

ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos no estado sólido.

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”- UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro
Co-orientador: Prof. Dr. Flávio J. Caires

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

N244s Nascimento, André Luiz Carneiro Soares do
Síntese, caracterização e estudo do comportamento
térmico dos picolinatos de lantanídeos no estado sólido /
André Luiz Carneiro Soares do Nascimento. –
Araraquara : [s.n.], 2018
91 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Massao Ionashiro

Coorientador: Flávio Junior Caires

1. Ácidos carboxílicos. 2. Terras raras. 3. Complexos
metálicos. 4. Uréia. 5. Análise térmica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

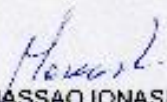
TÍTULO DA TESE: "Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos no estado Sólido"


AUTOR: ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

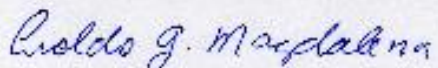
ORIENTADOR: MASSAO IONASHIRO

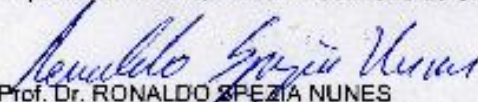
COORIENTADOR: FLAVIO JUNIOR CAIRES

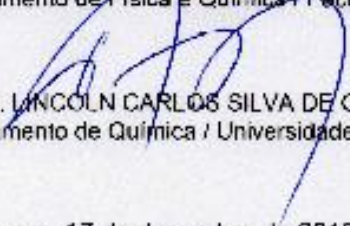
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. FABIOLA MANHAS VERBI PEREIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA
Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá


Prof. Dr. LINCOLN CARLOS SILVA DE OLIVEIRA
Departamento de Química / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS - Mato Grosso do Sul

Araraquara, 17 de dezembro de 2018

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome André Luiz Carneiro Soares do Nascimento
Filiação Daniel Soares do Nascimento e Beatriz Rosa Carneiro
Nascimento 11/12/1990 - Registro/SP - Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2015** Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
com período sanduíche em University of Huddersfield (Orientador: Gareth M. B. Parkes).
Título: Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.,
Orientador: Massao Ionashiro.
Coorientador: Flavio Junior Caires.
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2013 - 2015** Mestrado em Química Analítica (Arar.).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
Título: Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. Ano de Obtenção: 2015.
Orientador: Massao Ionashiro.
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2008 - 2012** Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica.
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Brasil.
Título: Avaliação comparativa da termodecomposição do biodiesel de óleo de soja preparado em laboratório, em escala industrial e misturas B5 a B25.
Orientador: Lincoln Carlos Silva de Oliveira.
Bolsista da: Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, FUFMS, Brasil.
- 2008 - 2012** Graduação em Licenciatura Plena em Química.
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Brasil.
Título: Interação professor-aluno em ambientes não-formais de aprendizagem, e o ensino de ciências através da obra Frankenstein.
Orientador: Adriana da Silva Posso.
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 2017** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de ciências de Bauru - UNESP, Brasil.
Vínculo: Bolsista didático, Enquadramento Funcional: Professor substituto, Carga horária: 60
Outras informações:
Disciplina: Economia e Organização Industrial (empreendedorismo)
- 2008 – 2009** Solos Laboratório - Análise Consultoria Informática Ltda, SOLOS, Brasil.
Vínculo: Estagiário, Enquadramento Funcional: Laboratorista.
Outras informações:
Técnicas de Titulação - análise de cálcio, magnésio, hidrogênio e alumínio.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- 1. NASCIMENTO, A.L.C.S.**; PARKES, G.M.B. ; ASHTON, G.P. ; FERNANDES, R.P. ; TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F.J. . Thermal analysis in oxidative and pyrolysis conditions of alkaline earth metals picolinate complexes using the techniques: TG-DSC, DSC, MWTA, HSM and EGA (TG-DSC-FTIR and HSM-MS). JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, v. 135, p. 67-75, 2018.
- 2. NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO ; EKAWA, BRUNO ; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES ; IONASHIRO, MASSAO ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR .** 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.
- 3. NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES ; MOURA, ANIELE ; GAGLIERI, CAROLINE ; VALLIM, GUSTAVO BRUNELLI ; NASCIMENTO, LUIZ CARLOS ; MENDES, RONI ANTÔNIO ; IONASHIRO, MASSAO ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR .** Thermal, spectroscopic and antimicrobial activity characterization of some norfloxacin complexes. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, v. 132, p. 1077-1088, 2018.

4. CAMPOS, FRANCISCO X. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; COLMAN, T.A.D. ; GÁLICO, D.A. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, ADRIANO B. ; IONASHIRO, MASSAO . Thermal behavior, Spectroscopic studies and Free radical scavenging potential of some mefenamate trivalent lanthanides (Sm, Eu, Gd, Tb and Dy). THERMOCHIMICA ACTA, v. 651, p. 73/0040-6031, 2017.
5. CAIRES, F. J. ; NUNES, W. D. G. ; GABLIERI, C. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; TEIXEIRA, J. A. ; ZANGARO, G. A. C. ; TREU-FILHO, O. ; IONASHIRO, M. . Thermoanalytical, spectroscopic and DFT studies of heavy trivalent lanthanides and yttrium (III) with oxamate as ligand. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 22, p. 1/1980-5373, 2017.
6. **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.
7. 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.
8. CAMPOS, FRANCISCO X. ; **NASCIMENTO, ANDRÉ L. C. S.** ; COLMAN, TIAGO A. D. ; GÁLICO, DIOGO A. ; TREU-FILHO, OSWALDO ; CAIRES, FLÁVIO J. ; SIQUEIRA, ADRIANO B. ; IONASHIRO, MASSAO . 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, p. 91-103, 2016.
9. **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.
10. 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.
11. TEIXEIRA, J. A. ; NUNES, W. D. G. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; COLMAN, T.A.D. ; 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, v. 121, p. 267-274, 2016.
12. TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; COLMAN, T.A.D. ; **DO NASCIMENTO,**

A.L.C.S. ; 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. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 624, p. 59-68, 2016.

13. DO NASCIMENTO, A.L.C.S.; CAIRES, F.J. ; COLMAN, T.A.D. ; GOMES, D.J.C. ; BANNACH, G. ; IONASHIRO, M. . Thermal study and characterization of nicotines of some alkaline earth metals using TG-DSC-FTIR and DSC-system photovisual. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 604, p. 7-15, 2015.

14. NASCIMENTO, ANDRÉ CARNEIRO; CAIRES, FLAVIO ; COLMAN, TIAGO ; IONASHIRO, MASSAO . Thermal behavior of nicotine of some bivalent transition metal ions in dry CO₂ and N₂ atmospheres. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 4, p. 41, 2015.

15. DO NASCIMENTO, A.L.C.S.; CAIRES, F.J. ; GOMES, D.J.C. ; GIGANTE, A.C. ; IONASHIRO, M. . Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotine and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 575, p. 212-218, 2014.

16. GEBARA, SÂMIA SOLER ; RÉ-POPPI, NILVA ; NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO ; RAPOSO JUNIOR, JORGE LUIZ . Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. *Química Nova (Impresso)*, v. 36, p. 1030-1037, 2013.

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

1. CAIRES, F. J.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; NUNES, W. D. G. Participação em banca de trabalho de conclusão de curso de graduação da aluna Amanda Cosmo de Almeida. Título: **Síntese, Caracterização e Estudos Termoanalíticos dos Cocristais Sólidos de Ciprofloxacino com Alguns Coformadores**, 2017. (Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Estágio Supervisionado em Docência na disciplina **Análise Instrumental**, ministrada para o curso de Farmácia, junto ao departamento de Química Analítica do Instituto de Química, UNESP – Araraquara, 02/2016 a 07/2016.

ARTIGOS SUBMETIDOS

1. **A.L.C.S. do Nascimento**, A.C. S. Carvalho, B. Ekawa, G.B. Vallim, L.C. Nascimento, R.A. Mendes, M. Ionashiro, F.J. Caires. Solid-state compounds of ciprofloxacin: Thermal characterization and antimicrobial activity against *S. aureus*,

E. coli, P. aeruginosa, L. monocytogenes and C. albicans. POLYEDRON (Online) 2018.

2. Fernandes RP, **Nascimento ALCS**, Carvalho ACS, Teixeira JA, Ionashiro M, Caires FJ. Mechanochemical synthesis, characterization, and thermal behavior of meloxicam cocrystals with salicylic acid, fumaric acid, and malic acid. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY (Online) 2018.

3. NUNES, W. D. G; TEIXEIRA, J. A., **DO NASCIMENTO, A. L. C. S.**, EKAWA, B., IONASHIRO, M., CAIRES, F. J. Thermal analysis (TG-DSC, DSC-microscopy and EGA) and characterization of heavy trivalent lanthanides and yttrium isonicotinate. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY (Online) 2018.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

1. NUNES, W. D. G.; TEIXEIRA, J. A.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M.
THERMAL BEHAVIOR OF SOME BIVALENT TRANSITION METALS ISONICOTINATES In: 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo - SP.

Proceedings of the 46th World Chemistry Congress. , 2017.

2. NUNES, W. D. G.; TEIXEIRA, J. A.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.; IONASHIRO, M.
Europium(III) and Gadolinium(III) isonicotinate - a study on its thermal behavior In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia - GO.

Anais da 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2016.

3. CAMPOS, F. X.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; 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: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia - GO.

Anais da 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2016.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

.1 **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 NICOTONATOS DE ALGUNS ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES EM ATMOSFERA SECA DE CO₂ E N₂
In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

2. COLMAN, T.A.D.; TEIXEIRA, J. A.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; CAIRES, F. J.; CAMPOS, F. X.; NUNES, W. D. G.; IONASHIRO, M.
Estudo Termomicroscópico do Nicotinato de Samário In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

3. NUNES, W.D.G.; COLMAN, T. A. D.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; TEIXEIRA, J. A.; CAMPOS, F. X.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M.
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DO ISOFTALATO DE GADOLÍNIO(III) NO ESTADO SÓLIDO In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

4. COLMAN, T. A. D.; TEIXEIRA, J. A.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; CAIRES, F. J.; CAMPOS, F. X.; NUNES, W. D. G.; IONASHIRO, M.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROXI-P-AMINOBENZOATO DE URANILA, NO ESTADO SÓLIDO In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

5. CAMPOS, F.X.; COLMAN, T.A.D.; **DO NASCIMENTO, A. L. C. S.**; TEIXEIRA, J. A.; NUNES, W. D. G.; CAIRES, F. J.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, M.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO MEFENAMATO DE CÉRIO In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

6. TEIXEIRA, J. A.; COLMAN, T.A.D.; **DO NASCIMENTO, A. L. C. S.**; NUNES, W. D. G.; CAMPOS, F.X.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.
Síntese, estudo espectroscópico e termoanalítico do p-Aminobenzoato de Lantânio no estado sólido In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

Anais do VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica. , 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Beatriz e Daniel e também ao meu pai do coração Alexandre. Eles sempre apoiaram e me deram forças em todos os momentos. Sem eles eu jamais chegaria até aqui.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus, porque sem fé eu não conquistaria nenhum dos meus objetivos. Aos meus pais Beatriz e Daniel, por todo apoio, tanto financeiramente quanto emocionalmente, desde a educação básica. Ao meu pai do coração Alexandre, que sempre me ajudou da forma que pode, me incentivou, se orgulhou e sempre me fez andar de cabeça erguida, deixando os meus problemas de lado.

Agradeço imensamente ao meu orientador Massao Ionshiro por todos ensinamentos, sempre sendo um pessoa muito presente, não somente na área acadêmica, mas sempre se preocupando com meu bem estar, assim como ele tem feito nessa longa jornada com seus orientados.

Não poderia deixar de agradecer o meu co-orientador e amigo Flávio Junior Caires, que também esteve presente desde o mestrado, fazendo sempre o possível para auxiliar e ensinar. Obrigado por sempre acreditar em mim e me apoiar nas minhas decisões.

Ao meu orientador da graduação Lincoln Carlos Silva de Oliveira que me introduziu os conceitos básicos da análise térmica e me proporcionou o caminho para a orientação do professor Massao em Araraquara.

A todo o pessoal do grupo LATIG pela amizade e companheirismo desde 2013: Andrea, Danilo, Tiago, Rita, Liliane, Francisco, José Augusto, Wilhan, Richard, Ana Carina, Bruno e Geórgia.

À minha família de Araraquara, por terem me acolhido, me suportado, por todos esses anos bem vividos e todos os momentos de descontração. Eu amo vocês República Omega Pí Kapaa.

Ao professor Doutor Gareth Parkes e a Universidade de Huddersfield pelo período sanduiche na Inglaterra. Também agradeço a Dina Shokry e ao Gage Ashton. Muito obrigado por toda a dedicação, amizade e por facilitarem o desenvolvimento da minha pesquisa durante o intercâmbio.

Ao professor Doutor Osvaldo Treu Filho por realizar o cálculo teórico dos compostos.

À toda a comunidade do IQ, em especial ao pessoal da secretaria do programa de pós-graduação pelo excelente trabalho, competência, atenção e dedicação.

À CAPES, pela bolsa concedida e também pelo financiamento da bolsa do Programa Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE).

Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP e CNPq que financiaram direta ou indiretamente este trabalho.

EPÍGRAFE

“Arrisque coisas grandiosas, alcance triunfos e glórias, mesmo expondo-se a derrota, pois os pobres de espírito que nem gozam e nem sofrem, vivem numa penumbra cinzenta e não conhecem nem vitória e nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

O presente trabalho de pesquisa visou a síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos picolinatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), exceto o promécio, no estado sólido. Esses compostos foram investigados utilizando-se método complexométrico, difração de raios X, análise elementar, espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC), microscopia hot-stage (HSM), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e técnicas de análise dos gases liberados (EGA) como a termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR) e a microscopia hot-stage acoplada a espectrômetro de massas (HSM-MS). Cálculos teóricos foram realizados para a elaboração de modelos estruturais mais prováveis e energeticamente favoráveis dos compostos sintetizados. Para o estudo de propriedades eletrônicas dos complexos foram aplicados métodos da Teoria Densidade Funcional Eletrônica (DFT) e para esses cálculos o programa Gaussian 2003 foi empregado. Os resultados obtidos permitiram o estabelecimento de estequiometria, verificar a estabilidade, o comportamento térmico e identificação dos produtos gasosos liberados durante o aquecimento desses compostos. A síntese foi realizada por vias diferentes nos compostos da série dos leves (Lantânio ao Gadolínio) e da série dos pesados (Térbio ao Lutécio e ítrio) utilizando-se ureia como reagente da síntese em meio homogêneo. Todos os picolinato de lantanídeos trivalentes leves são cristalinos e foram obtidos em estado anidro, por outro lado, os picolinato de lantanídeos trivalentes pesados e ítrio, possuem grau de hidratação que variou entre 1,5 à 2,5 H₂O, estão no estado amorfo e muitos são inéditos na literatura.

ABSTRACT

The present study aimed the synthesis, characterization and thermoanalytical study of lanthanide (III) and yttrium (III) picolines, except promethium, in the solid state. These compounds were investigated using complexometric method, X-ray diffraction, elemental analysis, attenuated total reflectance spectroscopy in the infrared region, simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC), hot-stage microscopy (HSM), differential scanning calorimetry (DSC) and evolved gas analysis (EGA) techniques as simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry coupled to absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (TG-DSC / FTIR) and hot-stage microscopy coupled to a quadrupole mass spectrometer (HSM-MS). Theoretical calculations were carried out for the elaboration of more probable and energetically favorable structural models of the synthesized compounds. For the study of electronic properties of the complexes were applied methods of Electronic Functional Density Theory (DFT). For these calculations, the Gaussian 2003 program was used. The results obtained allowed the establishment of stoichiometry, to verify the stability, thermal behavior and identification of the gaseous products released during the heating of these compounds. The synthesis was performed by different routes in the compounds of the light series (Lanthanum to Gadolinium) and the heavy series (Terbium to Lutetium and Yttrium) using urea as a reagent of the synthesis in homogeneous medium. All light trivalent lanthanide picolines are crystalline and have been obtained in the anhydrous state; on the other hand, heavy trivalent lanthanide picolines and yttrium, have a hydration degree ranging from 1.5 to 2.5 H₂O, are amorphous and many are unpublished in the literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido picolínico.	20
Figura 2 - Curvas TG-DSC do ácido picolínico em atmosfera de ar (a) [5,006 mg] e nitrogênio (a*) [5,308 mg]. Curvas DSC do ácido picolínico em atmosfera de ar (b) [2,171 mg] e nitrogênio (b*) [2,744 mg].	37
Figura 3 – Curvas TG-DSC do picolinato de sódio em atmosfera de ar (a) [5,495 mg] e nitrogênio (a*) [5,417 mg]. Curvas DSC do picolinato de sódio em atmosfera de ar (b) [2,240 mg] e nitrogênio (b*) [2,889 mg].	38
Figura 4 – Curvas termogravimétricas comparativas dos picolinatos de lantanídeos leves.	41
Figura 5 – Curvas TG-DSC em atmosfera ar do picolinato de lantânio (10,469 mg).	42
Figura 6 - Curvas TG-DSC em atmosfera nitrogênio do picolinato de lantânio (10,425 mg).....	43
Figura 7 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de cério (10,499 mg).44	
Figura 8 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de cério (10,443 mg).....	45
Figura 9 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de praseodímio (10,453 mg).....	46
Figura 10 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de praseodímio (10,390 mg).	47
Figura 11 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de neodímio (10,447 mg).	47
Figura 12 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de neodímio (10,404 mg).....	48
Figura 13 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de samário (10,445 mg).	49
Figura 14 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de samário (10,321 mg).....	50
Figura 15 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de európio (10,482 mg).	51

Figura 16 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de európio (10,418 mg).....	52
Figura 17 – Curvas TG-DSC em atmosfera de ar do picolinato de gadolínio (10,502 mg).	52
Figura 18 – Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de gadolínio (10,592 mg).....	53
Figura 19 – Curvas termogravimétricas comparativas dos picolinatos de lantanídeos pesados e ítrio.	54
Figura 20 - Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de térbio (10,411 mg).....	55
Figura 21 - Difratoograma de raios X do composto de térbio à 350 °C	56
Figura 22 – Curvas TG-DSC (10,415 mg) e DSC (2,496 mg)em atmosfera de nitrogênio do picolinato de térbio.....	57
Figura 23 – Curvas TG-DSC, e experimento de HSM em atmosfera de ar do picolinato de disprósio (10,380 mg).....	58
Figura 24 – Curvas TG-DSC (10,387 mg) e DSC (2,510 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato disprósio.	59
Figura 25 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de hólmio (10,482 mg).	61
Figura 26 – Curvas TG-DSC (10,325 mg) e DSC (2,509 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de hólmio.	62
Figura 27 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de érbio (10,518 mg).....	63
Figura 28 – Curvas TG-DSC (10,278 mg) e DSC (2,532 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de érbio.....	64
Figura 29 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de túlio (10,389 mg).	65
Figura 30 – Curvas TG-DSC (10,418 mg) e DSC (2,532 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de túlio.	67
Figura 31 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de itérbio (10,418 mg).	68
Figura 32 – Curvas TG-DSC (10,319 mg) e DSC (2,474 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de itérbio.....	69

Figura 33 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de lutécio (10,358 mg).	70
Figura 34 – Curvas TG-DSC (10,444 mg) e DSC (2,493 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de lutécio.	71
Figura 35 – Curvas TG- DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de ítrio (10,292 mg).....	72
Figura 36 – Curvas TG-DSC (10,376 mg) e DSC (2,539 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de ítrio.	73
Figura 37- Espectros FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do ácido picolínico e do composto de neodímio como representativo da série dos pesados.....	74
Figura 38 - Espectro de massa dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do composto de térbio em atmosfera de hélio como representativo para a série dos pesados.....	75
Figura 39 - Estrutura proposta para os tipos de ligação metal-ligante: (I) complexos unidentados, (II) complexos quelantes-bidentados e (III) complexos em ponte.....	76
Figura 40 - Estrutura do picolinato de disprósio proposta a partir dos dados de difratometria de raios X de monocristal (Fonte: Referência [17])	77
Figura 41 - Espectros na região do infravermelho do ácido picolínico, sal de sódio e dos picolinatos de lantanídeos trivalentes leves (La-Gd) no estado sólido.	79
Figura 42 - Espectros na região do infravermelho dos picolinatos de lantanídeos trivalentes pesados e ítrio (Tb-Lu e Y) no estado sólido.....	80
Figura 43 - Estrutura 3D teórica do picolinato de lantânio.	81
Figura 44 - Comparação dos espectros teóricos com o espectro do composto de lantânio.	82
Figura 45 - Sobreposição dos espectros teórico mais estável e experimental.	83
Figura 46 - Difratograma de raios X dos picolinatos de lantanídeos trivalentes leves.	84
Figura 47- Difratograma de raios X dos picolinatos de lantanídeos trivalentes pesados.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DA	-Dalton
DRX	-Difratometria de raios X
DSC	-Calorimetria exploratória diferencial
HSM	-Microscopia hot-stage
MS	-Espectrometria de massas
EDTA	-Ácido etilenodiaminotetraacético
EGA	-Análise de gases liberados
FTIR	-Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HSM-MS	-Microscopia hot-stage acoplada a espectrometria de massas
PIC	-íon picolinato
IV	-Infravermelho
Ln	-Lantanídeos
TG	-Termogravimetria
TG-DSC	-Termogravimetria-calorimetria exploratória diferencial simultâneas
TR	-Terras raras
$\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2^-$	-Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_{\text{sim}}\text{CO}_2^-$	-Estiramento simétrico do grupo carboxilato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Ácido Picolínico	20
1.2	Terras raras (TR).....	22
1.3	Análise Térmica.....	24
2	OBJETIVOS	27
2.1	Objetivo Geral	27
2.2	Objetivos específicos.....	27
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1	Materiais	27
3.6	Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG–DSC)	33
3.7	Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)	33
3.9	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
3.10	Análise dos gases liberados (EGA)	34
3.10	Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	34
3.11	Complexometria por EDTA.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Caracterização térmica do ácido picolínico.....	37
4.2	Caracterização térmica do picolinato de sódio.....	38
4.3	Resultados analíticos e termoanalíticos.....	39
4.4	Análise térmica dos compostos sintetizados	41
4.5	Análise dos gases liberados (EGA)	74
4.6	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	75
4.7	Difratometria de raios X pelo método do Pó (DRXP)	83
5	CONCLUSÕES	85
6	REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ácido Picolínico

O ácido piridina 2-carboxílico, apresentado na figura 1, é usualmente conhecido como ácido picolínico, um composto de fórmula molecular $C_6H_4NO_2$, derivado da piridina, com um grupo ácido carboxílico na posição 2 do anel piridínico.

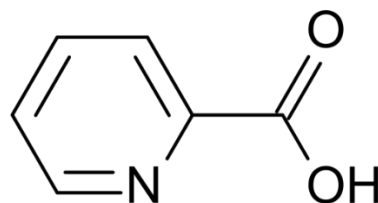


Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido picolínico (**fonte:** próprio autor)

É uma substância essencial para o processo metabólico presente em vários alimentos da dieta humana e também um produto farmacêutico seguro e barato, com atividade quelante para íons metálicos [1]. Por ser um produto de degradação natural do L-triptofano, através da via da quenurenina, via de produção da nicotinamida-adenina-dinucleótido (NAD^+) [1,2], este ácido tem sido estudado para muitas aplicações farmacológicas, podendo-se destacar entre elas, as atividades antimicrobianas [1,3,4], antivirais, citotóxicas e apoptóticas [5] e inibição do vírus HIV-1 [6] entre outras.

A literatura mostrou estudos que investigaram a associação do ácido picolínico N-óxido com íons de metais de transição bivalentes [7] e íons lantanídeos trivalentes [8,9]. Além destes compostos, foram encontrados trabalhos de complexos de ligantes mistos, com 2,6-piridina ácido dicarboxílico [10] e ácido glutárico [11]. Após uma revisão detalhada, nenhum estudo sistemático do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos (exceto o lantânio, o praseodímio e o neodímio) foi encontrado [12].

Alguns trabalhos de pesquisa descrevem a síntese de compostos similares, como por exemplo, a investigação das propriedades de coordenação do complexo de európio com ácido picolínico [13]; a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e fotoluminescentes dos compostos de neodímio e samário [14]; as

propriedades espectrais e magnéticas dos compostos La (III), Nd (III), Sm (III) e Eu (III) [15]; e a preparação e caracterização de alguns complexos de picolinato de terras raras [16].

É válido destacar, que para a série dos lantanídeos trivalentes pesados, considerada neste trabalho (térbio ao lutécio e ítrio) poucos trabalhos foram encontrados na literatura. O composto de disprósio hidratado foi sintetizado e sua estrutura foi investigada através de técnicas de raios X de monocristal [17]; A complexação de íons lantanídeos pesados foi acompanhada através de uma série de ligantes amino-carboxilatos e as constantes de estabilidade foram determinadas [18]; um estudo utilizando-se isonicotinato como ligante de íons lantanídeos foi realizado através das mais diversas técnicas analíticas de caracterização [19], estudos espectroscópicos do 2-pirazinacarboxilato e amônio tetrakis-picolinato de térbio foram realizados [20], bem como uma investigação das propriedades luminescentes do picolinato de európio dopado com ítrio [21].

Assim, fica claro que a síntese e a caracterização de toda a série dos picolinatos de íons lantanídeos trivalentes pesados e ítrio, podem ser consideradas como inédita na literatura, uma vez que apenas a obtenção do monocristal de disprósio esta relatada.

Portanto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar os picolinatos de lantanídeos trivalentes e ítrio no estado sólido, investigar seus comportamentos térmicos, bem como caracteriza-los por meio de complexometria, análise elementar, difratometria de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), cálculos teóricos com base na teoria da densidade funcional eletrônica, microscopia hot-stage (HSM), termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), bem como técnicas de EGA como a termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR) e a microscopia hot-stage acoplada a espectrômetro de massas (HSM-MS).

1.2 Terras raras (TR)

As terras raras são, de acordo com a IUPAC, um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos (Ln), elementos com número atômico entre 57 e 71, ou seja, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), aos quais se juntam o escândio (Sc, Z = 21) e o ítrio (Y, Z = 39), elementos que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes [22].

O termo “terras raras” foi assim designado dado à ocorrência desses elementos em óxidos ou “terras”, na nomenclatura arcaica, mistura de óxidos. Porém, hoje se sabe que sua ocorrência não é rara e sua abundância na litosfera é relativamente alta, com exceção do promécio que não ocorre na natureza. O cério (Ce), primeiro terra rara descoberto, é o mais abundante (44 ppm), enquanto o túlio (Tm), o menos abundante (0,5 ppm), ocorre com maior frequência que a prata (Ag, 0,07 ppm) e o bismuto (Bi, 0,008 ppm) [23].

As propriedades físico-químicas dos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p, 5d e ainda o 6s [23, 24]

A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Deve-se mencionar ainda que o ítrio apresenta-se também como cátion trivalente semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy [25].

Algumas TR podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} e essa estabilidade é devida a possível formação das configurações f^0 , f^7 e f^{14} desses elementos. Existe também o estado de oxidação Pr^{+4} , que é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar. O óxido

Pr_6O_{11} é um caso especial, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} entre Pr_2O_3 e o verdadeiro PrO_2 [25].

Uma característica peculiar das TR é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios iônicos com o aumento do número atômico. A principal causa dessa contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência [24]. Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{+3} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{+3} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns [23].

