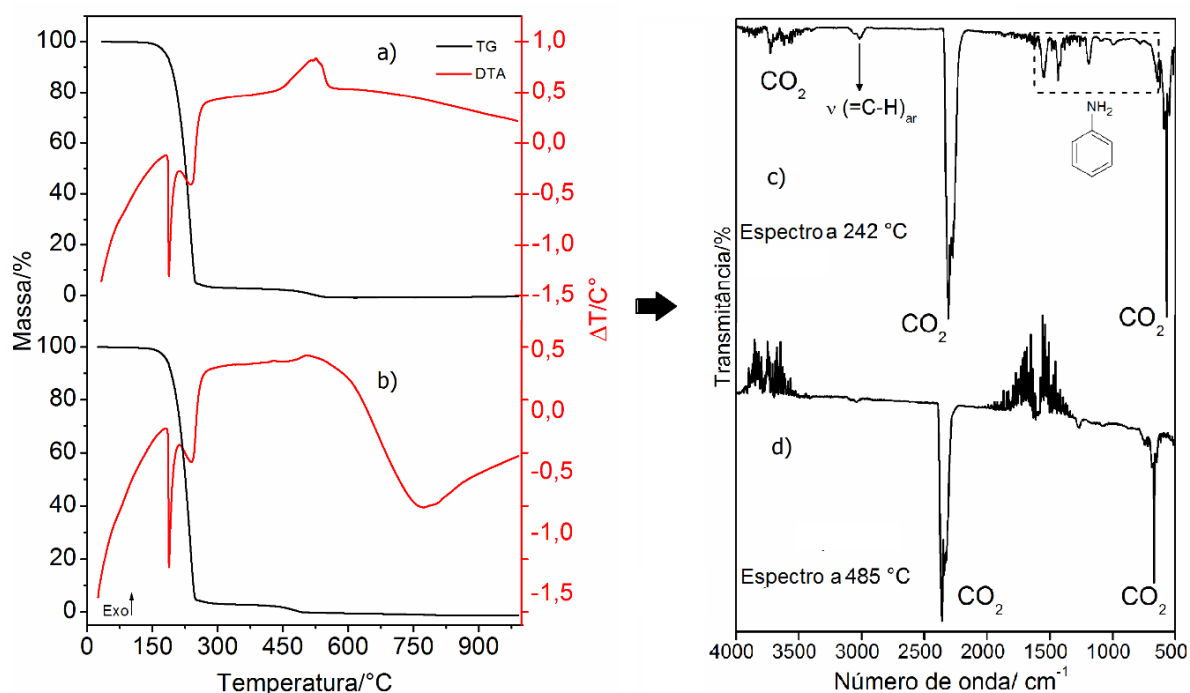


Figura 2. Curvas TG-DTA do H-pABA em atmosfera dinâmica de ar ($m = 4,6160$ mg) (a) e N_2 ($m = 4,3649$ mg) (b) e espectros de FTIR representativos para ambas atmosferas (ar e N_2) dos gases liberados durante a decomposição térmica do H-pABA a 242 °C (c) e 485 °C (d).

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos dos gases liberados durante a decomposição térmica do H-pABA pela análise de EGA, Fig. 2(c) e (d), foram comparados com a base de dados de espectros de FTIR contidos no software do equipamento e com dados da literatura. Em ambas as atmosferas, os espectros de FTIR obtidos a 242 °C e 485 °C (Figs. 2c e 2d) apresentaram bandas em 2356 cm^{-1} (ν_{COO}) e 668 cm^{-1} (δ_{COO}) características de moléculas de CO_2 e bandas em 3045 cm^{-1} ($\nu_{C-H_{aromático}}$), $1622/1510\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C_{aromático}}$), 1273 cm^{-1} ($\nu_{C-N_{amina}}$), $1173 - 1085\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{CCC_{aromático}}$), 875 cm^{-1} ($\beta_{C-H_{aromático}}$) e 746 cm^{-1} (β_{CCN}) atribuídos aos modos vibracionais de moléculas de anilina (PAVIA, 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Como discutido anteriormente o H-pABA perde massa principalmente devido a fenômenos físicos (sublimação e evaporação) e, como não foi observado pico exotérmico na curva DTA em atmosfera de nitrogênio não é possível dizer que houve descarboxilação do H-pABA sólido. Com base nisto e na detecção de anilina

pela análise de EGA, os resultados sugerem que a descarboxilação ocorreu no estado gasoso, provavelmente na linha de transferência aquecida a 225 °C ou na atmosfera do forno, o que está em desacordo com (ROTICH; GLASS; BROWN, 2001). O CO₂ detectado na última etapa de decomposição térmica foi atribuído a oxidação (ar) ou pirolise (N₂) do resíduo carbonáceo.

4.1.2 P-aminobenzoato de sódio (Na-pABA)

As curvas TG-DTA do Na-pABA obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco e N₂ são mostradas na Fig. 3a e 3b, respectivamente. As curvas mostram perdas de massa em três etapas entre 60 – 780 (ar) e 60 – 800 °C (N₂), com ou sem eventos endotérmicos referentes a estas etapas de perdas de massa. Em ambas as atmosferas, a primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 60 – 240 (ar) e 60 – 250 °C (N₂) com um indicio de evento endotérmico em 245 °C e sem evento térmico observados na curva DTA, respectivamente, atribuídas a desidratação do composto com liberação de 0,5 H₂O (Δm_{TG} ar = 5,28%, Δm_{TG} N₂ = 5,48% e $\Delta m_{Calc.}$ = 5,36%).

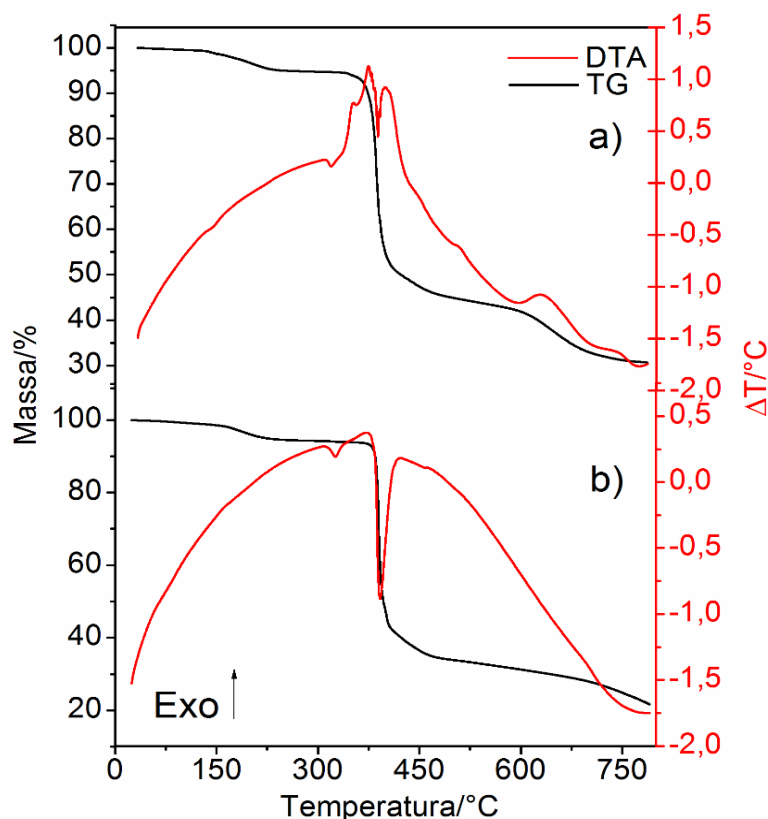


Figura 3. Curvas TG-DTA em atmosfera dinâmica de ar seco ($m = 4,0309$ mg) (a) e N₂ ($m = 4,0924$ mg) (b) do Na-pABA.

O Na-pABA anidro apresentou estabilidade térmica até 335 °C (ar) e 370 (N₂), após estas temperaturas em ambas as atmosferas a decomposição térmica ocorreu em duas etapas consecutivas. A maior estabilidade térmica do Na-pABA em relação ao H-pABA pode estar relacionada a forte interação íon-íon do Na⁺ ao grupo carboxilato (COO⁻) do *p*-aminobenzoato (TEIXEIRA; SIQUEIRA, 2016).

Em atmosfera de ar seco a decomposição térmica do composto anidro ocorreu entre 335 – 485 °C e 485 – 780 °C, com perdas de massa de 49,52 % e 14,42 %, associadas a um evento exotérmico que mostra três picos em 355 °C, 375 °C, 400 °C (observados na primeira etapa de decomposição do composto anidro) e 630 °C (segunda etapa do composto anidro). Tais eventos são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos gases liberados durante o processo de decomposição. Foi observado perda de massa até 780 °C, sendo sugerido nesta temperatura a formação de carbonato de sódio como resíduo estável ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 68,45 \%$; $\Delta m_{\text{TG}} = 68,22 \%$). A formação de carbonato de sódio como resíduo final foi confirmada por teste qualitativo com solução diluída de ácido clorídrico, a qual foi adicionada ao resíduo e em seguida foi observado o desprendimento de CO₂.

Em atmosfera de N₂, foram observadas perdas de massa entre 370 – 470 °C e 470 – 795 °C, sendo elas nos valores de 59,33 % e 13,41%, respectivamente. Foi observado na curva DTA um pico endotérmico correspondente a primeira etapa em 395 °C e não foi observado evento térmico para a segunda etapa, o que é atribuído a ocorrência de eventos endotérmicos e exotérmicos simultâneos e/ou o calor liberado durante a reação de decomposição não foi suficiente para sensibilizar o termopar durante o processo de decomposição e gerar picos na curva DTA, uma vez que a perda de massa ocorreu de forma lenta e a variação da diferença de temperatura é constante. Tais perdas de massas observadas nas curvas TG, foram relacionadas a decomposição térmica do Na-pABA e pirólise do resíduo carbonizado. Não foi observado formação de resíduo estável quando a análise foi realizada em atmosfera de N₂, o que pode ser observado na curva TG que apresenta perda de massa até a temperatura de 800 °C.

O pico endotérmico observado na curva DTA em 330 °C sem perda de massa na curva TG, ver Fig. 3, em ambas as atmosferas, foi atribuído a uma transição de fase reversível, a qual foi confirmada por difração de raios X com aquecimento e por DSC-foto-visual, ver Figuras 2S e 3S em anexo. As imagens obtidas no sistema

DSC-foto-visual não mostraram nem uma evidencia visual de oxidação, decomposição e/ou fusão da amostra. Foi observado apenas uma pequena mudança de cor, o que permite afirmar que o pico endotérmico observado em 330 °C é devido a uma transição de fase. A curva DSC de aquecimento e resfriamento obtida do Na-pABA aquecido até a temperatura de 350 °C também mostrou um pico endotérmico em 280 °C (aquecimento) e um pico exotérmico em aproximadamente 265 (resfriamento), indicando a reversibilidade da transição de fase, ver Figura 4S em anexo.

Em ambas atmosferas estudadas, os principais produtos gasosos detectados pela análise de EGA durante a decomposição térmica do Na-pABA foram anilina, dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH₃), ver Figuras 5S e 6S em anexo. A presença da anilina e do CO₂ foi caracterizada pelo aparecimento das bandas supracitadas, conforme discussão do H-pABA. As bandas em 2229 – 2039 cm⁻¹ (ν_{CO}), 987 cm⁻¹ e 930 cm⁻¹ ($\delta_{N-H_{amônia}}$) são referentes a presença das moléculas de NH₃ e CO (MUKHERJEE et al., 2012; PAVIA, 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; TEIXEIRA et al., 2016; TEIXEIRA; SIQUEIRA, 2016a).

4.1.3 P-aminobenzoatos de lantanídeos

Os dados analíticos e termoanalíticos obtidos por meio das curvas TG e das titulações complexométricas são apresentados na Tabela 2. Esses resultados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos sintetizados, com fórmula mínima geral Ln(pABA)₃.H₂O, exceto para o composto de lutécio em que o número de água foi igual a 0,5. Nesta fórmula Ln representa os íons lantanídeos trivalentes e pABA o ligante p-aminobenzoato.

Em atmosfera dinâmica de ar seco as curvas TG-DTA mostraram perdas de massa em duas (Ce, Tb), três (Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) e quatro (La, Eu, Gd) etapas. Em atmosfera dinâmica de nitrogênio as curvas TG-DTA apresentaram uma grande similaridade, com perdas de massa em quatro etapas, com exceção dos compostos de itérbio, lutécio e ítrio que exibiram três etapas de decomposição térmica. Estas perdas de massa são ou não acompanhadas por eventos térmicos nas respectivas curvas DTA. Os intervalos de temperaturas em

que ocorreram as perdas de massas observadas nas curvas TG e as respectivas temperaturas de picos e intervalos de eventos endotérmicos ou exotérmicos registrados pelas curvas DTA podem ser visualizados nas Tabela 3 (ar) e 4(N₂) e nas Figuras 4a-g, 5h-o (ar), 6a-g, 7h-o (N₂) e ainda nas Figuras em anexo.

Tabela 2. Dados analíticos e termoanalíticos (TG*) dos $\text{Ln}(\text{pABA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).

Compostos	Ln (óxido)/ %			L (perda)/ %		H ₂ O/ %		Resíduo Final
	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
La(pABA) ₃ ·H ₂ O	28,82	29,01	28,86	67,99	67,87	3,19	3,27	La ₂ O ₃
Ce(pABA) ₃ ·H ₂ O	30,38	30,22	30,16	66,44	66,74	3,18	3,10	CeO ₂
Pr(pABA) ₃ ·H ₂ O	30,01	29,81	30,26	66,81	66,44	3,18	3,30	Pr ₆ O ₁₁
Nd(pABA) ₃ ·H ₂ O	29,49	29,36	29,26	66,74	67,09	3,77	3,65	Nd ₂ O ₃
Sm(pABA) ₃ ·H ₂ O	30,23	30,14	30,47	65,54	65,54	4,03	3,99	Sm ₂ O ₃
Eu(pABA) ₃ ·H ₂ O	30,43	30,56	30,19	66,46	66,56	3,12	3,25	Eu ₂ O ₃
Gd(pABA) ₃ ·H ₂ O	31,05	30,91	31,16	65,86	65,62	3,09	3,22	Gd ₂ O ₃
Tb(pABA) ₃ ·H ₂ O	31,93	32,04	32,50	64,99	64,59	3,08	2,91	Tb ₄ O ₇
Dy(pABA) ₃ ·H ₂ O	31,67	31,55	31,40	65,27	65,45	3,06	3,15	Dy ₂ O ₃
Ho(pABA) ₃ ·H ₂ O	31,95	31,81	32,17	65,00	64,65	3,05	3,18	Ho ₂ O ₃
Er(pABA) ₃ ·H ₂ O	32,21	32,50	32,44	64,75	64,63	3,04	2,93	Er ₂ O ₃
Tm(pABA) ₃ ·H ₂ O	32,41	32,30	32,51	64,53	64,39	3,03	3,10	Tm ₂ O ₃
Yb(pABA) ₃ ·H ₂ O	32,87	32,79	33,28	64,12	63,65	3,01	3,07	Yb ₂ O ₃
Lu(pABA) ₃ ·0,5H ₂ O	33,53	33,70	34,10	64,95	64,59	1,52	1,31	Lu ₂ O ₃
Y(pABA) ₃ ·H ₂ O	21,91	21,82	22,36	74,59	74,23	3,50	3,41	Y ₂ O ₃

TG em atmosfera de ar, pABA = *p*-aminobenzoato

4.1.3.1 Curvas TG-DTA dos compostos sintetizados obtidas em atmosfera de ar seco

As curvas TG-DTA simultâneas obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco dos compostos sintetizados mostraram uma grande similaridade até a temperatura de 370 °C (Ce), 390 °C (Eu), 395 °C (La), 410 °C (Pr, Nd, Sm e Gd), 430°C (Dy e Ho), 435 °C (Er) 450 °C (Tb), 475 °C (Tm e Yb), 490 °C (Y) e 520 °C (Lu), após estas temperaturas apenas os compostos de La, Nd-Gd e Dy-Y apresentaram similaridade entre suas curvas.

Com exceção do composto de lutécio, o qual foi observado a perda de 0,5 H₂O, a primeira etapa de perda de massa observada nas curvas TG, ver Figs. 4, 5 e anexos, foi atribuída a desidratação, com a saída de 1 H₂O. Para os compostos de lantanídeos leves, isto é, do La ao Gd a perda de massa referente a desidratação foi associada a presença de uma endoterma e de um pico também endotérmico na curva DTA (ver Figuras em anexo) o que sugere que a desidratação se inicia de forma lenta, seguido de um processo rápido ao final da desidratação. Por outro lado, para os compostos de lantanídeos pesados e ítrio (do Tb ao Y) foi observado apenas um pico endotérmico na curva DTA o que indica que para estes compostos a desidratação ocorreu em uma única etapa em um processo rápido.

Analisando os intervalos de temperatura em que ocorreram os processos de desidratação nos compostos estudados, ver Tabela 3, pode-se inferir que a água liberada estava coordenada ao íon metálico central. A menor quantidade de água observada para o composto de lutécio pode estar relacionada ao seu menor raio iônico em relação aos demais íons lantanídeos trivalentes. Devido ao seu tamanho, a acomodação de uma maior quantidade de H₂O ao redor do íon metálico central faria que as moléculas de águas e os demais ligantes experimentassem forças de repulsão maiores resultante do impedimento estérico, ocasionando o aumento da energia potencial do composto formado.

Os compostos anidros foram estáveis até a temperatura de 250 °C (Ce), 320 °C (Eu), 330 °C (La, Pr, Nd, Sm), 340 °C (Gd e Dy), 345 °C (Tb e Ho), 350 °C (Y), 355 °C (Er), 360 °C (Yb), 365 °C (Tm) e 380 °C (Lu). Após estas temperaturas a decomposição térmica ocorreu até a formação de seus respectivos óxidos (La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Lu₂O₃ e Y₂O₃). A grande discrepância na estabilidade térmica do composto de cério

em relação aos demais compostos estudados, está relacionada a reação de oxidação do $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ que ocorre durante o seu aquecimento. Tal fenômeno já foi observado em outros compostos formados entre o íon cério (III) e ligantes orgânicos (CAMPOS et al., 2016; GOMES et al., 2014). A oxidação (exotérmica) fornece uma energia adicional à aquela fornecida pelo aquecimento do forno que comporta a amostra, e devido a isso, a decomposição térmica do material ocorreu em uma temperatura menor em relação aos compostos formados com os demais íons lantanídeos e ítrio.

Assim como pode ser visto na Figura 22S (anexo), foi verificado que a estabilidade térmica dos compostos sintetizados é inversamente proporcional aos raios iônicos dos íons lantanídeos que compõem as estruturas dos compostos sintetizados. Para os compostos formados pelos íons do início da série dos lantanídeos, do La ao Sm, aparentemente a estabilidade térmica não é influenciada pelo íon metálico, exceto para o composto de cério. Os resultados inferem ainda que a estabilidade térmica é característica de cada composto, dependendo do íon lantanídeo presente, como já mencionado, seguindo com algumas exceções uma tendência de aumento da estabilidade térmica com a diminuição do raio iônico.

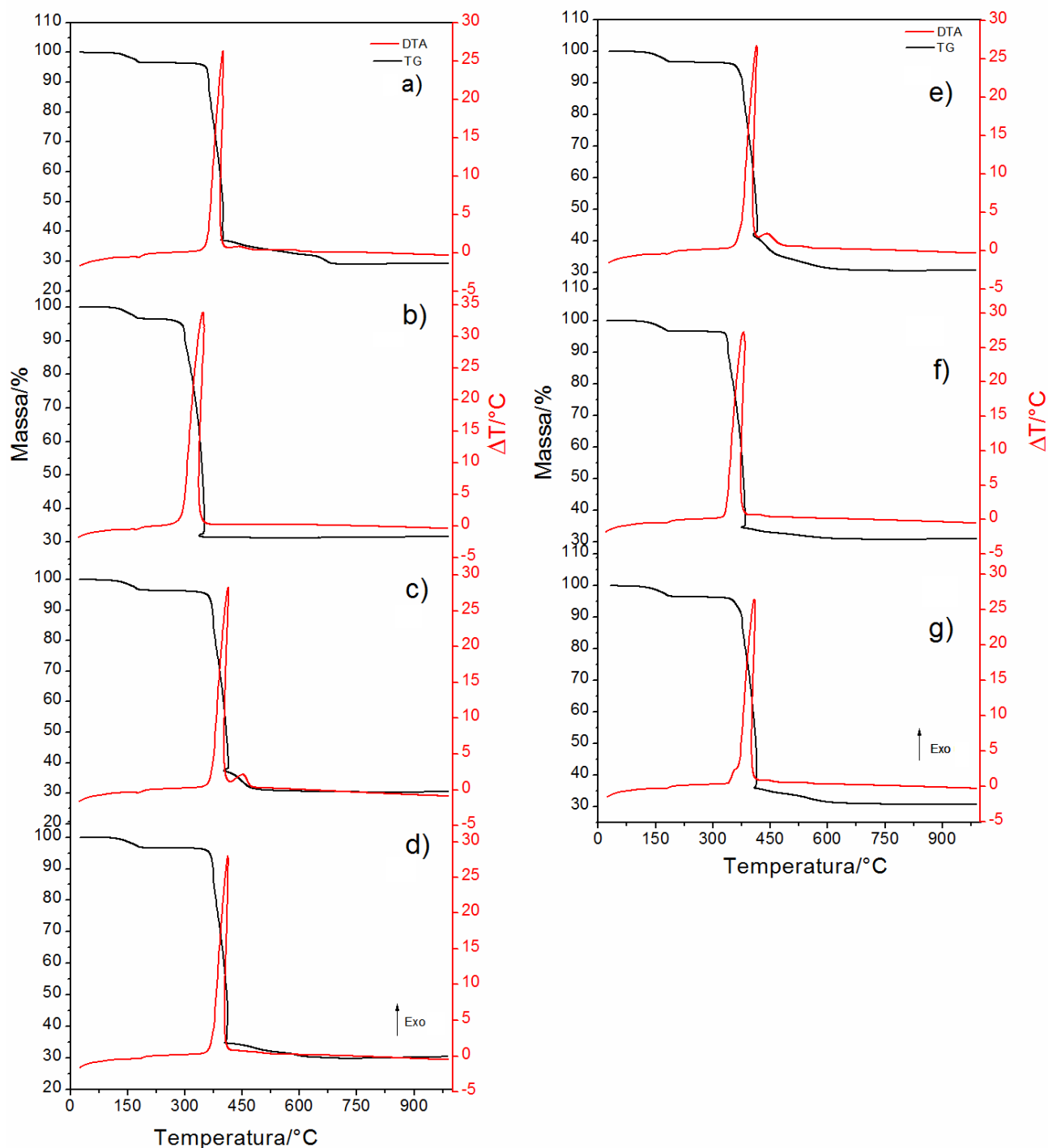


Figura 4. Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de La ($m = 6,9968$ mg) (a), Ce (7,0076 mg) (b), Pr (7,0027 mg) (c), Nd (7,0230 mg) (d), Sm (7,0811 mg) (e), Eu (7,0149 mg) (f) e Gd (7,0158 mg) (g) obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco.

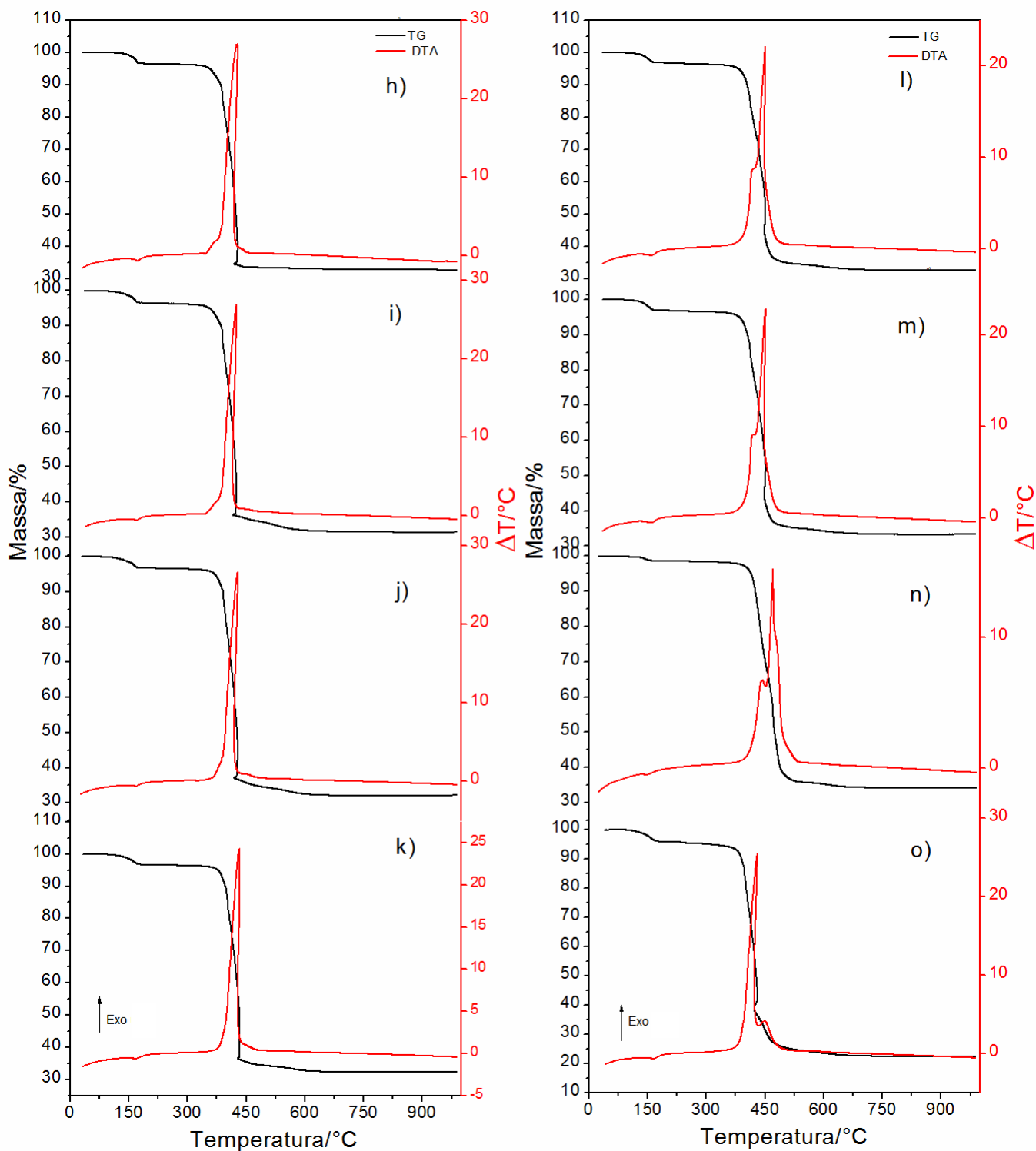


Figura 5. Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de Tb (7,0178 mg) (h), Dy (7,0108 mg) (i), Ho (7,0575 mg) (j), Er (7,0013 mg) (k), Tm (7,0355 mg) (l), Yb (7,0443 mg) (m), Lu (7,0247 mg) (n) e Y (7,0276 mg) (o) obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco.

Para todos os compostos anidros a primeira etapa de decomposição térmica ocorreu de forma rápida e foi acompanhada de um intenso e agudo pico exotérmico

na curva DTA, o qual foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos gases liberados durante o processo de decomposição, havendo, para os compostos de lantânio, neodímio, samário, európio, gadolínio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio à formação de uma mistura de resíduo carbonáceo e material derivado de carbonato ao fim desta etapa, ver Figs. 4, 5 e anexos. Não foi observada a formação de resíduo derivado de carbonato para os compostos de cério, praseodímio e térbio, provavelmente, devido a oxidação dos íons Pr^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+} para formação do CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 , respectivamente. A presença do material derivado de carbonato foi confirmada por meio de teste qualitativo, coletando-se o resíduo obtido do aquecimento até a temperatura de formação do material derivado de carbonato, assim como indicado pelas curvas TG-DTA e em seguida o material foi adicionado a um tubo de ensaio contendo solução diluída de ácido clorídrico, onde foi visualizado o desprendimento de CO_2 . O material derivado de carbonato formado como intermediário de decomposição térmica nos compostos supracitados se trata provavelmente de dioxicarbonato lantanídeo ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), o qual já foi observado como intermediário de decomposição térmica de outros compostos de coordenação formados entre íons lantanídeos e ligantes orgânicos (AMBROZINI et al., 2009; CAMPOS et al., 2016; SIQUEIRA et al., 2008).

As etapas de decomposição térmica subsequentes observadas nos compostos estudados, foram referentes a oxidação do resíduo carbonáceo e/ou decomposição do material derivado de carbonato formados nas etapas anteriores. Esta decomposição ocorreu com a presença ou não de eventos exotérmicos ou endotérmicos nas curvas DTA.

Com exceção dos compostos de cério, praseodímio e térbio, os quais não formaram intermediário derivado de carbonato, a última etapa de decomposição térmica ocorreu por meio de um processo lento. As Figuras em anexo mostram as regiões das curvas DTA ampliadas onde é possível verificar a presença de tais eventos.

No que diz respeito as temperaturas finais de decomposição térmica, os compostos de lantânio, neodímio e samário apresentaram maior temperatura final de decomposição (690 °C), seguidos dos compostos de túlio, itérbio e ítrio (680 °C), disprósio (660 °C), lutécio (655 °C), érbio (635 °C), európio e gadolínio (630 °C), hólmio (625 °C), praseodímio (520 °C), térbio (450 °C) e cério (370 °C).

Tabela 3. Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (Δm) e temperaturas de picos (T_p) observados para cada etapa das curvas TG-DTA em atmosfera de ar seco.

Compostos		Etapas			
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta
La(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	90 – 190	330 – 400	400 – 500	500 – 690
	T_p / °C	125 – 160/ 175↓	395↑	415 - 470↑	525-605↑/605-675↓
	Δm / %	3,27	58,08	4,42	5,37
Ce(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	90 – 190	250 – 370		
	T_p / °C	130 – 165/ 175↓	348↑		
	Δm / %	3,30	66,74		
Pr(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	90 – 190	330 – 410	410 – 520	
	T_p / °C	130 – 165/ 175↓	410↑	448↑	
	Δm / %	3,30	60,37	6,07	
Nd(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	90 – 190	330 – 405	405 – 690	
	T_p / °C	140 – 170/ 180↓	405↑	430 – 520↓	
	Δm / %	3,65	57,63	9,46	
Sm(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	90 – 195	330 – 410	410 – 690	
	T_p / °C	130 – 170/ 180↓	410↑	445↑/530 – 620↓	
	Δm / %	3,99	60,01	5,53	
Eu(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	110 – 190	320 – 380	380 – 440	440 – 630
	T_p / °C	185↓	380↑	400 – 440↑	
	Δm / %	3,25	58,2	5,23	3,13
Gd(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	105 – 190	340 – 415	415 – 480	480 – 630
	T_p / °C	130 – 170/ 185↓	415↑	430 – 473 ↑	502 – 570 ↑
	Δm / %	3,22	54,9	7,15	3,57
Tb(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	120 – 180	345 – 450		
	T_p / °C	175↓	430↑		
	Δm / %	2,91	64,59		
Dy(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	95 – 170	340 – 430	430 – 660	
	T_p / °C	170↓	430↑	435-473/473-537↑	
	Δm / %	3,15	60,60	4,85	
Ho(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	95 – 130	345 – 430	430 – 625	
	T_p / °C	120↓	430↑	454/505 – 602↑	
	Δm / %	3,18	59,63	5,02	
Er(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	100 – 180	355 – 435	435 – 635	
	T_p / °C	170↓	435↑	505 – 602↑	
	Δm / %	2,93	60,59	4,04	
Tm(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	100 – 175	365 – 475	475 – 680	
	T_p / °C	165↓	420 ^{sh} /455↑		
	Δm / %	3,10	61,13	3,26	
Yb(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	100 – 170	360 – 475	475 – 680	
	T_p / °C	160↓	420 ^{sh} /455↑		
	Δm / %	3,07	60,28	3,37	
Lu(pABA) ₃ ·0,5H ₂ O	θ / °C	110 – 160	380 – 520	530 – 655	
	T_p / °C	150↓	445 ^{sh} /470↑		
	Δm / %	1,31	62,56	2,03	
Y(pABA) ₃ ·H ₂ O	θ / °C	100 – 180	350 – 490	490 – 680	
	T_p / °C	170↓	435/450 ^{sh} ↑	535 – 630↑	
	Δm / %	3,41	67,19	7,04	

↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico, ^{sh} ombro

4.1.3.2 Curvas TG-DTA dos compostos sintetizados obtidas em atmosfera de nitrogênio

A primeira etapa de perda de massa observada nas curvas TG-DTA obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, assim como observado para as curvas TG-DTA obtidas em atmosfera dinâmica de ar seco, ocorreu até a temperatura de 170 °C (Lu) 175 °C (Ho e Yb), 180 °C (La, Ce, Tb, Dy, Er, Tm e Y) e 190 °C (Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) foi atribuída a desidratação, com a saída de 1 H₂O, com exceção para o composto de lutécio o qual foi observado a saída de 0,5 H₂O (La ao Y: $\Delta m_{Calc.} = 3,19 \%$, $3,18 \%$, $3,18 \%$, $3,77 \%$, $4,03 \%$, $3,12 \%$, $3,09 \%$, $3,08 \%$, $3,06 \%$, $3,05 \%$, $3,04 \%$, $3,03 \%$, $3,01 \%$, $1,52 \%$ e $3,50 \%$; $\Delta m_{TG} = 3,20 \%$, $3,15 \%$, $3,25 \%$, $3,85 \%$, $3,90 \%$, $3,20 \%$, $3,20 \%$, $3,16 \%$, $3,21 \%$, $3,16\%$, $3,13 \%$, $3,14 \%$, $2,98 \%$, $1,41 \%$ e $3,63 \%$ respectivamente) e, como pode ser constatado, o processo de desidratação não é influenciado pela atmosfera empregada. Para os compostos formados pelos íons lantanídeos leves, do La ao Gd, as perdas de massa referentes a desidratação foram associadas a dois eventos térmicos (uma endoterma e um pico endotérmico) o que indicou que assim como nas curvas TG-DTA obtidas em atmosfera de ar seco, a desidratação em atmosfera de nitrogênio também se inicia em um processo lento e acelera com o aumento da temperatura, Ver Figs. 6a – g, 7h – o e Tabela 4. Enquanto que, para os compostos formados pelos íons lantanídeos pesados e ítrio foi observado apenas um pico endotérmico na curva DTA desses compostos, o que indica que a desidratação ocorreu em uma única etapa.

As pequenas discrepâncias nas temperaturas iniciais e finais de desidratação entre as duas atmosferas estudadas podem estar relacionada a condutividade térmica dos gases que compõem a atmosfera do forno, que neste caso, foi ar seco para o estudo realizado em condições oxidativas e nitrogênio para o estudo realizado em condições de pirólises.

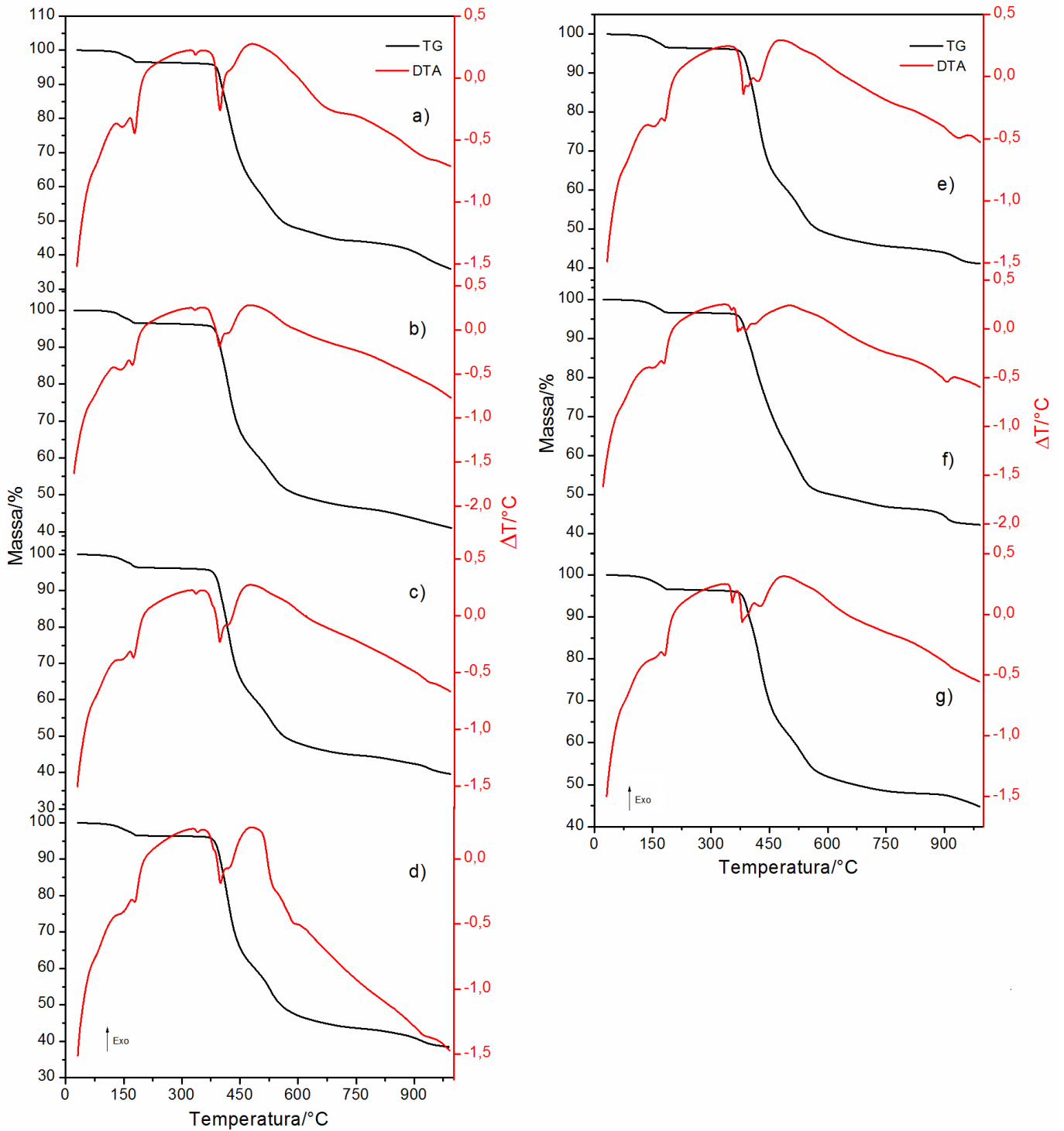


Figura 6. Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de La (7,0521 mg) (a), Ce (7,0070 mg) (b), Pr (7,038 mg) (c), Nd (7,0149 mg) (d), Sm (7,0719 mg) (e), Eu (7,0306 mg) (f) e Gd (7,0342 mg) (g) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

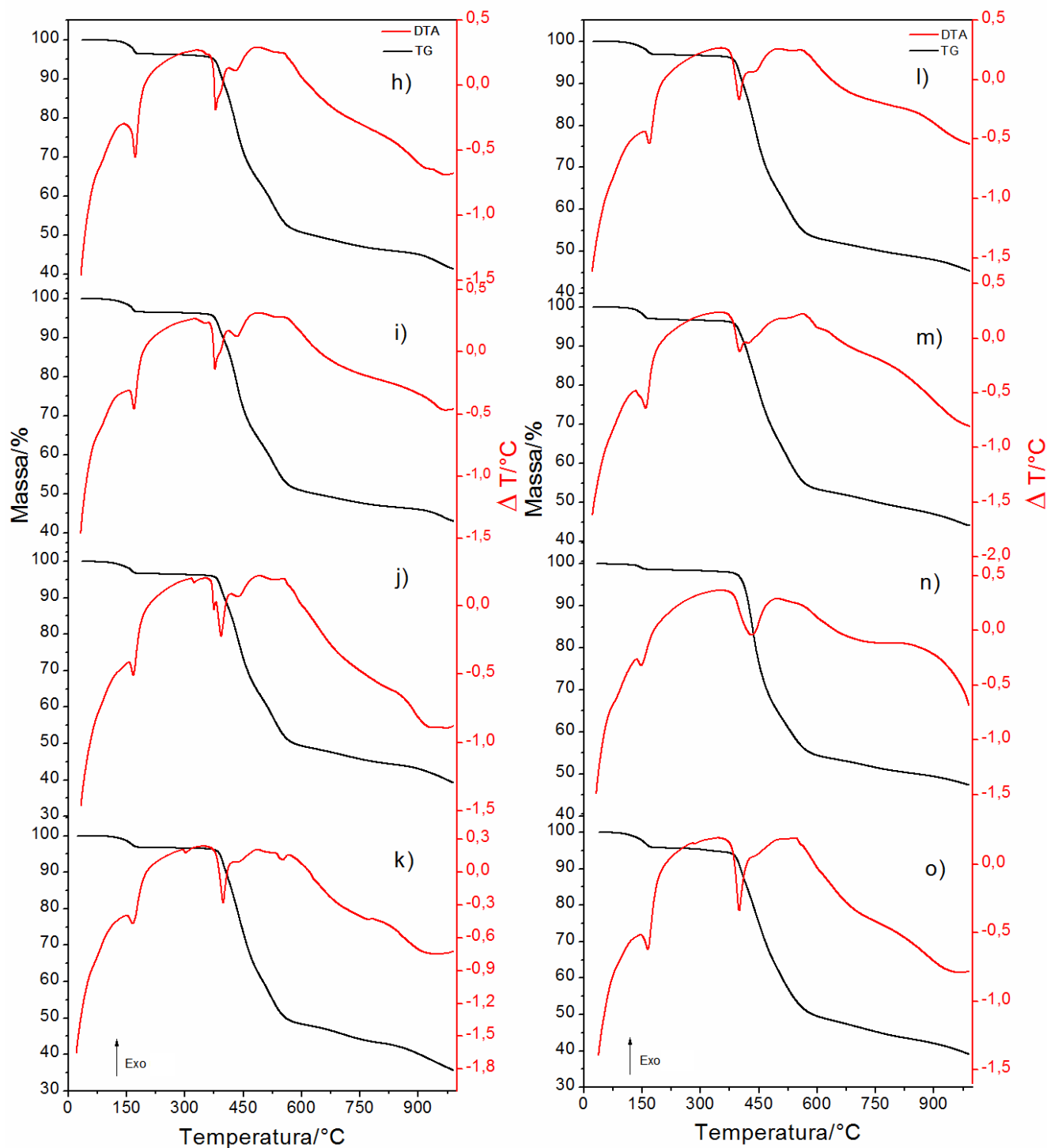


Figura 7. Curvas TG-DTA dos p-aminobenzoatos de Tb (7,0223 mg) (h), Dy (7,0112 mg) (i), Ho (7,0129 mg) (j), Er (7,0867 mg) (k), Tm (7,0639 mg) (l), Yb (7,0976 mg) (m), Lu (7,0068 mg) (n) e Y (7,0052 mg) (o) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Os compostos anidros foram estáveis até 340 °C (Tb), 350 °C (Dy), 348 °C (Eu), 355 °C (Ce), 360 °C (Gd), 365 °C (Pr, Nd, Sm, Ho), 370 °C (La, Er, Tm, Yb e Y) e 380 °C (Lu), após estas temperaturas, com exceção para os compostos de itérbio,

lutécio e ítrio, foi observada que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorreu em três etapas consecutivas e sobrepostas. A maior estabilidade térmica que foi observada para os compostos estudados em condições de pirólise (atmosfera dinâmica de nitrogênio) em relação à aquela observada quando estes compostos foram estudados em condições oxidativas (atmosfera dinâmica de ar seco) foi atribuída a ausência de oxigênio na atmosfera do forno, o qual em atmosfera de ar seco contribui para oxidação e decomposição da matéria orgânica, fazendo com que a decomposição térmica ocorra em uma temperatura menor em relação à atmosfera de nitrogênio.

Para todos os compostos anidros, a primeira etapa de decomposição térmica foi acompanhada de pelo menos um pico endotérmico (e um ombro, com exceção para o composto de lutécio) na curva DTA (Ver Figs. 5a-g, 6h-o e Tabela 4), os quais foram atribuídos a decomposição (pirólise) da matéria orgânica. A presença do ombro ou de mais de um pico endotérmico na curva DTA durante a primeira etapa de decomposição térmica foi atribuída a existência de etapas de decomposição térmica sobrepostas. As etapas subsequentes, Ver Figs. 6a-g, 7h-o, Tabela 4 e anexos, foram atribuídas a decomposição térmica e pirólise do resíduo carbonáceo formado nas etapas anteriores, associadas ou não a presença de eventos endotérmicos nas curvas DTA.

É sugerido que a ausência de eventos endotérmicos ou exotérmicos nas últimas etapas de decomposição térmica de alguns compostos é atribuída a ocorrência de reações simultâneas endotérmicas e exotérmicas cujo saldo de calor proporcionou esses registros nas curvas DTA, além do processo de decomposição ocorrer de forma lenta. (GOMES et al., 2014).

Com relação as temperaturas finais de decomposição, em condições de pirólises foi observado perda de massa até 1000 °C para todos os compostos estudados, com a formação de uma mistura de resíduo carbonáceo e óxido do respectivo íon lantanídeo que presente em cada composto (Δm_{TG} = 64,10% (La), 59,00 % (Ce), 60,40 % (Pr), 61,54 % (Nd), 58,85 % (Sm), 57,70 % (Eu), 55,18 % (Gd) 58,65 % (Tb), 57,02 % (Dy), 60,78 % (Ho), 64,41 % (Er), 54,60 % (Tm), 55,93 % (Yb), 52,65 % (Lu) e 60,93 (Y)).

Tabela 4. Intervalos de temperatura (θ), perdas de massas (Δm) e temperaturas de picos (T_p) observados para cada etapa das curvas TG-DTA em atmosfera de nitrogênio.

Compostos		Etapas			
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta
La(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	85 – 180	370 – 450	450 – 420	720 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	130 – 165/175↓	395/430 ^{sh} ↓	615 – 720 ↓	880 – 995↓
	$\Delta m / \%$	3,20	28,80	23,70	8,40
Ce(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	80 – 180	355 – 460	460 – 750	750 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	125 – 160/170↓	395/420 ^{sh} ↓		
	$\Delta m / \%$	3,15	31,85	18,60	5,4
Pr(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	80 – 190	365 – 455	455 – 865	865 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	130 – 165/175↓	400/420 ^{sh} ↓		910 – 950↓
	$\Delta m / \%$	3,25	31,95	21,80	3,40
Nd(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	80 – 190	365 – 475	475 – 860	860 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	130 – 170/180↓	400/420 ^{sh} ↓	570 – 600↓	900 – 955↓
	$\Delta m / \%$	3,85	34,45	16,64	6,60
Sm(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	85 – 190	365 – 470	470 – 850	850 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	130 – 170/180↓	382/400/420 ^{sh} ↓		890 – 960↓
	$\Delta m / \%$	3,90	33,13	18,23	3,59
Eu(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	70 – 190	348 – 565	565 – 854	854 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	130 – 170/180↓	370/388/410 ^{sh} ↓		907↓
	$\Delta m / \%$	3,20	45,37	5,43	3,70
Gd(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	70 – 190	360 – 475	475 – 860	860 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	140 – 170/185↓	380/425 ^{sh} ↓		
	$\Delta m / \%$	3,20	32,01	16,96	3,01
Tb(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	110 - 180	340 – 480	480 – 590	590 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	175↓	385/435 ^{sh} ↓		867 – 988↓
	$\Delta m / \%$	3,16	30,68	14,94	9,87
Dy(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	85 – 180	350 – 475	475 – 575	575 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	175↓	380/435 ^{sh} ↓		927 – 989↓
	$\Delta m / \%$	3,21	28,01	17,40	8,40
Ho(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	90 – 180	365 – 470	470 – 575	575 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	170↓	375/390/440 ^{sh} ↓		860 – 988↓
	$\Delta m / \%$	3,16	29,32	18,07	10,23
Er(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	95 – 180	370 – 475	475 – 570	570 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	170↓	400/443 ^{sh} ↓	555↓	
	$\Delta m / \%$	3,13	31,64	15,99	13,65
Tm(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	90 – 180	370 – 480	480 – 580	580 > 1000
	$T_p / ^\circ\text{C}$	175↓	400/445 ^{sh} ↓		
	$\Delta m / \%$	3,14	30,37	14,62	6,47
Yb(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	110 – 175	370 – 580	580 > 1000	
	$T_p / ^\circ\text{C}$	165↓	400/430 ^{sh} ↓		
	$\Delta m / \%$	2,98	42,84	10,11	
Lu(pABA) ₃ ·0,5H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	95 – 170	380 – 600	600 > 1000	
	$T_p / ^\circ\text{C}$	150↓	440↓	600 – 800↓	
	$\Delta m / \%$	1,41	43,84	7,40	
Y(pABA) ₃ ·H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	90 – 180	370 – 585	585 > 1000	
	$T_p / ^\circ\text{C}$	170↓	400/443 ^{sh} ↓	870 – 1000↓	
	$\Delta m / \%$	3,63	46,00	11,30	

↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico, ^{sh} ombro

Os picos endotérmicos observados nas curvas DTA em 295 °C (Y), 310 °C (Er), 334 °C (Ce), 335 °C (La), 340 °C (Pr, Nd), 350 °C (Dy), 355 °C (Gd) e 365 °C (Ho) sem perda de massa nas curvas TG e em 350 °C (Eu) e 360 °C (Tb) no início da perda de massa referente a primeira etapa de decomposição, foram atribuídos a uma transição de fase reversível, a qual foi confirmada por difração de raios X (ver Fig. 38S) e por DSC-foto-visual. A Figura 8 mostra a curva DSC de aquecimento e resfriamento e as imagens obtidas durante o aquecimento do composto de gadolínio como representativo de todos os compostos sintetizados. Foi possível observar um pico endotérmico próximo a 355 °C (aquecimento) e um pico exotérmico em 250 °C (resfriamento), referentes a transição de fase reversível.

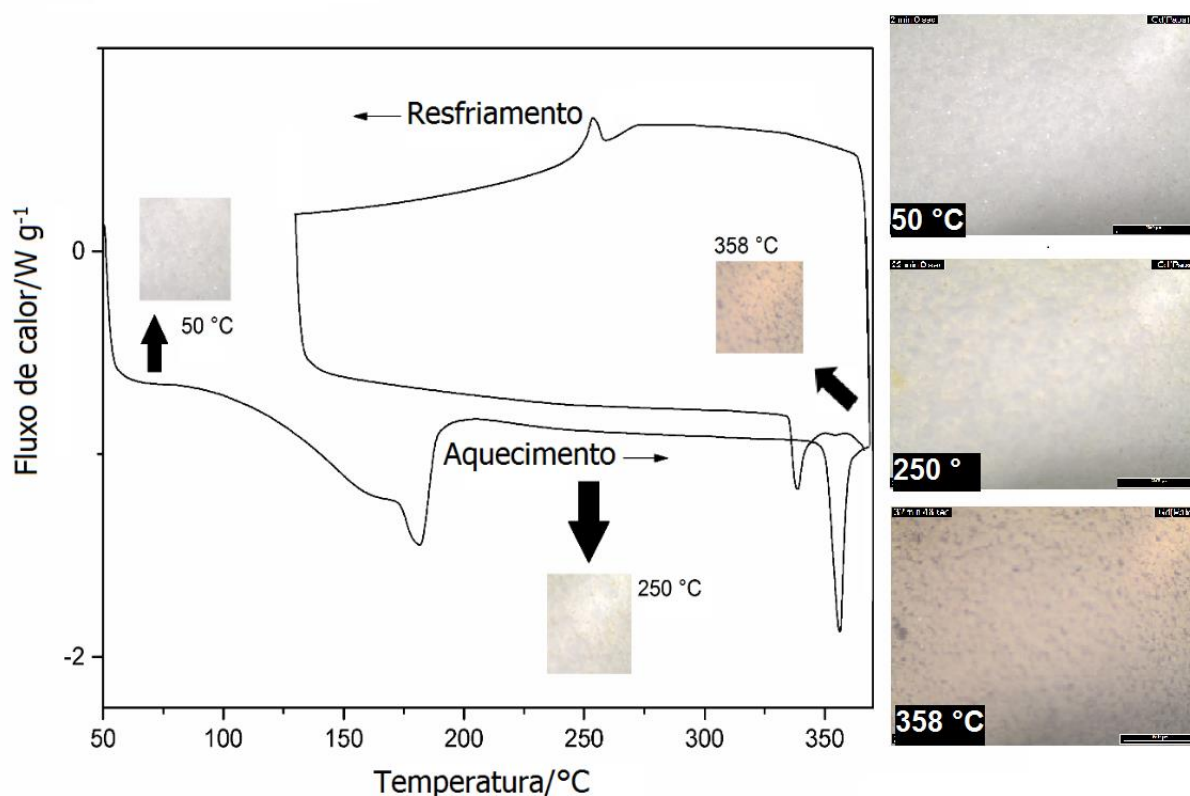


Figura 8. Curva DSC de aquecimento e resfriamento e imagens do composto de Gadolínio

Também é possível observar nas imagens obtidas, que não houve nem uma evidência visual de decomposição, oxidação e/ou fusão da amostra, apenas uma leve mudança de cor, característica de transição de fase. Em relação aos difratogramas de raios X, ver Figura 38S em anexo, os mesmos mostraram padrões de difrações muito semelhantes antes do aquecimento e após ele ter sido aquecido e resfriado, o que também confirma a reversibilidade da transição de fase.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC obtidas em atmosfera de nitrogênio do Na-pABA e dos compostos de íons lantanídeos sintetizados são apresentadas na Figura 9. Até as temperaturas estudadas foi possível observar eventos térmicos referentes aos processos de desidratação e transição de fase em concordância com os mostrados nas curvas TG-DTA.