As TR são classificadas, de acordo com os conceitos de Pearson, como ácidos duros, por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores [23].

As camadas que participam das ligações dos elementos são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por absorções e emissões ópticas) implica numa peculiaridade interessante dos íons de TR, relacionada com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção. Diferentemente dos metais de transição, os espectros das terras raras trivalentes apresentam transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão, fato importantíssimo em aplicações tecnológicas que dependem da geração de imagens coloridas [26].

As TR apresentam várias aplicações industriais e biológicas. Na indústria do vidro o cério é um dos elementos mais empregados. Este é utilizado como óxido a fim de oxidar o ferro presente no vidro (com exceção daqueles de alta qualidade

óptica), deste modo o vidro que inicialmente era de coloração verde intensa (por causa do ferro) passa a ter uma coloração amarelo azulada. Para neutralizar este tom resultante é utilizado um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para coloração azul-violeta e Pr para cor verde [23].

A luminescência é outra característica importante das TR. Porém, como estes íons não absorvem tão bem a radiação, é necessário a adição de um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo que emite sua luminescência. Esses materiais são muito utilizados em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, e etc. [23]

Em sistemas biológicos os elementos de TR tem sido extensivamente estudados devido às duas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. São usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas [23].

1.3 Análise Térmica

Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada [27]. O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas foi resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção, Tabela 1. [28]

Tabela 1. Algumas aplicações em química das técnicas termoanalíticas.

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

Fonte: (referência [28]).

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

- **Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA)** é uma técnica na qual a massa da amostra é medida como uma função da temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.
- **Na termogravimetria derivada (DTG)**, a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo.

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t)$$

Portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Análise térmica diferencial (DTA): técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC): técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Na Análise Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT .

Através das técnicas DTA e DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação-redução e outras.

Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar os picolinatos de lantanídeos trivalentes e Y(III), exceto Pm(III), no estado sólido, bem como caracteriza-los através das mais diversas técnicas analíticas.

2.2 Objetivos específicos

- Estabelecer a estequiometria desses compostos;
- Determinar sítios de coordenação;
- Avaliar a cristalinidade;
- Estudar a estabilidade e o comportamento térmico;
- Identificar os produtos voláteis eliminados durante a decomposição térmica;

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os principais reagentes utilizados e suas respectivas procedências estão listados na tabela 2. Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

Tabela 2 – Principais reagentes utilizados e sua procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido Picolínico, 99,5%	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	MERCK
Na ₂ EDTA	MERCK

Hidróxido de Sódio	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%	SIGMA
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
Cloreto de Ítrio (YCl ₃ ·9H ₂ O), 99,9%	ALDRICH
Acetato de Amônio	MERCK
Alaranjado de Xilenol	MERCK

3.2 Ácido e sal de sódio

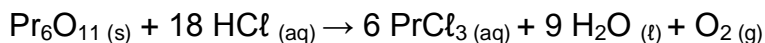
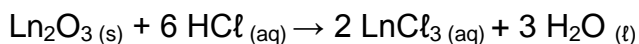
O ácido picolínico, com 99.5% de pureza foi obtido da Sigma e utilizado sem demais purificações.

Uma solução aquosa de picolinato de sódio 0.1 mol L⁻¹ foi preparada pela neutralização estequiométrica de uma solução aquosa de ácido picolínico com solução de hidróxido de sódio 0.1 mol L⁻¹. A solução teve seu volume reduzido e foi mantida em circulação forçada por 12h até securo. O sal foi retirado e mantido em dessecador com cloreto de cálcio anidro.

3.3 Preparo das soluções de lantanídeos (III)

As soluções aquosas de íons lantanídeos (III) e ítrio (III) foram conduzidas pelo preparo de soluções de cloretos a partir de seus respectivos óxidos metálicos apresentados na Tabela 2 (exceto cério e ítrio, que se encontrava na forma de

nitrato e cloreto, respectivamente). Os óxidos foram tratados com ácido clorídrico concentrado, sob aquecimento, obedecendo às reações descritas a seguir:



As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporados até próximo à secura, a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os sólidos remanescentes foram dissolvidos em água destilada, transferidos para balão volumétricos e diluídos de modo a obter soluções 0,1 mol L⁻¹. O pH das soluções foram ajustados em aproximadamente 5,0 utilizando solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

As soluções aquosas de nitrato de cério(III) e cloreto de ítrio(III) foram preparadas através de pesagem direta do respectivo sal.

3.4 Avaliação da rota de síntese

Para a determinação do procedimento de síntese mais adequado para obtenção dos compostos de picolinatos com pureza maior que 99,0% as rotas via hidróxido carbonato e via sal (cloreto ou nitrato) de lantanídeos e ítrio trivalentes foram avaliadas. Para isso, os elementos de lantânio(III) e cério(III) foram utilizados como representativos para a série dos leves, bem como térbio(III) e ítrio(III), representativos para a série dos pesados, uma vez que diferenças no comportamento físico-químico entre os mais leves e os mais pesados da série pode ocorrer, devido, em parte, à diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico.

3.4.1 Síntese via sal

Na síntese realizada via sal, os cloretos e nitratos metálicos foram preparados seguindo o procedimento descrito no item 3.3. Solução aquosa de picolinato de sódio foi preparada em diferentes pHs (7,0, 7,5, 8,0, 8,5 e 9,0) e concentrações

(0,025, 0,05, 0,1 e 0,2 molL⁻¹). As diferentes soluções dos ligantes foram adicionadas lentamente sob agitação constante às soluções dos metais. A mistura resultante foi mantida aquecida e com agitação por 20 minutos e nenhuma precipitação foi observada. Também foi realizado teste de precipitação adicionando-se etanol, contudo, para ambas as séries, nada foi observado.

3.4.2 Via carbonato

Para a síntese realizada via carbonato de lantanídeos, foram utilizadas soluções aquosas de nitrato de cério (III) e cloretos de lantânio (III), térbio (III) e ítrio (III), preparados pelo procedimento descrito no item 3.3. As soluções foram transferidas para béqueres de forma alta (400 mL) e completadas com água destilada até o volume de 300 mL, onde foram submetidas a adição lenta de hidrogênocarbonato de sódio até precipitação do carbonato.

Os carbonatos foram então lavados com água destilada, por decantação, até completa eliminação dos íons cloretos ou nitratos (teste qualitativo com solução AgNO₃/HNO₃ para íons cloreto ou difenilamina/H₂SO₄ para íons nitrato). A tentativa de obtenção dos picolinatos foi realizada fazendo-se reagir os respectivos carbonatos preparados com soluções de ácido picolínico de forma estequiométrica. A mistura resultante foi filtrada para eliminação do carbonato em excesso e o filtrado foi mantido em banho-maria para observar se o composto iria precipitar. Os compostos obtidos foram obtidos pela secura dessa solução, mantidos por 48 horas em estufa com circulação forçada e em dessecador até peso constante.

Análise dos compostos por TG indicou erros maiores que 2% para série dos leves e erros maiores que 5% para os pesados, indicando que esta rota de síntese não era adequada para obtenção dos picolinatos de lantanídeos e ítrio trivalentes, o que futuramente observou-se ser apenas um fator cinético.

3.5 Síntese dos picolinatos de lantanídeos e ítrio trivalentes

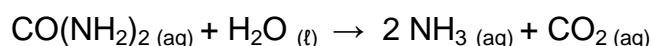
3.5.1 Síntese dos compostos leves (La-Gd) - via ureia

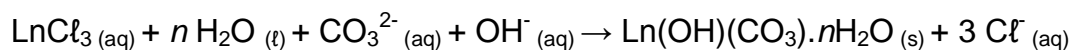
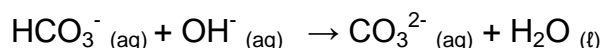
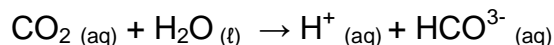
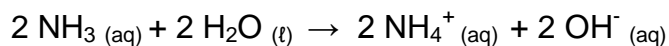
Os picolinatos de lantanídeos leves no estado sólido foram preparados pela síntese utilizando ureia na precipitação. Cálculos estequiométricos foram realizados para obter-se 1,0 g dos compostos. As soluções de cloretos trivalentes de lantanídeos leves e do nitrato de cério (III) seguem os procedimentos descritos anteriormente. Uma precipitação lenta em meio homogêneo foi realizada usando 400 mL das soluções aquosas de cloretos e nitrato de lantanídeos leves, com as respectivas quantidades de ácido picolínico e um ligeiro excesso de uréia como agente neutralizante, exceto para os compostos de európio (III) e gadolínio (III), qual a adição de uréia foi estequiométrica. Os béqueres foram selados com uma folha de alumínio perfurada e mantidos em um forno de circulação forçada à 90 °C. A esta temperatura, a uréia se decompõe lentamente, neutralizando o ácido picolínico e levando à lenta precipitação dos compostos. A precipitação completa foi observada após 24 horas, estes foram então filtrados e lavados com água destilada até a eliminação de ions cloretos (teste qualitativo com $\text{AgNO}_3 / \text{HNO}_3$) e nitratos (teste qualitativo com difenilamina/ H_2SO_4), secos a 50 °C em circulação forçada por 24h e posteriormente mantidos em dessecador com cloreto de cálcio anidro.

Esta rota de síntese também foi testada para série dos pesados utilizando o mesmo procedimento com os cloretos de térbio e ítrio (III), contudo a precipitação dos compostos não foi observada.

3.5.2 Síntese dos compostos pesados (Tb-Lu) e ítrio - via carbonato básico usando ureia em meio homogêneo

Como a solubilidade dos picolinatos de lantanídeos aumenta com o aumento do número atômico, a síntese dos compostos pesados foi realizada de forma diferente. Carbonatos básicos de lantanídeos pesados foram preparados através da precipitação lenta dos carbonatos em meio homogêneo, utilizando as 400 mL das soluções aquosas de cloretos de lantanídeos (descritas no item 3.3.) e usando ureia como reagente. Os béqueres foram selados com uma folha de alumínio perfurada e mantidos em um forno de circulação forçada à 90 °C. A esta temperatura, a uréia decompõe-se lentamente, formando os carbonatos básicos, seguindo as reações a seguir:





Após 24 horas em circulação forçada, observou-se a precipitação completa dos carbonatos básicos dos lantanídeos pesados, estes foram então filtrados e lavados com água destilada até a eliminação de íons cloretos (teste qualitativo com $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$).

A obtenção dos picolinatos de lantanídeos trivalentes pesados foi realizada fazendo-se reagir os carbonatos básicos obtidos, com as soluções aquosas de ácido picolínico, onde cálculos estequiométricos foram realizados para que os carbonatos ficassem em ligeiro excesso. As soluções de carbonato foram mantidas sobre aquecimento e agitação, próxima a temperatura de ebulição enquanto adicionavam-se lentamente as soluções de ácido picolínico (gota à gota). À medida que se adicionavam as soluções correspondentes de ácido, as soluções restantes iam ficando límpidas com pequenas partículas brancas correspondentes aos carbonatos em excesso. As soluções finais foram então filtradas em papel de filtro para eliminação do excesso de carbonato, e secas em banho-maria. Após secar, os compostos obtidos foram retirados dos béqueres através de raspagem, triturados em almofariz para controle de granulometria, mantidos em estufa de circulação forçada de ar a 50°C e, posteriormente colocados em dessacador contendo cloreto de cálcio anidro.

Os compostos obtidos após a lavagem foram secos por 48 horas em estufa de circulação forçada de ar a 50°C e, posteriormente, mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro para posterior análise.

O teor de íons metálicos, número de moléculas de água de hidratação e conteúdo de ligante picolinato foram determinados a partir de curvas TG. Os íons metálicos foram também determinados por complexometria com solução padrão de EDTA após a calcinação dos compostos aos respectivos óxidos e a sua dissolução em solução de ácido clorídrico concentrado [29,30]

3.6 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória diferencial simultâneas (TG–DSC)

As curvas TG–DSC foram obtidas num sistema de análise térmica da Mettler Toledo, modelo TG/DSC 1. Foi utilizada atmosfera dinâmica de ar seco como gás de purga a uma vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de amostra de aproximadamente 10,0 mg e cadinhos de α -alumina (Al₂O₃).

3.7 Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando o calorímetro exploratório diferencial da TA Instruments, modelo Q10. O gás de purga utilizado foi nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹. Foi adotada uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 400 °C, e massa de amostra de aproximadamente 2,5 mg. Cadinhos de alumínio com tampa perfurada foi usado como suporte de amostra para obtenção das curvas DSC.

3.8 Microscopia hot-stage (HSM)

As medidas de microscopia hot-stage (HSM) foram realizadas utilizando um sistema desenvolvido na universidade de Huddersfield [31] que utiliza um microscópio estereoscópico (Leica) e um sistema hot-stage com resfriamento a água (HSM5, Stanton-Red-croft). As amostras foram colocadas em cadinhos de 5-6 mm de α -alumina, usando uma massa de amostra em torno de 10 mg, uma razão de aquecimento linear de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar. As micrografias foram gravadas a cada 10 ° C.

3.9 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o ácido picolínico, picolinato de sódio e para todos os compostos, foram obtidos em um espectrofotômetro da Nicolet, modelo iS10, utilizando um acessório reflectância total atenuada (ATR) com janela Ge e detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS).

Os espectros de FTIR foram registrados com 32 varreduras por espectro a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.10 Análise dos gases liberados (EGA)

3.10.1 TG-DSC acoplado ao FTIR

Os experimentos de análise de gases liberados (TG-DSC-FTIR) foram realizados através de sistema de análise térmica da Mettler Toledo, modelo TG/DSC1, acoplado ao espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Nicolet, através de uma linha de transferência de aço inoxidável de 120 cm com diâmetro de 3 mm, aquecida a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambos purgados com ar seco (50 mL min^{-1}). O FTIR foi equipado com uma célula de gás aquecida a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e detector DTGS, com janelas de KBr. Os espectros de IV dos gases foram registados com 16 varreduras por espectro a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.10.2 Microscopia hot-stage acoplada a espectrômetro de massas (HSM-MS)

O sistema HSM foi acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo (HPR20, Hiden, Warrington, UK). Os gases liberados durante a decomposição das amostras foram transferidos através de uma linha capilar aquecida para a entrada do espectrômetro, as varreduras de massa total foram registradas entre 4 e 300 unidades de massa com um tempo de acúmulo de 200 ms por varredura.

3.10 Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da Siemens, modelo D-5000 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{ \AA}$), tensão de operação de 40 kV, corrente de 20 mA. Foram utilizados suportes de vidro, e as amostras foram expostas à radiação com ângulos de incidência 2θ , de 5° a 80° , a um passo de $0,02^{\circ}$ com tempo de coleta de 2 segundos.

Os difratogramas de raios X com aquecimento foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X Bruker, modelo AXS D8 Advance, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{ \AA}$), tensão de operação de 40 kV, corrente de 40 mA.

3.11 Complexometria por EDTA

A complexometria com sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (Na_2EDTA) foi empregada para determinar o teor de íons metálicos nos compostos.

Inicialmente, calculou-se a massa de cada composto necessária para preparar 50 mL de solução do metal, e utilizou-se um volume de 2,5 mL de EDTA $0,00999 \text{ mol L}^{-1}$ para titular uma alíquota de 10,00 mL desta solução, seguindo procedimento descrito na literatura, com modificações propostas por Ionashiro e colaboradores [30, 32] Este cálculo foi realizado levando-se em consideração a estequiometria determinada a partir das curvas TG.

Esta massa foi pesada em balança analítica e levada a uma mufla EDGECOM 3000 à temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, a fim de converter os compostos de lantanídeos em seus respectivos óxidos metálicos. Os óxidos resultantes foram então dissolvidos em solução de HCl concentrado a quente. Após a sua dissolução e formação dos cloretos dos respectivos metais, o conteúdo foi transferido quantitativamente para balões volumétricos de 50,00 mL e o volume completado com água destilada. Desta solução, 10,00 mL foram transferidos para um béquer de 50 mL, ao qual foram adicionados cerca de 30 mL de água destilada, e o pH da solução ajustado em aproximadamente 6,0 com tampão acetato de amônio ($2,0 \text{ mols L}^{-1}$). Adicionou-se em seguida uma ponta de espátula ($\sim 5 \text{ mg}$) de solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador. Por fim, foi realizada a titulação com solução EDTA, com auxílio de uma bureta de pistão Metrohm AG Herisau, modelo E274, até o ponto final, indicado pela mudança de coloração da solução de rósea para amarelo, devida ao indicador metalocrômico. As titulações foram realizadas em triplicata e os volumes de EDTA gastos foram então utilizados para os cálculos posteriores.

3.12 Análise elementar

Os teores de C, H e N foram determinados no analisador da CE instruments, modelo EA 1110CHNS-O Elemental Analyzer.

3.13 Estratégia computacional

Neste estudo, a abordagem química quântica utilizada para se determinar a estrutura molecular foi à teoria de três parâmetros híbrida de Becke [33] utilizando-se o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [34], e o conjunto de bases atômicas usados para cálculos foram $4s$ para H (2S) [35]; $[5s^4p]$ para C (3P), N (4S) e O (3P) [35]; e $[17s11p7d]$ para La (2D) [36]. As funções difusas para o átomo de lantânio (2D) foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na Ref. [35] e estes valores são $\alpha_s = 0.00669534$, $\alpha_p = 0,079333735$, $\alpha_d = 0,096432865$. Com o objetivo de melhor descrever as propriedades dos compostos na implementação dos cálculos, foi necessário incluir funções de polarização [35, 36] para todos os átomos dos compostos.

As funções de polarização são: $\alpha_p = 0,33353749$ para H (2S), $\alpha_d = 0,72760279$, $\alpha_d = 0,35416230$ e $\alpha_d =$ para C (3P), N (4S) e O (3P), respectivamente, e $\alpha_f = 0,36935391$ para o átomo de La (2D). O conjunto de bases é um ponto crucial em estudos teóricos de complexos metálicos, uma vez que descrição da configuração do metal no ambiente molecular dos complexos difere do metal no estado neutro. Os cálculos moleculares realizados neste estudo foram feitos usando o programa Gaussian 09 [37].

O espectro teórico do infravermelho foi calculado usando um campo harmônico baseado na simetria C_1 (estado eletrônico 1A) [38]. Valores de frequência (não dimensionados), intensidades relativas, atribuições e descrição dos modos vibracionais são apresentados. A geometria do cristal do $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ foi proposta com base na Ref. [39] e foi otimizado usando o Algoritmo de Berny [40]. Os cálculos das frequências vibracionais também foram implementados para determinar se uma geometria otimizada constitui pontos mínimos ou de sela. As principais atribuições dos modos fundamentais de infravermelho ativo e as descrições foram feitas pelo programa GaussView 5.0.8W graphics routine [41]

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização térmica do ácido picolínico

As curvas TG-DSC e DSC de ácido picolínico em atmosferas dinâmicas de ar seco e nitrogênio são mostradas na Fig. 2 como a-b e a*-b*, respectivamente.

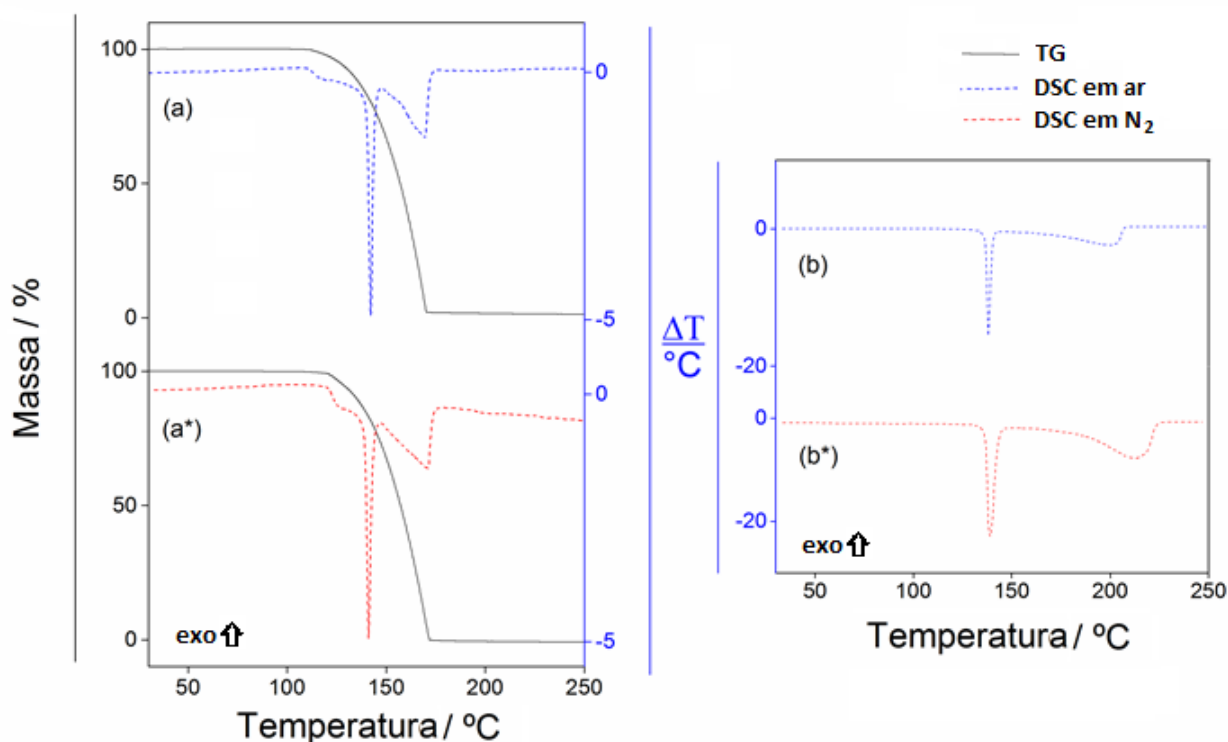


Figura 2- – Curvas TG-DSC do ácido picolínico em atmosfera de ar (a) [5,006 mg] e nitrogênio (a*) [5,308 mg]. Curvas DSC do ácido picolínico em atmosfera de ar (b) [2,171 mg] e nitrogênio (b*) [2,744 mg].

Em ambas as atmosferas, as curvas TG-DSC mostram perda de massa total em uma única etapa entre 110-173 ° C e um evento endotérmico a 120 °C (ar) ou 127 °C (N₂), atribuído à sublimação, seguido por dois picos endotérmicos a 142 °C e 170 °C (ar) ou 141 °C e 170 °C (N₂), atribuídos à fusão e à decomposição térmica do composto, respectivamente, estando os dois últimos eventos térmicos em acordo com a referência [42]. Sublimação seguida por fusão foi observada enquanto a amostra era aquecida em tubo de vidro.

Em ambas as atmosferas, as curvas DSC também mostram dois picos endotérmicos a 138 °C e 200 °C (ar) ou 139 °C e 213°C (N₂), atribuídos à fusão e a

decomposição térmica do composto, respectivamente. A diferença nas temperaturas de decomposição de fusão e térmicas observadas nas curvas TG-DSC e DSC deve-se às condições experimentais que não foram as mesmas, como anteriormente relatado [43].

4.2 Caracterização térmica do picolinato de sódio

As curvas TG-DSC e DSC do picolinato de sódio em atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio são apresentadas na Fig. 3 como a-b e a*-b*, respectivamente.

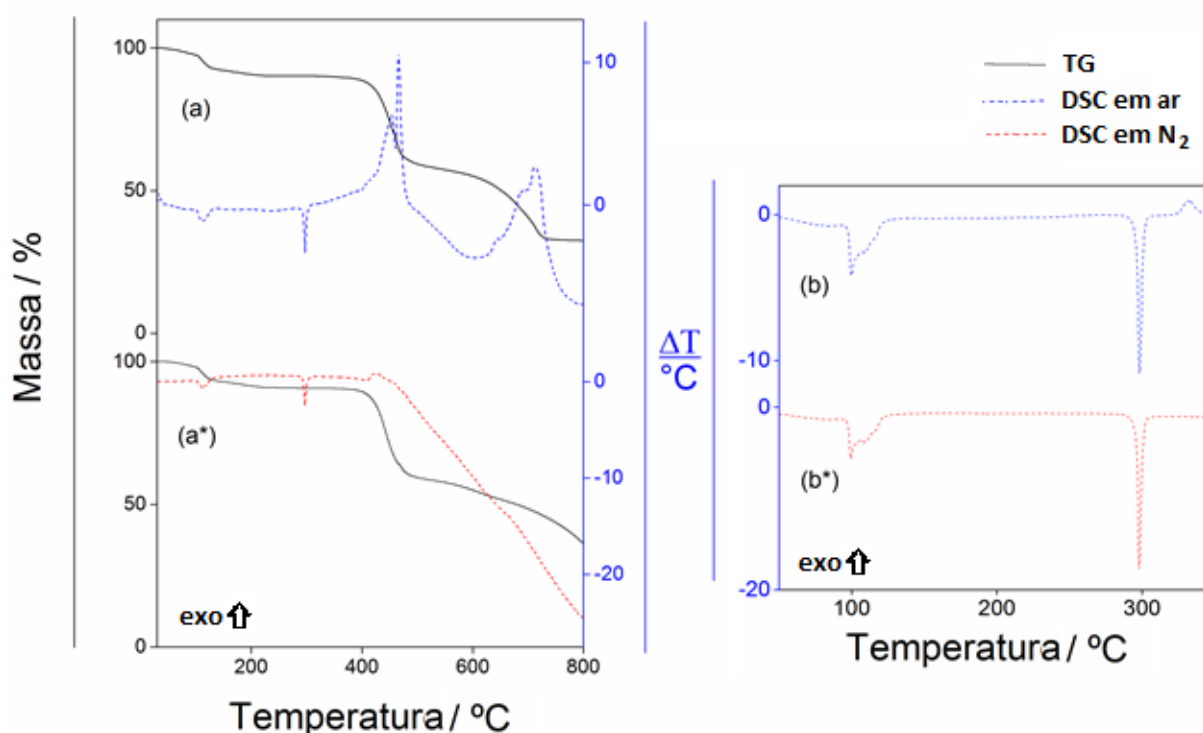


Figura 3– Curvas TG-DSC do picolinato de sódio em atmosfera de ar (a) [5,495 mg] e nitrogênio (a*) [5,417 mg]. Curvas DSC do picolinato de sódio em atmosfera de ar (b) [2,240 mg] e nitrogênio (b*) [2,889 mg].

A primeira perda de massa entre 40-230 °C (ar) e 45-240 °C (N₂), correspondendo a um pico endotérmico a 115 °C é atribuída à perda de 0,8 H₂O, em ambas as atmosferas. A curva TG sugere que a desidratação ocorre em três etapas sobrepostas, com o primeiro e o terceiro processos ocorrendo lentamente e o segundo ocorrendo rapidamente. Em atmosfera de ar, o composto anidro é estável até 350 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre entre 350-480 °C e 480-760 °C, com perda de 28,90% e 28,89%, correspondendo respectivamente aos picos exotérmicos a 450 °C e 470 °C.

O resultado foi atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Os picos exotérmicos a 715 °C com ombro a 645 °C e 695 °C foram atribuídos à oxidação do resíduo carbonáceo.

A perda de massa total até 760 °C está de acordo com a formação de carbonato de sódio como resíduo. A formação de carbonato também foi confirmada por teste com solução de ácido clorídrico no resíduo final das curvas de TG-DSC.

Para atmosfera de nitrogênio, o composto anidro é estável até 360 °C e as perdas de massa ocorrem entre 360-485 °C e 485-800 °C, com perdas de 30,30% e 24,28% respectivamente, correspondendo a um pico endotérmico pequeno a 450 °C atribuído à decomposição.

Nenhum evento térmico correspondente à segunda perda de massa é observado na curva DSC, embora a perda de massa ainda esteja sendo observada até 800 °C. O pico endotérmico à 298 °C, sem perda de massa na curva TG, é atribuído à fusão do composto.

Para ambas as atmosferas, a curva DSC mostra dois picos endotérmicos a 99,7 °C com ombro a 109,3 °C e 298,3° C (ar) ou 99,3 °C com ombro a 109,3 °C e 298,0 °C (N₂) atribuído a desidratação e fusão dos compostos. A entalpia de desidratação encontrada foi de 15,0 e 15,8 kJ mol⁻¹, bem como a entalpia de fusão foi 14,6 e 15,8 kJ mol⁻¹, respectivamente.

4.3 Resultados analíticos e termoanalíticos

Os dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos sintetizados neste trabalho são apresentados na Tabela 3. Estes resultados permitiram estabelecer a fórmula mínima destes compostos, que estão em acordo com as fórmulas: Ln(L)₃ (leves) e Ln(L)₃·nH₂O (pesados e ítrio), onde Ln representa a série dos íons lantanídeos trivalentes do lantânio ao lutécio, e ítrio (exceto promécio), L o ligante picolinato e, *n* o teor de hidratação, sendo aplicada somente a série dos pesados e ítrio (Tb-Lu e Y) com águas de hidratação que variam de 1,5 H₂O (disprósio, hólmio, itérbio, lutécio e ítrio), 2 H₂O (térbio e túlio) ou 2,5 H₂O (érbio), uma vez que a série dos leves (La-Gd) é anidra.

Tabela 3 – Dados analíticos e termoanalíticos para os compostos Ln(L)₃·nH₂O.

Composto	Óxido metálico/ %			L (perda)/ %		H ₂ O/ %		C/ %			N/ %			H/ %			Resíduo Final
	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	EA	TG	Calc.	EA	TG	Calc.	EA	TG	
La(L)₃	32,34	32,40	31,52	67,76	68,48	----	----	42,79	42,96	42,24	8,32	8,29	8,41	2,40	2,42	2,43	La₂O₃
Ce(L)₃	33,99	33,81	34,20	66,01	65,80	----	----	42,69	42,50	42,55	8,30	8,47	8,27	2,39	2,45	2,38	CeO₂
Pr(L)₃	33,56	33,73	33,77	66,44	66,23	----	----	42,62	42,77	42,63	8,29	8,64	8,26	2,39	2,30	2,38	Pr₆O₁₁
Nd(L)₃	32,95	32,76	32,66	67,05	67,34	----	----	42,34	42,67	42,52	8,23	8,45	8,27	2,37	2,25	2,38	Nd₂O₃
Sm(L)₂	33,74	33,99	34,16	66,26	65,84	----	----	41,84	41,67	41,57	8,13	7,85	8,08	2,35	2,42	2,34	Sm₂O₃
Eu(L)₃	33,31	33,42	33,25	66,69	66,75	----	----	41,71	41,48	41,75	8,11	8,32	8,12	2,34	2,42	2,34	Eu₂O₃
Gd(L)₃	34,62	34,38	34,15	65,38	65,85	----	----	41,29	41,64	42,22	8,03	8,32	8,09	2,31	2,25	2,33	Gd₂O₃
Tb(L)₃·2 H₂O	33,30	32,90	32,72	64,41	65,20	6,42	6,00	37,32	36,99	37,26	7,26	6,94	7,25	2,52	2,60	2,54	Tb₄O₇
Dy(L)₃·1,5H₂O	33,55	33,81	33,47	64,73	64,58	4,86	5,48	36,52	36,90	36,60	7,10	7,53	7,06	2,45	2,49	2,46	Dy₂O₃
Ho(L)₃·1,5H₂O	33,84	33,73	33,55	64,44	64,74	4,84	4,83	37,51	38,01	37,08	7,29	6,55	7,21	2,44	2,51	2,45	Ho₂O₃
Er(L)₃·2,5 H₂O	33,05	33,76	33,54	64,16	63,76	7,78	7,77	34,66	35,15	34,57	6,74	7,40	6,72	2,53	2,42	2,51	Er₂O₃
Tm(L)₃· 2 H₂O	33,77	33,99	34,08	63,96	63,86	6,31	6,53	37,84	37,41	37,66	7,36	7,30	7,33	2,48	2,35	2,46	Tm₂O₃
Yb(L)₃·1,5 H₂O	34,79	34,92	35,02	63,47	63,24	4,77	4,73	36,99	37,50	37,17	7,19	6,79	7,22	2,41	2,42	2,40	Yb₂O₃
Lu(L)₃·1,5 H₂O	34,95	35,20	35,40	63,30	62,56	4,76	5,44	37,48	37,97	37,62	7,29	6,66	7,32	2,40	2,45	2,33	Lu₂O₃
Y(L)₃·1,5 H₂O	23,41	23,40	23,98	75,20	74,53	5,60	5,85	43,21	43,82	43,00	8,40	8,94	8,36	2,83	2,97	2,81	Y₂O₃

Ln = Lantanídeos e Y; EA = Dados da análise elementar; TG em atmosfera de ar, L = picolinato

4.4 Análise térmica dos compostos sintetizados

Devido às condições de síntese diferentes, teores de hidratação, fatores ligados a solubilidade que mostraram-se crescentes com o aumento do número atômico, bem como pela sequência de apresentação dos resultados, a discussão da caracterização térmica dos compostos obtidos neste trabalho foram divididas entre a série dos leves (La-Gd) e pesados (Tb-Lu e Y).

4.4.1 Picolinatos de lantanídeos trivalentes leves (La-Gd)

As curvas termogravimétricas comparativas dos compostos de lantânio à Gadolínio em atmosfera de ar e nitrogênio são mostradas na figura 4. Essas curvas mostram que todos os compostos leves foram obtidos no estado anidro e que as perdas de massa ocorrem em uma única (Ce), duas (La, Pr, Nd, Sm e Eu) ou três (Gd) etapas (ar) e duas (Ce) ou três etapas (La, Pr a Gd) (N_2).

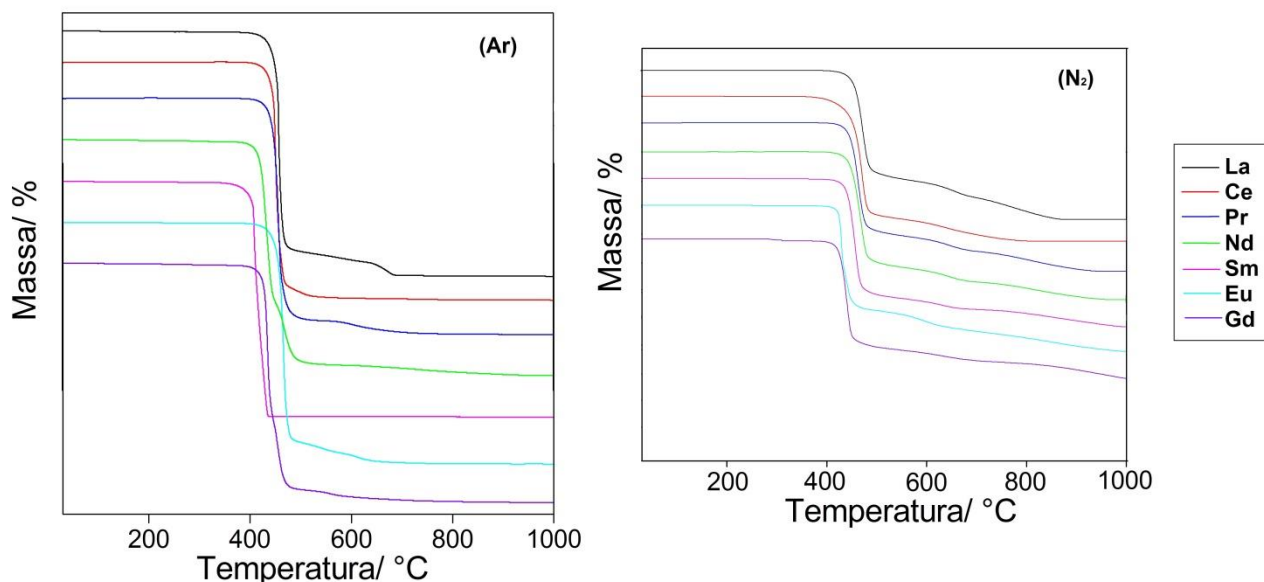


Figura 4– Curvas termogravimétricas comparativas dos picolinatos de lantanídeos leves.

A estabilidade térmica dos picolinatos de lantânio, praseodímio, neodímio e samário são equivalentes em ambas às atmosferas. Para os picolinatos de cério, európio e gadolínio a estabilidade térmica é ligeiramente maior em atmosfera de nitrogênio.

Essas curvas também mostram que a estabilidade térmica dos compostos (I), bem como a temperatura final de decomposição térmica (II), em ambas as atmosferas, segue a ordem:

(I) Pr > La = Nd = Sm > Eu > Gd > Ce

(II) Gd > Eu > Sm > Nd > Pr > La > Ce

O comportamento térmico dos compostos na atmosfera de ar não é o mesmo em N₂, portanto as curvas TG-DSC em cada atmosfera são apresentadas e discutidas separadamente nas figuras 5 a 18.

Composto de lantânio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de lantânio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 5.

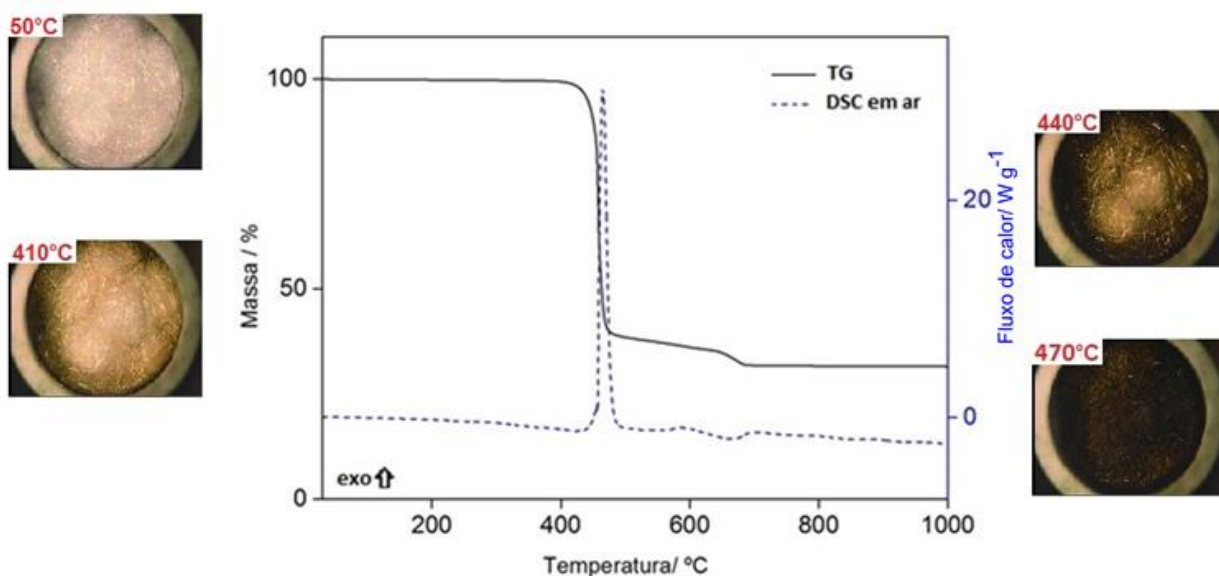


Figura 5– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera ar do picolinato de lantânio (10,469 mg).

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 400 e 480 °C com perda de 60.40%, correspondente a um pico exotérmico estreito e agudo em 470 °C. O pico exotérmico foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, com formação de resíduo carbonáceo e um derivado de carbonato, que provavelmente corresponde

ao dióxido de carbono, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, como já observado para outros compostos com lantanídeos trivalentes [44].

Teste com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida acima da temperatura de formação do derivado de carbonato, como indicado pelas curvas TG-DSC, confirmando a presença de CO_2 e resíduo carbonáceo.

A última etapa ocorre através de um processo lento entre 480 e 695 °C, com perda de 8.08%, correspondente a um pequeno pico exotérmico seguido por início de evento endotérmico em 590 e 670 °C, respectivamente, atribuído a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato.

A perda de massa total acima de 695 °C está de acordo com a formação do óxido de lantânio, La_2O_3 , como resíduo final.

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 6), o composto de lantânio apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 400 - 500 °C, 500 - 675°C, e 675 - 880°C, com perdas de 45.63%, 10.28% e 11.48%, correspondendo aos picos endotérmicos em 475°C, 665°C e 825°C, respectivamente.

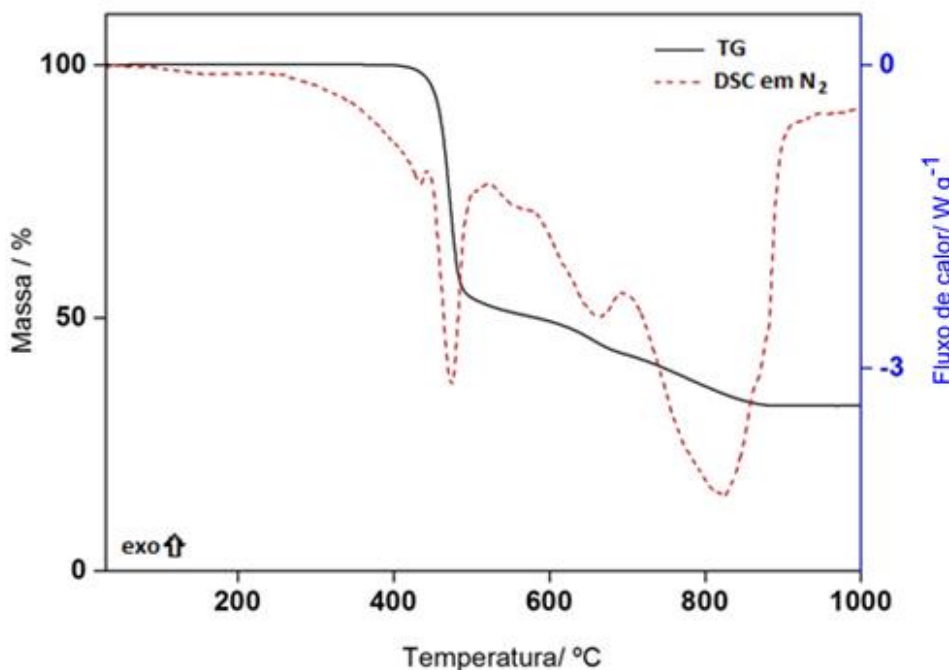


Figura 6 - Curvas TG-DSC em atmosfera nitrogênio do picolinato de lantânio (10,425 mg).

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a formação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos

resíduos carbonáceos, com formação do óxido de lantânio, La_2O_3 , como resíduo final.

Composto de Cério (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de cério em atmosfera de ar são apresentadas na figura 7. O composto anidro é estável até 350°C , e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre através de um processo rápido em uma única etapa, correspondendo a um pico exotérmico em 430°C . Esse pico estreito e agudo foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, bem como a contribuição do calor através da reação de oxidação do Ce(III) para Ce(IV).

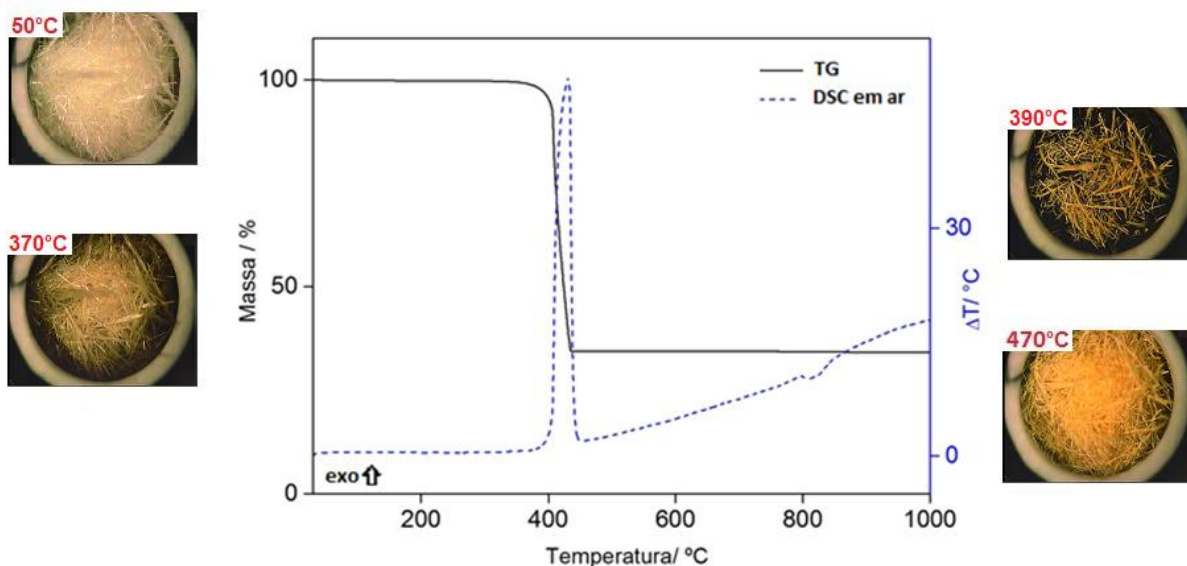


Figura 7– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de cério (10,499 mg).

A perda de massa total acima de 490°C está de acordo com a formação de óxido de cério(IV), CeO_2 , como resíduo final.

A baixa estabilidade térmica, bem como a temperatura final de decomposição térmica do composto foi atribuída a reação oxidação de Ce(III) para Ce(IV) e a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição.

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 8), o composto de cério apresenta perdas de massa em duas etapas consecutivas entre 355 e 800°C. A primeira etapa ocorrendo acima de 490°C através de um processo rápido, com perda de 52.75% correspondente a um pico endotérmico a 475 e atribuído à decomposição com formação de resíduo carbonáceo.

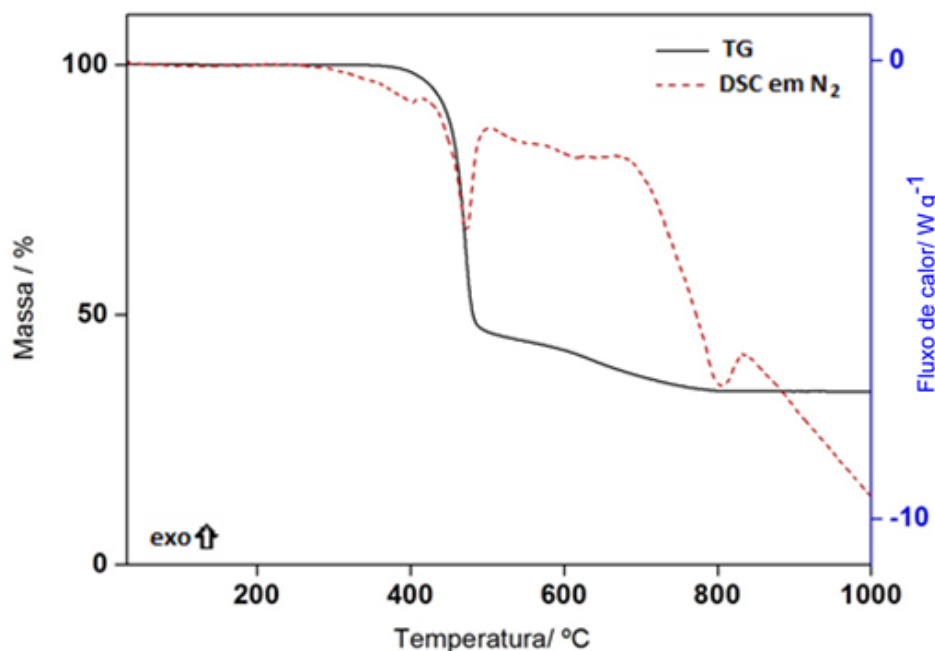


Figura 8– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de cério (10,443 mg).

A segunda etapa, entre 490 e 800°C, ocorre lentamente, com perda de 12.77%, correspondente a um pico endotérmico em 800°C e foi atribuído a pirólise do resíduo carbonáceo, com formação de óxido de cério(IV), CeO_2 , como resíduo final.

Composto de praseodímio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de praseodímio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 9. O composto anidro é estável até 405°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em duas etapas consecutivas entre 405-475°C e 475-750°C com perdas de 62.22% e 4.01%, respectivamente. O pico exotérmico estreito e agudo correspondendo à primeira perda de massa é atribuída a oxidação da matéria

orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

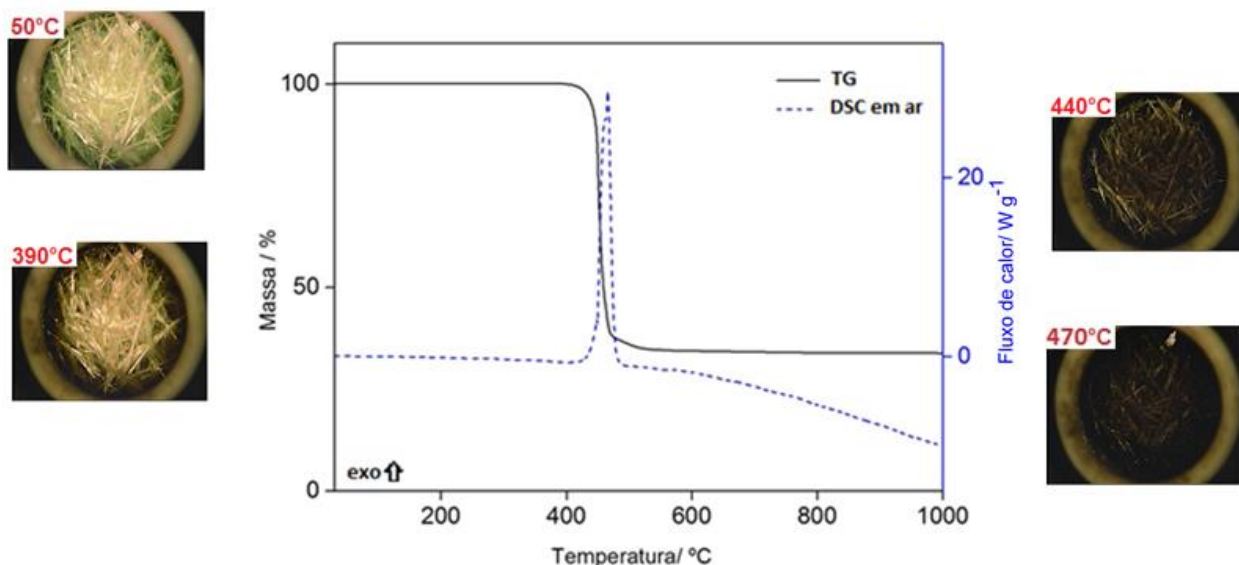


Figura 9– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de praseodímio (10,453 mg).

Nenhum evento térmico correspondente a segunda perda de massa foi observada na curva DSC, provavelmente porque o calor envolvido na etapa de oxidação do resíduo carbonáceo (exo) e na decomposição térmica do derivado de carbonato (endo) não são suficientes para produzir um evento térmico. Cálculos baseados na perda de massa total até 750°C está de acordo com a formação de óxido de praseodímio, Pr₆O₁₁, como resíduo final.

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 10), o composto de praseodímio apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 405–485°C, 485–680°C e 680–935°C, com perdas de 46.89%, 10.25% e 9.66%, correspondendo aos picos endotérmicos em 465°C, 560°C, 865°C, respectivamente.

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a formação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos resíduos carbonáceos, com formação do óxido de praseodímio, Pr₆O₁₁, como resíduo final.

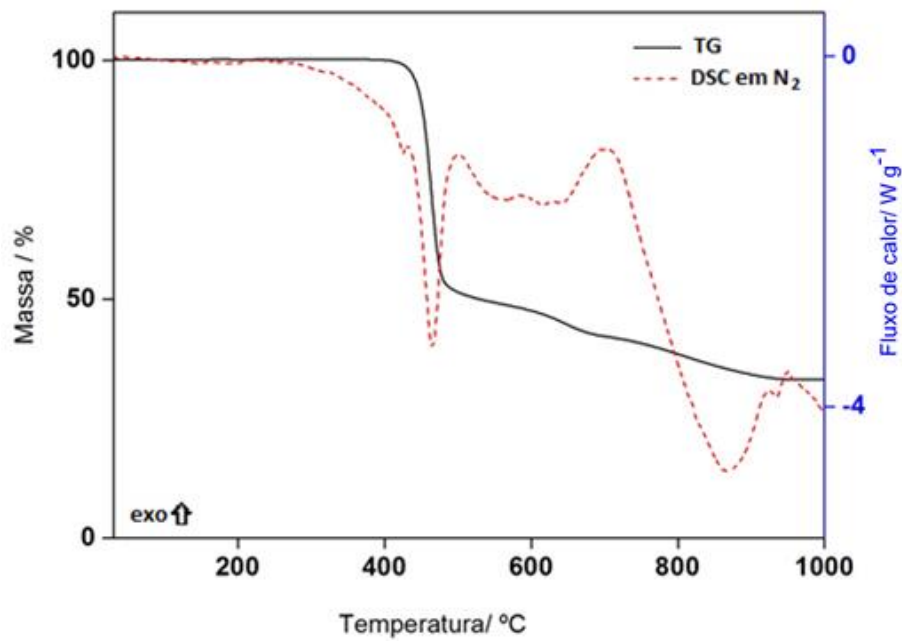


Figura 10– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de praseodímio (10,390 mg).

Composto de Neodímio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de neodímio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 11.