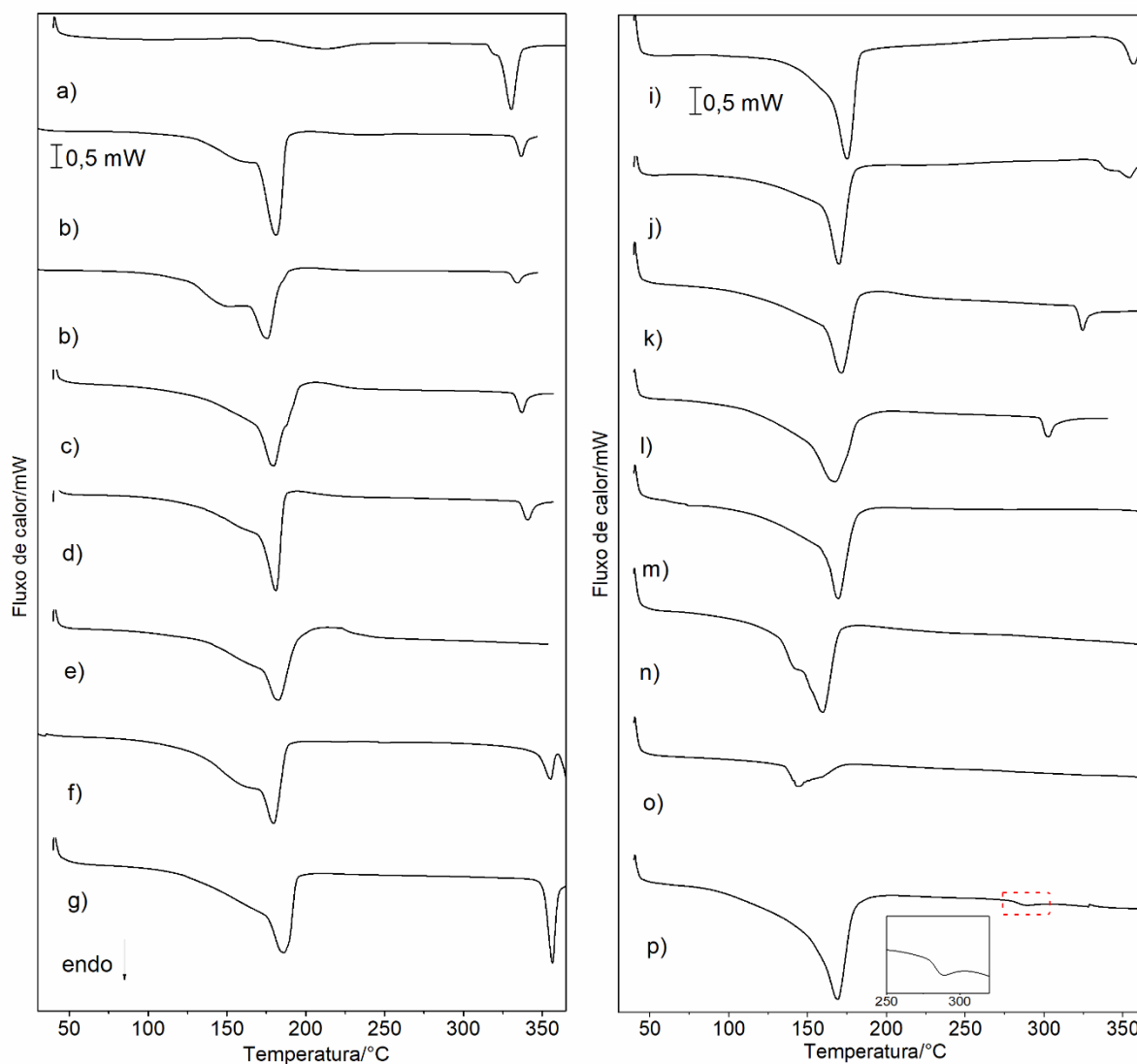


Figura 9. Curvas DSC obtidas em atmosfera de nitrogênio dos p-aminobenzoatos de Na (a), La (b), Ce (c), Pr (d), Nd (e), Sm (f), Eu (g), Gd (h), Tb (i), Dy (j), Ho (k), Er (l), Tm (m), Yb (n), Lu (o) e Y (p)

Os picos endotérmicos em 182 °C (La), 176 °C (Ce), 180 °C (Pr), 181 °C (Nd), 183 °C Sm, 180 (Eu), 186 (Gd), 175 °C (Tb), 170 °C (Dy e Tm), 172 °C (Ho), 167 °C (Er), 160 °C (Yb), 143 °C (Lu) e 169 °C (Y) assim como os eventos endotérmicos em 166 °C e 260 °C (Na) foram atribuídos a desidratação. Sendo que a diferença observada nos valores de temperatura de pico de desidratação entre as curvas DTA e DSC foram devidas as condições experimentais que não foram as mesmas. As respectivas entalpias de desidratação para os compostos foram: 80,4 (La), 78,8 (Ce), 80,5 (Pr), 78,5 (Nd), 76,2 (Sm), 75,1 (Eu), 76,6 (Gd), 68,5 (Tb), 68,2 (Dy), 75,0 (Ho), 86,3 (Er), 76,6 (Tm), 19,6 (Lu), 94,6 (Y) e 2,5 (Na) kJ mol⁻¹. Já os picos endotérmicos que foram observados em 337 °C (La, Pr), 335 °C (Ce) 341 °C (Nd), 351 °C (Eu), 356 °C (Gd), 356 °C (Tb), 354 °C (Dy), 324 °C (Ho), 303 °C (Er), 288 °C (Y) e 331 °C (Na) foram atribuídos a transição de fase e as entalpias observadas nesses processos foram: 4,2, 2,7, 3,8, 2,9, 14,7, 4,1, 6,9, 4,1, 5,1, 0,84 e 4,4 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Como é mostrado na Figura 10, foi possível observar uma grande similaridade nos calores de desidratação encontrados para os compostos formados entre os íons lantanídeos e o ácido *p*-aminobenzoico, com uma leve tendência de diminuição dos valores de entalpias de desidratação do lantânio ao disprósio, retomando um aumento nos valores de entalpias do hólmio ao ítrio, com exceção do composto de lutécio que apresentou o menor calor de desidratação devido conter apenas 0,5 H₂O.

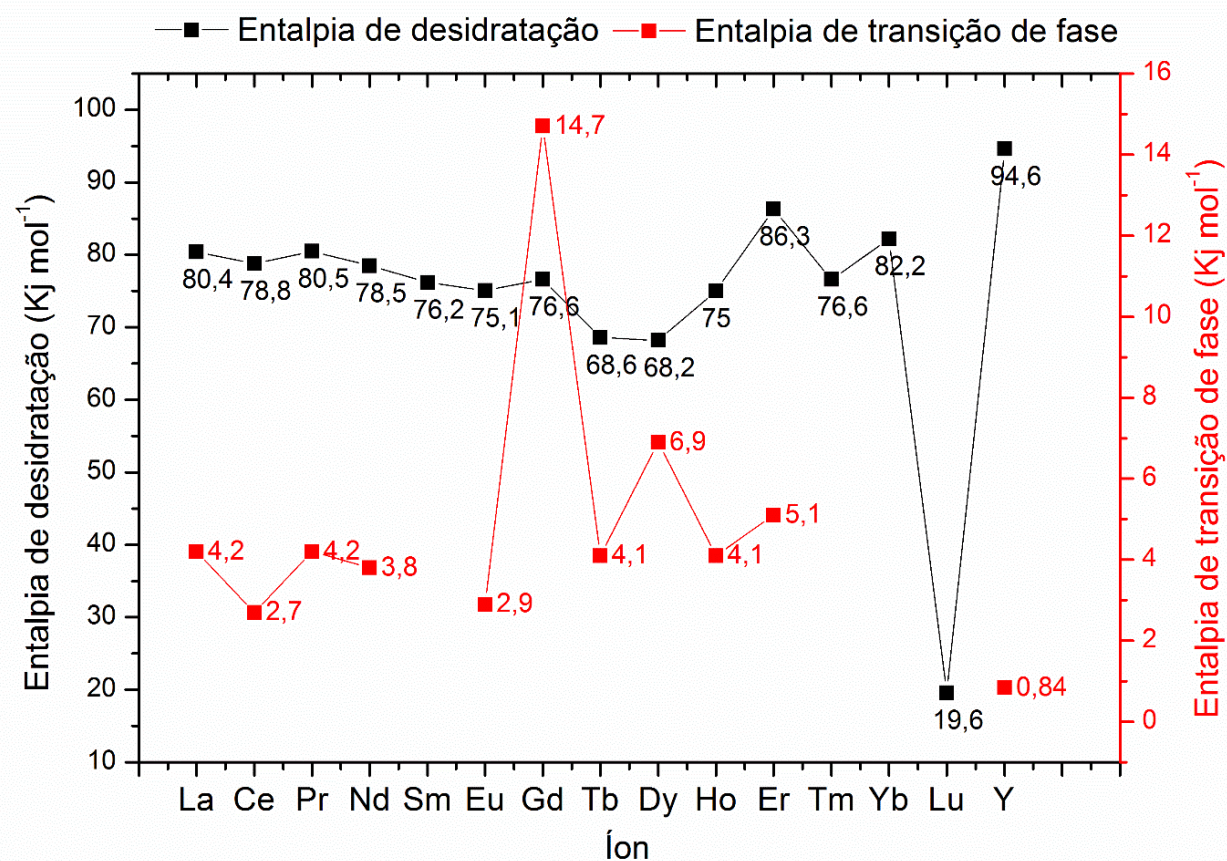


Figura 10. Relação entre as entalpias de desidratação e transição de fase e os íons lantanídeos que formam cada composto.

A mesma similaridade pode ser observada nos calores de transição de fase dos compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio, térbio, hólmio e érbio com uma pequena discrepância para o composto de európio e uma maior discrepância para os compostos de gadolínio, disprósio e ítrio. Esta similaridade encontrada nos valores de entalpias de desidratação e transição de fase entre os compostos sintetizados pode ser atribuída, provavelmente, ao fato dos compostos serem isoestruturais, assim como é sugerido pelos difratogramas de raios e espectros de FTIR que serão abordados nos próximos tópicos.

4.3 Análise dos Gases Liberados (EGA por TG/DSC-FTIR)

Os espectros dos gases liberados durante o processo de decomposição térmica do composto de lantânio são mostrados na Figura 11a (ar) e b (N₂) como representativos de todos compostos estudados em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de ar seco.

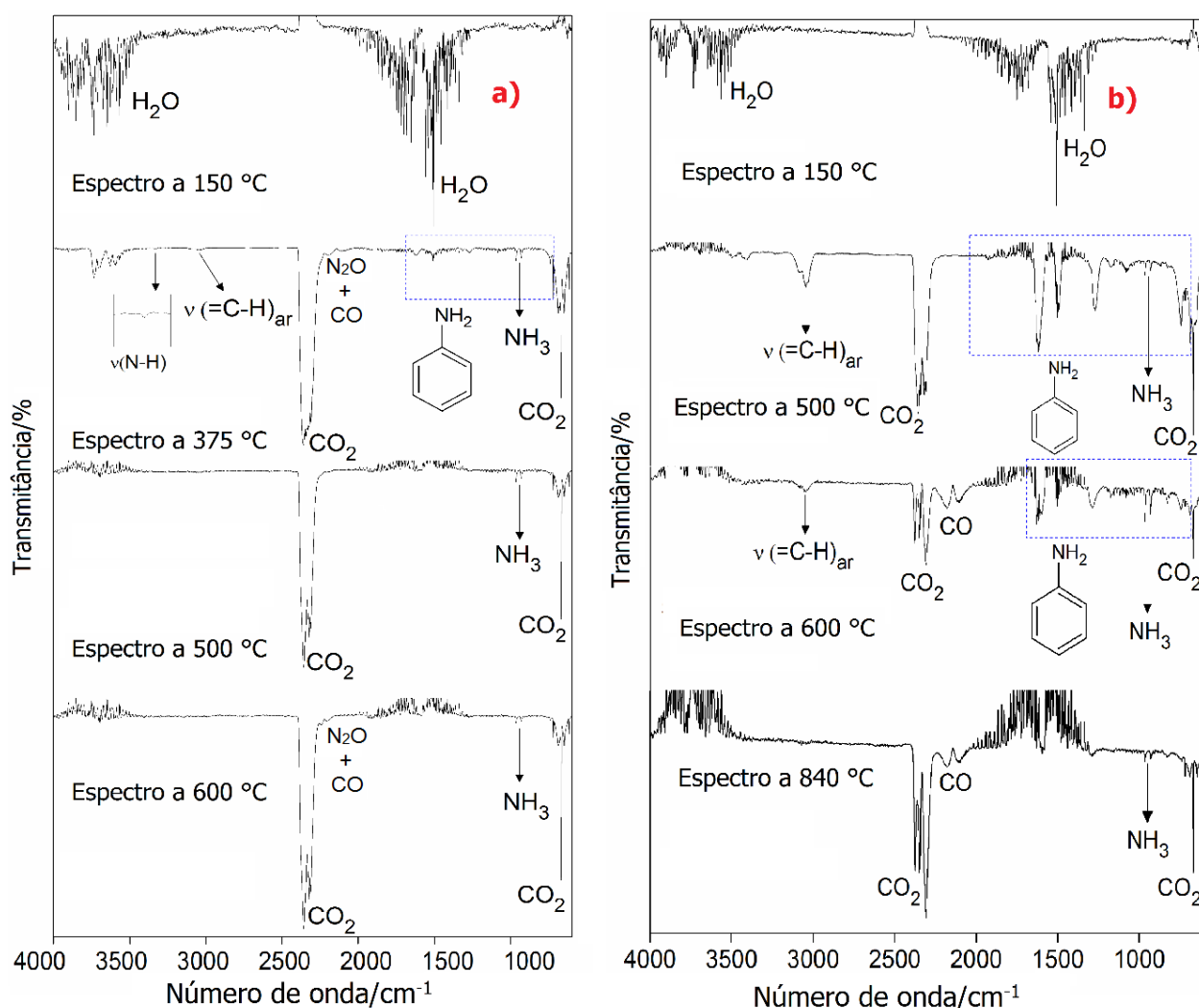


Figura 11. Espectros de FTIR dos gases liberados em diferentes temperaturas durante a decomposição térmica do composto de lantânio em atmosfera de ar seco (a) e nitrogênio (b) como representativos de todos os compostos de íons lantanídeos sintetizados.

A análise de EGA por TG/DSC-FTIR mostrou espectros característicos dos gases liberados durante o processo de decomposição térmica dos compostos sintetizados em quatro etapas principais. Para as devidas atribuições, os espectros

foram comparados com um banco de dados contido no software do instrumento e com dados na literatura. Na primeira etapa em 150 °C foi observada a saída de H₂O, o qual foi relacionado ao processo de desidratação dos compostos, caracterizada pela presença das bandas entre 3985 – 3352 cm⁻¹ (ν_{O-H}) e 2128 – 1212 cm⁻¹ (δ_{O-H}). Nas etapas seguintes foram observadas a presença de bandas características dos modos vibracionais de moléculas de amônia, CO₂, CO e anilina em ambas atmosferas, os quais são produtos da decomposição e/ou pirolise do material, caracterizados pela presença das bandas em 2356 cm⁻¹ (ν_{COO}), 668 cm⁻¹ (δ_{COO}), 2229 – 2039 cm⁻¹ (ν_{CO}), 3045 cm⁻¹ ($\nu_{C-H_{aromático}}$), 1622/1510 cm⁻¹ ($\nu_{C=C_{aromático}}$), 1273 cm⁻¹ ($\nu_{C-N_{amina}}$), 1173 – 1085 cm⁻¹ ($\delta_{CC_{aromático}}$), 875 cm⁻¹ ($\delta_{C-H_{aromático}}$), 746 cm⁻¹ (δ_{CCN}), 987 e 930 cm⁻¹ ($\delta_{N-H_{amônia}}$) (GOMES et al., 2014; MUKHERJEE et al., 2012; PAVIA, 2010; SILVERSTEIN ; WEBSTER; KIEMLE, 2005; TEIXEIRA et al., 2016; TEIXEIRA; SIQUEIRA, 2016a). Em atmosfera de ar seco também foi possível observar a presença de N₂O caracterizada pela presença das bandas em 2145 – 2254 cm⁻¹ (ν_{NNO}) (SILVERSTEIN, ; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

4.4 Difractometria de raios X

A Figura 12 e na Figura XS em anexo apresentam os difratogramas de raios X dos compostos sintetizados. Foi possível constatar que todos os compostos apresentam estrutura cristalina, e com exceção do composto de lutécio, os demais compostos evidenciaram a formação de uma série isomórfica, o que está de acordo dados previamente relatados na literatura (SUN et al., 2004).

Os difratogramas de raios X dos p-aminobenzoatos de lantanídeos e ítrio sintetizados foram comparados com os dados obtidos por SUN et al., 2004, disponibilizados no banco de dados do centro de dados de cristalografia de Cambridge (The Cambridge Crystallographic Data Center). Como pode ser observado na 41S, ver anexo, os difratogramas de raios X obtidos dos compostos sintetizados, salvo para o composto de lutécio, apresentam o mesmo padrão de difração dos compostos sintetizados por SUN et al.

O que indica que os compostos sintetizados apresentam as mesmas estruturas que os compostos descritos pelos autores, com um arranjo bidimensional monoclinico, número de coordenação igual a nove para o composto de lantânio e

oito para os compostos formados pelos demais íons. Com coordenação metal-ligante ocorrendo de três maneiras diferentes; pelo grupo carboxilato de forma bidentada em ponte, pelo grupo carboxilato de forma quelante e pelo grupo amino. Além da existência da uma água coordenada ao íon metálico, assim como sugerido pelas curvas TG-DTA.

As estruturas propostas para os *p*-aminobenzoatos de lantânio e cério por SUN et al., 2014, podem ser visualizadas na Figura 42S (anexo).

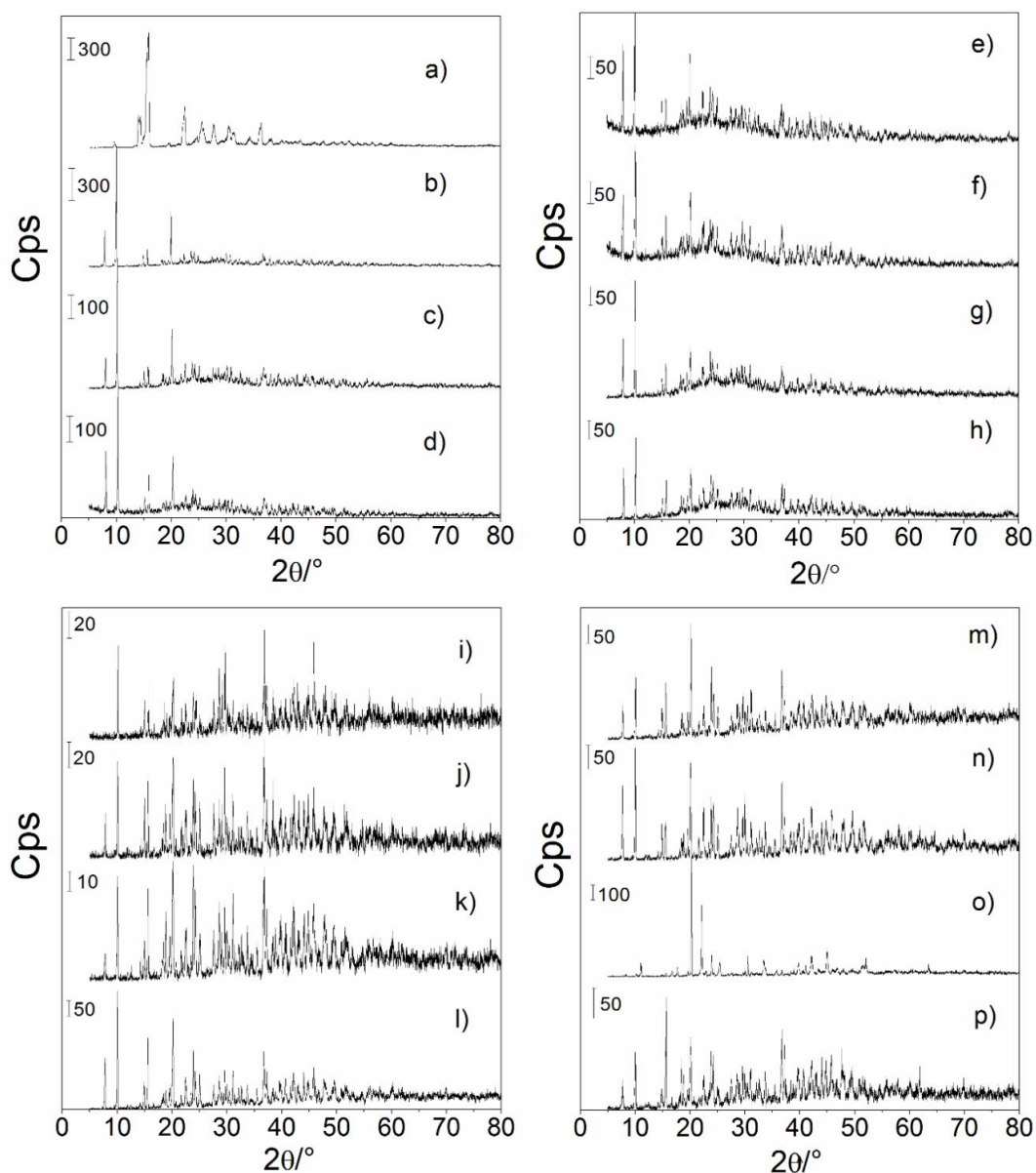


Figura 12. Difrátogramas de raios X do H-pABA (a) e dos *p*-aminobenzoatos de La (b), Ce (c), Pr (d), Nd (e), Sm (f), Eu (g), Gd (h), Tb (i), Dy (j), Ho (k), Er (l), Tm (m), Yb (n), Lu (o) e Y (p)

4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As transições vibracionais na região do infravermelho médio do H-pABA, Na-pABA e dos compostos sintetizados foram estudadas por FTIR e os resultados são apresentados na Figura 13 (e anexos Figs 39S e 40S) e Tabelas 5 e 6.

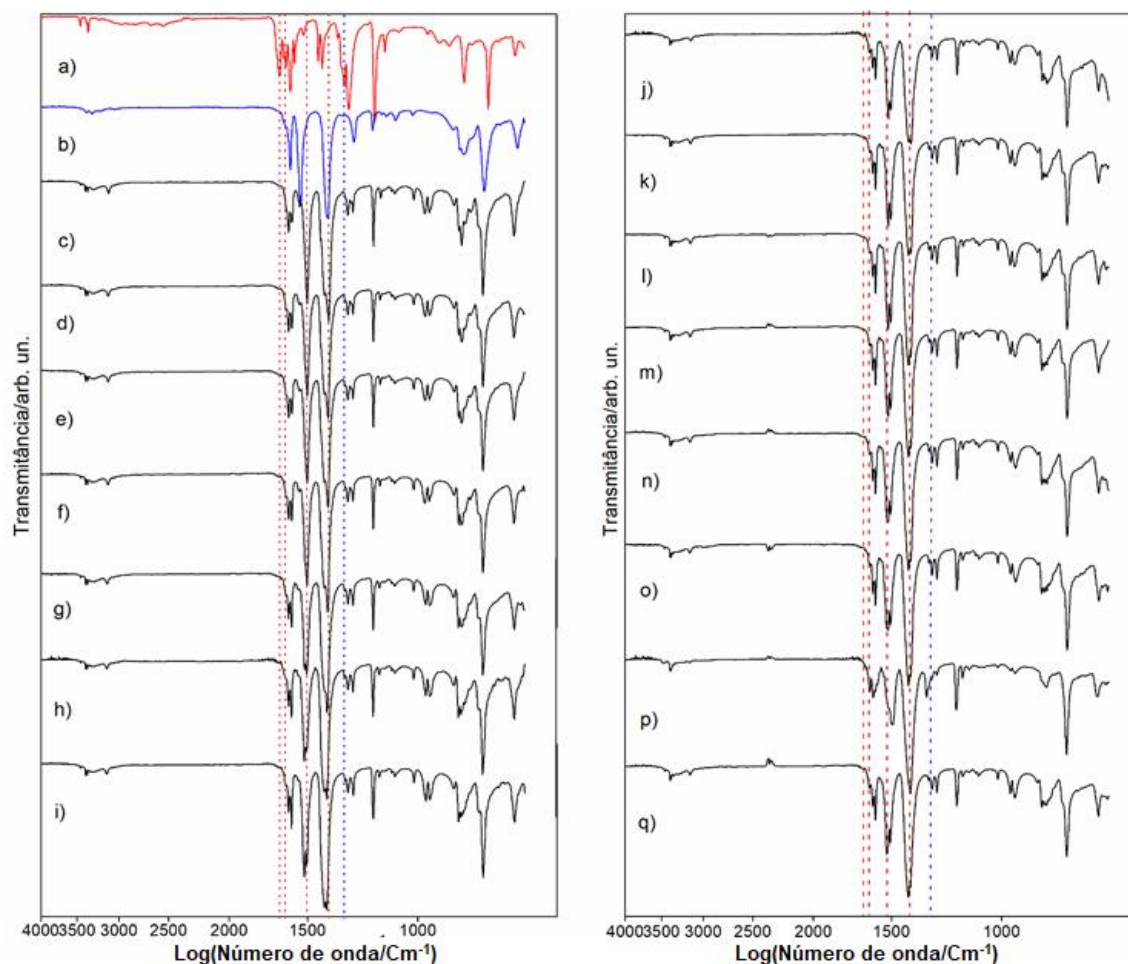


Figura 13. Espectros de FTIR do H-pABA (a), Na-pABA (b) e dos p-aminobenzoatos de La (c), Ce (d), Pr (e), Nd (f), Sm (g), Eu (h), Gd (i), Tb (j), Dy (k), Ho (l), Er (m), Tm (n), Yb (o), Lu (p) e Y (q)

Tabela 5. Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR do H-pABA, Na-pABA e dos compostos sintetizados do La ao Gd

Atribuições	H-pABA	Na-pABA·0.5H ₂ O	La(L) ₃ ·H ₂ O	Ce(L) ₃ ·H ₂ O	Pr(L) ₃ ·H ₂ O	Nd(L) ₃ ·H ₂ O	Sm(L) ₃ ·H ₂ O	Eu(L) ₃ ·H ₂ O	Gd(L) ₃ ·H ₂ O
ν_{as} NH ₂	3460 _w	3377 _w	3456 _w	3457 _w	3457 _w	3457 _w	3457 _w	3457 _{vw}	3457 _{vw}
ν_s NH ₂	3363 _w	3315 _w	3373 _w	3372 _w	3373 _w	3374 _w	3372 _w	3393/3373 _w	3392/3372 _w
ν OH	3000-3250 _w	3223 _w	3312 _w	3318 _w	3317 _w	3320 _w	3289 _w	3288 _w	3290 _w
ν CH	3010-3050 _w	3045/3012 _w	3119 _w	3124 _w	3124 _w	3126 _w	3135 _w	3137 _w	3139 _w
N-H...O/O-H...N	2300-3000 _w								
ν C=O	1663 _s								
δ NH ₂	1623 _m	1598 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1609 _m	1609 _m
ν C=C	1598 _s		1587 _m	1589 _m	1589 _m	1589 _m	1590 _m	1590 _m	1591 _m
ν C=C	1574 _m								
ν_{as} COO ⁻		1538 _{vs}	1502 _{vs}	1501 _{vs}	1501 _{vs}	1502 _{vs}	1514/1504 _{vs}	1516/1504 _{vs}	1518/1506 _{vs}
ν C=C	1522 _w								
ν C=C	1441 _m								
δ OH	1421 _m								
ν_s COO ⁻		1398 _{vs}	1387 _{vs}	1391 _{vs}	1391 _{vs}	1393 _{vs}	1395 _{vs}	1409/1396 _{vs}	1410/1398 _{vs}
ν C-N	1310 _s	1264 _m	1293 _m	1294 _m	1294 _m	1294 _m	1293 _m	1293 _m	1293 _m
ν C-OH	1289 _{vs}								
δ_{out} NH ₂	1072 _{vw}	1084 _{vw}	1088 _{vw}	1088 _{vw}	1088 _{vw}	1087 _{vw}	1087 _{vw}	1087 _{vw}	1088 _{vw}
δ CH		1018 _{vw}	1014 _{vw}	1013 _{vw}	1014 _{vw}	1015 _{vw}	1014 _{vw}	1014 _w	1014 _w
δ_{out} CH	842 _m	845 _m	850 _m	849 _m	850 _m	852 _m	852 _m	850 _m	848 _m
δ_{out} CH	770 _{vs}	782 _{vs}	787 _{vs}	786 _{vs}	786 _{vs}	787 _{vs}	786 _{vs}	787 _{vs}	787 _{vs}
δ C-C-C	699 _w	692 _m	701 _s	701 _s	701 _s	701 _s	700 _s	701 _s	701 _s

vs: muito forte; s: forte; m: médio; w: fraco; vw: muito fraco; ν : vibração de estiramento; ν_{as} : vibração de estiramento assimétrico; N-H...O/O-H...N: ligação de hidrogênio; $\nu_{as}(\text{COO}^-)$: vibração de estiramento assimétrico do grupo carboxilato; $\nu_s(\text{COO}^-)$: vibração de estiramento simétrico do grupo carboxilato; δ : deformação angular no plano; δ_{out} : deformação angular fora do plano; L: *p*-aminobenzoato