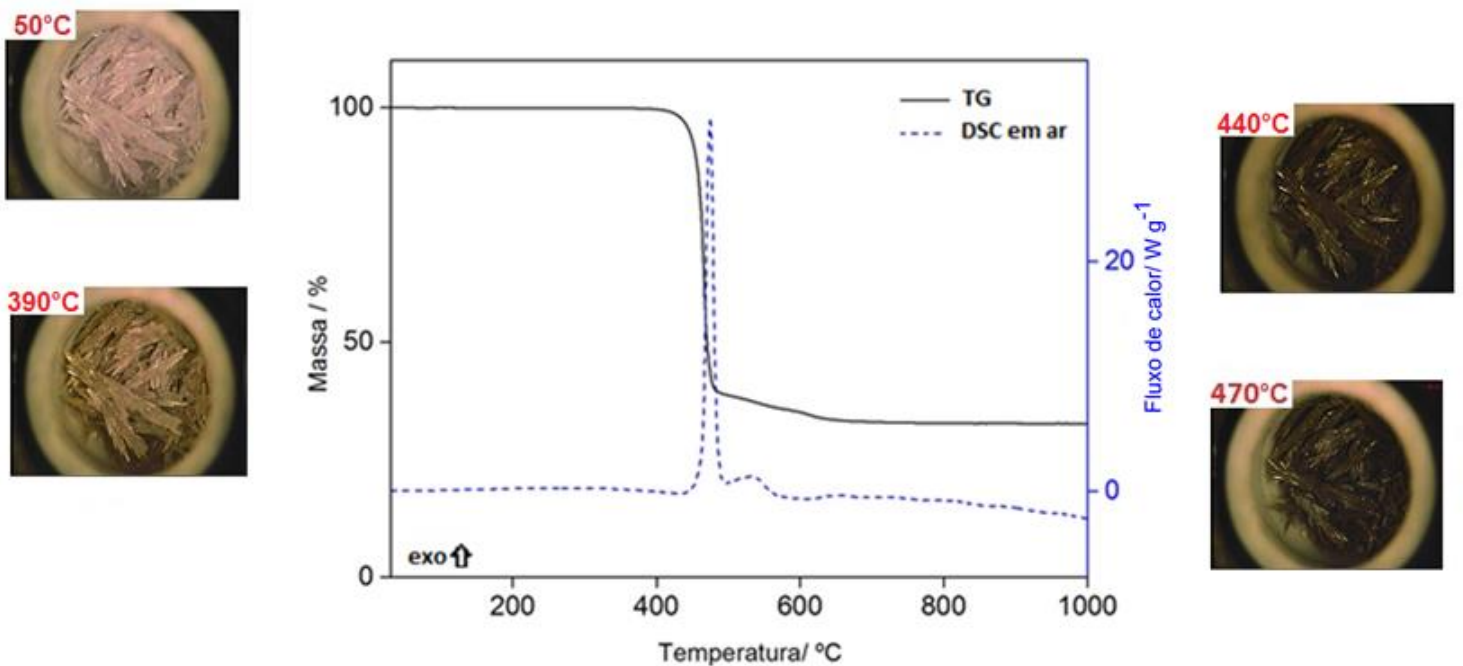


Figura 11– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de neodímio (10,447 mg).

Em atmosfera de ar, a primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 400 e 485 °C com perda de 60.42%, correspondente a um pico exotérmico estreito e agudo em 480 °C. O pico exotérmico foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A última etapa ocorre através de um processo lento entre 485 e 755 °C, com perda de 6.92%, correspondente a um pequeno pico exotérmico seguido por início de evento endotérmico em 530 e 600 °C, respectivamente, atribuído a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato.

A perda de massa total acima de 755 °C está de acordo com a formação do óxido de neodímio, Nd_2O_3 , como resíduo final.

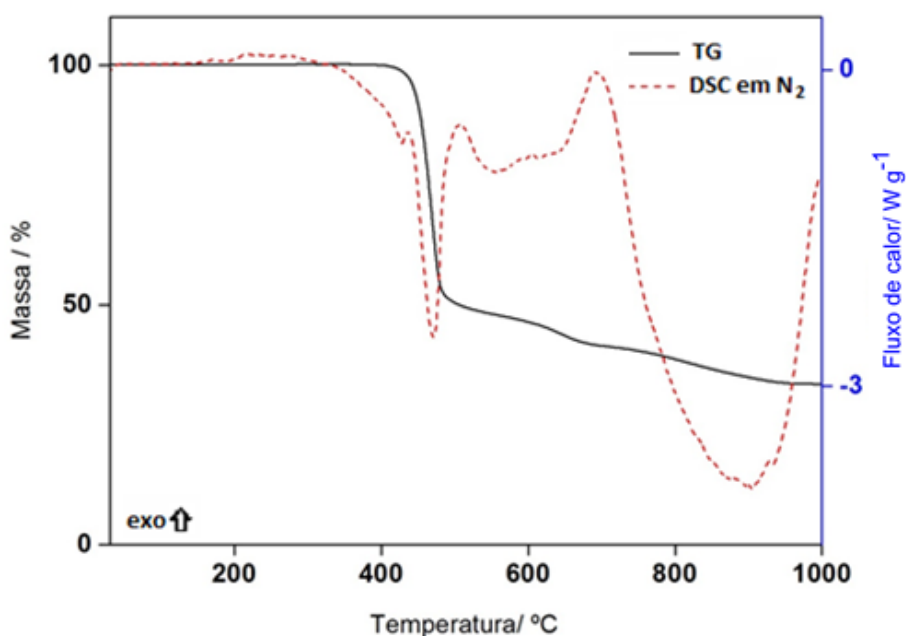


Figura 12– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de neodímio (10,404 mg).

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 12), o composto de neodímio apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 400–495°C, 495–675°C e 675–960°C, com perdas de 48.86%, 9.04% e 8.67%, correspondendo aos picos endotérmicos em 470°C, 560°C e 900°C, respectivamente.

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a formação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos

resíduos carbonáceos, com formação do óxido de neodímio, Nd_2O_3 , como resíduo final.

Composto de Samário(III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de samário em atmosfera de ar são apresentadas na figura 13. A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 400 e 510 °C com perda de 61.80%, correspondente a um pico exotérmico estreito e agudo em 470 °C. O pico exotérmico foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A última etapa ocorre através de um processo lento entre 510 e 770 °C, com perda de 4.04%, correspondente a um pequeno pico exotérmico seguido por início de evento endotérmico em 575 e 625 °C, respectivamente, atribuído a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato.

A perda de massa total acima de 770 °C está de acordo com a formação do óxido de samário, Sm_2O_3 , como resíduo final.

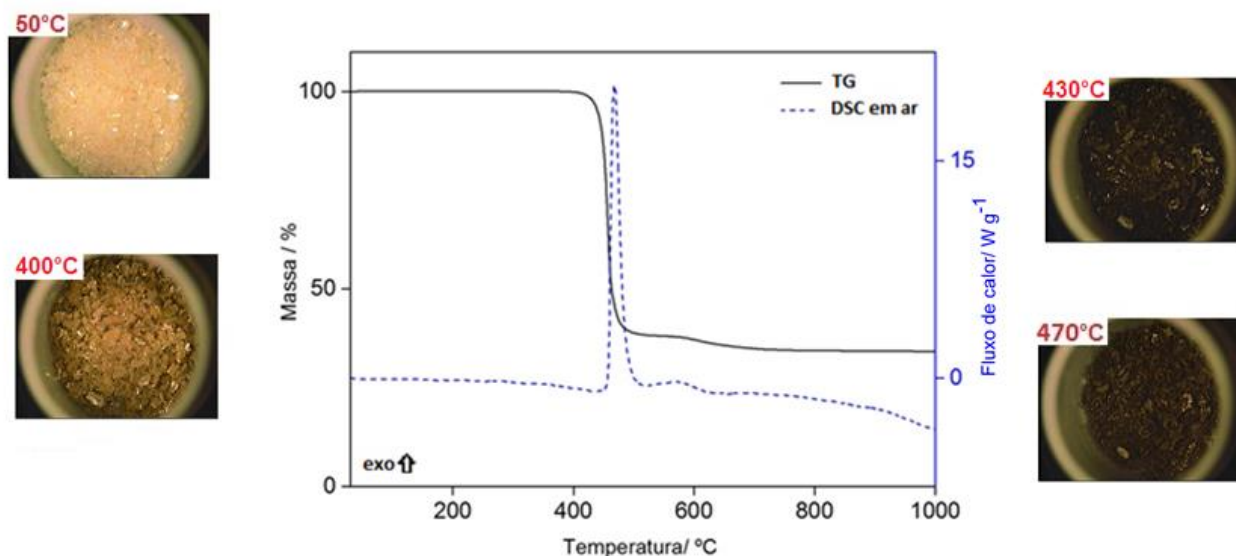


Figura 13– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de samário (10,445 mg).

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 14), o composto de samário apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 400–495°C, 495–680°C e 680–

995°C, com perdas de 52.05%, 6.75% e 8.07%, correspondendo aos picos endotérmicos em 460°C, 950°C.

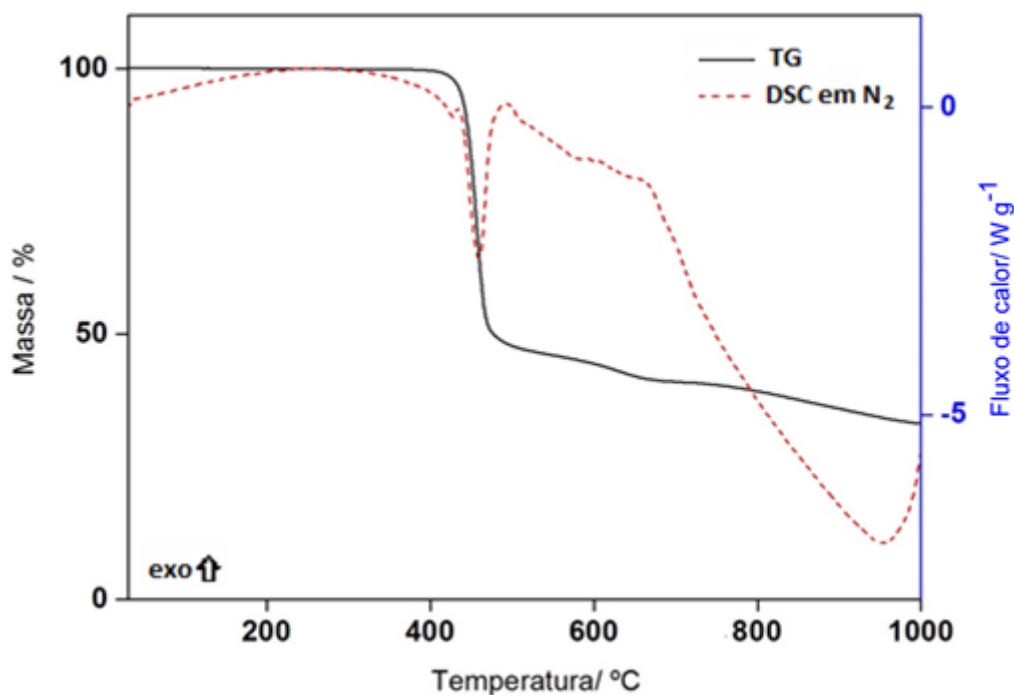


Figura 14– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de samário (10,321 mg).

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a informação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos resíduos carbonáceos, com formação do óxido de samário, Sm_2O_3 , como resíduo final.

Composto de Európio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de európio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 15. A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 390 e 490 °C com perda de 62.93%, correspondente a um pico exotérmico estreito e agudo em 460 °C. O pico exotérmico foi atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

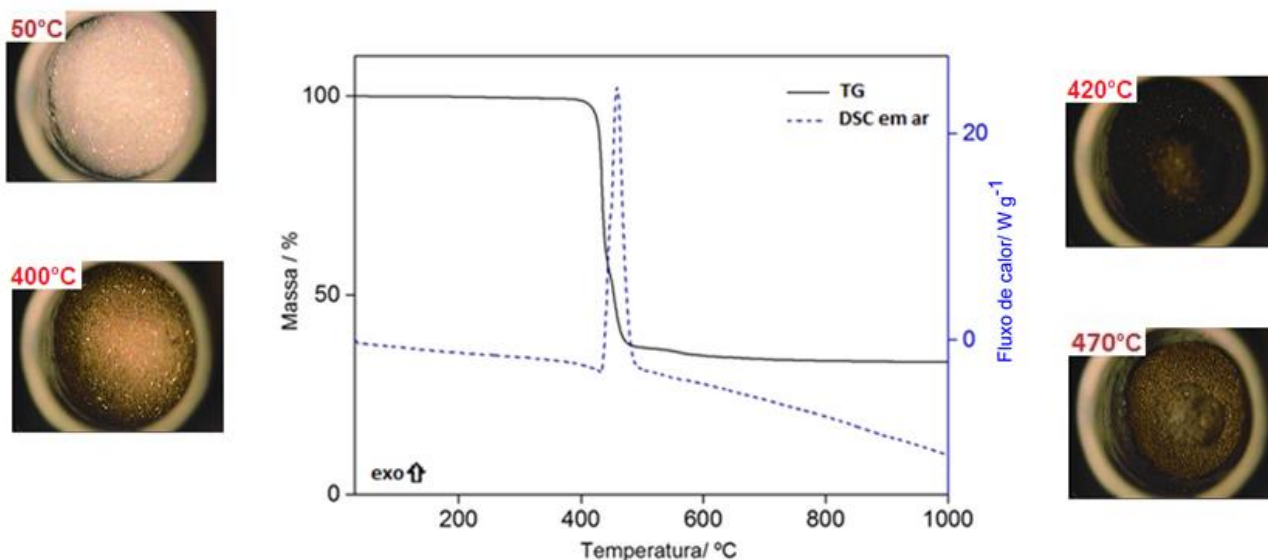


Figura 15 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de európio (10,482 mg).

A última etapa ocorre através de um processo lento entre 490 e 790 °C, com perda de 3.82%, correspondente a um pequeno pico exotérmico em 530, atribuído à oxidação do resíduo carbonáceo.

A perda de massa total acima de 790 °C está de acordo com a formação do óxido de európio, Eu_2O_3 , como resíduo final.

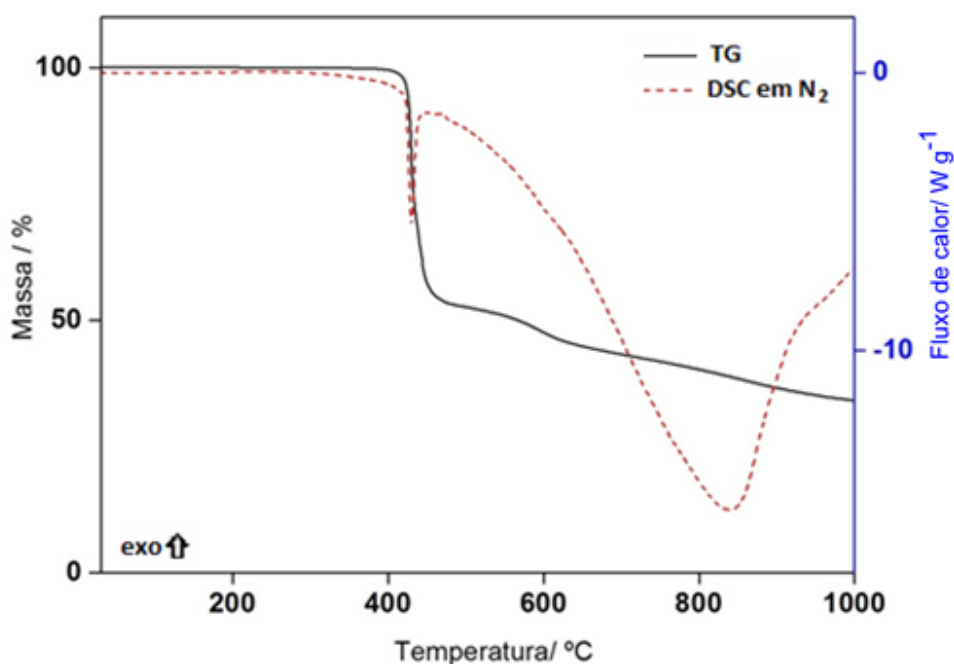


Figura 16– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de európio (10,418 mg).

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 16), o composto de európio apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 395–480°C, 480–670°C e 670–1000°C, com perdas de 46.88%, 9.01% e 10.04%, correspondendo aos picos endotérmicos em 450°C, 890°C.

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a formação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos resíduos carbonáceos, com formação do óxido de európio, Eu_2O_3 , como resíduo final.

Composto de Gadolínio(III)

As curvas TG-DSC simultâneas e as imagens do experimento HSM do picolinato de gadolínio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 17.

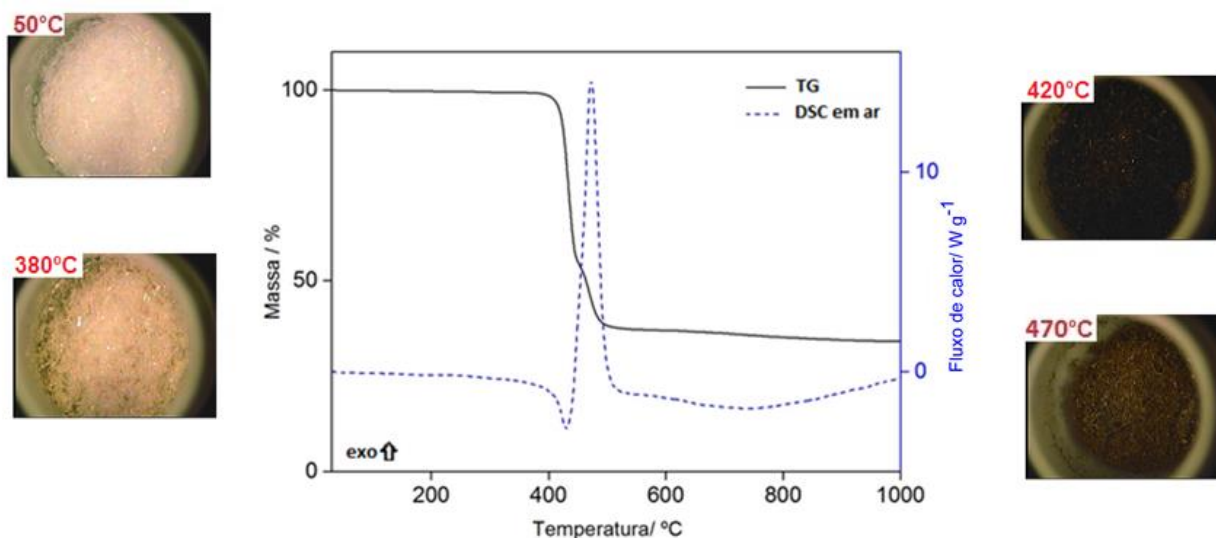


Figura 17– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de gadolínio (10,502 mg).

Essas curvas mostram que o composto anidro é estável até 380 °C, e a decomposição térmica ocorre em três etapas consecutivas, entre 380–450°C, 450–520°C e 520–910°C, com perdas de 44.06%, 18.58% e 3.21%, respectivamente.

Essas curvas também mostraram que as duas primeiras etapas ocorrem através de um processo rápido, correspondente a picos endotérmico à 430°C e exotérmico à 475°C, atribuído a decomposição térmica e oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com a formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A última etapa, onde a perda de massa ocorre lentamente e sem evento térmico na curva DSC, a perda de massa é atribuída a decomposição do derivado de carbonato (endo) e oxidação dos resíduos carbonáceos (exo), sendo o balanço energético insuficiente para produzir um evento térmico, similar ao dado apresentado pelo composto de praseodímio.

A perda de massa total até 910°C, está de acordo com a formação de óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , como resíduo final.

Em atmosfera de Nitrogênio (figura 18), o composto de gadolínio apresenta perdas de massa em três etapas consecutivas, entre 390–500°C, 500–715°C e 715–1000°C, com perdas de 48.66%, 6.72% e 7.84%, correspondendo aos picos endotérmicos em 445°C, 965°C.

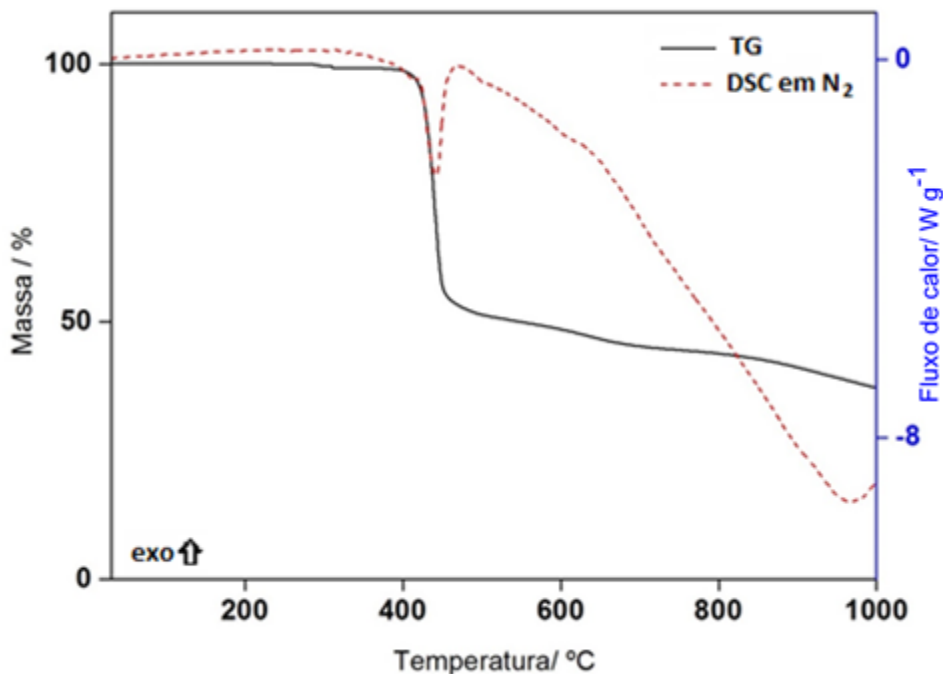


Figura 18– Curvas TG-DSC em atmosfera de nitrogênio do picolinato de gadolínio (10,592 mg).

A primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido, correspondente a um pico endotérmico agudo atribuído à decomposição térmica, com a informação de resíduo carbonáceo. As duas últimas etapas ocorrem

lentamente, correspondendo aos picos endotérmicos e são atribuídos a pirólise dos resíduos carbonáceos, com formação do óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , como resíduo final.

4.4.2 Picolinatos de lantanídeos trivalentes pesados e ítrio (Tb-Lu e Y)

As curvas termogravimétricas comparativas dos compostos de Térbio à Lutécio em atmosfera de ar e nitrogênio são mostradas na figura 19. Essas curvas mostram que todos os compostos da série dos pesados são hidratados, com águas de hidratação variando entre 1,5 H_2O (disprósio, hólmio, itérbio, lutécio e ítrio), 2 H_2O (térbio e túlio) ou 2,5 H_2O (érbio), e que as perdas de massa ocorrem em cinco etapas tanto em atmosfera de ar quanto em nitrogênio.

Estas curvas mostram também que a estabilidade térmica dos compostos hidratados é equivalente em ambas as atmosferas, e a temperatura inicial de perda de massa (I) bem como temperatura final da perda de massa (II), calculada a partir dos dados referentes a atmosfera de ar, segue a ordem:

$$(II) \quad Tb = Tm > Lu > Ho > Yb = Y > Er > Dy$$

$$(III) \quad Y > Tm = Yb = Lu > Ho > Er > Dy > Tb$$

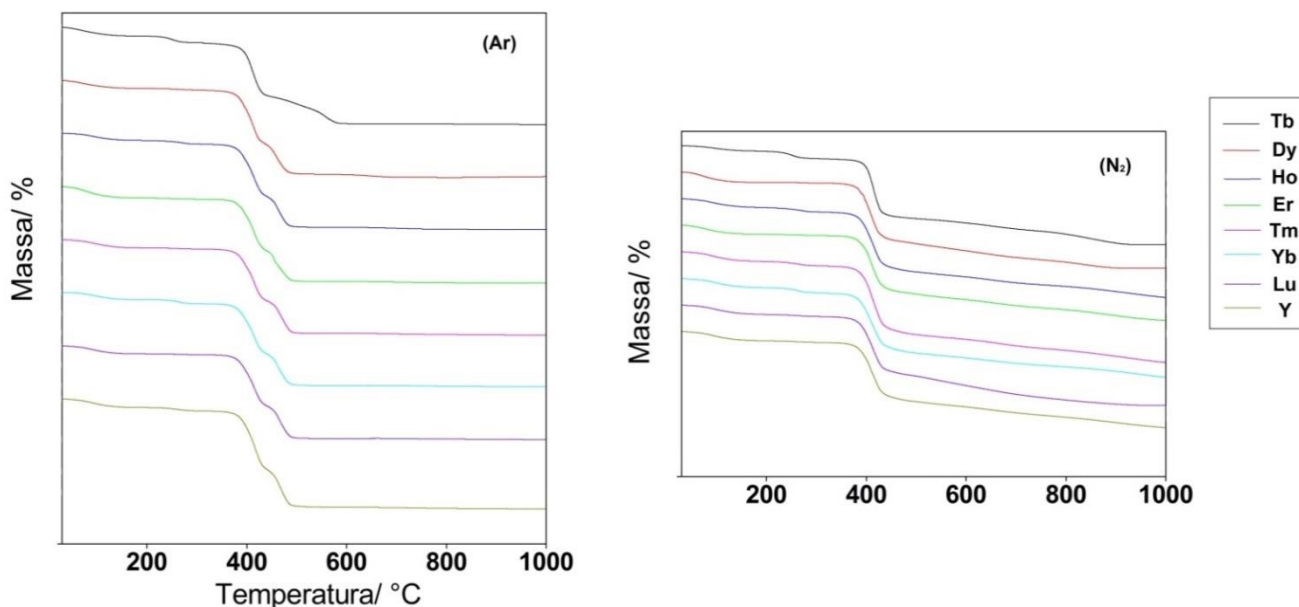


Figura 19– Curvas termogravimétricas comparativas dos picolinatos de lantanídeos pesados e ítrio.

Uma grande semelhança é notada nos perfis das curvas TG-DSC destes compostos em ambas as atmosferas, exceto para o térbio em atmosfera de ar, onde esta semelhança é observada até 500 ° C.

Para todos os compostos a desidratação ocorre em uma única etapa lenta até 170 °C indicando que essas águas estão fracamente ligadas. O comportamento térmico dos compostos na atmosfera de ar não é o mesmo em N₂, portanto as curvas TG-DSC em cada atmosfera são apresentadas e discutidas separadamente nas figuras 20 a 35.

Composto de térbio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas do picolinato térbio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 20 juntamente com os dados da microscopia hot-stage (HSM).

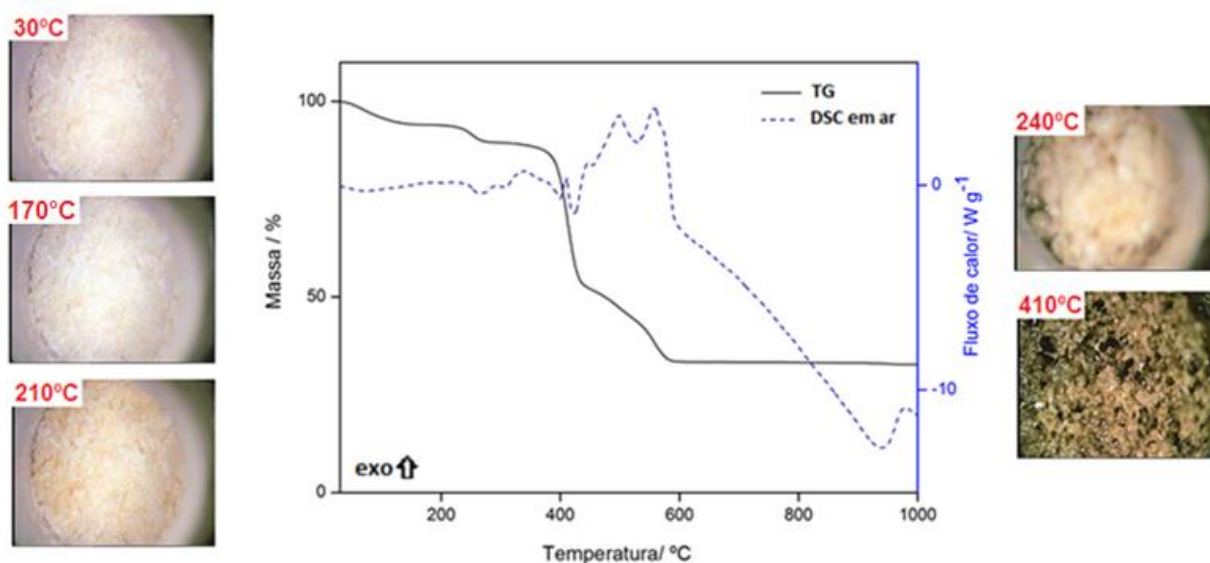


Figura 20 - Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de térbio (10,411 mg).

A primeira perda de massa entre 30-170°C com pico endotérmico associado na curva DSC em 90°C foi atribuída à desidratação do composto, com perda de 2 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 6,42\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 6,0\%$). O composto anidro é estável até 230°C e acima dessa temperatura, podemos observar quatro perdas de massa consecutivas, sendo a terceira, a quarta e a quinta, sobrepostas. Entre 230°C – 270°C observa-se a primeira decomposição com pico endotérmico na curva DSC em 265°C com 4,6% de perda de massa. Com os dados da HSM pode-se observar em 210°C uma mudança de coloração que indicava o início da decomposição, diferentemente da temperatura encontrada na TG, e com o auxílio da técnica de EGA (HSM-MS) pode-se observar liberação de CO₂ e piridina nesta etapa (ver na sessão 4.5, página 56). A segunda

etapa de perda de massa do composto anidro ocorre através de um processo rápido entre 310 - 430°C, com pico exotérmico em 340°C atribuído a cristalização e picos endotérmicos em 395°C e 420°C atribuídos a decomposição da matéria orgânica, o que corresponde a uma perda de 37,75% da massa total do composto.

O evento exotérmico em 340 °C foi estudado utilizando-se a técnica de difratometria de raio X pelo método do pó, onde a amostra foi aquecida em um forno mufla até a temperatura 350 °C, e posteriormente submetida a análise. O difratograma obtido é apresentado na figura 21, confirmando a cristalização de um novo composto, uma vez que o picolinato de térbio anidro perde massa antes da cristalização e esta na forma amorfa a temperatura ambiente (ver na sessão 4.7, página 65). Como a cristalização corresponde a um fenômeno físico onde não ocorre perda de massa, a decomposição da amostra pode ser explicada pelo calor gerado por este evento exotérmico, que está acima da temperatura do forno, ou seja, a amostra está a uma temperatura maior que a de registro do equipamento e por isso a decomposição ocorre simultaneamente na curva TG.

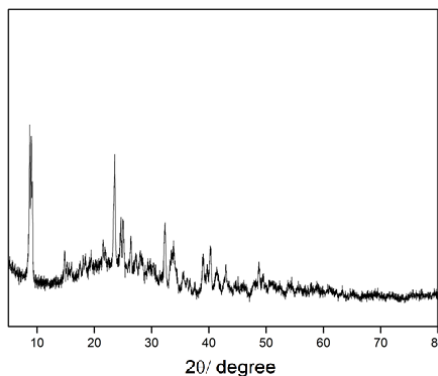


Figura 21 - Difratograma de raios X do composto de térbio à 350 °C

As últimas duas perdas de massa consecutivas e sobrepostas entre 430 - 500°C (7,4% de perda de massa) e 500 - 600°C (12,93% de perda de massa) com pico exotérmicos em 495 °C e 550 °C, respectivamente, foram atribuídas a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato.

A perda de massa total acima de 600 °C está de acordo com a formação do óxido de térbio, Tb₄O₇, como resíduo final ($\Delta m_{\text{calc.}} = 66,70\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 67,28\%$).

A figura 22 mostra as curvas TG-DSC simultâneas e DSC do picolinato de térbio em atmosfera de nitrogênio. A desidratação ocorre entre 30-170°C com pico endotérmico em 100 °C na curva DSC. O experimento de DSC mostra que a

desidratação ocorre em duas etapas endotérmicas com máximos em 106 °C e 141 °C correspondente a 100,4 J g⁻¹.

O composto anidro é estável até 180°C e acima dessa temperatura perde massa em quatro etapas consecutivas, a primeira ocorrendo através de um processo lento entre 170 – 300 °C com pico endotérmico em 265 °C, e 254 °C no experimento de DSC correspondente a 28,86 J g⁻¹, atribuído ao início da decomposição do composto, com liberação de CO₂ e piridina.

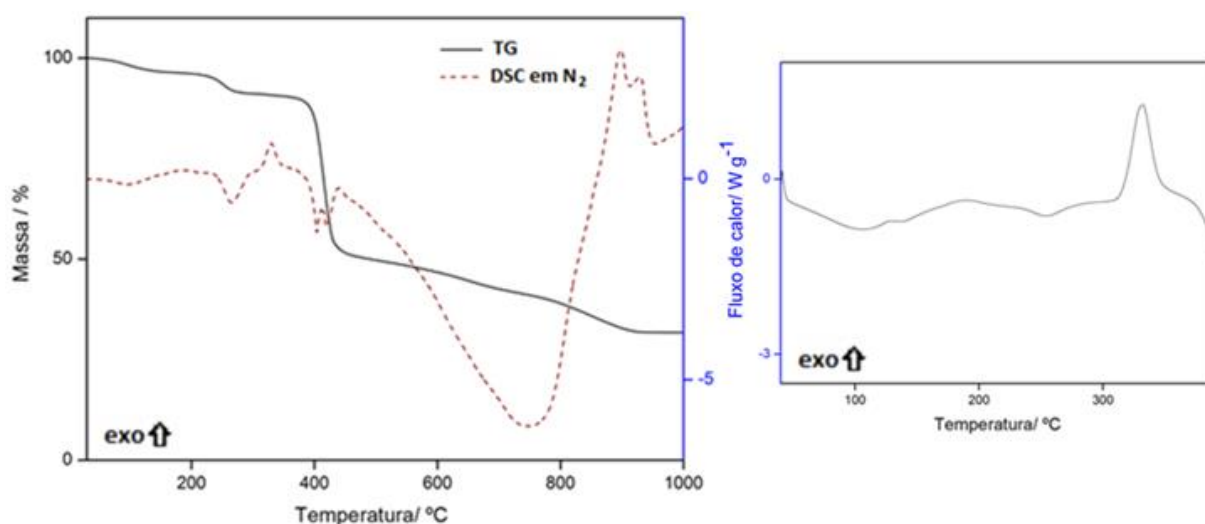


Figura 22 – Curvas TG-DSC (10,415 mg) e DSC (2,496 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de térbio.

A segunda perda de massa do composto anidro, entre 310 – 435 °C ocorre através de um processo rápido, com pico exotérmico em 330 °C e picos endotérmicos em 400 °C e 420 °C, atribuídos à cristalização e decomposição da matéria orgânica, respectivamente, assim como discutido anteriormente para este composto em atmosfera de ar, contudo, como não há presença de oxigênio, esta etapa ocorre com a formação de resíduo carbonáceo. O experimento de DSC mostrou o máximo do evento exotérmico de cristalização em 332°C, correspondente a 73,96 J g⁻¹. Os últimos dois processos são sobrepostos e ocorrem através de um processo lento entre 435 °C - 700°C, sem evento na curva DSC e entre 700°C - 930°C com picos endotérmicos em 750 °C e 930 °C. As duas últimas etapas de perda de massa são atribuídas a pirólise dos resíduos carbonáceos.

Composto de disprosio (III)

A figura 23 mostra os dados obtidos com a HSM e as curvas TG-DSC simultâneas em atmosfera de ar do composto de disprosio. A primeira perda de massa entre 30-170°C com pico endotérmico associado na curva DSC em 80°C foi atribuída à desidratação do composto, com perda de 1,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 4,86\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 5,48\%$).

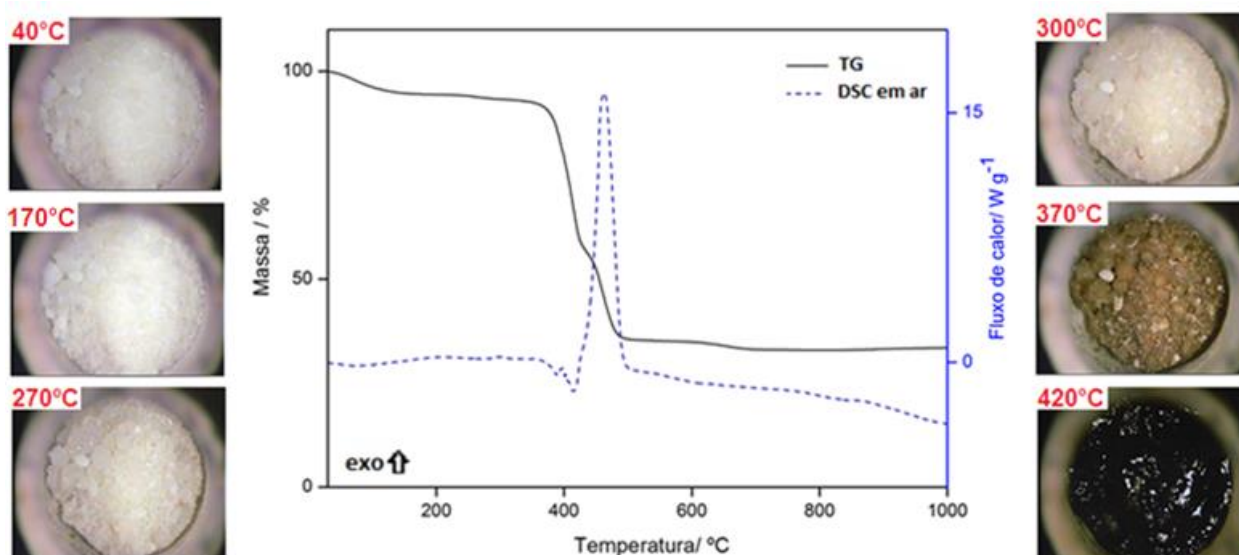


Figura 23 – Curvas TG-DSC, e experimento de HSM em atmosfera de ar do picolinato de disprosio (10,380 mg).

O composto anidro começa a perder massa logo após a desidratação em 180 °C e acima dessa temperatura, podemos observar quatro perdas de massa consecutivas. Entre 180 - 300°C observa-se uma pequena perda de massa de 1,28% com indicio de evento endotérmico em 270°C na curva DSC, referente à decomposição, este dado esta em desacordo com a referência [17] que indica esta etapa como desidratação de moléculas de água coordenadas. Com os dados da HSM pode-se observar que nesta temperatura (270°C) ocorre uma mudança de coloração, bem como compactação da amostra, confirmando a decomposição. A segunda etapa de perda de massa do composto anidro de 35,26% ocorre através de um processo rápido entre 310 - 425°C, com picos endotérmicos em 385 °C e 410 °C na curva DSC, também referentes decomposição da matéria orgânica.

A terceira etapa de perda de massa do composto anidro (21,77%) ocorre através de um processo rápido entre 425 °C - 510 °C com pico exotérmico em 455

°C característico da oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato. Com o auxílio da HSM pode-se notar uma fusão incongruente (funde e começa a decompor simultaneamente) do composto em 420 °C, indicando que a fusão ocorre antes da terceira etapa de perda de massa do composto anidro.

A última perda de massa de 2,23% ocorre através de um processo lento entre 510 - 720 °C, sem picos atribuídos na curva DSC, foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. Observa-se apenas indícios de eventos endotérmicos, o que indica que processos exotérmicos também estão ocorrendo, e o saldo energético final não foi suficiente para geração de picos. A perda de massa total acima de 720 °C está de acordo com a formação do óxido de disprósio, Dy₂O₃, como resíduo final ($\Delta m_{\text{calc.}} = 66,45\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 66,53\%$).

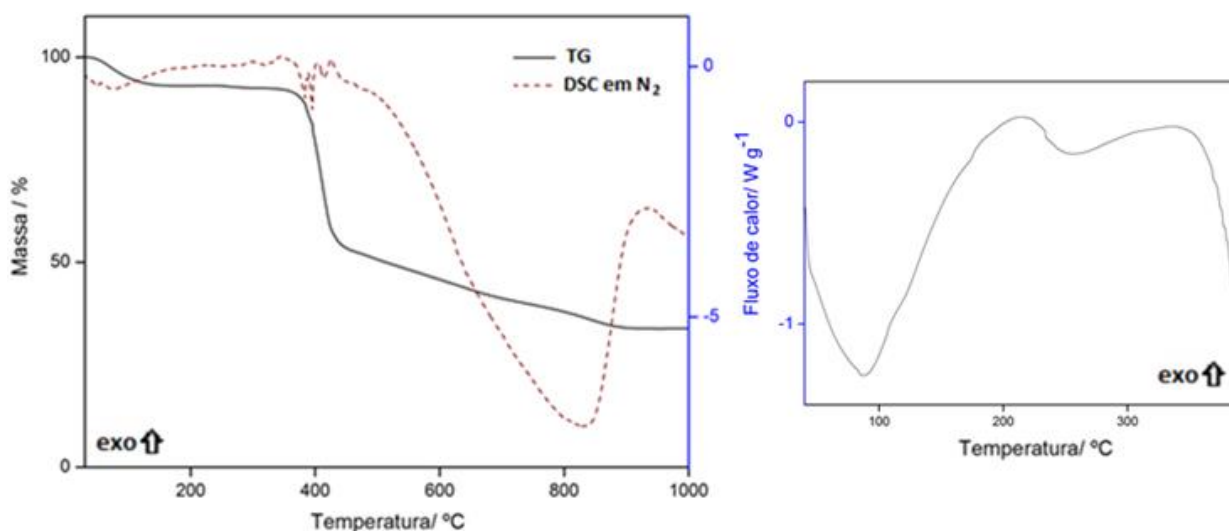


Figura 24 – Curvas TG-DSC (10,387 mg) e DSC (2,510 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato disprósio.

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de disprósio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 24. A desidratação ocorre através de um processo lento até 170°C com picos endotérmicos em 55°C e 85°C na curva DSC. O experimento de DSC mostra o máximo da desidratação em 90 °C correspondente a 151,8 J g⁻¹.

O composto anidro é estável até 220°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro etapas consecutivas de perda de massa. Entre 220 – 310 °C, uma pequena perda de massa é observada com indicio de

evento endotérmico, confirmada pelo experimento de DSC, onde 255 °C é máximo do evento, correspondente a 28,86 J g⁻¹, atribuído decomposição.

A segunda perda de massa do composto anidro ocorre através de um processo rápido entre 330 – 430 °C associado a três picos endotérmicos na curva DSC em 380 °C, 390 °C e 410 °C, atribuídos à decomposição do composto e a pirólise. A fusão do composto observada em atmosfera de ar, não foi passiva de registro no experimento de DSC, uma vez que a fusão ocorre junto com o processo de decomposição, ambos endotérmicos.

As últimas duas perdas de massa consecutivas e/ou sobrepostas entre 430°C - 720°C e 720°C - 910°C ocorrem através de um processo lento, sendo observado somente um pico endotérmico em 830 °C são atribuídas a pirólise dos resíduos carbonáceos.

Composto de hólmio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e os dados obtidos com a HSM em atmosfera de ar são apresentados na figura 25. A primeira perda de massa até 170°C ocorre através de um processo lento com pico endotérmico associado na curva DSC em 100°C e esta atribuída à desidratação do composto, com perda de 1,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 4,84\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 4,83\%$).

O composto anidro é estável até 215°C e acima dessa temperatura perde massa em quatro etapas. A primeira perda de massa correspondente a 2,34% ocorre através de um processo lento entre 215°C - 295°C, com pico endotérmico na curva DSC em 280 °C. As imagens da microscopia mostram em 250°C uma mudança de coloração, bem como compactação da amostra, atribuída a decomposição do composto.

A segunda etapa ocorre através de um processo rápido, correspondente a 38,05% de perda de massa entre 330°C - 435°C, com picos endotérmicos em 385°C e 415°C na curva DSC, atribuídos a decomposição do composto e/ou fusão incongruente, como observado para o composto de disprósio. Com auxílio da técnica de HSM nota-se que o picolinato de hólmio funde em temperatura mais baixa que o picolinato de disprósio, logo após o início da perda de massa referente a esta etapa, onde na temperatura de 360 °C esta totalmente na forma líquida.

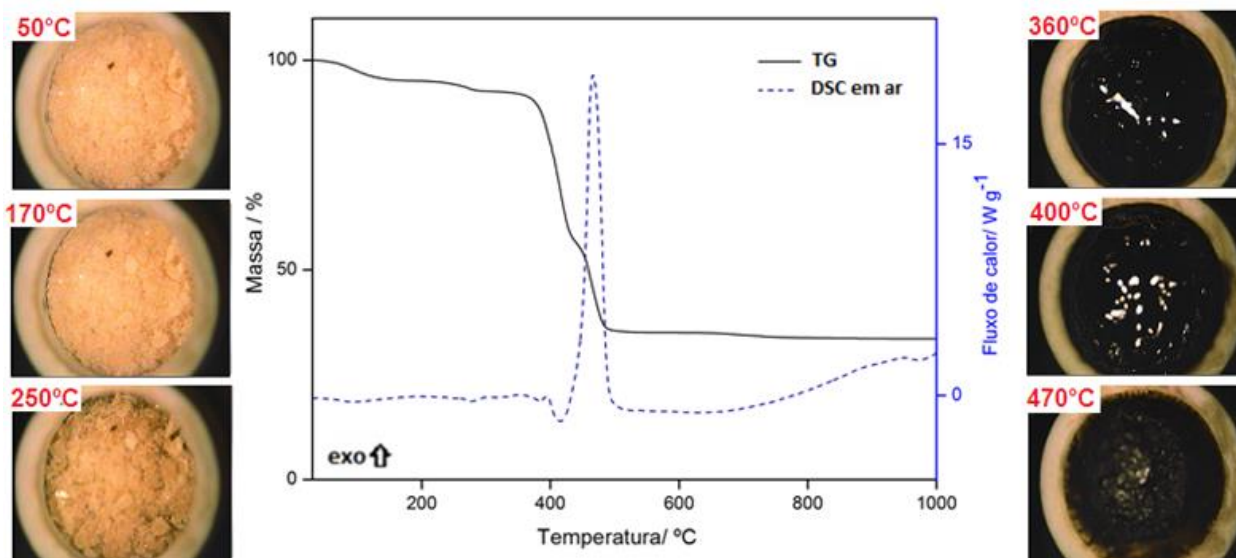


Figura 25 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de hólmio (10,482 mg).

As duas ultimas etapas entre 435°C - 500°C e 500 - 880°C ocorrem através de um processo rápido e outro lento, respectivamente. A primeira, correspondente a 22,35% de perda de massa está associada ao pico agudo em 455 °C na curva DSC e foi atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato. A ultima etapa, correspondente a 1,77% de perda de massa, não exhibe pico na curva DSC pelo mesmo motivo discutido anteriormente, e foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. A perda de massa total acima de 800 °C esta de acordo com a formação óxido de hólmio, Ho_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{\text{calc.}} = 66,16\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 66,45\%$).

A figura 26 mostra as curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de hólmio em atmosfera de nitrogênio. A primeira etapa entre 30°C - 170°C, com pico endotérmico em 100 °C refere-se a desidratação do composto. O experimento de DSC também mostra um largo evento endotérmico referente a esta etapa com máximo em 105°C, correspondente a 159,4 J g⁻¹.

Em atmosfera de nitrogênio o composto anidro é estável até 190°C, onde acima dessa temperatura observam-se quatro etapas de perda de massa. A primeira ocorre através de um processo lento entre 190°C - 290°C com início de evento endotérmico em 280°C na curva DSC, confirmada pelo experimento de DSC onde se observa um largo evento endotérmico, com picos 237 °C e 271 °C, correspondente a 30,94 J g⁻¹. A segunda, entre 330°C - 430°C ocorre através de um

processo rápido, atribuído à decomposição do composto e a pirólise, com picos endotérmicos em 385°C e 415°C.

As duas últimas etapas consecutivas e/ou sobrepostas ocorrem através de um processo lento de perda de massa entre 430°C - 730°C e 730°C - 1000°C, onde nesta última, não há formação de resíduo estável até a temperatura final de análise e somente um evento endotérmico pode ser visualizado a 960°C na curva DSC. Essas etapas são atribuídas à pirólise dos resíduos carbonáceos.

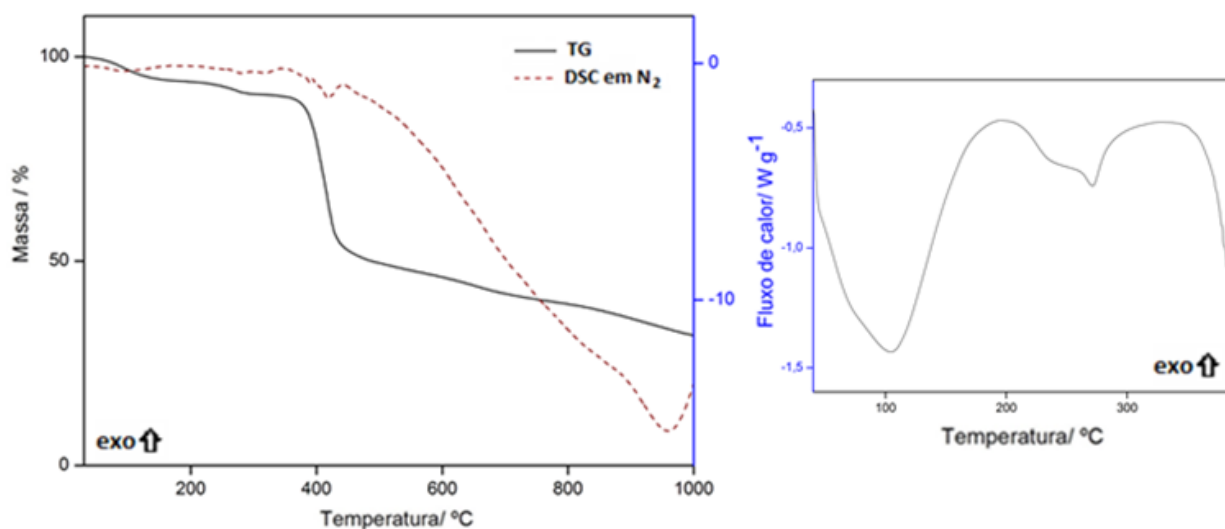


Figura 26 – Curvas TG-DSC (10,325 mg) e DSC (2,509 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de hólmio.

Composto de Érbio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas do picolinato érbio em atmosfera de ar são apresentadas na figura 27, juntamente com os dados obtidos na microscopia hot-stage (HSM). A primeira perda de massa entre 30-170°C com pico endotérmico associado na curva DSC em 90°C foi atribuída à desidratação do composto, com perda de 2,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 7,78\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 7,47\%$).

Após a desidratação o composto é estável até 190°C sendo a segunda perda de massa entre 190°C – 290°C quase que imperceptível (0,87%) na curva TG, com apenas um indício de evento endotérmico na curva DSC associado a esta etapa. Com o auxílio do experimento de HSM podemos observar em 210°C a decomposição do composto com desprendimento de gás característica para todos

os composto da série dos pesados e ítrio, indicado pela imagem embaçada do microscópio que posteriormente será discutida com a técnica de EGA (HSM-MS).

A terceira etapa ocorre através de um processo rápido entre 320°C - 430°C, correspondente a 34,49% de perda de massa, com picos endotérmicos em 375°C, 390°C e 415°C referente fusão incongruente do composto e decomposição, sendo confirmada pelas imagens de microscopia.

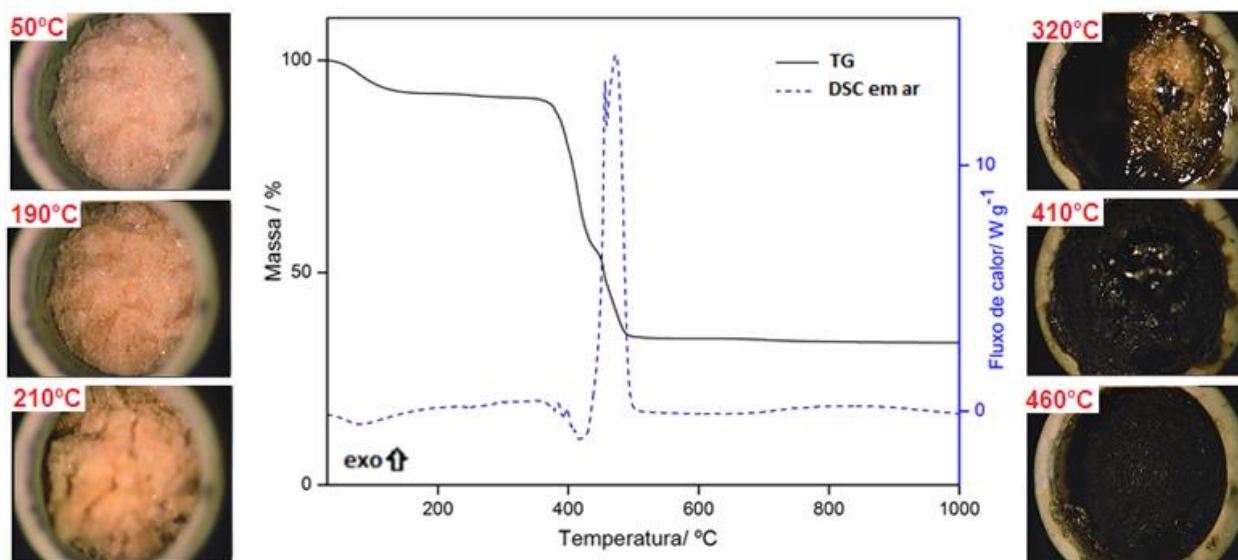


Figura 27– Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de érbio (10,518 mg).

A quarta etapa também ocorre através de um processo rápido correspondente a 22,11% de perda de massa, com picos exotérmicos agudos em 450°C e 465°C na curva DSC, atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A última etapa, que vem sendo observada na série, desde o disprosio, ocorre entre 520°C – 860°C sem evento térmico associado na curva DSC, corresponde a 1,02% de perda de massa e esta atribuído a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. A perda de massa total acima de 860 °C esta de acordo com a formação óxido de érbio, Er_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{calc.} = 66,95\%$ $\Delta m_{TG} = 66,45\%$).

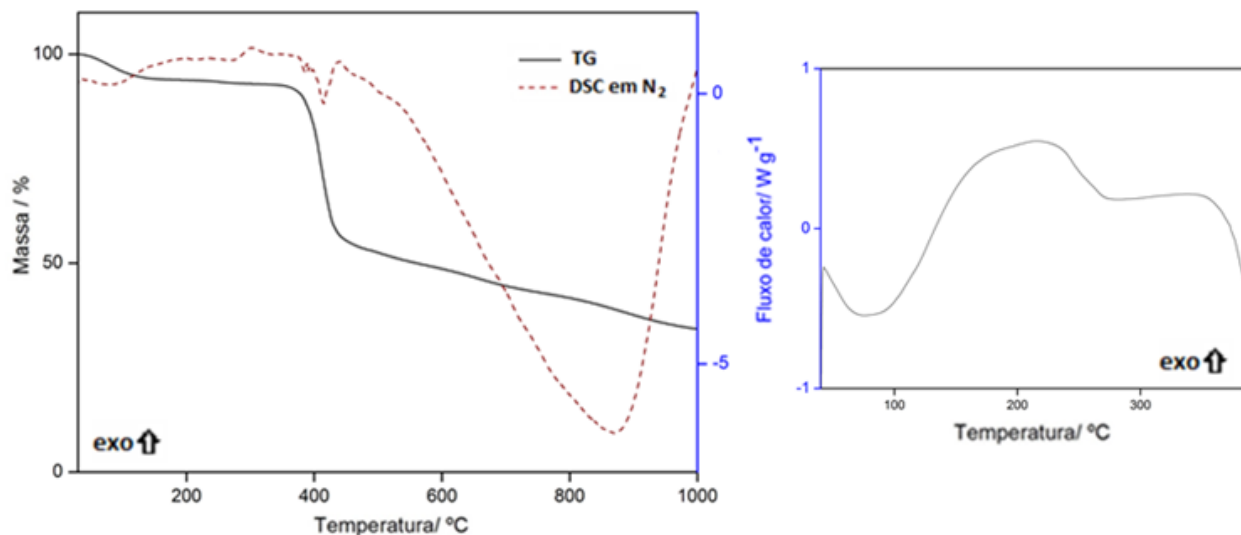


Figura 28 – Curvas TG-DSC (10,278 mg) e DSC (2,532 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de érbio.