Tabela 6. Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR dos compostos do Tb ao Y sintetizados

Atribuições ¹	Tb(L) ₃ ·H ₂ O	Dy(L) ₃ ·H ₂ O	Ho(L) ₃ ·H ₂ O	Er(L) ₃ ·H ₂ O	Tm(L) ₃ ·H ₂ O	Yb(L) ₃ ·H ₂ O	Lu(L) ₃ 0,5H ₂ O	Y(L) ₃ ·H ₂ O
vasNH ₂	3391 _w	3390 _w	3390 _w	3390 _w	3390 _w	3390 _w	3388 _w	3390 _w
vsNH ₂	3373 _w	3373 _w	3373 _w	3374 _w	3375 _w	3375 _w		3374 _w
vOH	3285 _w	3293 _w	3293 _w	3287 _w	3293 _w	3290 _w		3293 _w
vCH	3140 _w	3145 _w	3145 _w	3148 _w	3150 _w	3152 _w	3152 _w	3148 _w
N-H...O/O-H...N								
vC=O								
δNH ₂	1609 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1608 _m	1625 _m	1608 _m
vC=C	1591 _s	1592 _s	1591 _s	1591 _s	1592 _s	1592 _s	1605 _s	1592 _s
vC=C								
vasCOO ⁻	1518/1504 _{vs}	1519/1506 _{vs}	1519/1506 _{vs}	1520/1507 _{vs}	1520/1508 _{vs}	1520/1507 _{vs}	1493 _{vs}	1526/1507 _{vs}
vC=C								
vC=C								
δOH								
vsCOO ⁻	1412/1397 _{vs}	1409/1398 _{vs}	1412/1394 _{vs}	1412/1394 _{vs}	1415/1398 _{vs}	1412/1397 _{vs}	1400 _{vs}	1415/1397 _{vs}
vC-N	1293 _m	1293 _m	1293 _m	1293 _m	1294 _m	1294 _m	1318 _m	1293 _m
vC-OH								
δ _{out} NH ₂	1087 _{vw}	1087 _{vw}	1088 _{vw}	1087 _{vw}	1087 _{vw}	1087 _{vw}		1088 _{vw}
δCH	1014 _{vw}	1014 _{vw}	1014 _{vw}	1015 _{vw}	1014 _{vw}	1015 _{vw}		1014 _{vw}
δ _{out} CH	846 _s	853 _m	854 _m	854 _m	854 _m	854 _m	849 _m	848 _m
δ _{out} CH	786 _{vs}	786 _{vs}	786 _{vs}	786 _{vs}	786 _{vs}	786 _{vs}	787 _{vs}	787 _{vs}
δC-C-C	700 _m	700 _m	700 _s	700 _s	700 _s	699 _s	703 _s	701 _s

vs: muito forte; s: forte; m: médio; w: fraco; vw: muito fraco; v: vibração de estiramento; vas: vibração de estiramento assimétrico; vas(COO⁻): vibração de estiramento assimétrico do grupo carboxilato; vs(COO⁻): vibração de estiramento simétrico do grupo carboxilato; δ: deformação angular no plano; δ_{out}: deformação angular fora do plano; L: *p*-aminobenzoato

A banda forte em 1663 cm^{-1} no espectro de FTIR do H-pABA foi atribuída ao estiramento C=O do ácido livre. As bandas em 3460 cm^{-1} , 3364 cm^{-1} (com banda harmônica em 3381 cm^{-1}) e a banda forte em 1623 cm^{-1} são relacionadas aos modos vibracionais do grupo -NH_2 (estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação angular, respectivamente). Estiramentos C–N e C–OH foram caracterizados pelas presenças das bandas no espectro de FTIR do H-pABA em 1310 cm^{-1} (C–N) e 1289 cm^{-1} (C–OH) (PAVIA, 2010; SAMSONOWICZ et al., 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; ŚWISŁOCKA et al., 2006; VARSÁNYI, 1969). Bandas na região entre $3000 - 2300\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a interações de hidrogênio que ocorrem no estado sólido entre os grupos carboxílico e amina.

Para o sal de sódio e compostos de íons lantanídeos sintetizados, a banda forte em 1663 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) não foi observada. Entretanto, foram observadas bandas intensas em 1538 e 1392 cm^{-1} para o sal de sódio, as quais foram atribuídas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente (NAKAMOTO, 1978). Para os compostos de íons lantanídeos as bandas referentes aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato (ver Tabelas 5 e 6 e Figura 13) foram localizadas entre $1520 - 1501$ e $1398 - 1387\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

As diferenças encontradas entre as frequências em que ocorreram os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato ($\Delta\nu = 109 - 129\text{ cm}^{-1}$) para os compostos de íons lantanídeos foram comparadas com a diferença encontrada para o sal de sódio ($\Delta\nu = 146\text{ cm}^{-1}$) e esta comparação sugeriu que o grupo carboxilato do ligante interage com os íons lantanídeos na forma quelante e/ou bidentado em ponte (REVIEWS, 1980; SUN et al., 2004; TSARYUK et al., 2014). Para os compostos formados pelos íons Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Y^{3+} foi observado uma divisão nas bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato indicando a existência de mais de um modo de coordenação metal-ligante (ZELEŇÁK; VARGOVÁ; GYÖRYOVÁ, 2007).

Com relação as frequências que ocorreram os modos vibracionais do grupo amina dos compostos sintetizados, estes também foram comparados com os obtidos para o H-pABA e Na-pABA, ver Tabela 5. Com exceção do composto de lutécio, para os demais compostos formados entre os íons lantanídeos a banda referente ao modo vibracional de estiramento C – N ocorreu em $1293/1294\text{ cm}^{-1}$, enquanto que

para o H-pABA livre a banda ocorreu em 1310 cm^{-1} o que sugere que o ligante também interage com os íons metálicos por meio do grupo amino, resultado concordante com dados previamente relatados na literatura (SUN et al., 2004; TSARYUK et al., 2014). Nota-se que os resultados obtidos pela análise das posições das bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos carboxilato e amino estão de acordo com os resultados obtidos pela análise dos padrões de difração dos compostos sintetizados.

A banda próxima a 3300 cm^{-1} que aparece no espectro de FTIR dos compostos sintetizados é atribuída ao estiramento O-H devido a existência de água coordenada, assim como sugerido pelas curvas TG-DTA e dados cristalográficos.

5. CONCLUSÕES

A síntese dos *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, foi realizada e a caracterização e o estudo desses materiais e seus precursores foi efetuada por métodos termoanalíticos, espectroscópicos e complementares.

A análise complexométrica com EDTA e os dados obtidos pelas curvas TG permitiram estabelecer a fórmula geral $\text{Ln}(\text{p-ABA})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ para os compostos sintetizados, sendo $\text{Ln} = \text{La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III), Yb (III), Lu (III) e Y (III)}$, *p*-ABA = *p*-aminobenzoato e $n = 1 \text{ H}_2\text{O}$ para todos os compostos, exceto para o de Lu que foi observado $0,5 \text{ H}_2\text{O}$.

O estudo termoanalítico por TG-DTA, DSC, EGA (TG/DSC-FTIR) possibilitou obter informações inéditas sobre o comportamento térmico dos compostos sintetizados e seus precursores em condições oxidativas e de pirólises (atmosfera dinâmica de nitrogênio e ar seco). Dentre as informações obtidas, foi possível determinar a estabilidade térmica, teor de hidratação, transições de fases, decomposição térmica, estudar os calores de desidratação e transições fases observadas, bem como determinar os principais gases liberados durante a decomposição térmica desses materiais em ambas as condições estudadas.

O DSC-Foto-visual foi uma ferramenta de grande auxílio na interpretação dos eventos térmicos observados nas curvas DSC e DTA. Com auxílio desta técnica e técnicas complementares foi possível confirmar as transições de fase observadas.

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó foram concordantes com os dados previamente relatados na literatura, mostrando que os compostos apresentam estrutura cristalina e sugerindo a formação de uma série isomórfica para os compostos de La ao Yb e Y.

Os espectros de absorção na região do infravermelho possibilitaram sugerir que a interação metal:ligante ocorre através dos grupos amino e carboxilato. Com exceção para o composto de lutécio onde é sugerido a interação ocorrendo apenas pelo grupo carboxilato. Além disso, os valores de $\Delta\nu\text{COO}^-$ possibilitaram sugerir que a interação do grupo carboxilato ocorre na forma quelante e/ou bidentado em ponte.

REFERENCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p.
- AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, v. 35, n. 10, p. 941–956, 2017.
- AKBEROVA, S. I. ANIMAL AND HUMAN New Biological Properties of p - Aminobenzoic Acid. v. 29, n. 4, p. 390–393, 2002.
- AMBROZINI, B. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior on solid tartrates of light trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 761–764, 2009.
- ARAGÓN-MURIEL, A. et al. Dual investigation of lanthanide complexes with cinnamate and phenylacetate ligands: Study of the cytotoxic properties and the catalytic oxidation of styrene. **Polyhedron**, v. 80, p. 117–128, 2014.
- ATALAY, Y.; OKUR, I.; DEMIR, Z. AN INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY ON A DIVALENT METAL SALT OF p-AMINO BENZOIC ACID [ABA(Mg)] TETRACYANONICKELATE. **Spectroscopy Letters**, v. 35, n. 1, p. 119–123, 2002.
- BRITISH PHARMACOPOEIA COMMISSION OFFICE. British Pharmacopoeia 2009. v. 39, p. 418–420, 1983.
- BRZYSKA, W.; RZ, Z. Complexes of Heavy Lanthanides with o-Aminobenzoic Acid. v. 156, p. 147–156, 1988.
- BRZYSKA, W.; RZĄCZYŃSKA, Z.; KULA, A. Preparation and study of rare earth 4-aminosalicylates. **Monatshefte für Chemie Chemical Monthly**, v. 120, n. 3, p. 211–217, 1989.
- BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 866–878, 2016.
- CAMPOS, F. X. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 1, p. 91–103, 2016.
- CHEMISTRY, I. U. OF P. AND A. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. [s.l: s.n.].
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227–250, 1980.

EL-OBEID, H. A.; AL-BADR, A. A. Aminobenzoic acid. **Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients**, v. 22, n. C, p. 33–106, 1993.

FARMACOPÉIA, A. N. D. V. S. **Farmacopeia Brasileira**. [s.l: s.n.]. v. 1

GÁLICO, D. A. et al. Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 140, p. 160–166, 2014.

GICHNER, T. et al. Antimutagenicity of three isomers of aminobenzoic acid in *Salmonella typhimurium*. **Mutation Research Regular Papers**, v. 309, n. 2, p. 201–210, 1994.

GIGANTE, A. C. et al. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 536, p. 6–14, 2012.

GOMES, D. J. C. et al. Synthesis, characterization, thermal and spectroscopic studies of solid glycolate of light trivalent lanthanides, except promethium. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 33–41, 2014.

KALEMBKIEWICZ, J.; KOSIŃSKA, M.; ZAPAŁA, L. Complexes of aminobenzoic acids: A comprehensive review concerning synthesis, physical chemistry, structure and application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 348, p. 25–53, 2017.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MICHAEL, R.; RICHARDS, E.; XING, D. K. L. The effect of p-aminobenzoic acid on the uptake of thymidine and uracil by *Escherichia coli*. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 116, n. 2, p. 217–221, 1995.

MUKHERJEE, M. et al. Amine inversion effects on the IR spectra of aniline in the gas phase and cold inert gas matrixes. **Indian Journal of Physics**, v. 86, n. 3, p. 201–208, 2012.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 6th ed. New York: John Wiley, 2009. 432 p.

ORTEGA-ALGAR, S.; RAMOS-MARTOS, N.; MOLINA-D??AZ, A. Flow-injection solid surface lanthanide-sensitized luminescence sensor for determination of p-aminobenzoic acid. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 2, p. 715–719, 2008.

PANADERO, S.; GÓMEZ-HENS, A.; PÉREZ-BENDITO, D. Use of time-resolved lanthanide-sensitized luminescence for the kinetic determination of p-aminobenzoic

acid. **Talanta**, v. 45, n. 5, p. 829–834, 1998.

PAVIA D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716 p.

RICHARDS, R. M. E.; XING, D. K. L. Investigation of the antibacterial activity of p-aminobenzoic against *P. aeruginosa* and *E. cloacae*. v. 87, p. 195–201, 1992.

ROTICH, M. K.; GLASS, B. D.; BROWN, M. E. Thermal studies on some substituted aminobenzoic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 2, p. 681–688, 2001.

RZ, Z.; BRZYSKA, W. Complexes of Y, La, and Lanthanides with m-Aminobenzoic Acid. v. 236, p. 231–236, 1989.

SAMSONOWICZ, M. et al. Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 744–747, n. SPEC. ISS., p. 345–352, 2005.

SHEN, J.; ZHAO, L.; HAN, G. Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 65, n. 5, p. 744–755, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

SIQUEIRA, A. B. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 2-methoxybenzoates of trivalent metals. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 945–951, 2008.

SUN, H. L. et al. Lanthanide contraction and pH value controlled structural change in a series of rare earth complexes with p-aminobenzoic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 702, n. 1–3, p. 77–83, 2004.

SUN, H. L. et al. CCDC 230046: Experimental Crystal Structure Determination, 2014, DOI: [10.5517/cc7qcv4](https://doi.org/10.5517/cc7qcv4)

SUN, H. L. et al. CCDC 230049: Experimental Crystal Structure Determination, 2014, DOI: [10.5517/cc7qcy7](https://doi.org/10.5517/cc7qcy7)

ŚWISŁOCKA, R. et al. Molecular structure of 4-aminobenzoic acid salts with alkali metals. **Journal of Molecular Structure**, v. 792–793, p. 227–238, 2006.

TAN, H. et al. Nanoscaled lanthanide/nucleotide coordination polymer for detection of an anthrax biomarker. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 190, p. 621–626, 2014.

TEIXEIRA, J. A. et al. Thermal and spectroscopic study to investigate p-aminobenzoic acid, sodium p-aminobenzoate and its compounds with some lighter trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 624, p. 59–68, 2016.

TEIXEIRA, J. A. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions and characterization of some metal p-aminobenzoate compounds using TG – DTA , EGA and DSC- photovisual system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, n. October, p. 261–267, 2017.

TEIXEIRA, J. A.; SIQUEIRA, A. B. Thermal and spectroscopic characterization, antioxidant evaluation and pyrolysis of losartan with some bivalent metals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 17–24, 2016a.

TEIXEIRA, J. A.; SIQUEIRA, A. B. Thermal and spectroscopic characterization, antioxidant evaluation and pyrolysis of losartan with some bivalent metals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 17–24, 2016b.

TSARYUK, V. et al. Structures and manifestation of ortho-, meta-, and para-NH 2- substitution in the optical spectra of europium and terbium aminobenzoates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 285, p. 52–61, 2014.

VARSÁNYI, G. **Vibrational spectra of benzene derivatives**. 1th ed. Imprint: Academic Press, 1969, 430 p.

ZELEŇÁK, V.; VARGOVÁ, Z.; GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 262–272, 2007.

ZORODDU, M. A.; DALLOCHIO, M.; MOSCA, S.; Synthesis and spectroscopic characterization of copper (II) ternary complexes of 4-aminobenzoic acid and phenanthrolines. **Polyhedron**, v. 15, n. 2, p. 277-283, 1996.

ANEXOS

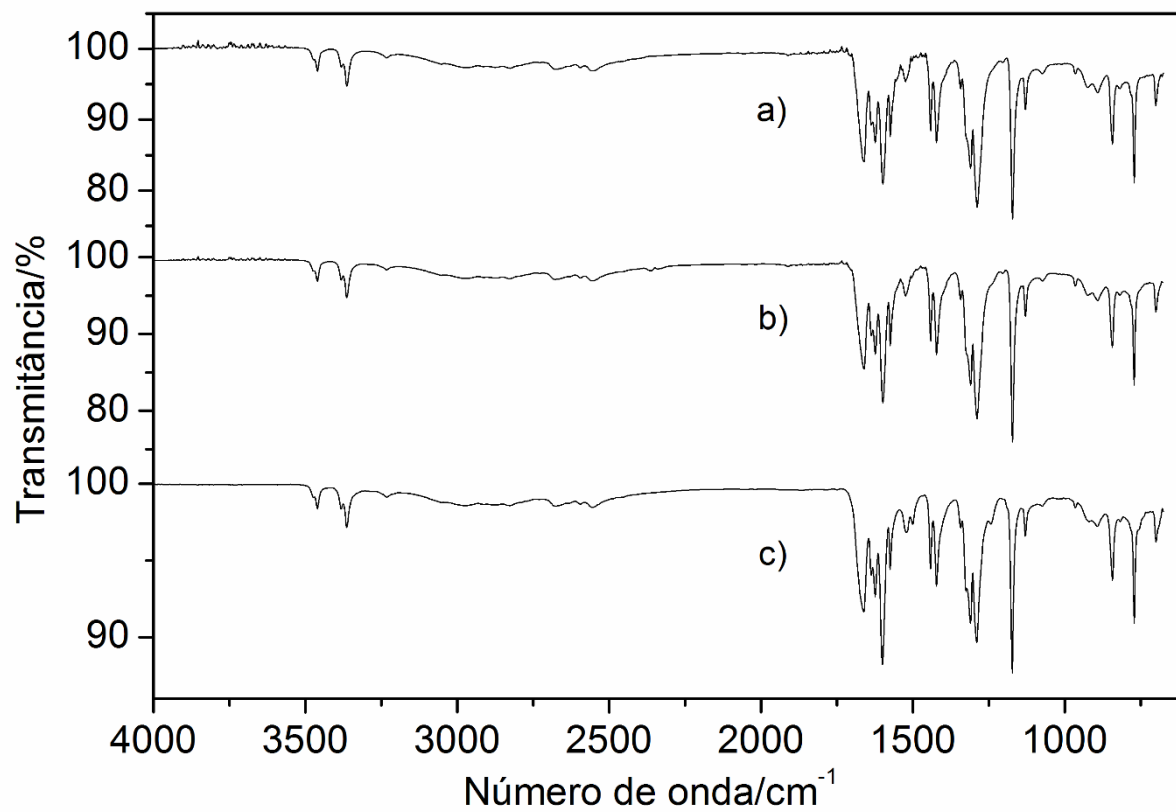


Figura 1S. Espectros de FTIR do H-pABA (a), H-pABA recristalizado (b) e H-pABA condensado (c)

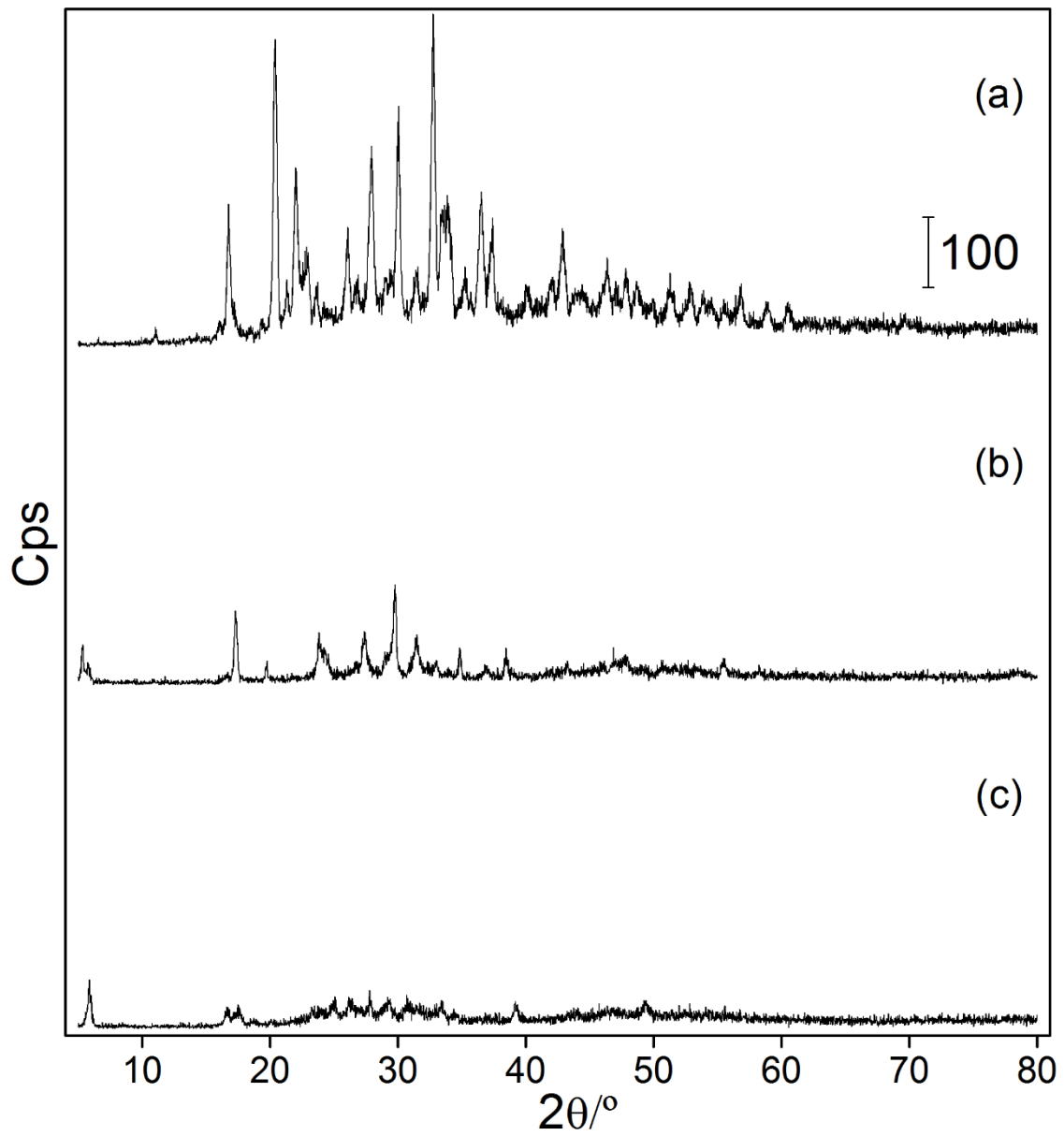


Figura 2S. Difratogramas de raios X obtidos do Na-pABA (a) não aquecido, (b) aquecido até 270 °C e aquecido até 333 °C

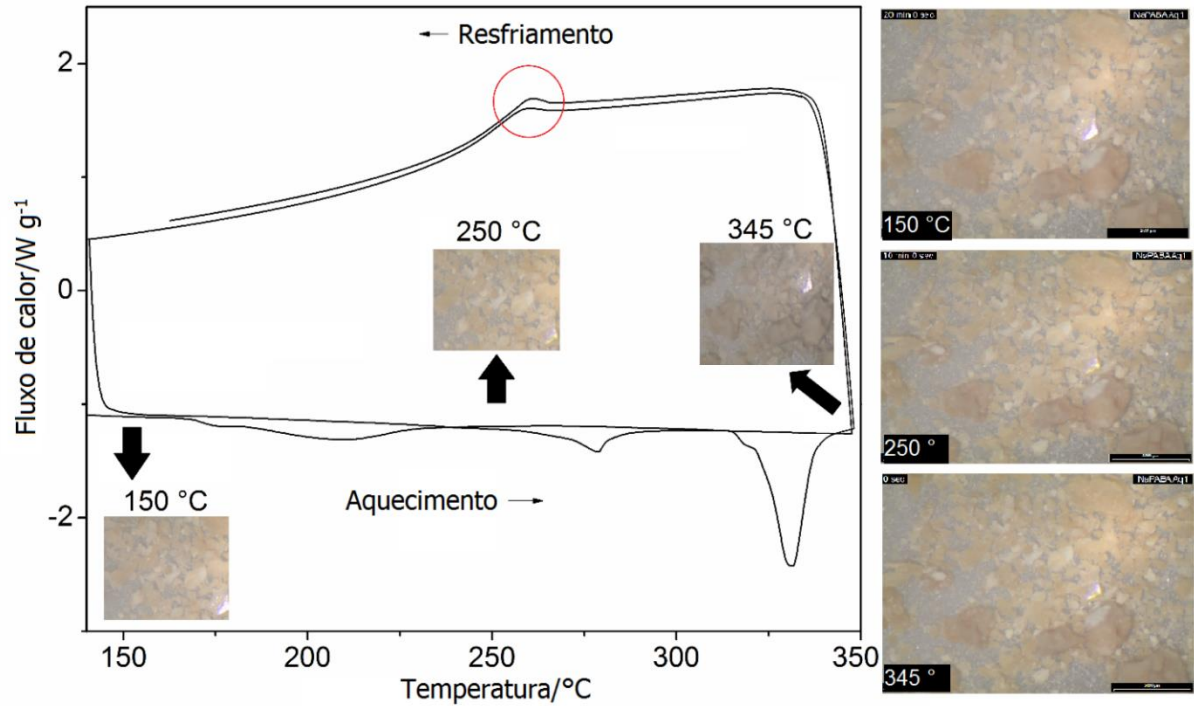


Figura 3S. Curva DSC de aquecimento e resfriamento e imagens obtidas durante o aquecimento do Na-pABA

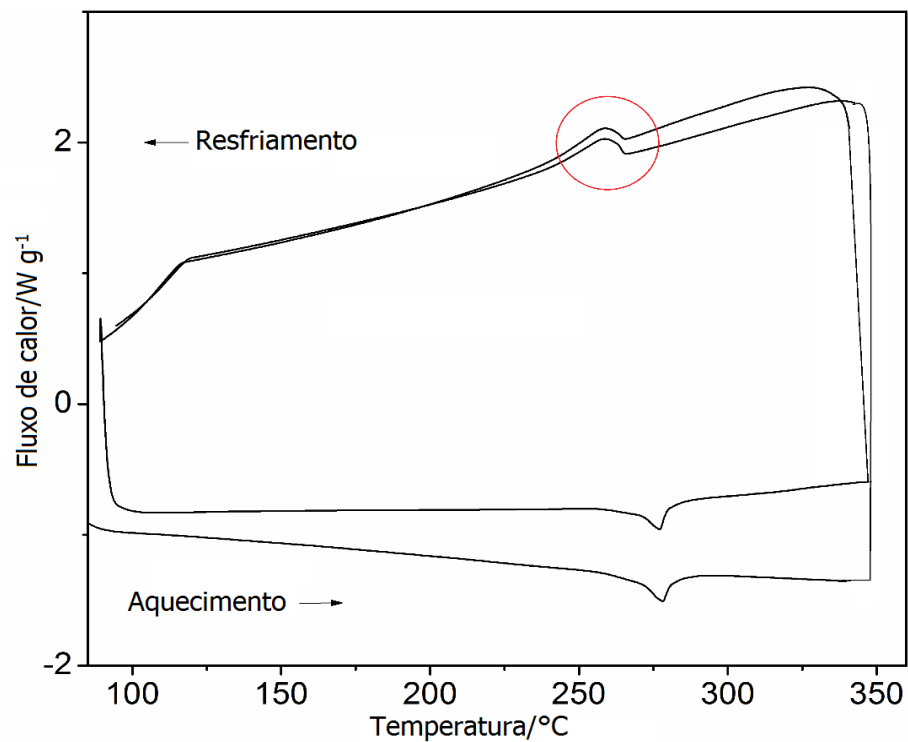


Figura 4S. Curva DSC de aquecimento e resfriamento obtidas do Na-pABA aquecido até 350 °C

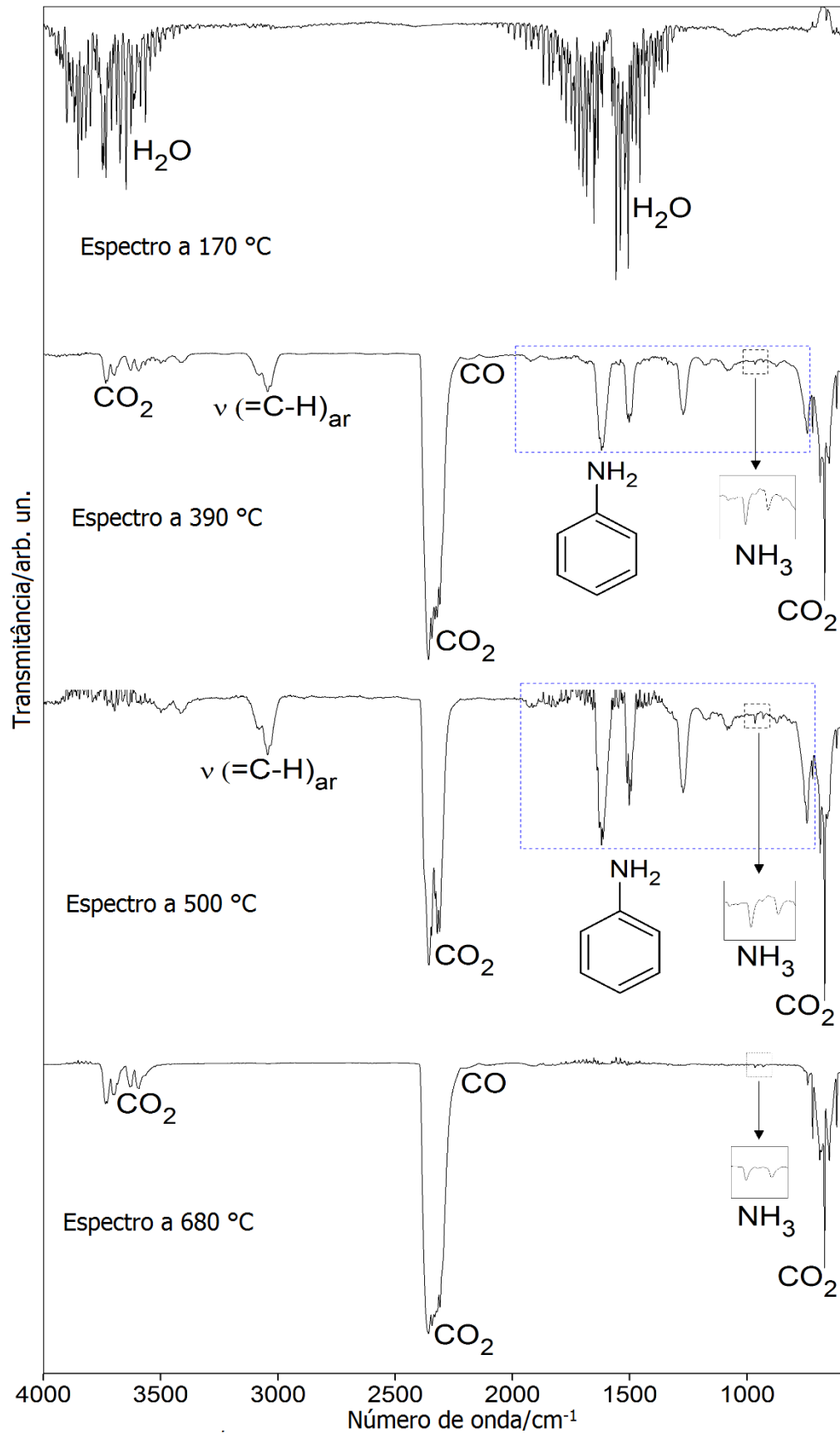


Figura 5S. Espectros de FTIR dos gases liberados em diferentes temperaturas durante a decomposição térmica do Na-pABA em atmosfera de ar seco

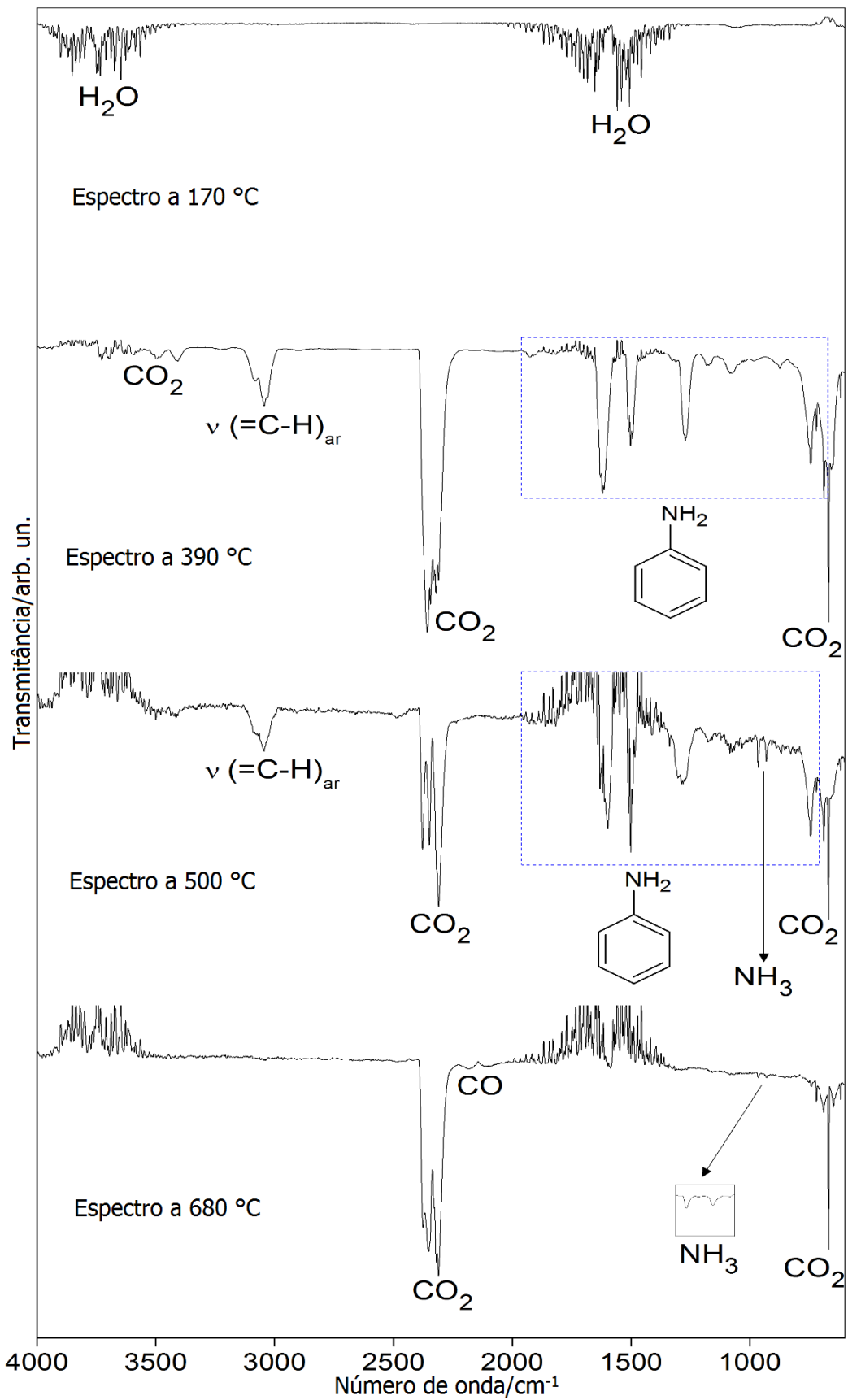


Figura 6S. Espectros de FTIR dos gases liberados em diferentes temperaturas durante a decomposição térmica do Na-pABA em atmosfera de nitrogênio

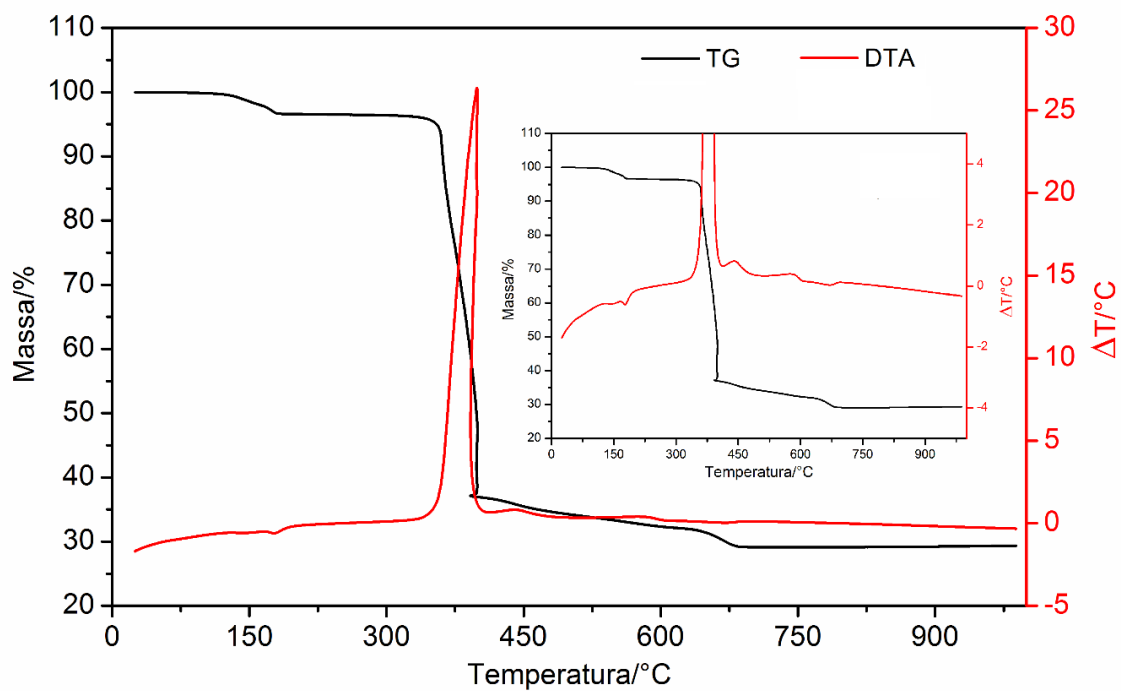


Figura 7S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de lantânio obtida em atmosfera de ar seco.

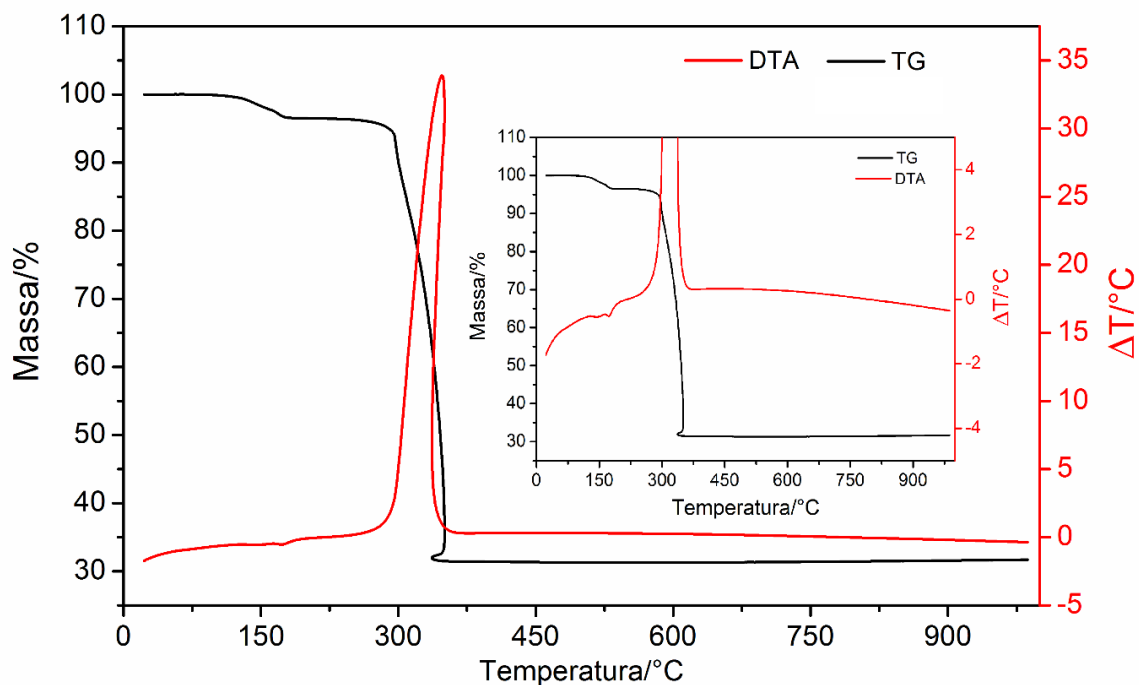


Figura 8S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de cério obtida em atmosfera de ar seco.

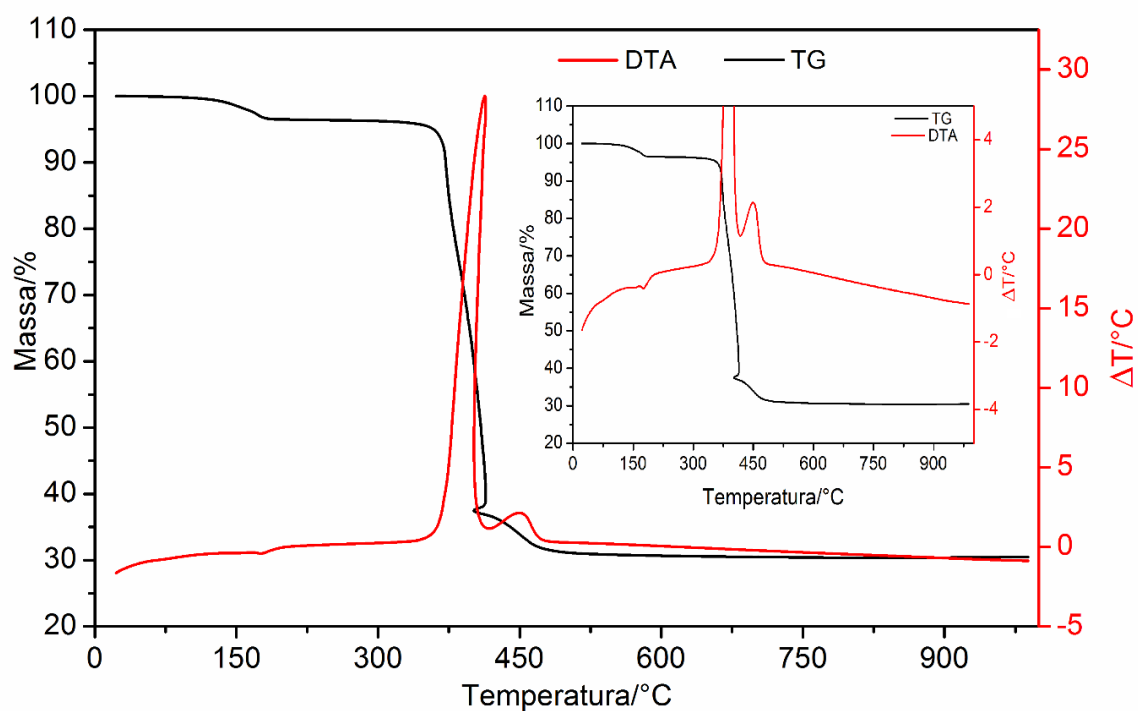


Figura 9S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de praseodímio obtida em atmosfera de ar seco.

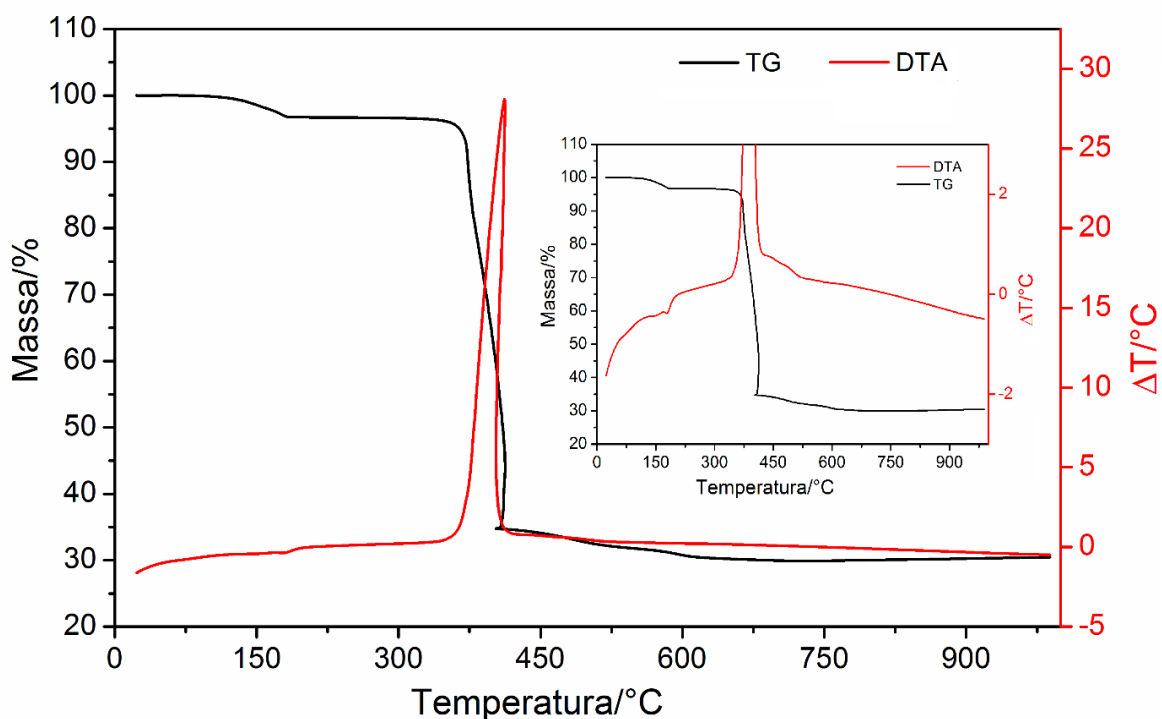


Figura 10S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de neodímio obtida em atmosfera de ar seco.

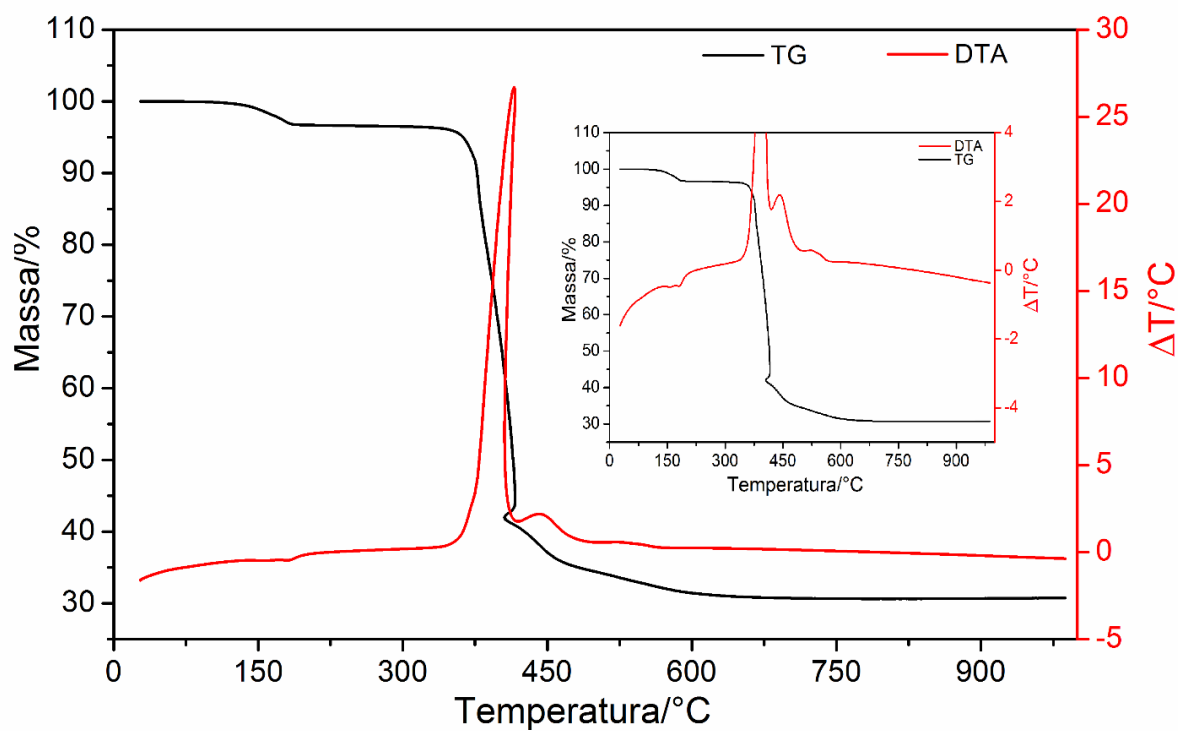


Figura 11S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de samário obtida em atmosfera de ar seco.

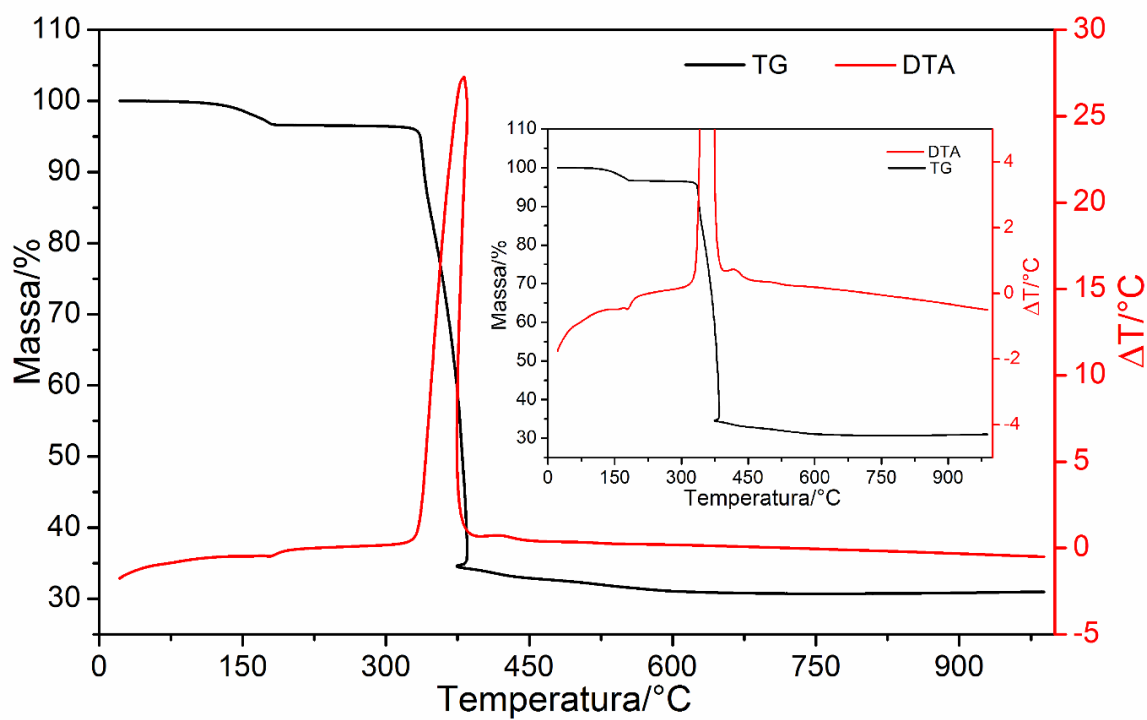


Figura 12S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de európio obtida em atmosfera de ar seco.

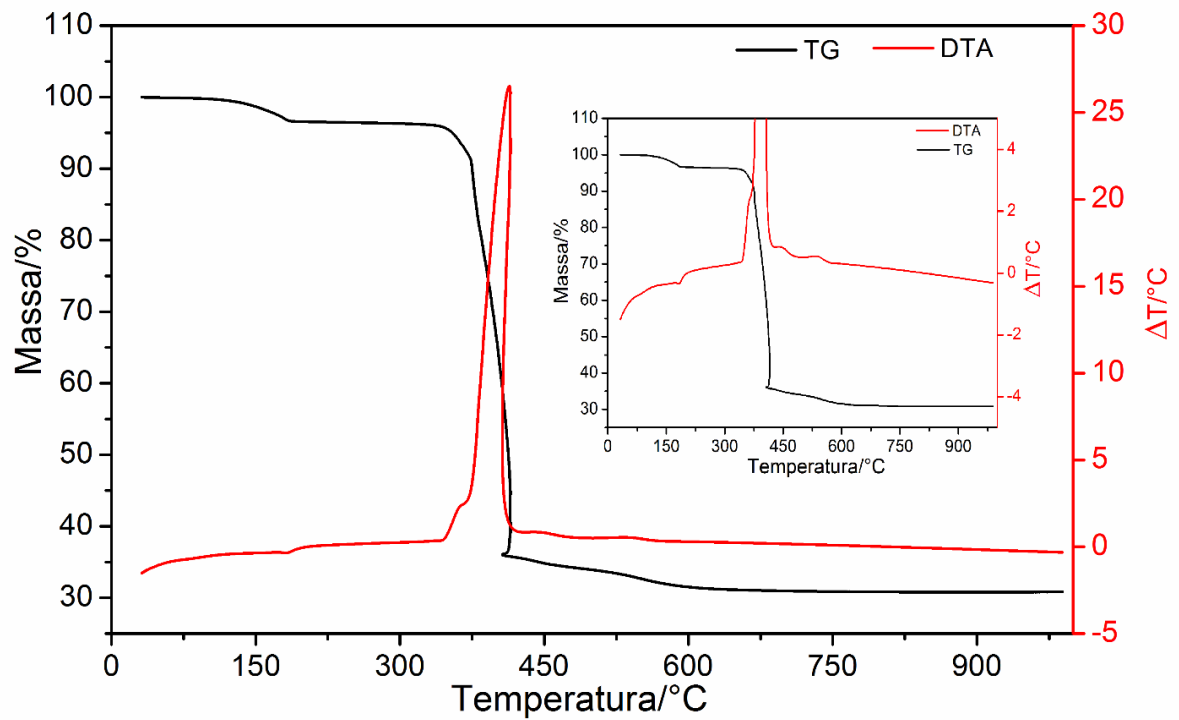


Figura 13S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de gadolínio obtida em atmosfera de ar seco.