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de érbio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 28. A desidratação é observada através de um processo lento até 170°C associada a um pico endotérmico na curva DSC em 93°C. O experimento de DSC mostrou um evento endotérmico na mesma faixa de temperatura, com máximo 93°C correspondente a 88,62 J g⁻¹. O composto anidro é estável até 200°C, e entre 200°C - 290°C a perda de massa ocorre através de um processo lento, com indicio de evento endotérmico em 260°C, confirmada no experimento de DSC, onde se observa um largo evento endotérmico com máximo em 272 °C correspondente a 29,24 J g⁻¹.

A terceira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 330°C – 435 °C, com picos endotérmicos em 385°C, 390°C e 415 °C na curva DSC, atribuído à decomposição e pirólise do composto.

As duas ultimas etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 435°C - 695°C e 695°C - 1000°C ocorrem através de um processo lento de perda de massa, onde nesta ultima, não há formação de resíduo estável até a temperatura final de análise, como no composto de hólmio, e somente um evento endotérmico pode ser visualiza a 870°C na curva DSC. Essas etapas são atribuídas à pirólise dos resíduos carbonáceos.

Composto de Túlio (III)

A figura 29 mostra os dados obtidos com a HSM e as curvas TG-DSC simultâneas em atmosfera de ar do composto de túlio.

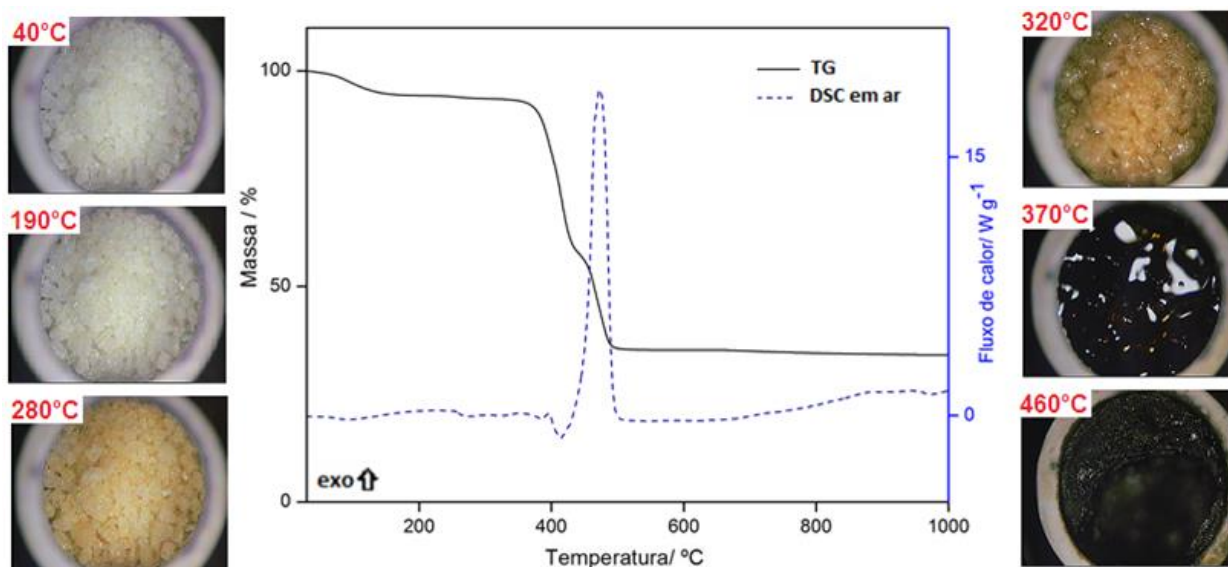


Figura 29 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de túlio (10,389 mg).

A primeira perda de massa entre 30-170°C com pico endotérmico associado na curva DSC em 100°C foi atribuída à desidratação do composto, com perda de 2 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 6,31\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 5,53\%$). O composto anidro é estável até 230°C e acima dessa temperatura, podemos observar quatro perdas de massa consecutivas.

A primeira ocorre através de um processo lento entre 230 - 310°C com indicio de evento endotérmico na curva DSC em 270°C com 0,72% de perda de massa, atribuído a decomposição e acompanhada pela mudança de coloração na HSM.

A segunda etapa de perda de massa do composto anidro de 34,41% ocorre através de um processo rápido entre 330 - 430°C, com picos endotérmicos em 380 °C e 410 °C na curva DSC, também referentes decomposição da matéria orgânica e fusão incongruente. Com os dados da HSM pode-se observar em 320°C que a decomposição ocorre com desprendimento de gás mesmo antes da temperatura registrada na TG, e em 370°C o composto já esta totalmente na forma liquida.

A terceira etapa de perda de massa do composto anidro (22,84%) ocorre através de um processo rápido entre 430 °C - 490 °C com pico exotérmico em 465 °C característico da oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos

liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A última perda de massa de 1,68% ocorre através de um processo lento entre 490 - 920 °C, sem picos atribuídos na curva DSC, foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. Não foi observado evento térmico na curva DSC, o que indica que processos endotérmicos e exotérmicos estão ocorrendo simultaneamente, e o saldo energético final não foi suficiente para geração de picos. A perda de massa total acima de 920 °C está de acordo com a formação do óxido de túlio, Tm_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{calc.} = 66,23\%$ $\Delta m_{TG} = 65,92\%$).

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de túlio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 30. A desidratação ocorre através de um processo lento até 170°C com pico endotérmico em 110 °C na curva DSC. O experimento de DSC mostra um largo evento endotérmico na faixa de temperatura referente a desidratação, com máximo em 103 °C correspondente a 168,6 J g⁻¹.

O composto anidro é estável até 200°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro etapas de perda de massa. Entre 200 – 330 °C, uma pequena perda de massa é observada com indicio de evento endotérmico, confirmada pelo experimento de DSC, onde 255 °C é máximo do evento, correspondente a 20,08 J g⁻¹, atribuído decomposição.

A segunda perda de massa do composto anidro ocorre através de um processo rápido entre 330 – 385 °C associado a um pico endotérmicos na curva DSC em 410 °C atribuídos à decomposição do composto e a pirólise. A fusão do composto observada em atmosfera de ar, não foi passiva de registo no experimento de DSC, uma vez que a fusão ocorre junto com o processo de decomposição, ambos endotérmicos.

As últimas duas perdas de massa consecutivas e/ou sobrepostas entre 385°C - 700°C e 700°C - 900°C ocorrem através de um processo lento, sendo observado picos endotérmicos em 435 °C, 500°C e 830 °C, atribuídas a pirólise dos resíduos carbonáceos.

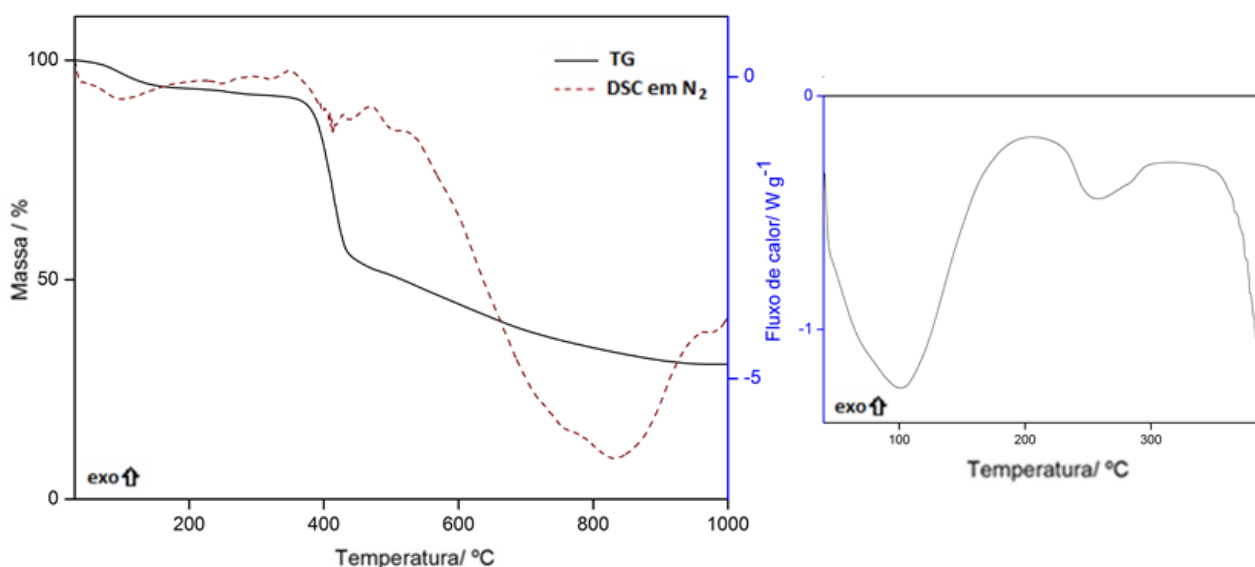


Figura 30 – Curvas TG-DSC (10,418 mg) e DSC (2,532 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de túlio.

Composto de Itérbio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e os dados obtidos com a HSM em atmosfera de ar são apresentados na figura 31. A primeira perda de massa até 170°C ocorre através de um processo lento com pico endotérmico associado na curva DSC em 100°C e esta atribuída à desidratação do composto, com perda de 1,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 4,77\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 4,73\%$).

O composto anidro é estável até 210°C e acima dessa temperatura perde massa em quatro etapas. A primeira perda de massa correspondente a 2,86% ocorre através de um processo lento entre 210°C - 300°C, com pico endotérmico na curva DSC em 275 °C. As imagens da microscopia mostram em 250°C uma mudança de coloração, e em 300°C desprendimento de gás, atribuídos a decomposição do composto. A segunda etapa ocorre através de um processo rápido, correspondente a 32,97% de perda de massa entre 330°C - 430°C, com picos endotérmicos em 380°C e 415°C na curva DSC, atribuídos a decomposição do composto e fusão incongruente, como observado na imagem a 390°C.

As duas últimas etapas entre 430°C - 500°C e 500-920°C ocorrem através de um processo rápido e outro lento, respectivamente. A primeira, correspondente a 23,14% de perda de massa está associada ao pico agudo em 455 °C na curva DSC e foi atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado

de carbonato. A última etapa, correspondente a 1,10% de perda de massa, apresenta indício de evento térmico em 670°C na curva DSC e foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. A perda de massa total acima de 920 °C esta de acordo com a formação óxido de itérbio, Yb_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{\text{calc.}} = 65,21\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 64,98\%$).

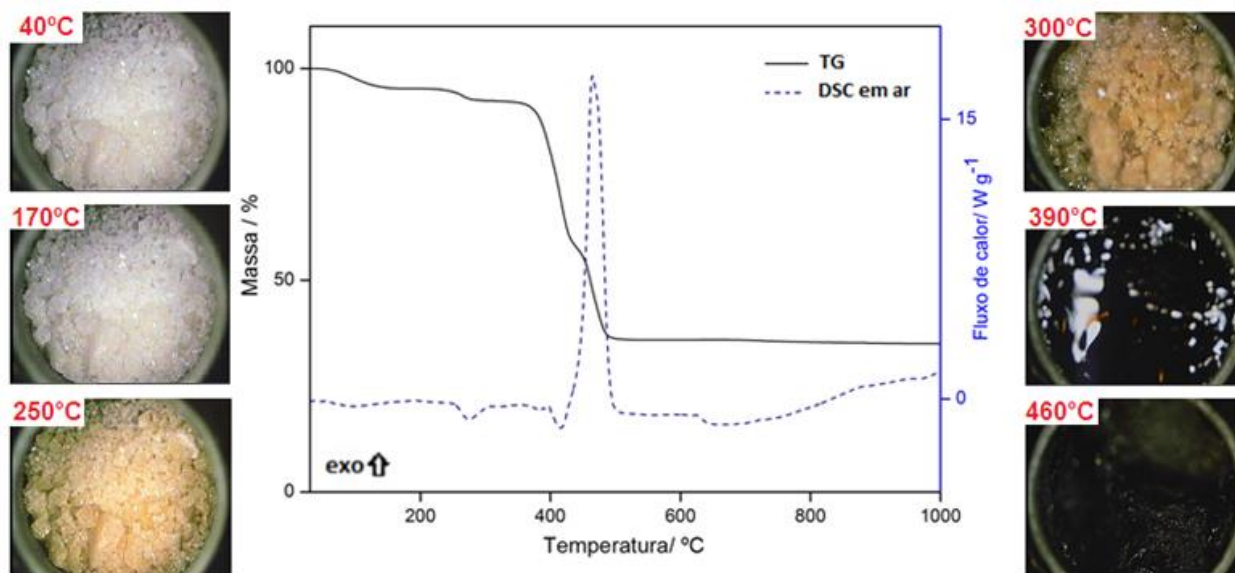


Figura 31 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de itérbio (10,418 mg).

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de itérbio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 32. A desidratação é observada através de um processo lento até 170°C associada a um pico endotérmico na curva DSC em 110°C. O experimento de DSC mostrou um evento endotérmico na mesma faixa de temperatura, com máximo 104°C correspondente a $212,5 \text{ J g}^{-1}$. O composto anidro é estável até 200°C, e entre 200°C - 310°C a perda de massa ocorre através de um processo lento, com indicio de evento endotérmico em 275°C, confirmada no experimento de DSC, onde se observa um série de eventos endotérmicos ocorrendo simultaneamente, com máximo em 264 °C correspondente a $22,86 \text{ J g}^{-1}$.

A terceira perda de massa ocorre através de um processo rápido entre 330°C – 440 °C, com pico endotérmico 420 °C na curva DSC, atribuído à decomposição e pirólise do composto.

As duas últimas etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 440°C - 735°C e 735°C - 1000°C ocorrem através de um processo lento de perda de massa, onde nesta última, não há formação de resíduo estável até a temperatura final de análise, como em outros composto da série dos pesados estudados neste trabalho em

atmosfera de nitrogênio, e somente um evento endotérmico pode ser visualiza a 930°C na curva DSC. Essas etapas são atribuídas à pirólise dos resíduos carbonáceos.

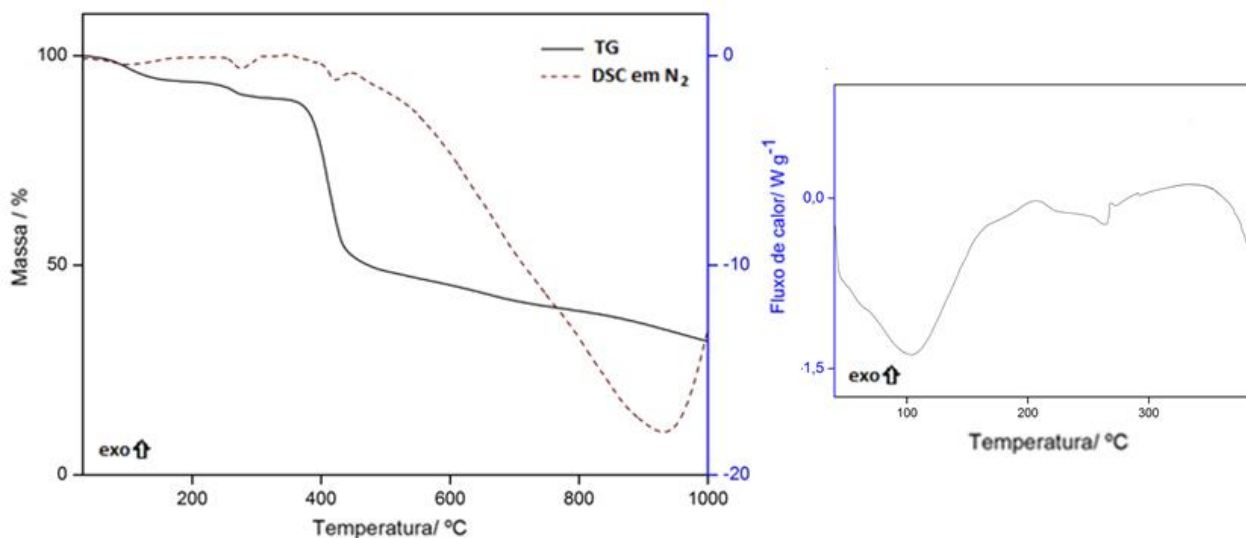


Figura 32 – Curvas TG-DSC (10,319 mg) e DSC (2,474 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de itérbio.

Composto de Lutécio (III)

A figura 33 mostra os dados obtidos com a HSM e as curvas TG-DSC simultâneas em atmosfera de ar do composto de lutécio. A primeira perda de massa entre 30-170°C com pico endotérmico associado na curva DSC em 100°C foi atribuída à desidratação do composto, com perda de 1,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 4,76\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 5,44\%$).

O composto anidro é estável até 220°C e acima dessa temperatura, podemos observar quatro perdas de massa consecutivas. A primeira ocorre através de um processo lento entre 220 - 310°C sem evento associado na curva DSC com 0,55% de perda de massa, atribuído a decomposição e acompanhada pela mudança de coloração na HSM.

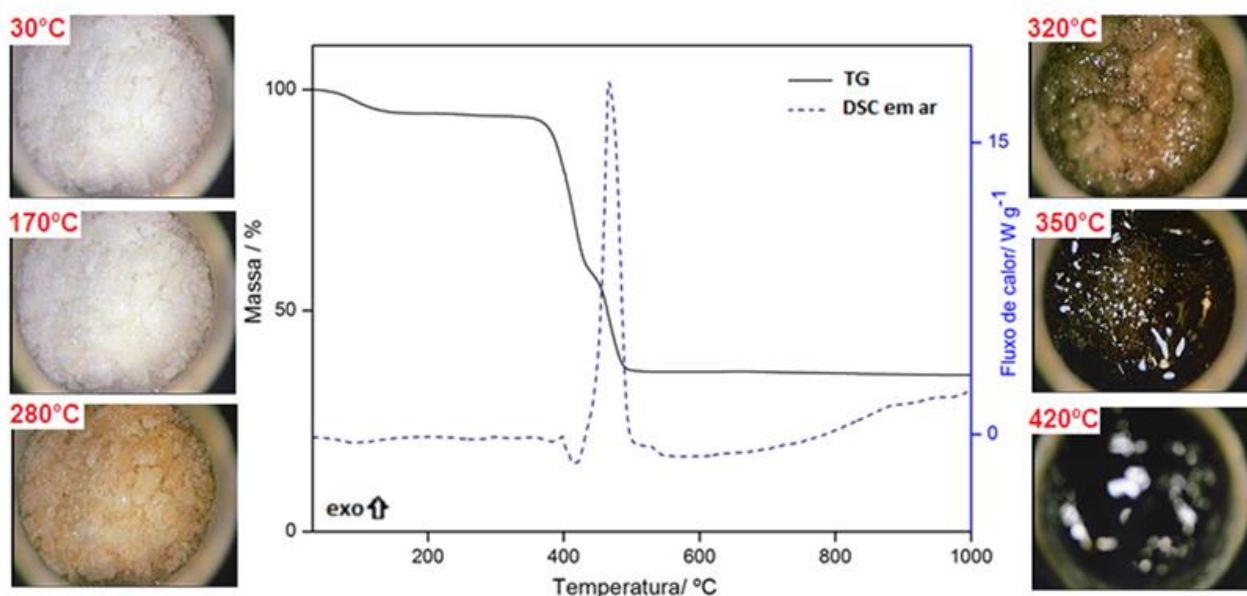


Figura 33 – Curvas TG-DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de lutécio (10,358 mg).

A segunda etapa de perda de massa do composto anidro de 33,99% ocorre através de um processo rápido entre 330 - 430°C, com picos endotérmicos em 380 °C e 415 °C na curva DSC, também referentes decomposição da matéria orgânica e fusão incongruente. Com os dados da HSM pode-se observar em 320°C que a decomposição ocorre com desprendimento de gás mesmo antes da temperatura registrada na TG, e em 350°C o composto já esta totalmente na forma líquida.

A terceira etapa de perda de massa do composto anidro (23,19%) ocorre através de um processo rápido entre 430 °C - 490 °C com pico exotérmico em 460 °C característico da oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato.

A ultima perda de massa de 1,64% ocorre através de um processo lento entre 490 - 920 °C, com pico exotérmico na curva DSC em 525 °C, foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. A perda de massa total acima de 920 °C está de acordo com a formação do óxido de lutécio, Lu_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{\text{calc.}} = 65,05\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 64,60\%$).

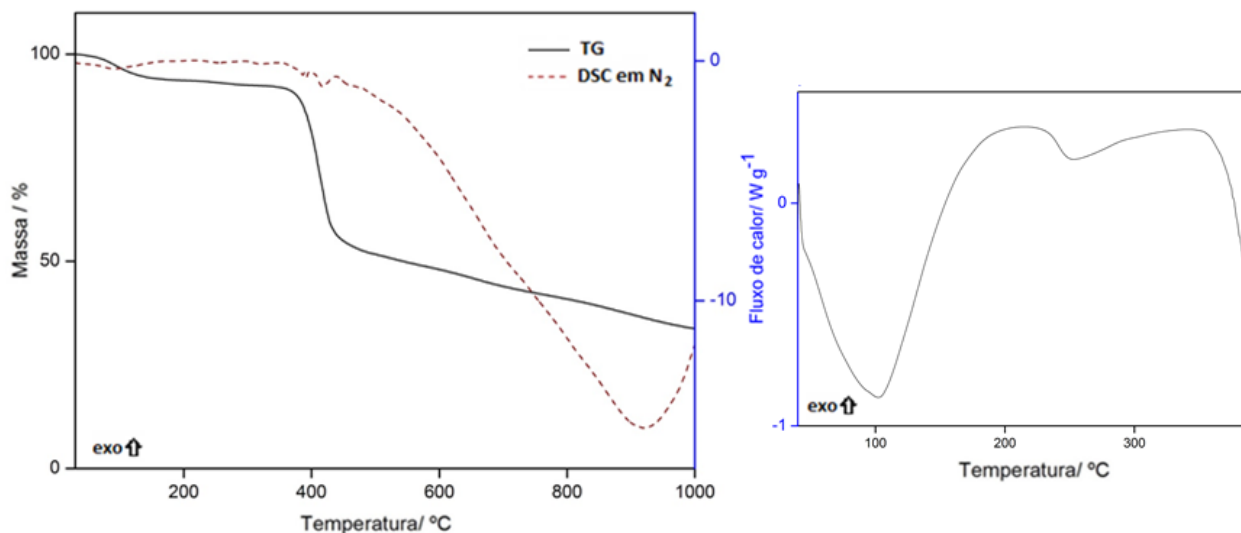


Figura 34 – Curvas TG-DSC (10,444 mg) e DSC (2,493 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de lutécio.

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de lutécio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 34. A desidratação ocorre através de um processo lento até 170°C com pico endotérmico em 100 °C na curva DSC. O experimento de DSC mostra um largo evento endotérmico nessa faixa de temperatura, com máximo em 103 °C correspondente a 199,8 J g⁻¹.

Em atmosfera de nitrogênio, o composto anidro é estável até 180°C e acima dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro etapas de perda de massa. Entre 180 – 290 °C, uma pequena perda de massa é observada com evento endotérmico em 253 °C, confirmada pelo experimento de DSC, onde 255 °C é máximo do evento, correspondente a 14,95 J g⁻¹, atribuído decomposição.

A segunda perda de massa do composto anidro ocorre através de um processo rápido entre 340 – 435 °C associado a picos endotérmicos na curva DSC em 405 °C, 410 °C e 415 °C atribuídos à decomposição do composto e a pirólise. A fusão do composto observada em atmosfera de ar, não foi passiva de registro no experimento de DSC, uma vez que a fusão ocorre junto com o processo de decomposição, ambos endotérmicos.

As últimas duas etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 435°C - 760°C e 760 °C – 1000 °C ocorrem através de um processo lento, com um pico endotérmico em 920 °C na curva DSC, atribuídas a pirólise dos resíduos carbonáceos e como já visto para outros compostos da série, não há formação de resíduo estável até a temperatura final de análise.

Composto de Ítrio (III)

As curvas TG-DSC simultâneas e os dados obtidos com a HSM em atmosfera de ar são apresentados na figura 35. A primeira perda de massa até 170°C ocorre através de um processo lento com pico endotérmico associado na curva DSC em 100°C e esta atribuída à desidratação do composto, com perda de 1,5 H₂O ($\Delta m_{\text{calc.}} = 5,60\%$ $\Delta m_{\text{TG}} = 5,85\%$).

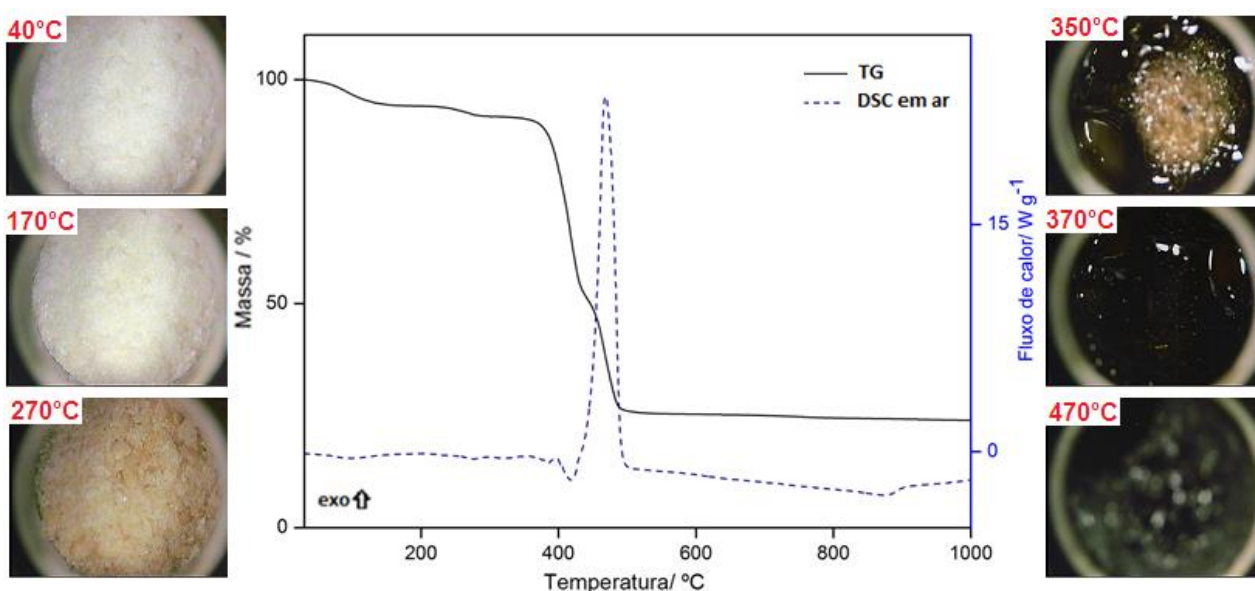


Figura 35 – Curvas TG- DSC e experimento HSM em atmosfera de ar do picolinato de ítrio (10,292 mg).