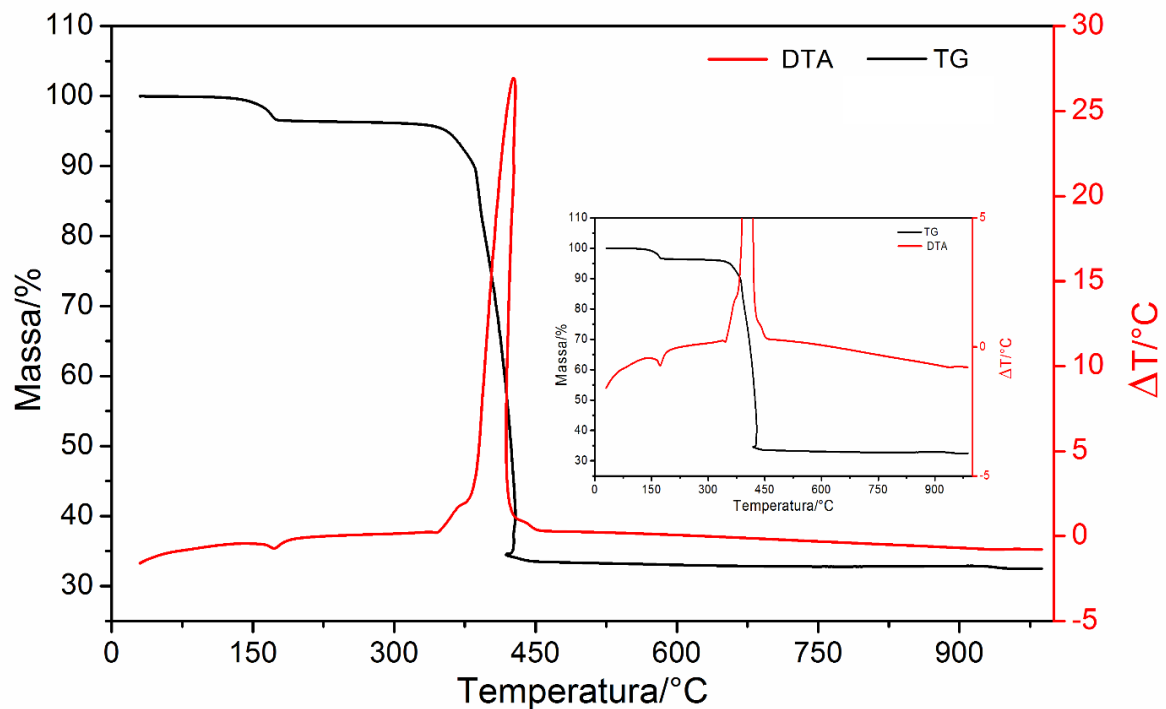


Figura 14S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de térbio obtida em atmosfera de ar seco.

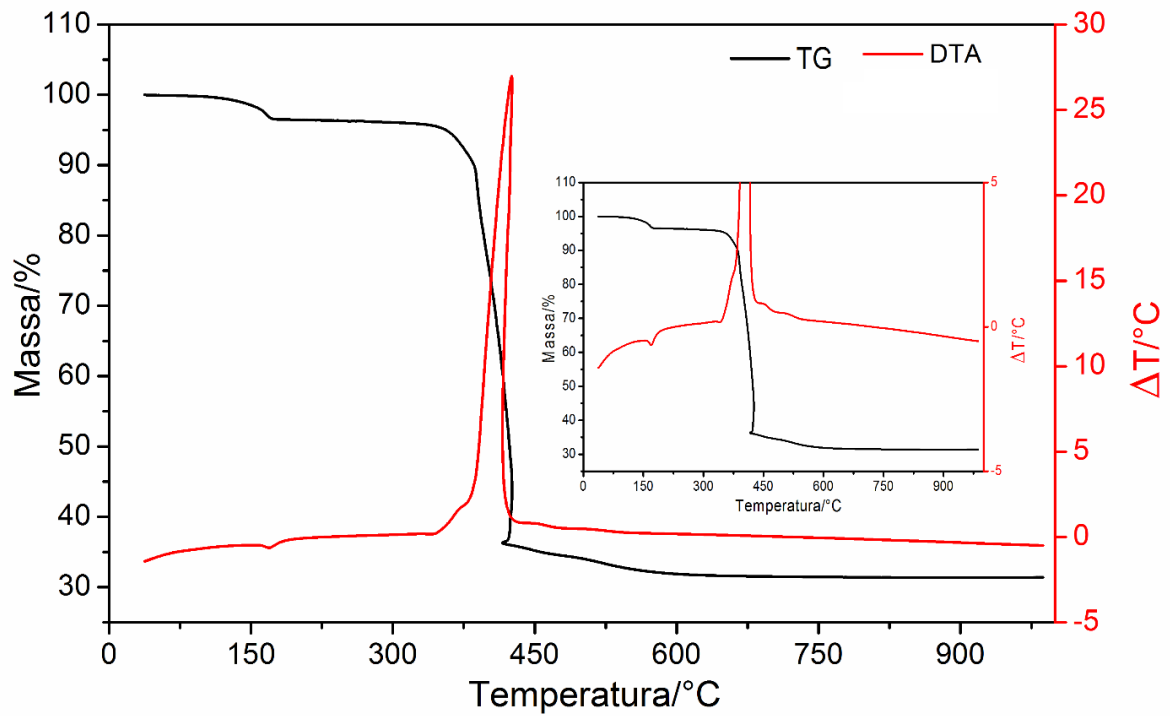


Figura 15S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de disprósio obtida em atmosfera de ar seco.

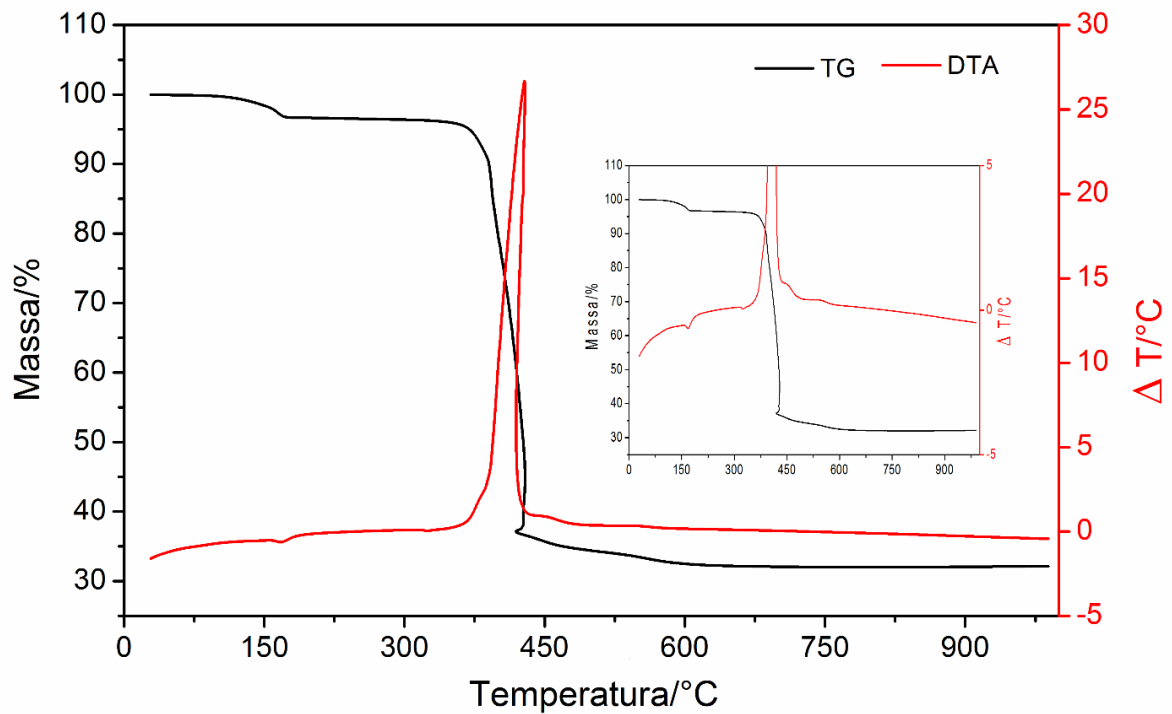


Figura 16S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de hólmió obtida em atmosfera de ar seco.

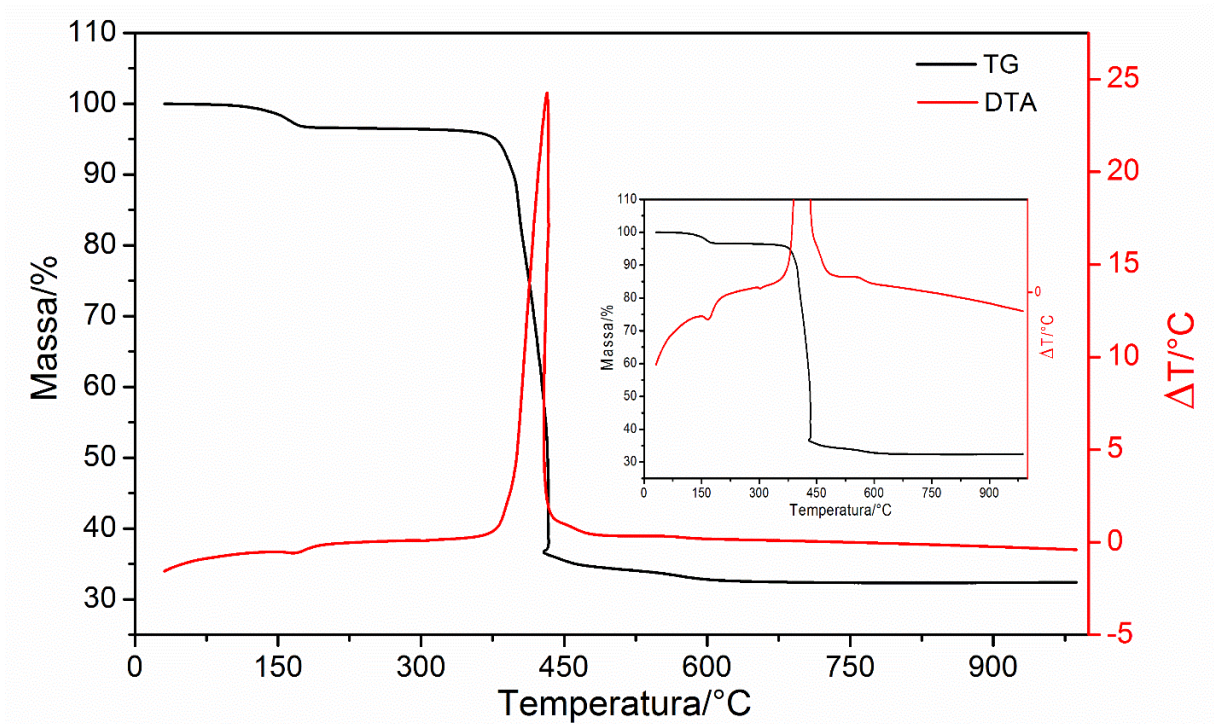


Figura 17S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de érbio obtida em atmosfera de ar seco.

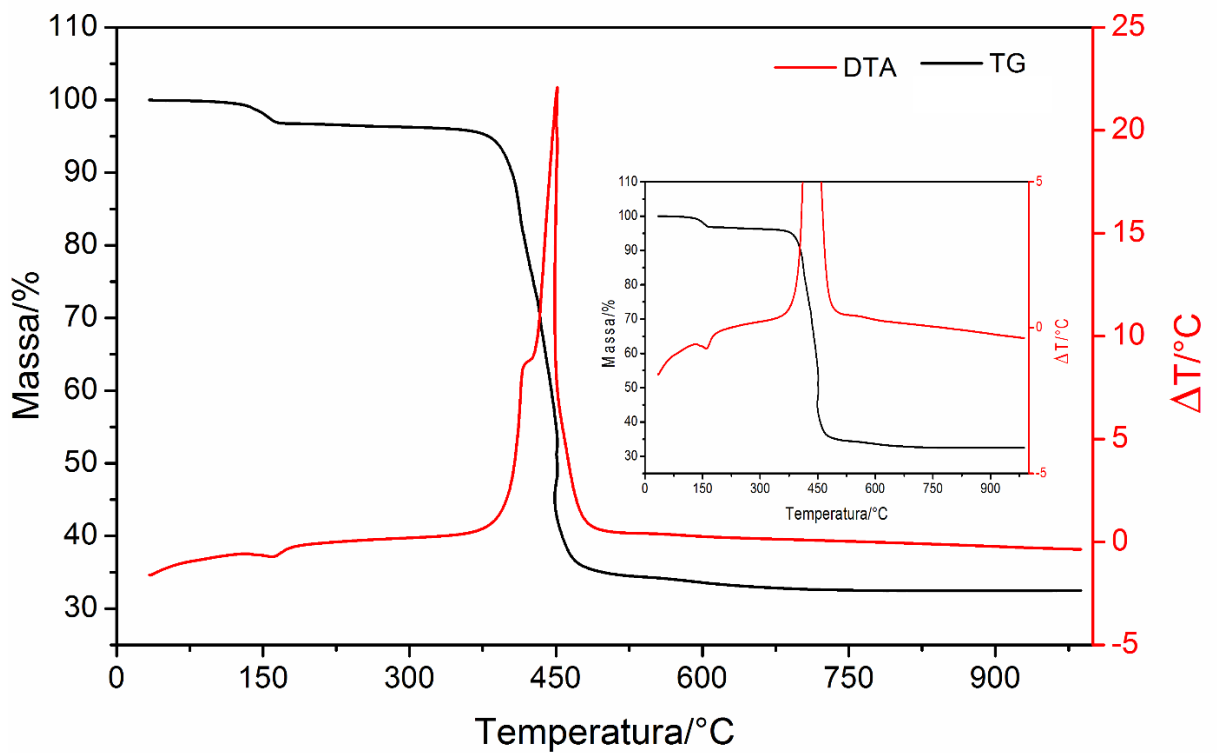


Figura 18S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de túlio obtida em atmosfera de ar seco.

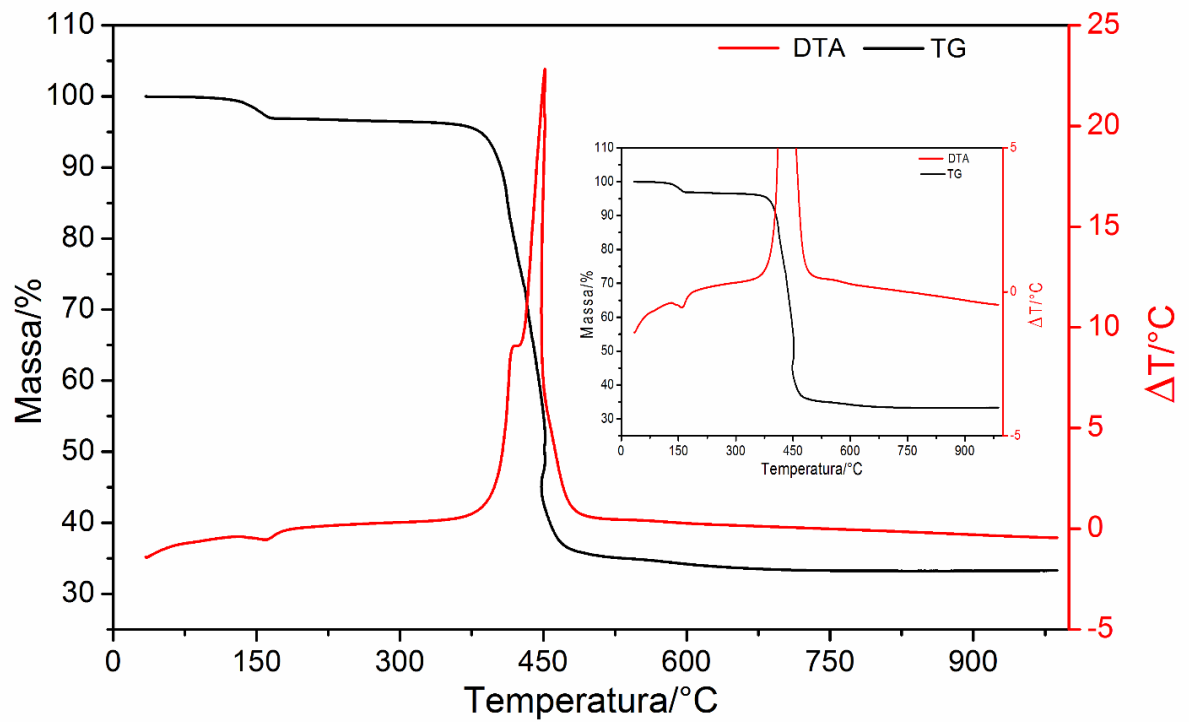


Figura 19S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de itérbio obtida em atmosfera de ar seco.

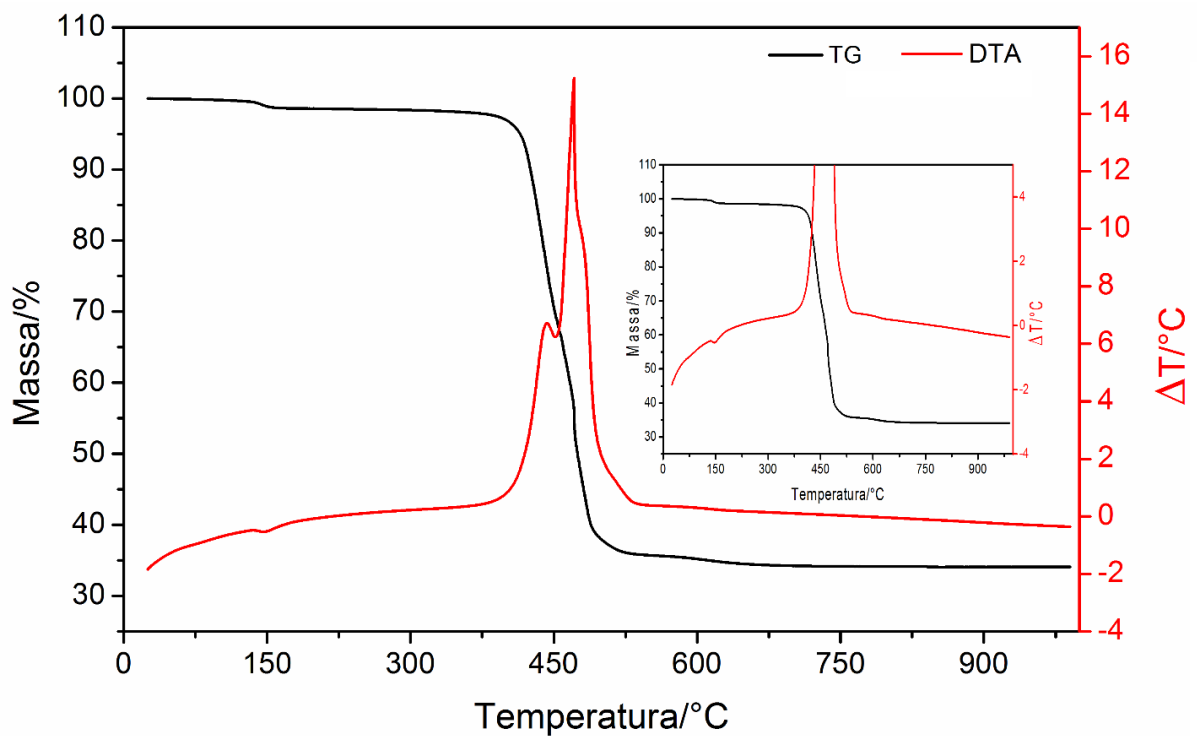


Figura 20S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de lutécio obtida em atmosfera de ar seco.

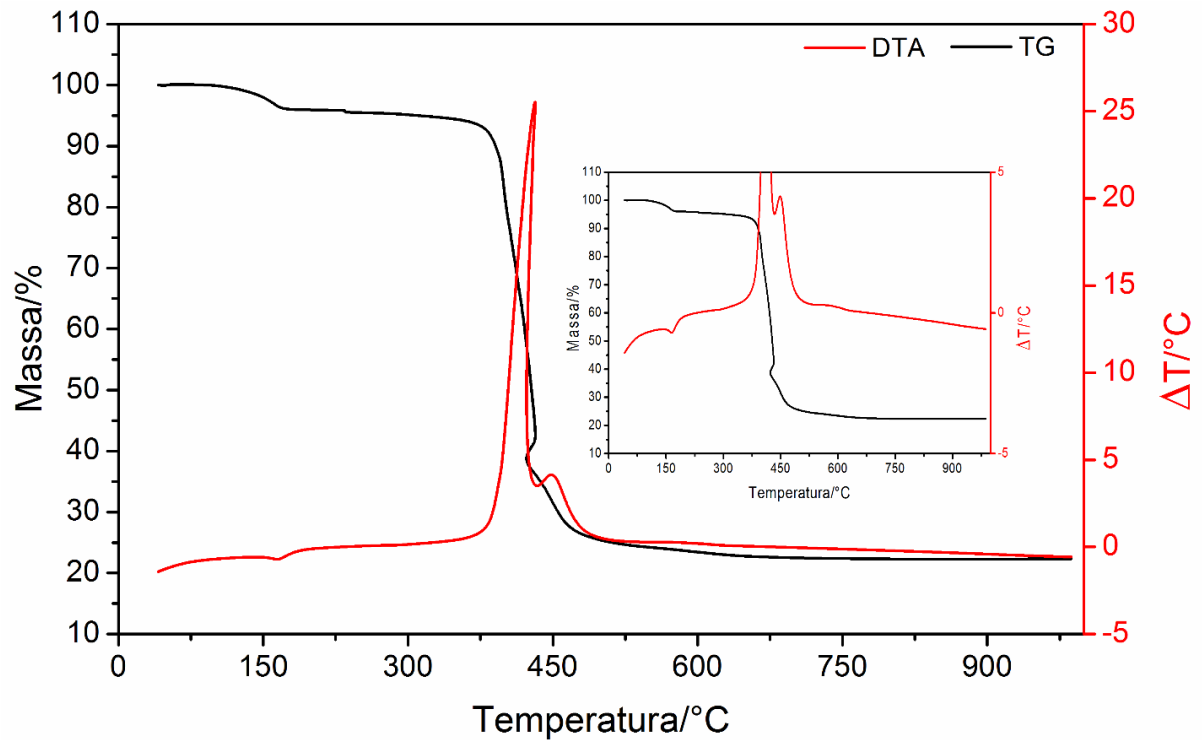


Figura 21S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de ítrio obtida em atmosfera de ar seco.

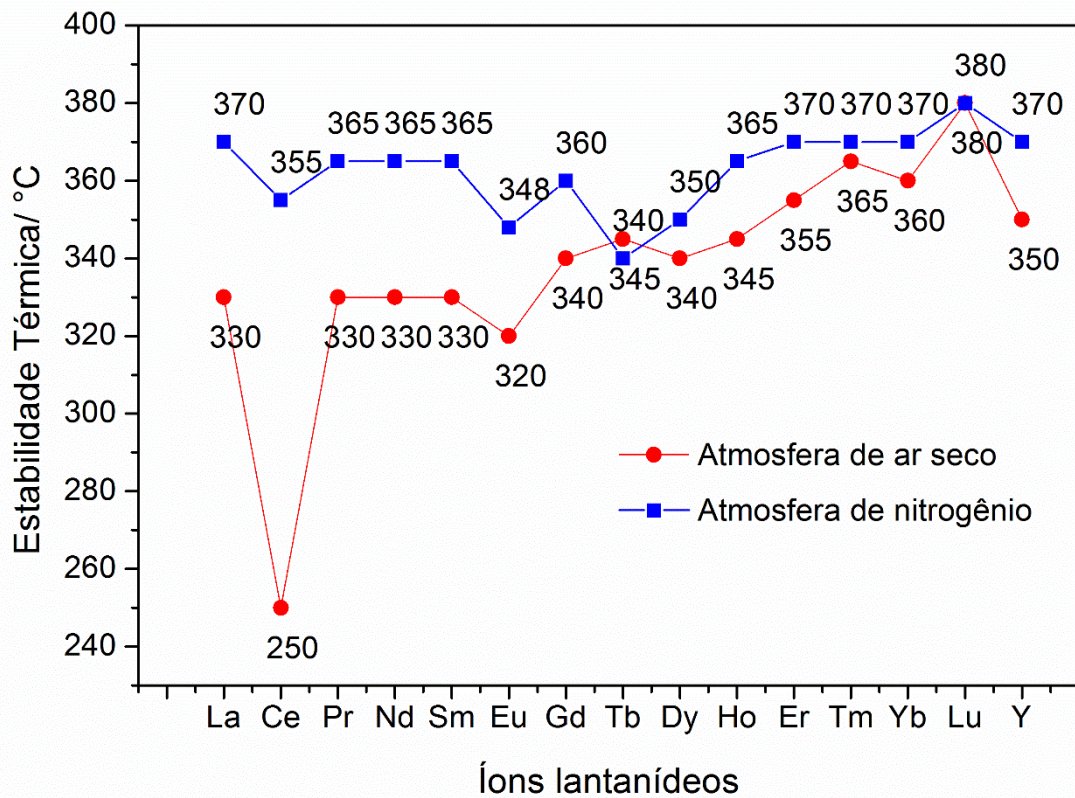


Figura 22S. Relação entre a estabilidade térmica e o raio iônico dos íons lantanídeos estudados

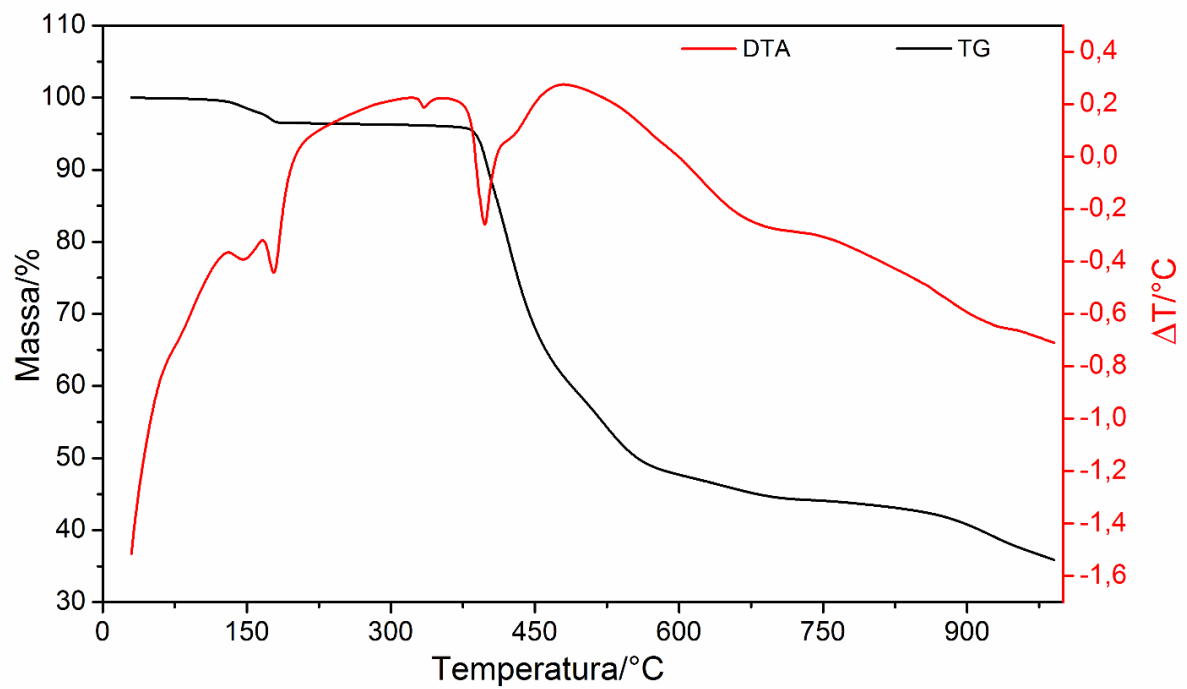


Figura 23S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de lantânio obtida em atmosfera de nitrogênio.

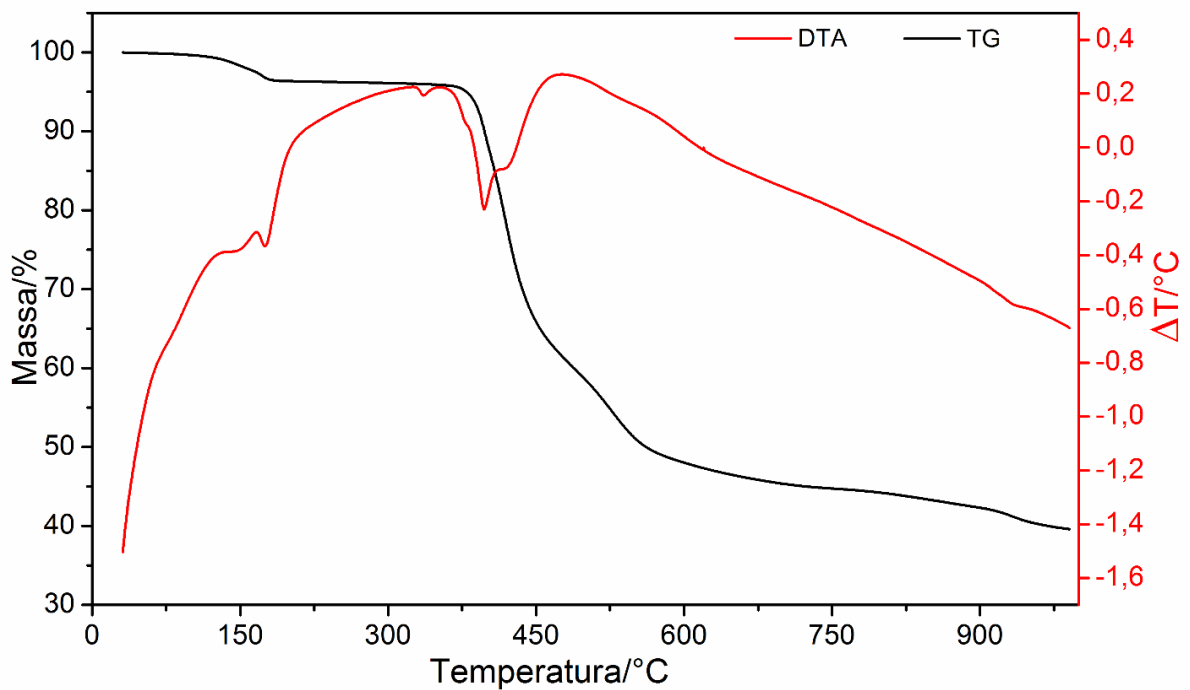


Figura 24S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de cério obtida em atmosfera de nitrogênio.

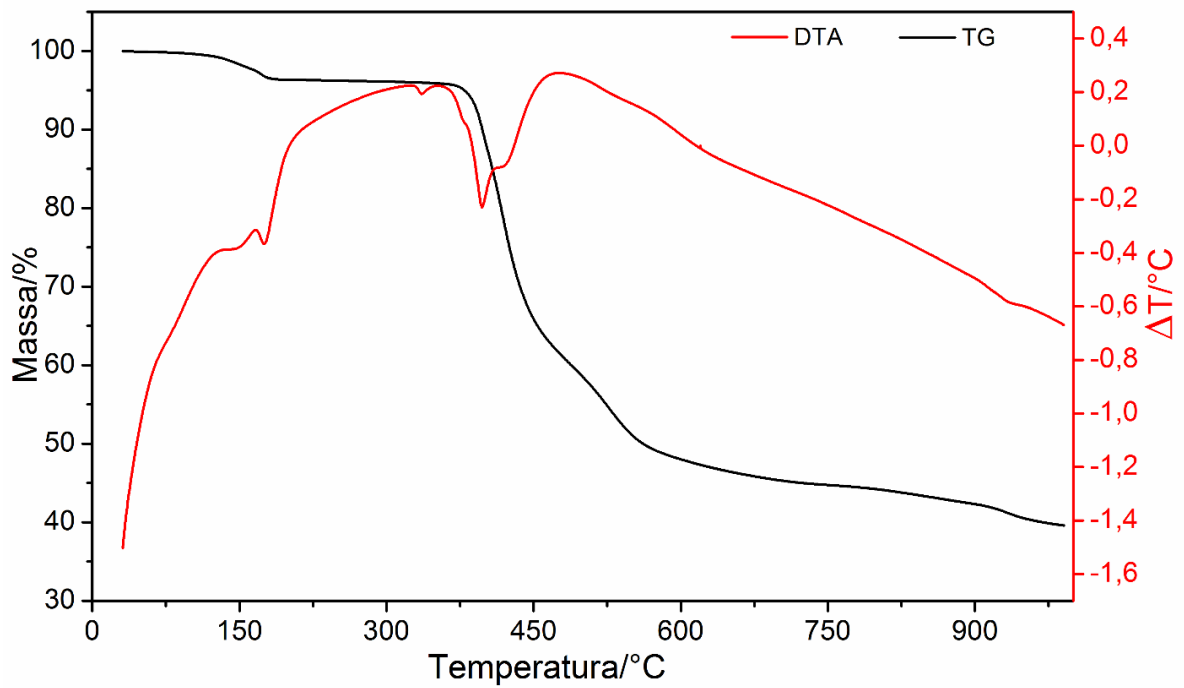


Figura 25S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de praseodímio obtida em atmosfera de nitrogênio.

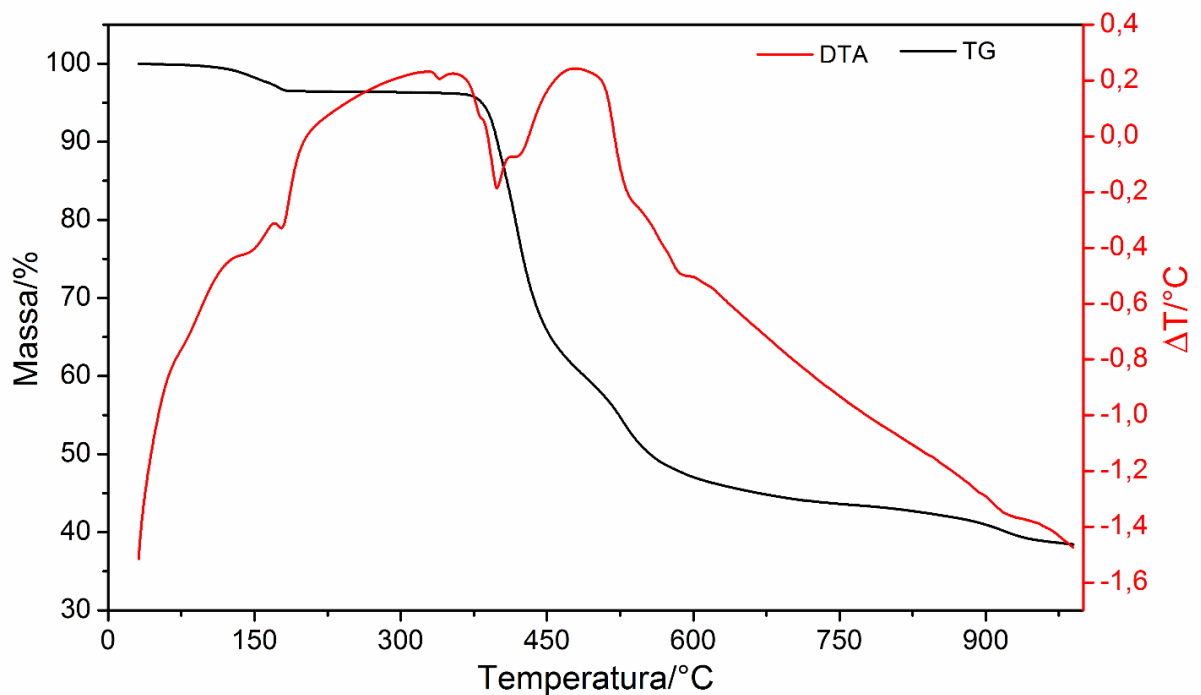


Figura 26S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de neodímio obtida em atmosfera de nitrogênio.

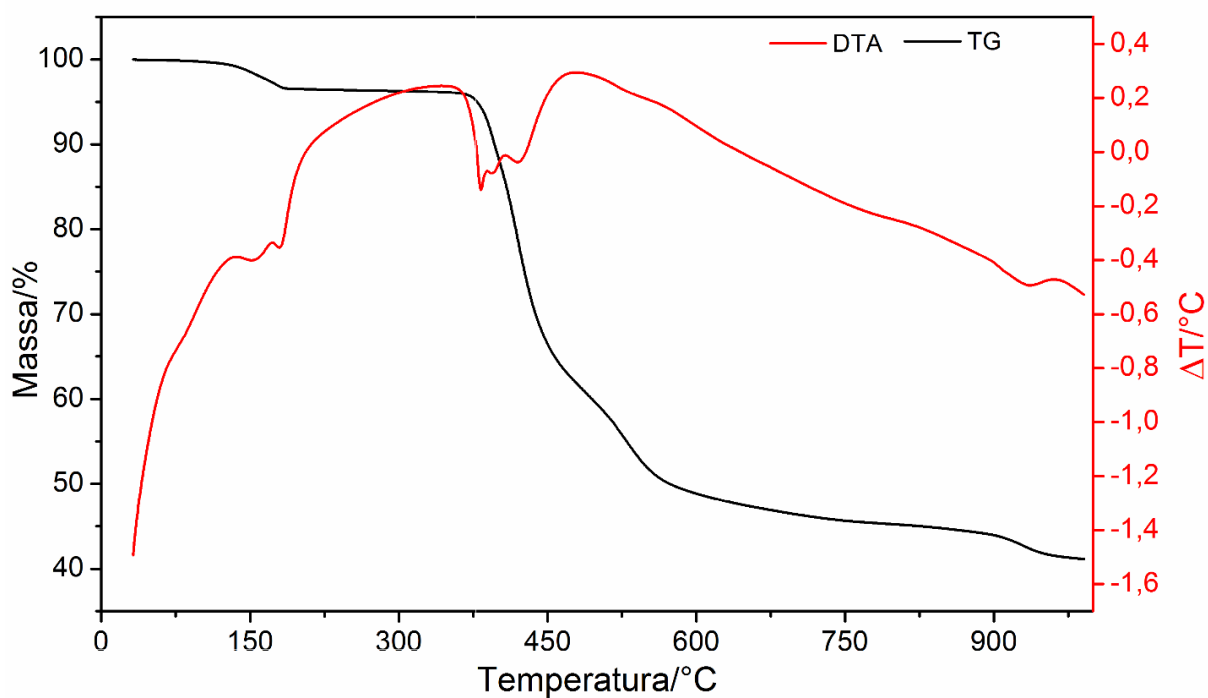


Figura 27S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de samário obtida em atmosfera de nitrogênio.

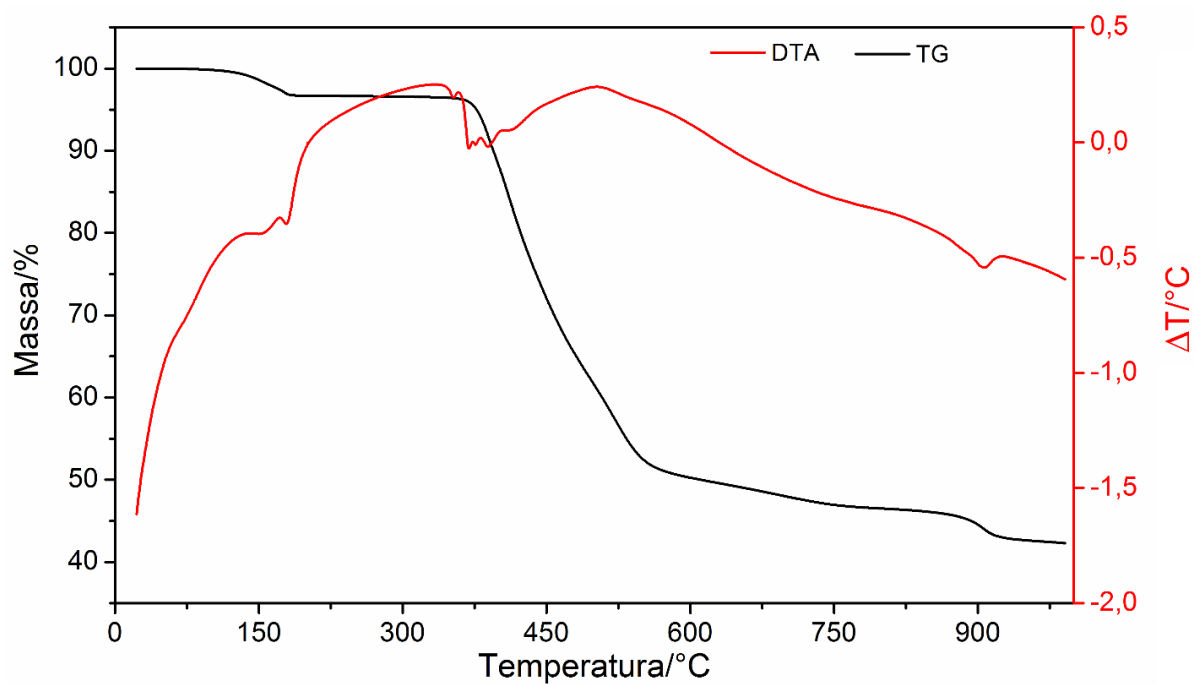


Figura 28S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de európio obtida em atmosfera de nitrogênio.

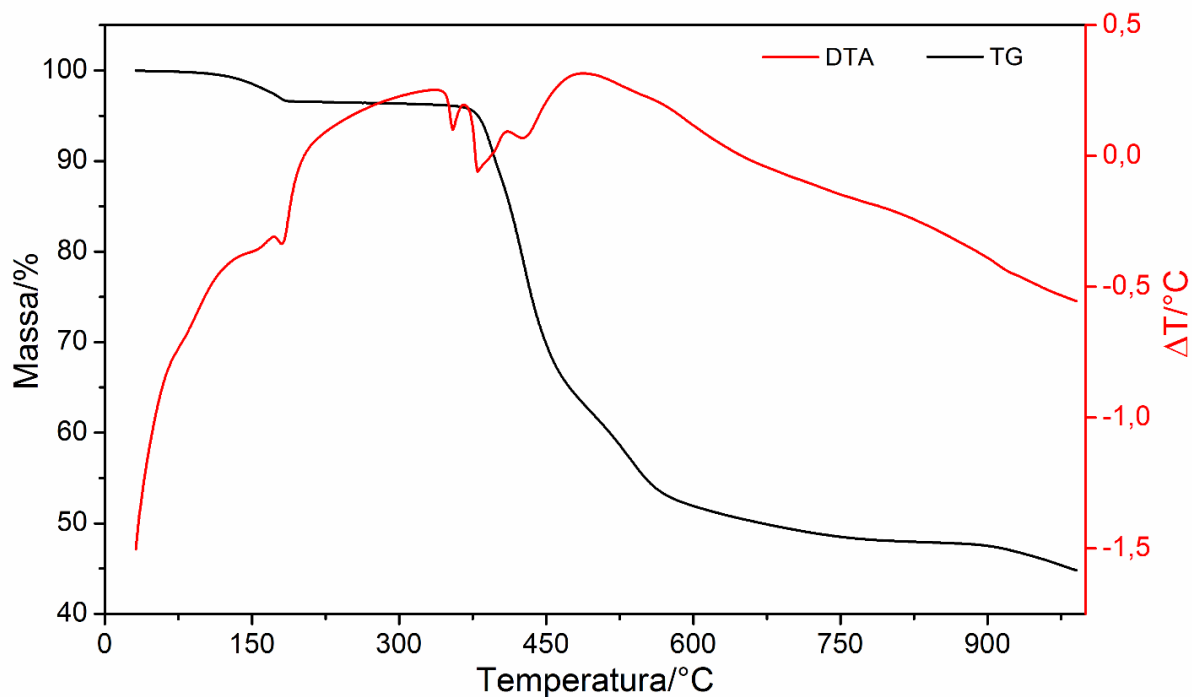


Figura 29S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de gadolínio obtida em atmosfera de nitrogênio.

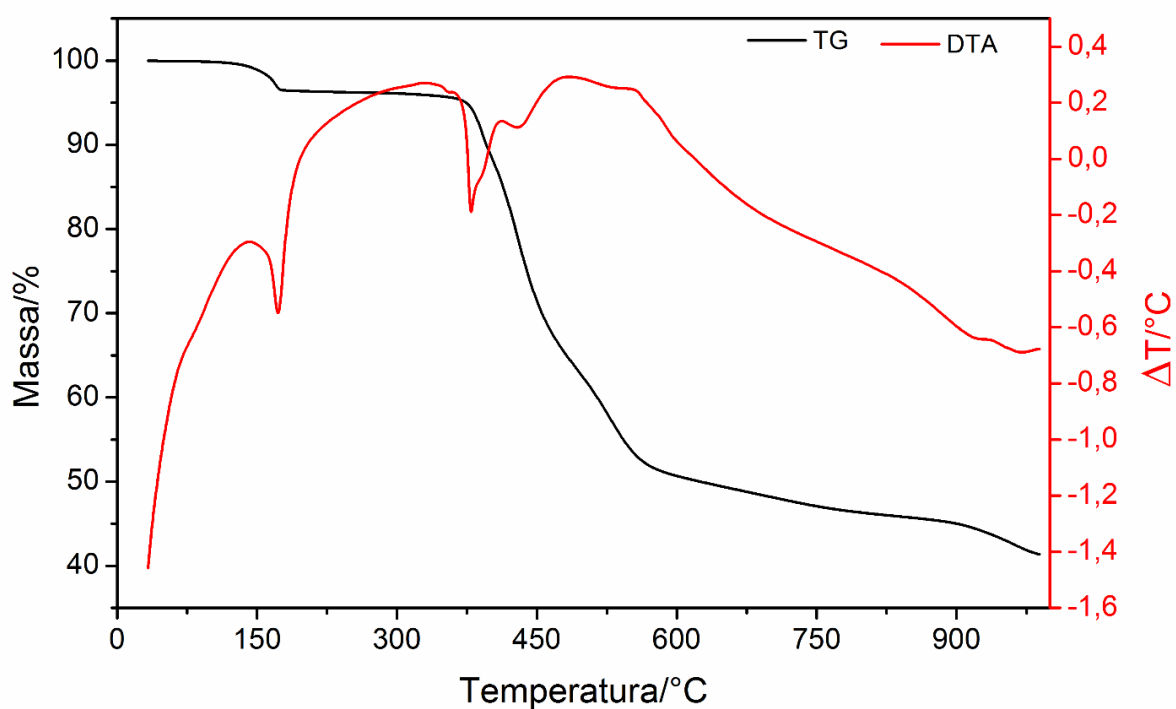


Figura 30S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de térbio obtida em atmosfera de nitrogênio.

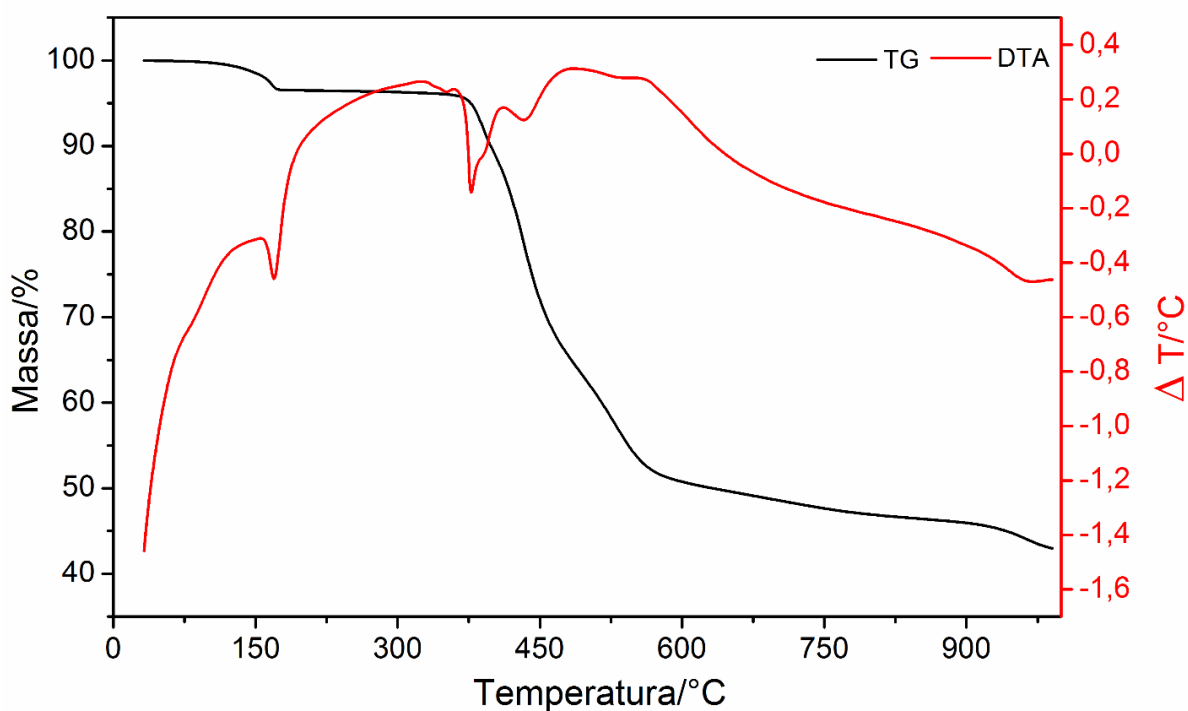


Figura 31S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de disprósio obtida em atmosfera de nitrogênio.

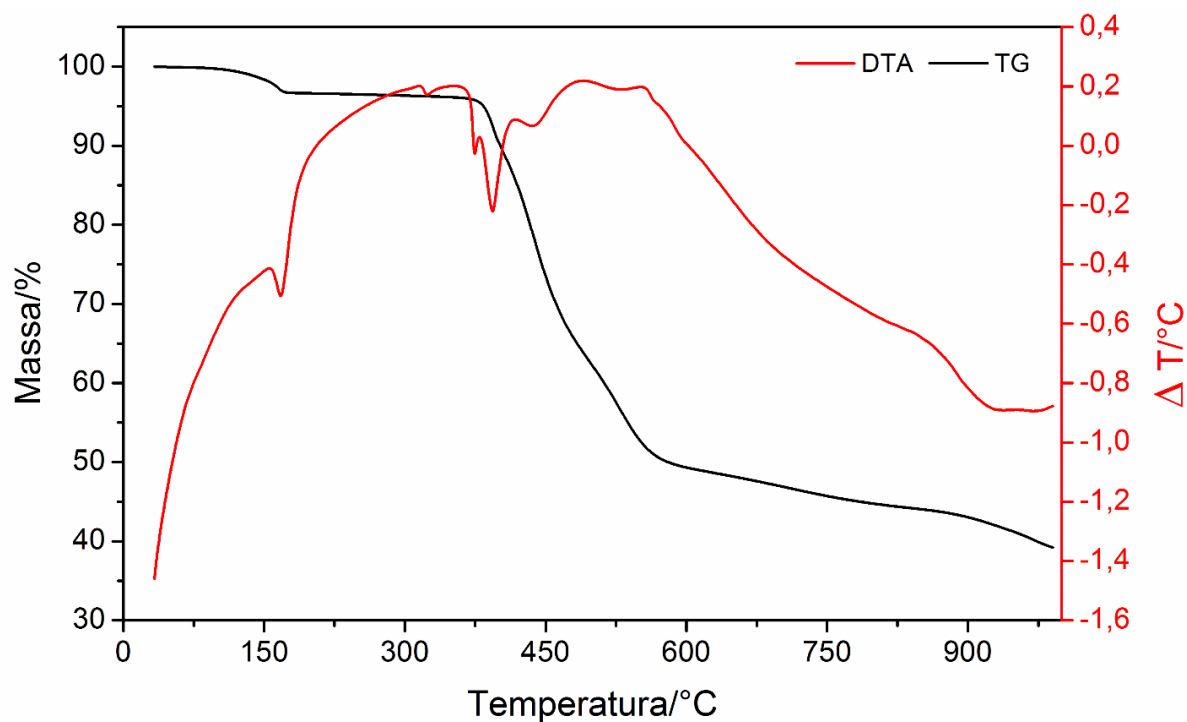


Figura 32S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de hólmio obtida em atmosfera de nitrogênio.

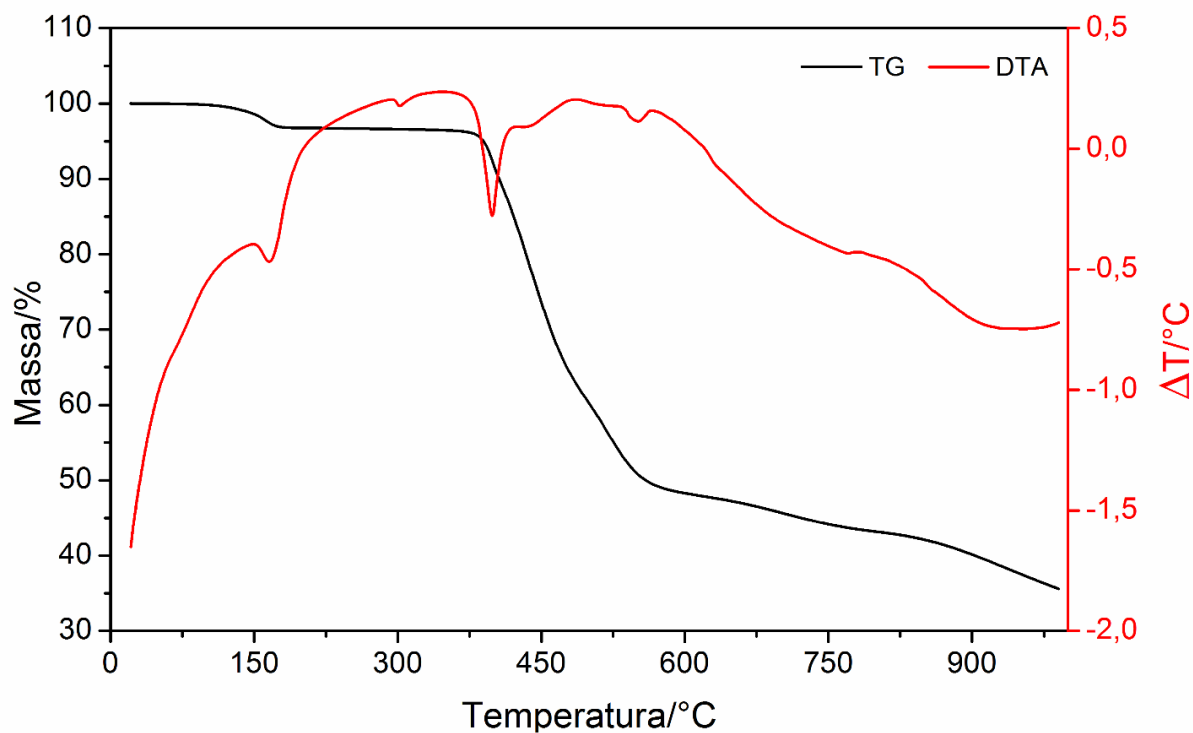


Figura 33S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de érbio obtida em atmosfera de nitrogênio.