O composto anidro é estável até 210°C e acima dessa temperatura perde massa em quatro etapas. A primeira perda de massa correspondente a 2,20% ocorre através de um processo lento entre 210°C - 290°C, com pico endotérmico na curva DSC em 270 °C. As imagens da microscopia mostram em 270°C uma mudança de coloração, atribuídos a decomposição do composto. A segunda etapa ocorre através de um processo rápido, correspondente a 38,97% de perda de massa entre 335°C - 430°C, com picos endotérmicos em 385°C e 415°C na curva DSC, atribuídos a decomposição do composto e fusão incongruente. Pela HSM observa-se que em 350°C o composto está totalmente na forma líquida.

As duas últimas etapas entre 430°C - 500°C e 500-940°C ocorrem através de um processo rápido e outro lento, respectivamente. A primeira, correspondente a 27,07% de perda de massa está associada ao pico agudo em 460 °C na curva DSC

e foi atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonáceo e derivado de carbonato. A última etapa, correspondente a 1,96% de perda de massa, apresenta indício de evento térmico em 870°C na curva DSC e foi atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato. A perda de massa total acima de 940 °C está de acordo com a formação de óxido de ítrio, Y_2O_3 , como resíduo final ($\Delta m_{calc.} = 76,59\%$ $\Delta m_{TG} = 76,02\%$).

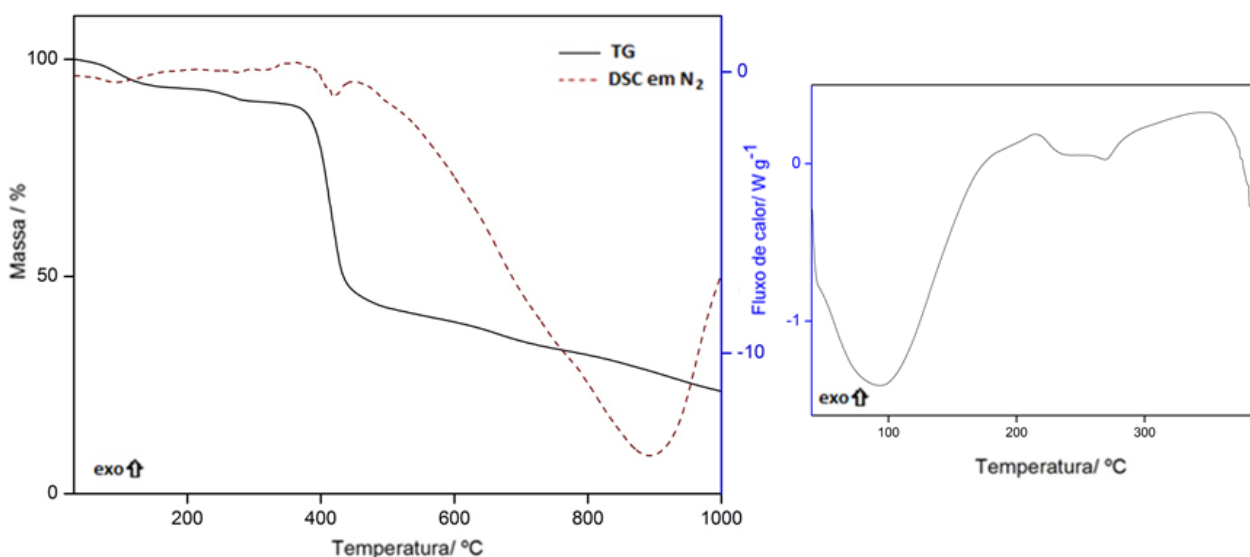


Figura 36 – Curvas TG-DSC (10,376 mg) e DSC (2,539 mg) em atmosfera de nitrogênio do picolinato de ítrio.

As curvas TG-DSC simultâneas e a curva DSC do picolinato de ítrio em atmosfera de nitrogênio são apresentadas na figura 36. A desidratação é observada através de um processo lento até 170°C associada a um pico endotérmico na curva DSC em 110°C. O experimento de DSC mostrou um evento endotérmico na mesma faixa de temperatura, com máximo em 97°C correspondente a 236,2 J g⁻¹. O composto anidro é estável até 200°C, e entre 200°C - 290°C a perda de massa ocorre através de um processo lento, com indício de evento endotérmico em 275°C, confirmada no experimento de DSC, onde se observa um série de eventos endotérmicos ocorrendo simultaneamente, com máximo em 270°C correspondente a 22,62 J g⁻¹.

A segunda perda de massa do composto anidro ocorre através de um processo rápido entre 320 – 440 °C associado a um pico endotérmico na curva DSC em 415 °C, atribuídos à decomposição e pirólise do composto. A fusão, como no composto de lutécio e nos demais compostos da série dos pesados que apresentam

este fenômeno, não foi passiva de registro no experimento de DSC, uma vez que esta ocorre junto com a decomposição e a pirólise, todos endotérmicos.

As últimas duas etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 440°C - 710°C e 710°C - 1000°C ocorrem através de um processo lento, com pico endotérmico em 890°C, atribuídas a pirólise dos resíduos carbonáceos e como em outros compostos da série não há formação de resíduo estável até a temperatura final de análise.

4.5 Análise dos gases liberados (EGA)

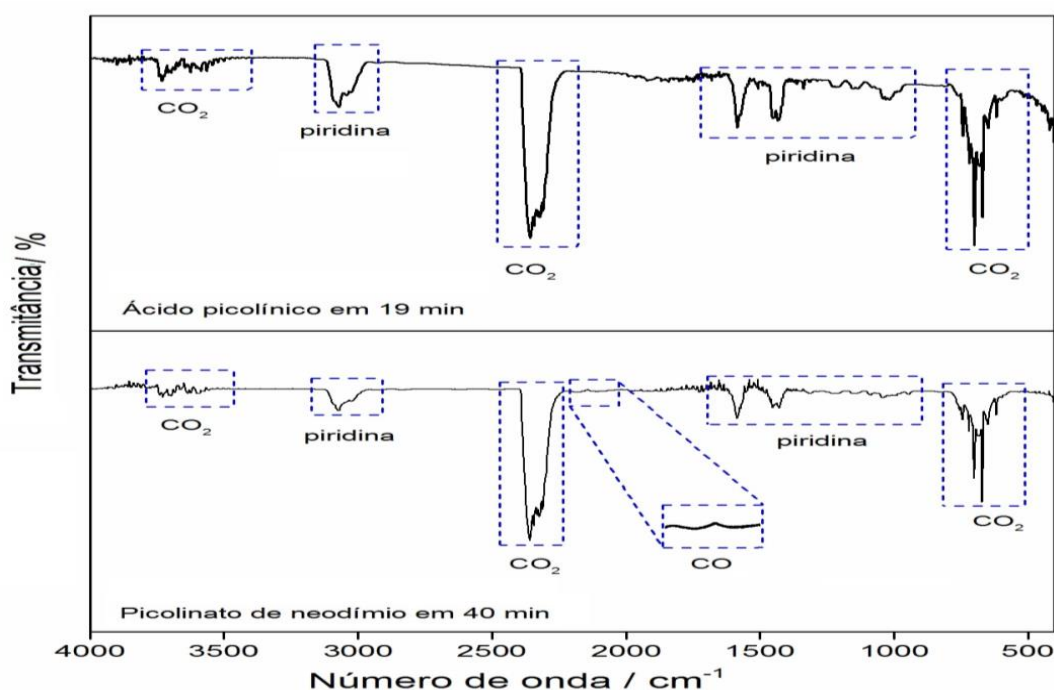


Figura 37- Espectros FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do ácido picolínico e do composto de neodímio como representativo da série dos pesados.

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do ácido picolínico, do sal de sódio, bem como para os compostos estudados neste trabalho foram monitorados por FTIR.

Os principais produtos gasosos encontrados foram piridina e CO₂ para o ácido picolínico em ambas as atmosferas. Piridina, CO e CO₂ foram encontrados para os demais compostos em ambas as atmosferas.

O espectro de FTIR dos produtos gasosos eliminados durante a decomposição térmica do ácido picolínico e do picolinato de neodímio, utilizado como representativo para os demais compostos são apresentados na Figura 37.

A Fig. 38 mostra a decomposição do picolinato de térbio monitorado usando HSM-MS com uma atmosfera inerte. Três produtos gasosos majoritários até 450 °C foram monitorados: água (18 Da), dióxido de carbono (44 Da) e piridina (79 Da). A piridina foi confirmada pelo monitoramento dos íons do fragmento de piridina (26, 27, 39 e 52 Da).

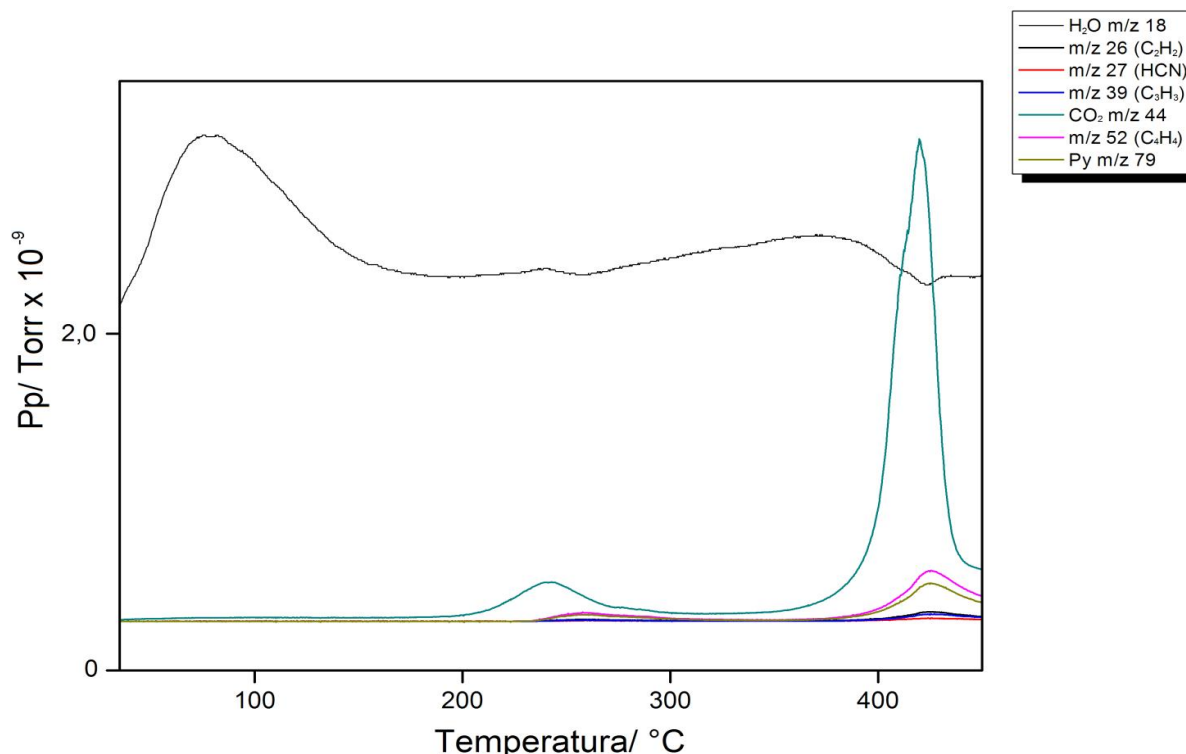


Figura 38 - Espectro de massa dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do composto de térbio em atmosfera de hélio como representativo para a série dos pesados.

Os resultados confirmam aqueles apresentados pela técnica TG-DSC-FTIR, sendo a água o único produto durante a desidratação (picolinato pesados) e piridina e CO₂ aparente durante a fase de decomposição. O HSM-MS indica que tanto a água e dióxido de carbono são liberados durante a decomposição, e o acompanhamento dos íons fragmentados indica que o processo é mais complexo do que o sugerido pelo FTIR.

4.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Quando os ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem e são substituídas por duas novas bandas no espectro de infravermelho. O íon carboxilato (COO⁻) dá origem a duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}), observada

entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_s), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por uma das seguintes formas [45,46]:

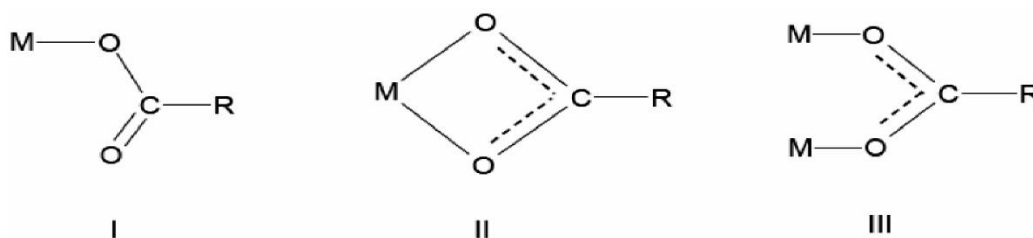


Figura 39 - Estrutura proposta para os tipos de ligação metal-ligante: (I) complexos unidentados, (II) complexos quelantes-bidentados e (III) complexos em ponte.

Através de estudos em espectros infravermelhos de vários acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por difração de raios X, Deacon e Phillips [46] concluíram que: considerando-se o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$] para a estrutura I (Figura 39), os valores de Δ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante. Para compostos envolvendo a estrutura II o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de Δ iguais a 164 (iônico), 228 (unidentado), 42 (bidentado), 169 (ligação em ponte).

As frequências de vibração do $\nu_s \text{COO}^-$ são deslocadas para menores frequências e as frequências de vibração do $\nu_{ass} \text{COO}^-$ são deslocadas para maiores frequências nos compostos em comparação com o sal de sódio e estes dados sugerem que o grupo carboxilato participa na coordenação dos íons lantanídeos.

Os valores de $\Delta\nu (\nu_{ass}\text{COO}^- - \nu_s\text{COO}^-)$ para os compostos sintetizados são muito maiores do que aqueles calculados para o sal de sódio, sugerindo que a coordenação é realizada através do grupo carboxilato do picolinato em um modo monodentado [46], de acordo com a ref [47]. A grande similaridade dos espectros sugere que todos os compostos estão coordenados da mesma maneira.

Os dados também são concordantes com a estrutura proposta a partir do monocristal do picolinato de disprósio dihidratado encontrado na literatura [17], onde

apenas um oxigênio participa da coordenação de forma monodentada. A estrutura proposta pode ser visualizada na figura 40.

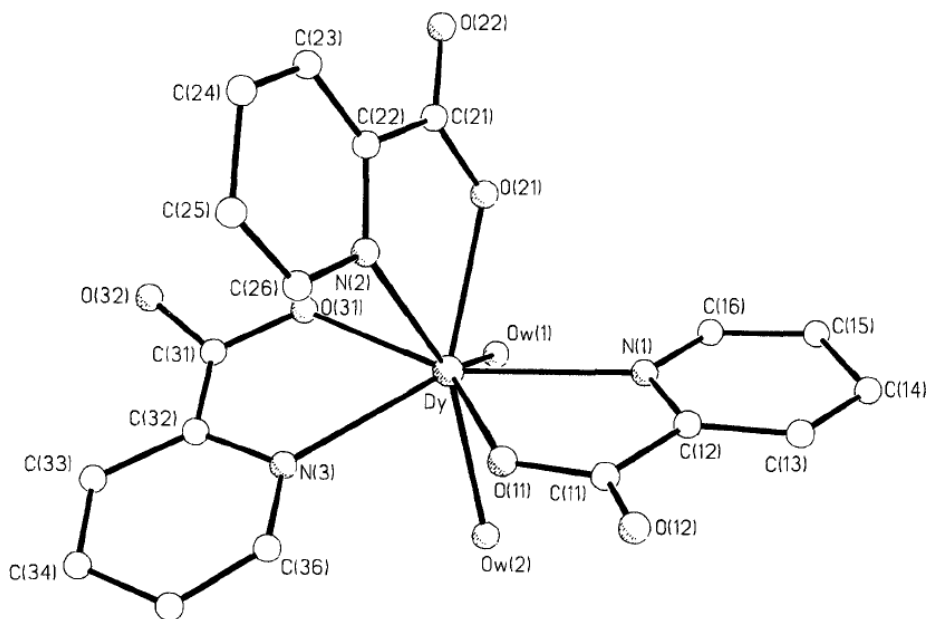


Figura 40 - Estrutura do picolinato de disprósio proposta a partir dos dados de difratometria de raios X de monocristal (Fonte: Referência [17])

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido picolínico, picolinato de sódio e dos picolinatos de lantanídeos leves (La - Gd) são apresentados na figura 41. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos picolinatos de lantanídeos pesados são apresentados na figura 42. A análise foi focada principalmente na região entre $1800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ para atribuição dos sítios de coordenação, segundo o referencial citado. Para o sal de sódio as bandas localizadas em 1564 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de vibração do estiramento assimétrico do grupo carboxilato ($\nu_{\text{ass}} \text{COO}^-$) e estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$), respectivamente [45]. Os dados espectroscópicos dos estiramentos simétricos e assimétricos em comparação com o sal de sódio são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Dados espectroscópicos para o picolinato de sódio e os compostos com lantanídeos e ítrio.

Composto	FTIR		
	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sim}}\text{COO}^-/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
NaL	1564s	1390m	174
La(L) ₃	1651s	1338m	313
Ce(L) ₃	1652s	1340m	312
Pr(L) ₃	1654s	1340m	314
Nd(L) ₃	1655s	1342m	313
Sm(L) ₃	1657s	1343m	314
Eu(L) ₃	1659s	1344m	315
Gd(L) ₃	1659s	1345m	314
Tb(L) ₃ .2 H ₂ O	1618s	1372m	246
Dy(L) ₃ .1,5H ₂ O	1618s	1372m	246
Ho(L) ₃ .1,5H ₂ O	1619s	1372m	247
Er(L) ₃ .2,5 H ₂ O	1621s	1371m	250
Tm(L) ₃ . 2 H ₂ O	1622s	1372m	250
Yb(L) ₃ .1,5 H ₂ O	1623s	1372m	251
Lu(L) ₃ .1,5 H ₂ O	1624s	1373m	251
Y(L) ₃ .1,5 H ₂ O	1624s	1373m	251

L = picolinato; $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente.

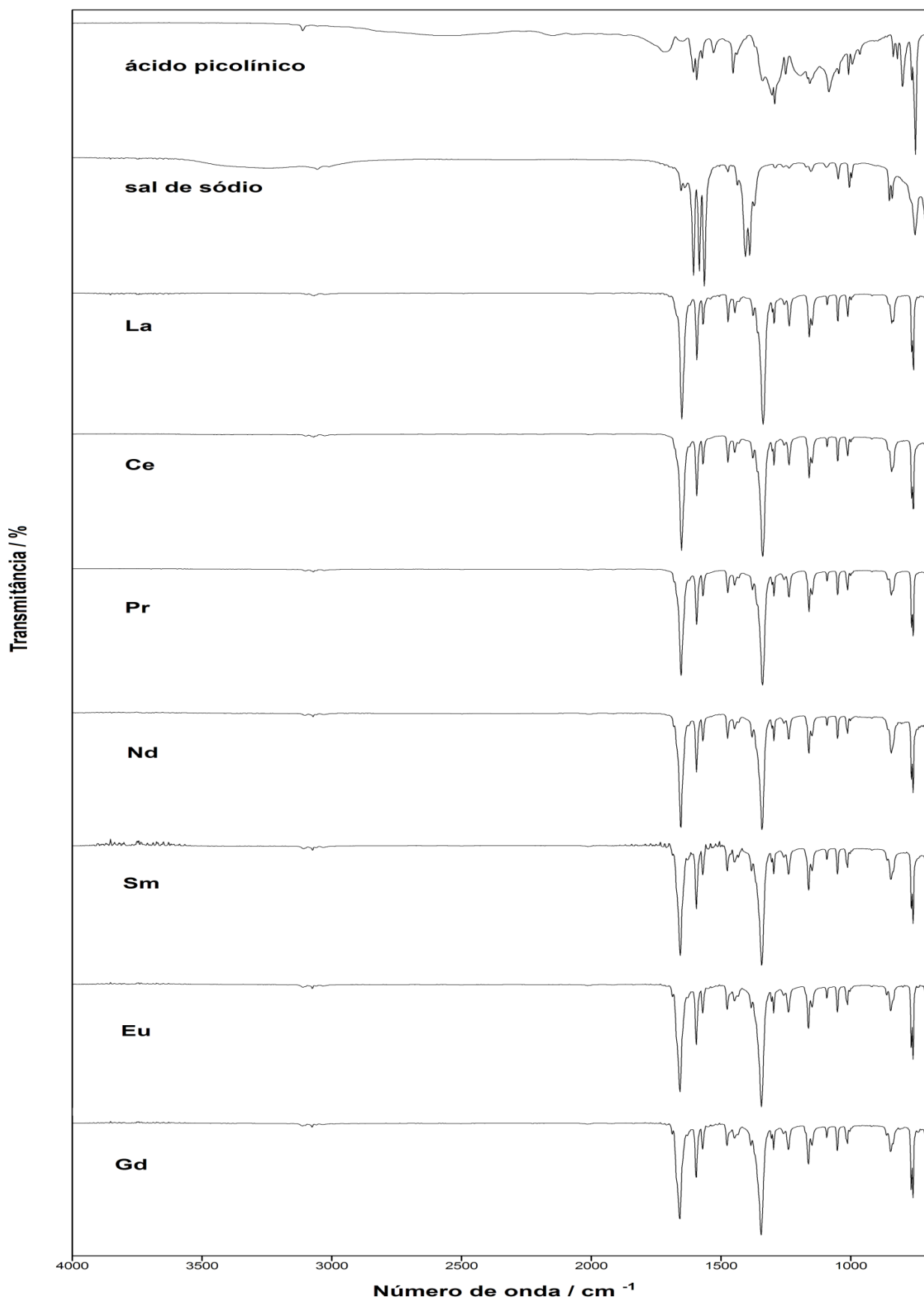


Figura 41 - Espectros na região do infravermelho do ácido picolínico, sal de sódio e dos picolinatos de lantanídeos trivalentes leves (La-Gd) no estado sólido.

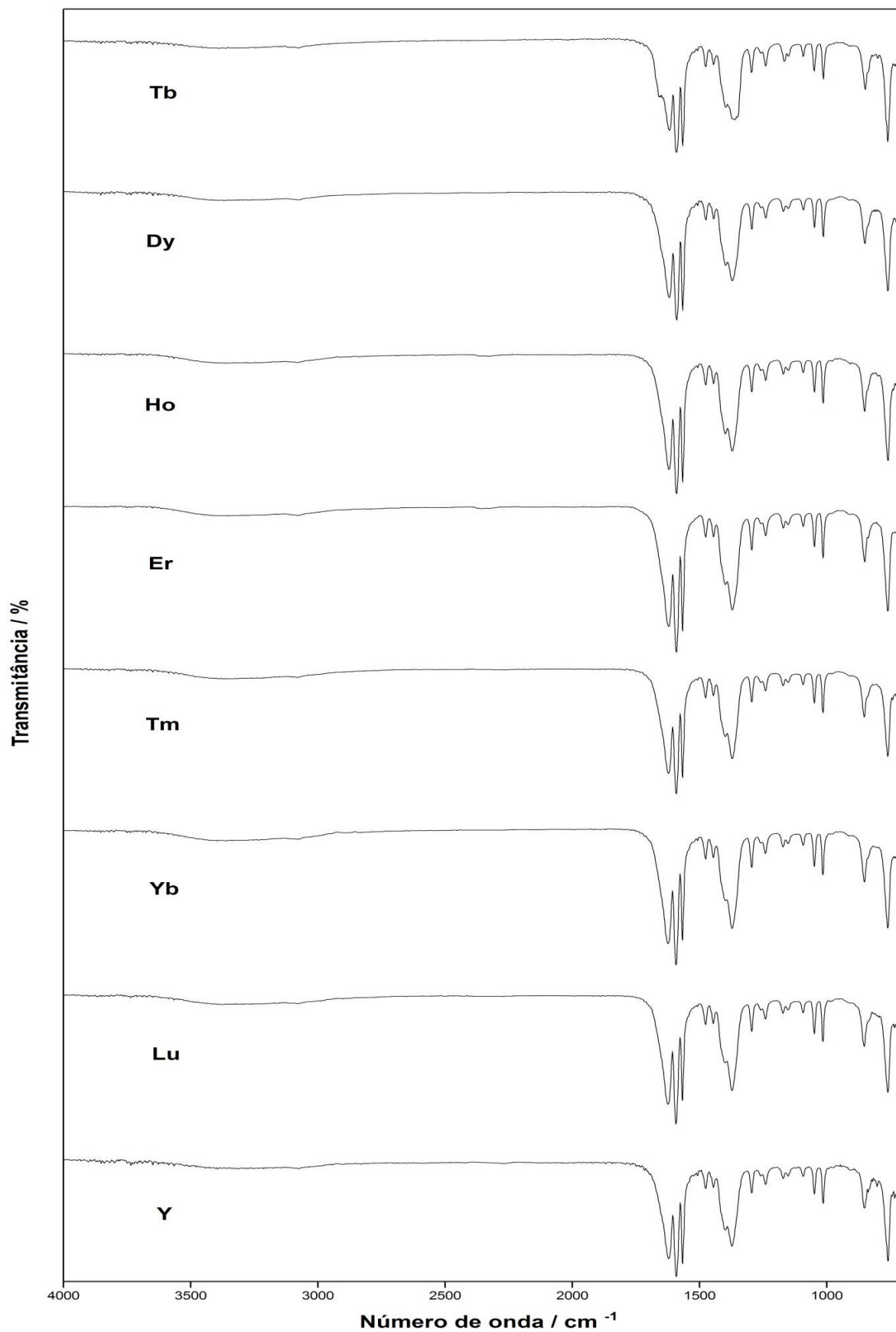


Figura 42 - Espectros na região infravermelho dos picolatos de lantanídeos trivalentes pesados e ítrio (Tb-Lu e Y) no estado sólido.

4.7 Cálculo teórico (DFT)

O cálculo da teoria do funcional da densidade foi realizado para o composto $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$. A estrutura otimizada é mostrada na Fig. 43, como representativa dos outros compostos. A energia mínima calculada foi de $-5,982 \times 10^6$ kcal mol⁻¹, correspondendo à estrutura da Figura 43.