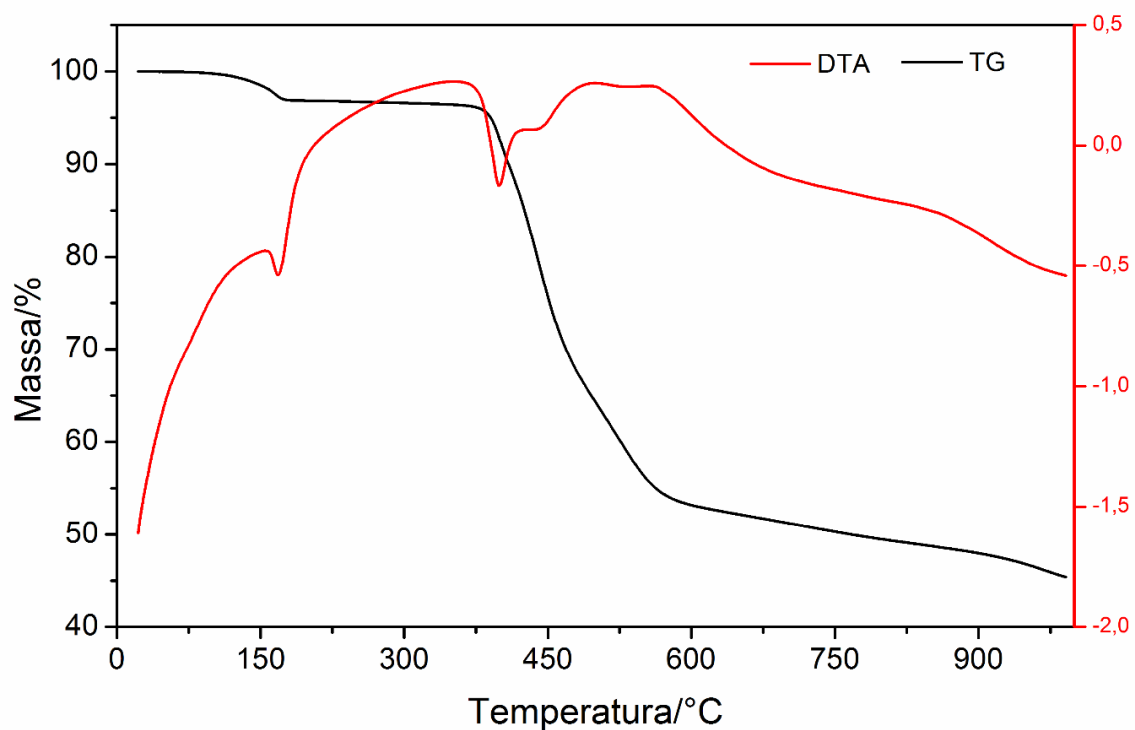


Figura 34S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de túlio obtida em atmosfera de nitrogênio.

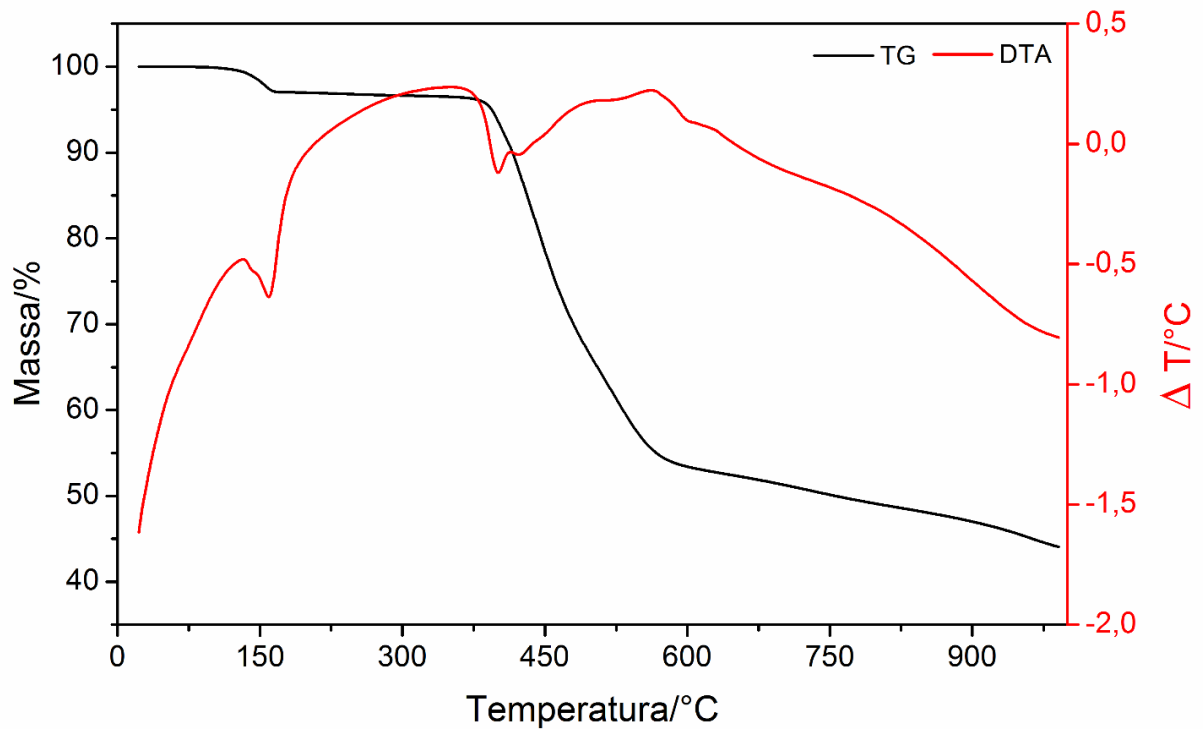


Figura 35S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de itérbio obtida em atmosfera de nitrogênio.

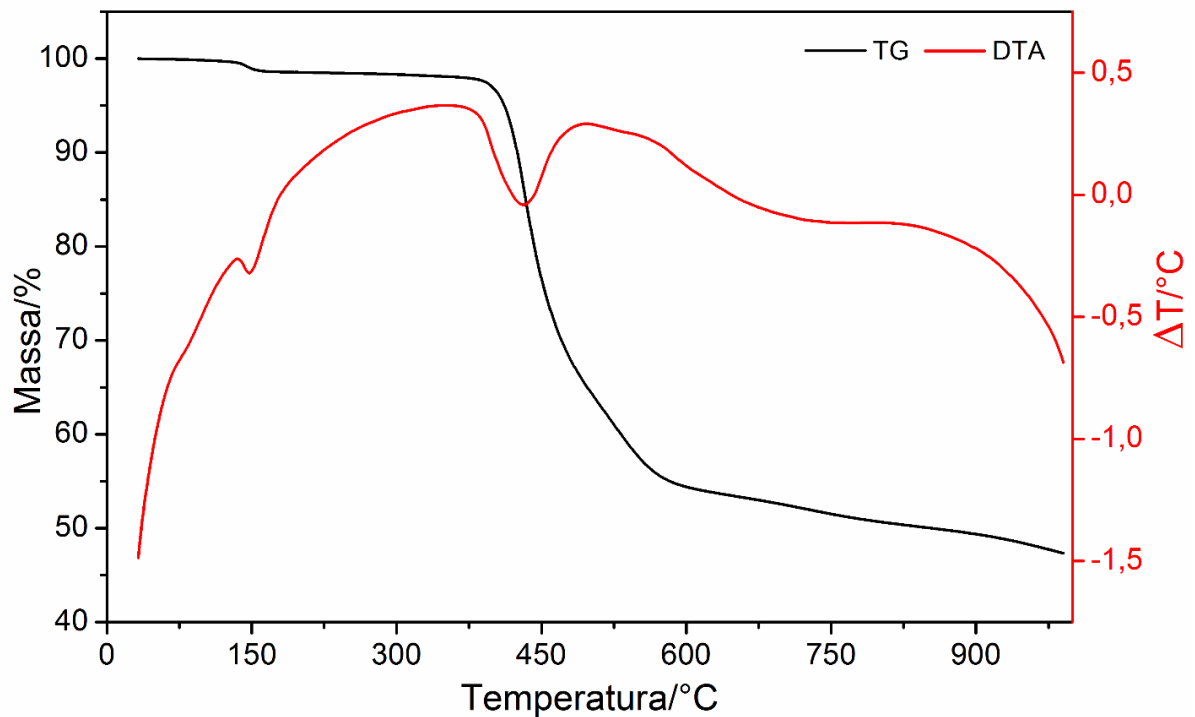


Figura 36S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de lutécio obtida em atmosfera de nitrogênio.

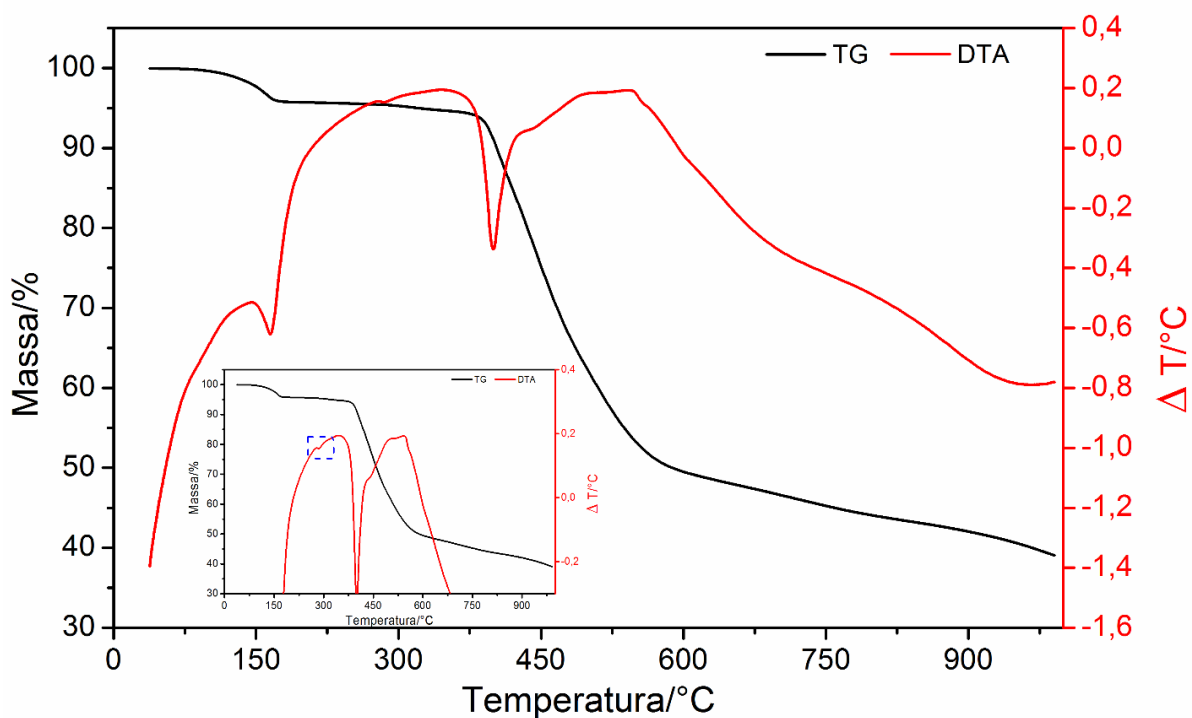


Figura 37S. Curva TG-DTA do *p*-aminobenzoato de ítrio obtida em atmosfera de nitrogênio.

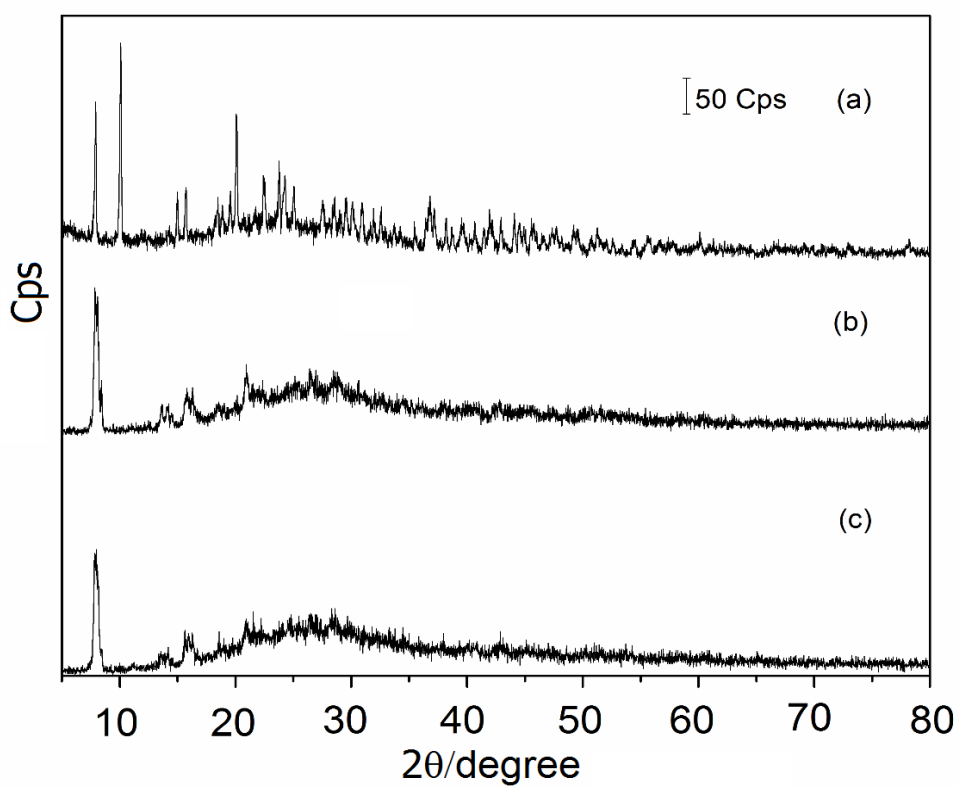


Figura 38S. Difratogramas de raios X do *p*-aminobenzoato de gadolínio (a) não aquecido, (b) aquecido até 270 °C e (c) aquecido até 358 °C e resfriado até a temperatura ambiente.

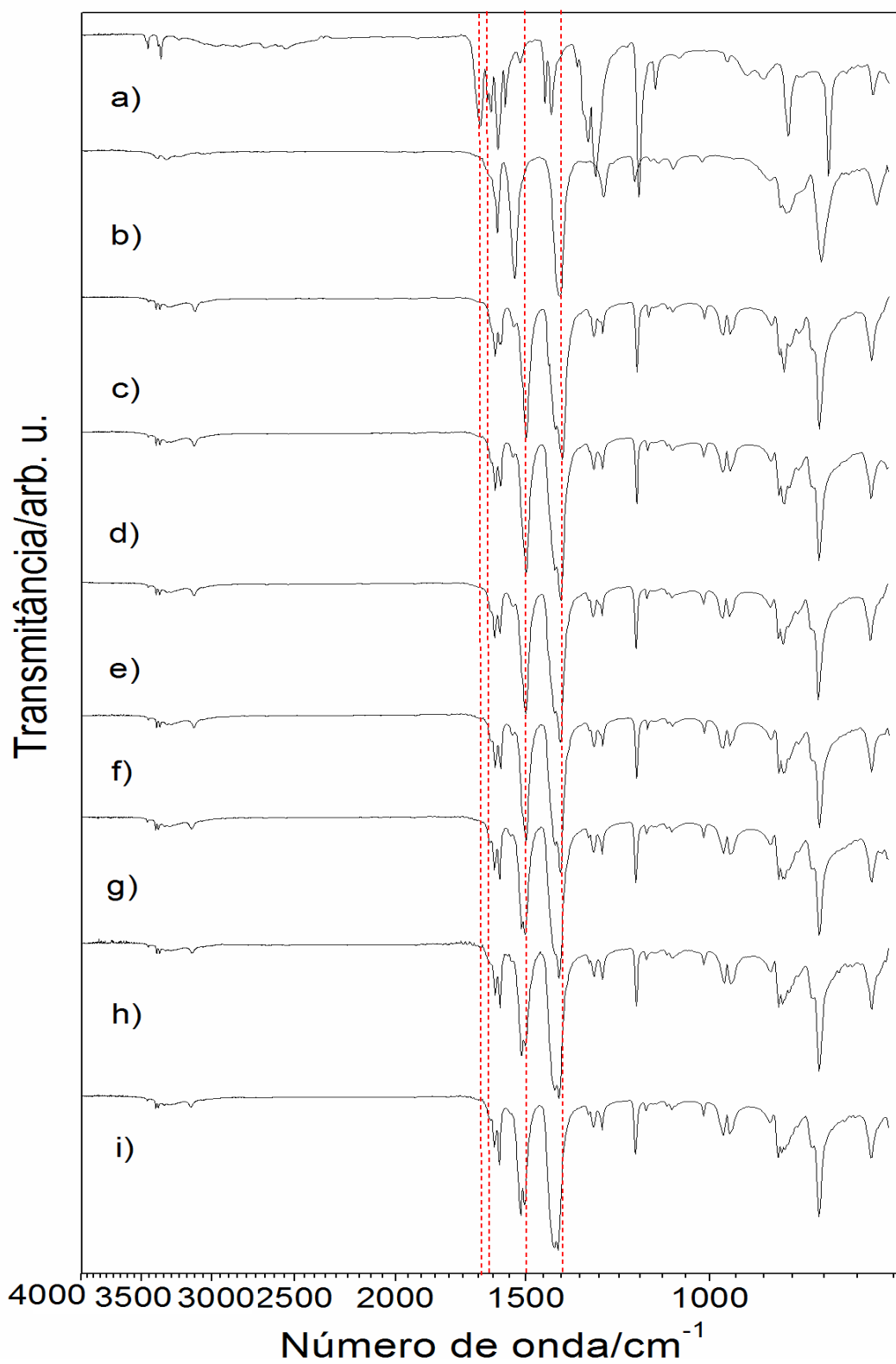


Figura 39S. Espectros de FTIR do H-pABA (a), Na-pABA (b) e dos p-aminobenzoatos de La (c), Ce (d), Pr (e), Nd (f), Sm (g), Eu (h), Gd (i).

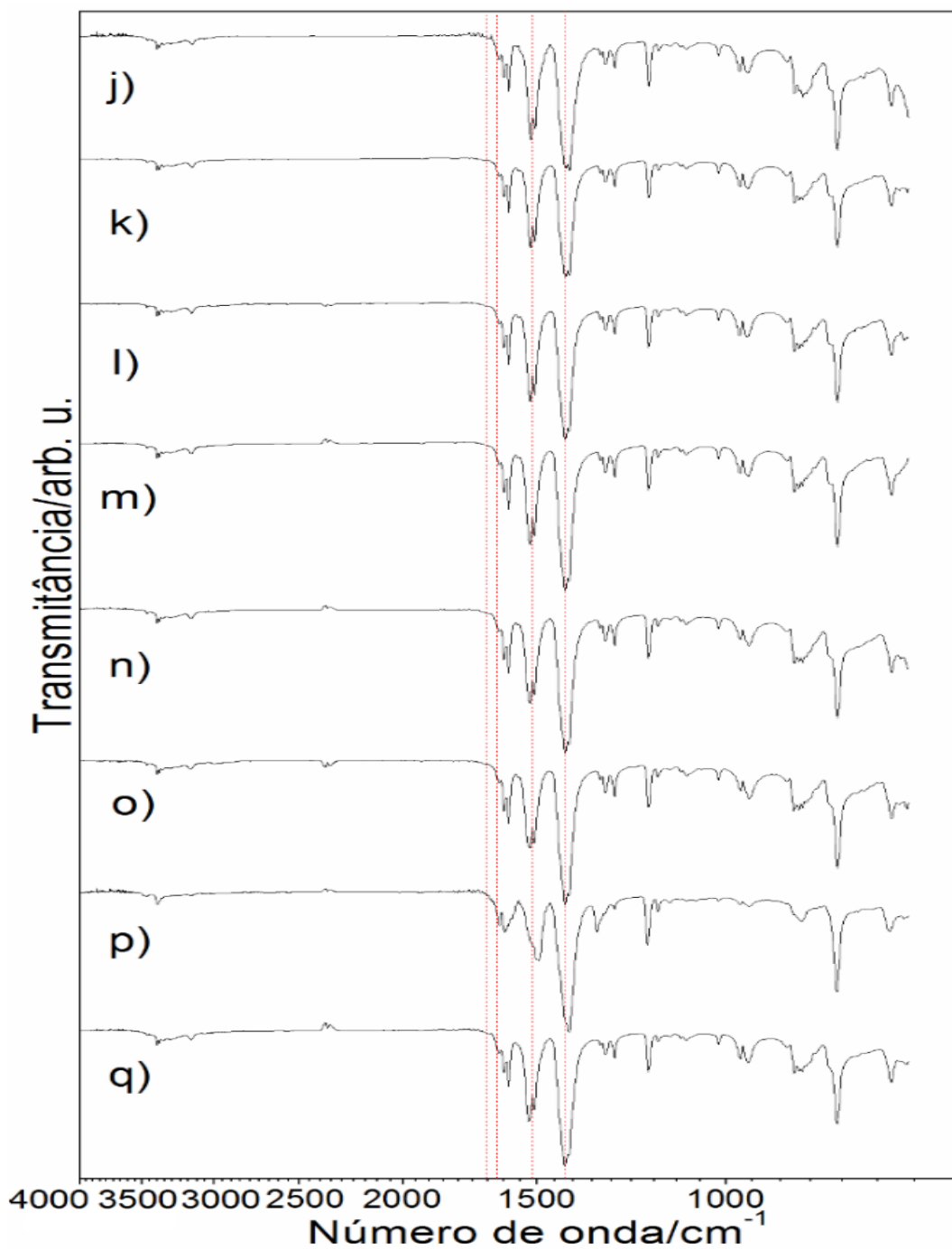


Figura 40S. Espectros de FTIR do H-pABA (a), Na-pABA (b) e dos p-aminobenzoatos de Tb (j), Dy (k), Ho (l), Er (m), Tm (n), Yb (o), Lu (p) e Y (q).

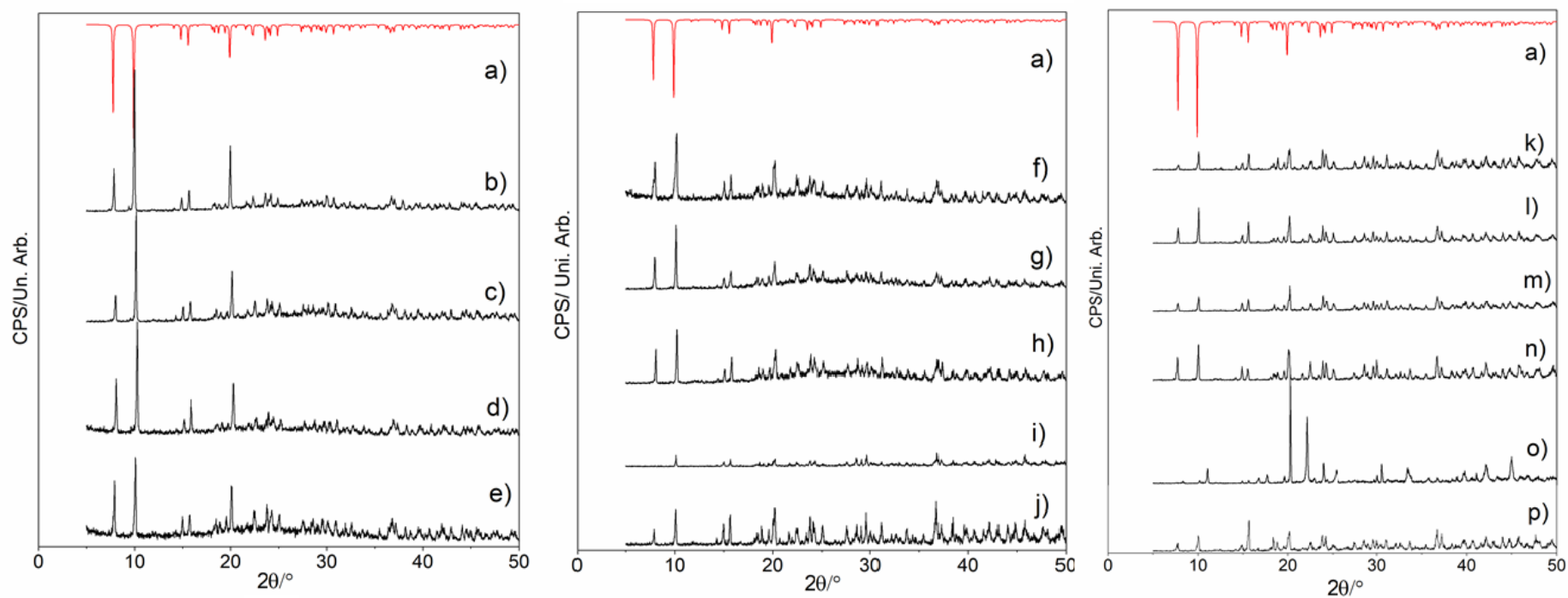


Figura 41S: Difratogramas de raios X do pó: (a) Calculado para o p-aminobenzoato de cério CIF – CCDC n° 230046, (b) p-aminobenzoato de La, (c) p-aminobenzoato de Ce, (d) p-aminobenzoato de Pr, (e) p-aminobenzoato de Nd, (f) p-aminobenzoato de Sm, (g) p-aminobenzoato de Eu, (h) p-aminobenzoato de Gd, (i) p-aminobenzoato de Tb, (j) p-aminobenzoato de Dy, (k) p-aminobenzoato de Ho, (l) p-aminobenzoato de Er, (m) p-aminobenzoato de Tm, (n) p-aminobenzoato de Yb, (o) p-aminobenzoato e (p) p-aminobenzoato de Lu.

Fonte: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cc7qcv4&sid=DataCite>
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cc7qcy7&sid=DataCite>

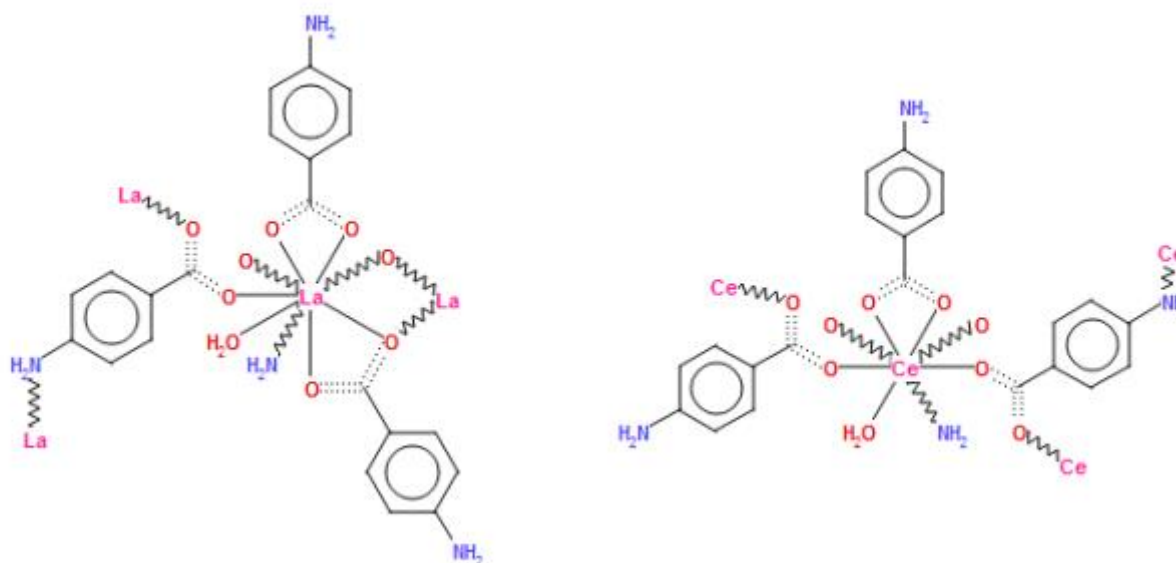


Figura 42S: Estruturas moleculares planas propostas por SUN et al. 2014 para o p-aminobenzoatos de lantânio e cério.