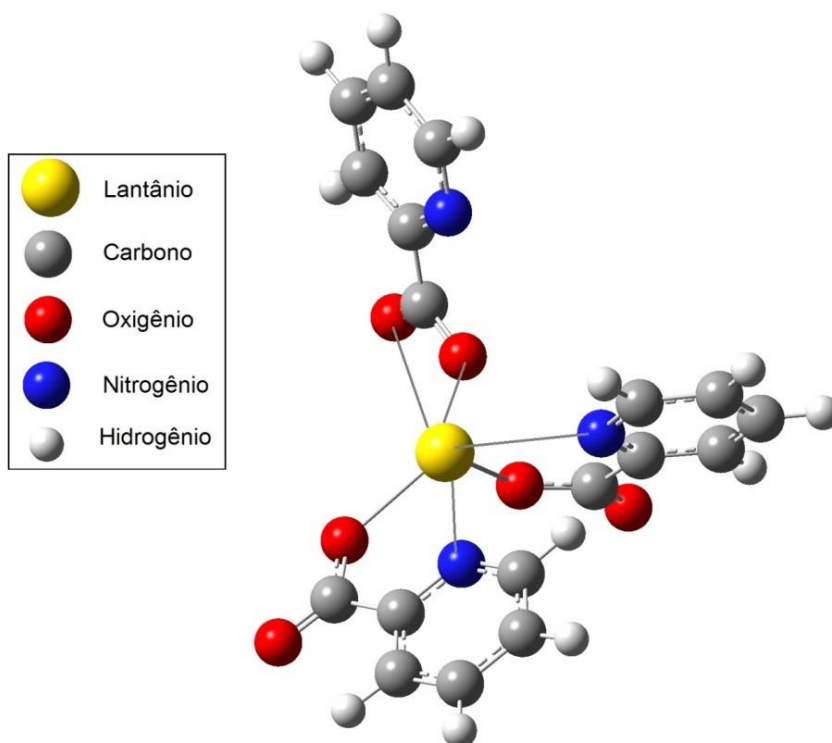


Figura 43 - Estrutura 3D teórica do picolinato de lantânio.

A conformação da molécula sugere que dois picolinatos atuam como ligantes monodentados em relação ao grupo carboxilato e o terceiro picolinato em um modo bidentado, provavelmente devido ao impedimento estérico.

Os dados da estrutura molecular otimizada sugerem que a ligação também ocorre com o átomo de nitrogênio do anel piridina quando o picolinato atua como monodentado, isto é, a coordenação do ligante com os átomos dos metais ocorre pelo nitrogênio e oxigênio formando um quelato.

Como resultado desta coordenação, a densidade de elétrons no ligante picolinato se desloca em direção ao átomo de piridina N, levando a um aumento no número de onda da vibração de alongamento do CN. Essa mudança é atribuída a um efeito indutivo ou a uma combinação de efeito indutivo e ressonância, levando a

um aumento do caráter de dupla ligação do grupo carbonil e uma mudança do número de onda do estiramento de CO para um valor maior [39].

A análise comparativa dos espectros de FTIR experimental (mais estável) e teórico é apresentada na Figura 44 a e b, respectivamente. Existe uma grande similaridade entre os espectros experimentais e teóricos, e os comprimentos e ângulos de ligação estão de acordo com os valores relatados na literatura, uma vez que os cálculos são baseados em complexos em estado gasoso.

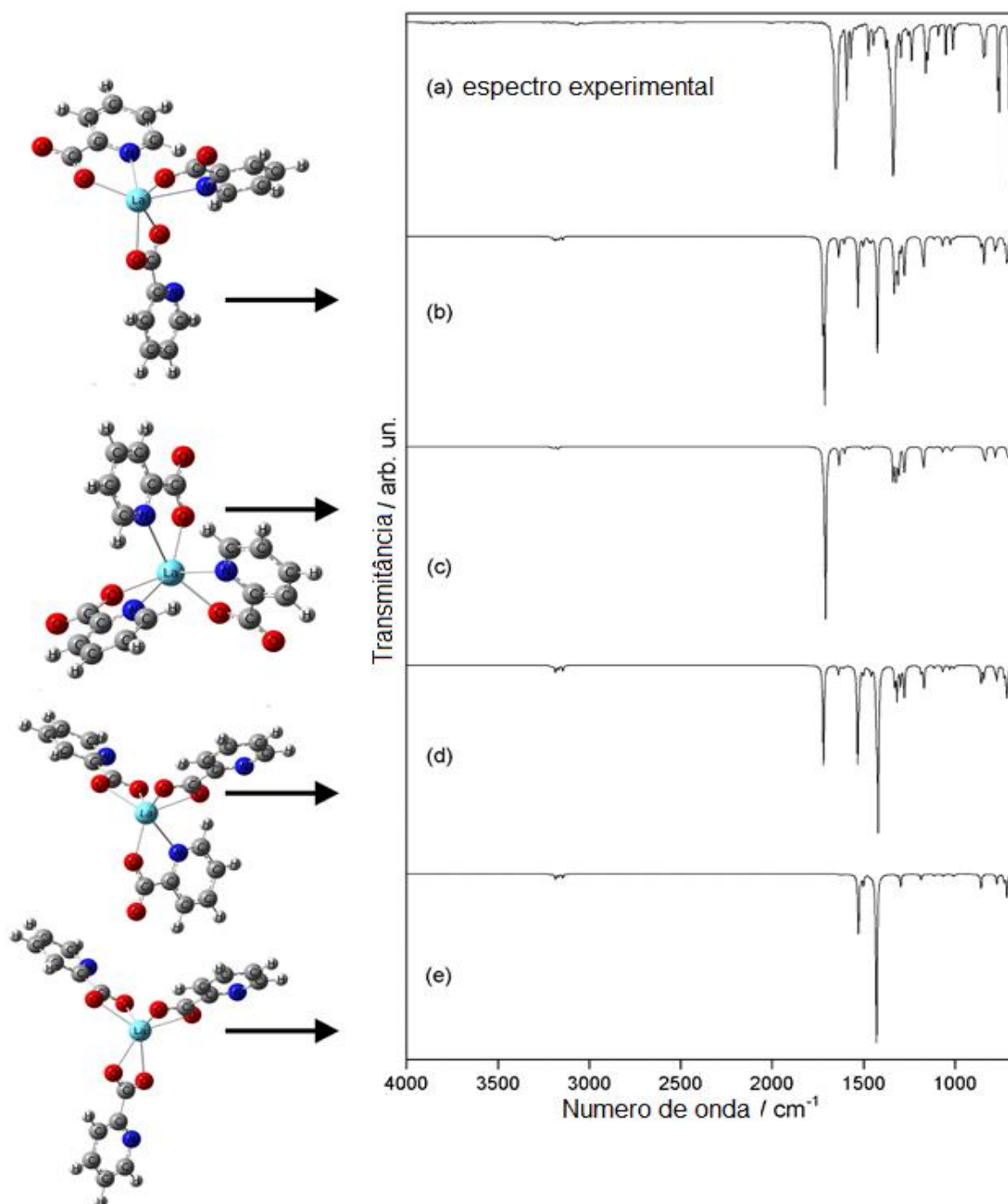


Figura 44 - Comparação dos espectros teóricos com o espectro do composto de lantânio.

A sobreposição dos espectros experimental e teórico é apresentada na Figura 45, nela podemos observar uma grande similaridade no posicionamento dos picos, com um pequeno deslocamento, devido, provavelmente a não consideração das forças intra e intermoleculares no espectro experimental. Esses dados reforçam ainda mais a hipótese estrutural proposta para os picolinatos de lantanídeos trivalentes e ítrio.

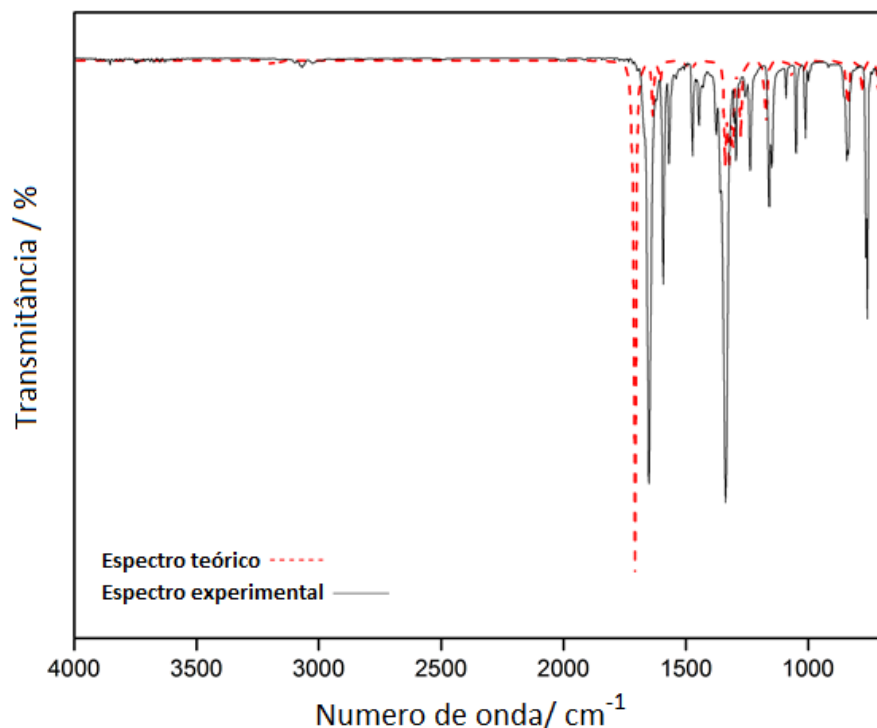


Figura 45 - Sobreposição dos espectros teórico mais estável e experimental.

4.7 Difratometria de raios X pelo método do Pó

Como discutido anteriormente neste trabalho, a obtenção dos compostos foi dividida em duas condições de síntese diferentes por conta da solubilidade dos compostos na série, que aumenta com o aumento do número atômico. O teor de hidratação também mostrou-se diferente para os compostos leves (anidros) e pesados (hidratados), assim, os padrões de difração de raios X também são diferentes e são apresentados separadamente.

Os padrões de difração de raios X dos compostos leves (La- Gd) são apresentados na Figura 46. Os dados mostram que esses compostos apresentam estruturas cristalinas e La, Ce, Pr e Sm com evidência de formação de uma série

isomorfa. A cristalinidade segue a ordem La = Ce > Pr = Sm > Nd > Gd > Eu. As diferenças na cristalinidade desses compostos podem ser devido às condições de precipitação, as quais não foram controladas.

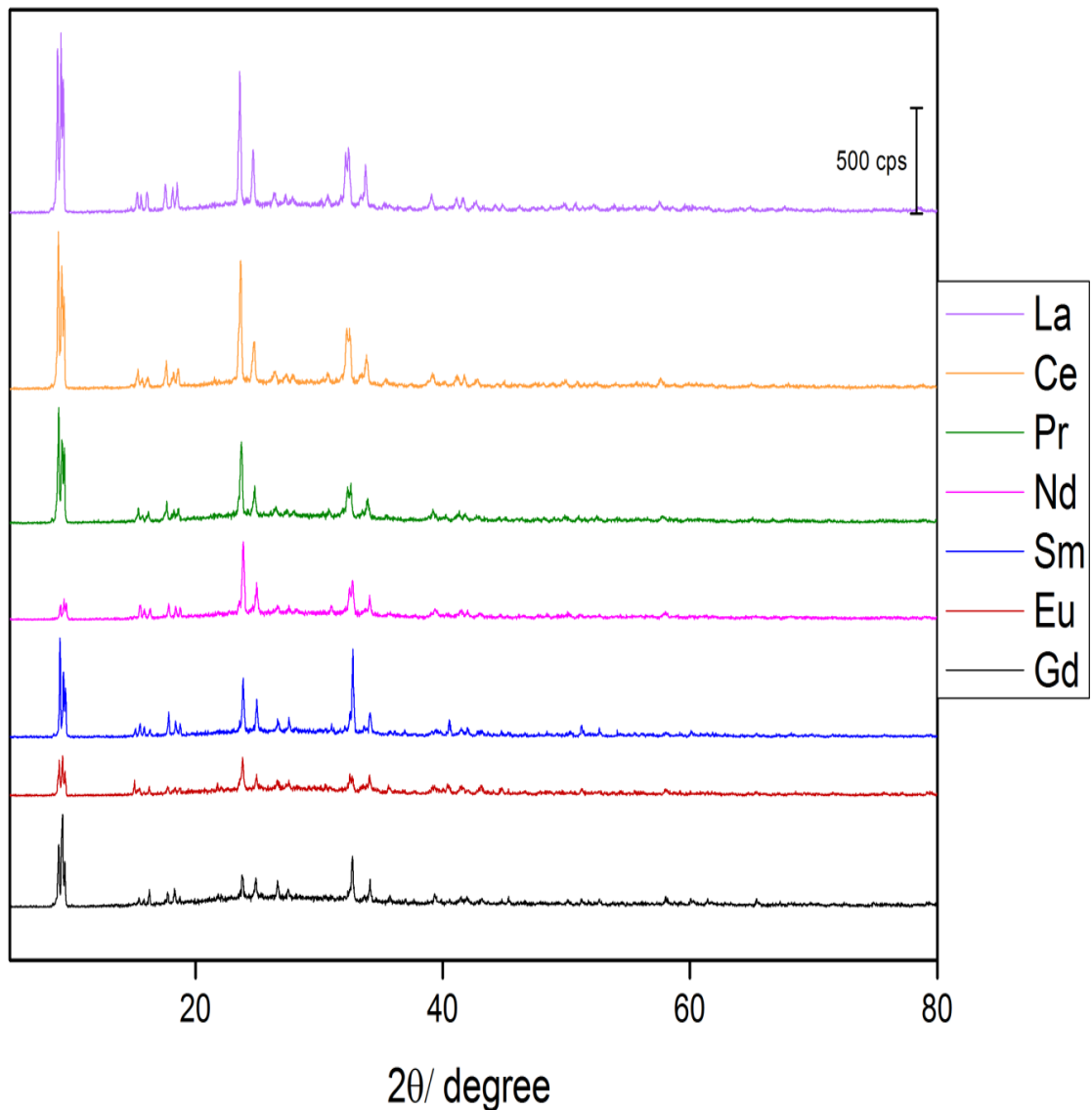


Figura 46 - Difratoograma de raios X dos picolinos de lantanídeos trivalentes leves.

Os padrões de difração de raios X mostraram que todos os compostos da série dos pesados (Tb-Lu e Y) foram obtidos em estado amorfo, como pode ser observado na figura 47. Os compostos foram padronizados na escala de intensidade (50 CPS).

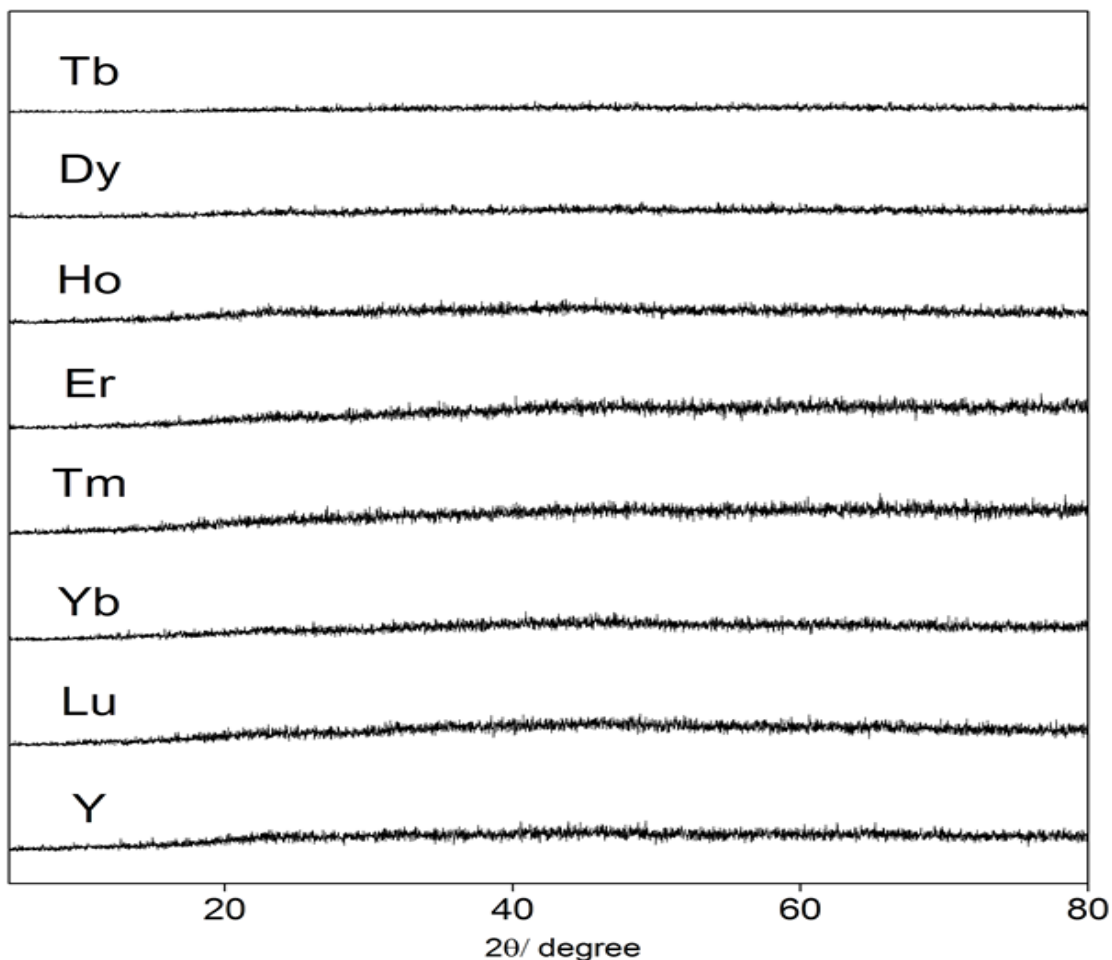


Figura 47- Difractograma de raios X dos picolinos de lantanídeos trivalentes pesados.

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados de perda de massa da TG análise elementar e complexometria com EDTA, uma fórmula mínima foi estabelecida para os picolinos de lantanídeos e ítrio sintetizados.

A síntese e caracterização dos picolinos de lantanídeos trivalentes pesados se faz inédita na literatura e esses dados servirão de base para trabalhos futuros.

As curvas TG–DSC e DSC também forneceram informações ainda não relatadas previamente na literatura sobre a estabilidade e comportamento térmico destes compostos em atmosfera de ar e nitrogênio.

A técnica complementar de microscopia hot-stage foi importante na determinação de fenômenos químicos e físicos, uma vez que o monitoramento foi realizado na mesma atmosfera e razão de aquecimento das curvas TG-DSC.

A análise dos gases libertados (EGA) mostrou que durante a decomposição térmica dos compostos leves (La-Gd) ocorre a liberação de piridina, CO₂ e CO. Para os compostos pesados além dos produtos encontrados nos compostos leves H₂O foi monitorada.

A técnica de HSM-MS mostrou que a decomposição ocorre por um processo mais complexo do que o encontrado nos dados TG-DSC/FTIR, onde foram monitorados os fragmentos dos produtos de degradação da piridina (26, 27, 39 e 52 Da).

A partir das análises DSC foi possível realizar medidas de entalpias de desidratação, avaliar o fenômeno exotérmico de cristalização do composto de térbio, bem como medir a entalpia da segunda etapa de perda de massa de todos os picolinatos de lantanídeos trivalentes pesados.

Os dados experimentais da espectroscopia na região do infravermelho, juntamente com a teoria de Deacon e Phillips, sugerem que íon picolinato atua como ligante monodentado em relação ao grupo carboxilato, e estão de acordo com os dados encontrados na literatura. Os cálculos da estrutura otimizada sugerem que a coordenação do ligante também ocorre através do átomo de nitrogênio do anel piridina, isto é, além do oxigênio do grupo carboxilato o íon picolinato coordena-se com os átomos metálicos pelo nitrogênio formando um quelato.

O cálculo da teoria do funcional da densidade (DFT) para o composto de lantânio sugere que dois íons picolinatos atuam como ligantes unidentados em relação ao grupo carboxilato e o terceiro picolinato pode estar ligado no modo quelante-bidentado, por conta provavelmente do impedimento estérico.

Os difratogramas de raios X mostraram que toda série dos compostos pesados obtida neste trabalho é amorfa, e permitiram avaliar o grau de cristalinidade dos picolinatos de lantanídeos leves. A difratometria de raios X pelo método do pó também foi importante para avaliação da cristalização do composto de térbio.

6 REFERÊNCIAS

1. TOMIOKA, H. SHIMIZU, T. TATANO, Y. Effects of picolinic acid on the antimicrobial functions of host macrophages against Mycobacterium avium complex. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 29, p. 460-464, 2007.
2. GRANT, R. S. COGGAN, S. E. SMYTHE, G. A. The physiological action of picolinic acid in the human brain. **International Journal of Tryptophan Research**, v. 2, p. 71-79, 2009.
3. CAI, S. SATO, K. SHIMIZU, T. YAMABE, S. HIRAKI, M. et al. Antimicrobial activity of picolinic acid against extracellular and intracellular Mycobacterium avium complex and its combined activity with clarithromycin, rifampicin and fluoroquinolones. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 57, p. 85-93. 2006.
4. BLASI, E. MAZZOLLA, R. PITZURRA, L. BARLUZZI, R. BISTONI, F. Protective effect of picolinic acid on mice intracerebrally infected with lethal doses of Candida albicans. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 37, p. 2422-2426, 1993.
5. FERNANDEZ-POL J. A. KLOS, D. J. HAMILTON, P. D. Antiviral, cytotoxic and apoptotic activities of picolinic acid on human immunodeficiency virus-1 and human herpes simplex virus-2 infected cells. **Anticancer Research**, v. 21, p. 3773-76, 2001.
6. RAMAUTAR, A. MABANDLA, M. BLACKBURN, J. DANIELS, W. M. U. Inhibition of HIV-1 tat-induced transactivation and apoptosis by the divalent metal chelators, fusaric acid and picolinic acid-Implications for HIV-1 dementia. **Neuroscience Research**, v. 74, p. 59-63, 2012.
7. BOYD, S. A. KOHRMAN, R. E. WEST, D. X. Transition metal ion complexes of 2-picolinate N-oxide. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 38, p. 607-608, 1976.
8. BOYD, S. A. KOHRMAN, R. E. WEST, D. X. Cationic lanthanide complexes of 2-picolinic acid N-oxide. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 12, p. 603-608, 1976.

9. LIS, S. PISKULA, Z. KUBICKI, M. The structure and spectroscopy of lanthanide(III) complexes with picolinic acid N-oxide in solution and in the solid state. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 134-138, 2009.
10. XU, D. XU, Y. CHENG, N. ZHOU, X. SHI, Y. HE, Q. Synthesis, characterization, and biological studies of lanthanide complexes with 2,6-pyridine dicarboxylic acid and α -picolinic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, p. 2360-2369, 2010.
11. GIRGINOVA, P. I. ALMEIDA PAZ, F. A. SOARES-SANTOS, P. C. R. et al. Synthesis, characterisation and luminescent properties of lanthanide-organic polymers with picolinic and glutaric acids. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 4238-46, 2007.
12. MOYNE, L. THOMAS, G. Etude thermogravimétrique des picolates et dipicotates de lanthane, praséodyme et néodyme. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, p. 66-69, 1963.
13. PARK, Y. J. LEE, B. H. KIM, W. H. DO, Y. Investigation of Coordinational Properties of Europium(III) Complexes with Picolinic Acid Using Eu(III) Excitation Spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 268-70, 2000.
14. LI, W. WANG, X. L. SONG, X. Y. LI, L. C. LIAO, D. Z. JIANG, Z. H. Crystal structures, magnetic and photoluminescent properties of one-dimensional lanthanide complexes with picolinate ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 885, p. 1-6, 2008.
15. ANAGNOSTOPOULOS, A. Coordination compounds of some lanthanides-I : Magnetic and spectral properties of complexes with pyridine carboxylic acids. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, p. 1851-1855, 1972.
16. KECK, N. B. HORNUNG, N. J. BOS, W. G. The preparation and characterization of some rare earth picolinate complexes. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 36, p. 1521-1525, 1974.
17. JIAN-FANG, M. A. NING-HAI, H. U. JIA-ZUAN, N. I. Structure of hydrated dysprosium picolinato $[\text{Dy}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, v.15, n. 11

p.1797-1799, 1996.

18. GRITMON, T. F. GOEDKEN, M. P. CHOPPIN, G. R. The complexation of lanthanides by aminocarboxylate ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 39, p. 2021-2023, 1997.
19. WIDERSKI, G. KALINOWSKA, M. et al. Lanthanide complexes with pyridinecarboxylic acids – Spectroscopic and thermal studies. **Polyhedron**, v. 150, p. 97-109, 2018.
20. ZOLIN, V. F. TSARYUK, V. I. et al. Spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} pyridine and pyrazine-2-carboxylates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 45, p. 149-152, 2008.
21. LE, T. H. LE, T. S. TRUONG, Q. D. Synthesis of europium-doped yttrium picolinate microspheres and photoluminescence properties. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 24, p. 68-74, 2018.
22. LEIGH, G. **Nomenclature of inorganic chemistry: recommendations**, 1990. 3. ed. London: Blackwell Scientific, 1990. 289 p.
23. MARTINS, T. S. ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
24. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.
25. ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p. (Série tecnologia mineral, 66).
26. SILVA, A. A. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de spinélios de tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{+3} ou Tb^{+3}** . 2008. 81 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

27. LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545-553, 2014.
28. IONASHIRO, M. CAIRES, F. J. GOMES, D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.
29. FLASCHKA, H. A. **EDTA Titrations**. Oxford: Pergamon Press, 1964.
30. IONASHIRO, M. GRANER C. A. F.; ZUANON NETO J. Titulação complexométrica de lantanídios e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 37-40, 1983.
31. BERGER, B. BRAMMER A. J. et al. Thermomicroscopy studies on the zirconium-potassium perchlorate-nitrocellulose pyrotechnic system. **Thermochemica Acta**, v. 269/270, p. 639-648, 1995.
32. LYLE, S. J. RAHMAN, Md. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons - I. A comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, 1963.
33. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648, 1993.
34. LEE, C. HILL, C. PARR R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-89, 1988.
35. TREU-FILHO, O. PINHEIRO, J. C. et al. Experimental and theoretical study of the compound [Pd(dmba)(NCO)(imz)]. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, p. 195-201, 2007.
36. FILHO, O. T. PINHEIRO, J. C. KONDO R. T. Designing Gaussian basis sets to the theoretical study of the piezoelectric effect of perovskite (BaTiO₃). **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 671, p. 71-75, 2004.

37. FRISCH, M. J. TRUCKS, G. W. et al. **Gaussian 09**. Revision A.02. Wallingford CT, 2009.
38. GOODSON, D. SARPAL, S. K. et al. Influence on Isotope effect calculations of the method of obtaining force constants from vibrational data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 86, p. 659-663, 1982.
39. TAMER, O. AVCI, D. ATALAY, Y. Synthesis, x-ray structure, spectroscopic characterization and nonlinear optical properties of Nickel (II) complex with picolinate: A combined experimental and theoretical study, **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 12-20, 2015.
40. SCHELEGEL, H. B. **New theoretical concepts for understanding organic reactions**. 1 ed. Bertran J. and Csizmadia I. G. (Ed.), Klumer Academic publishers, The Netherlands, 1989.
41. DENNINGTON, R. KEITH, T. MILLAM, J. **GaussView**, Version 5.0.8, 2015.
42. ALLAN, J. R. GEDDES, W. C. HINDLE, C. S. ORR, A. E. Thermal analysis studies on pyridine carboxylic acid complexes of zinc (II). **Thermochimica Acta**, v. 153, p. 249-56, 1989.
43. CRAIG, D. Q. M. **Mike Reading Thermal Analysis of Pharmaceuticals**, CRC Press - Taylor & Francis Group, 2007, p. 35.
44. CAIRES, F. J. LIMA, L. S. et al. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 349-55, 2013.
45. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B**. 5 ed. Wiley. New York 1997. 58-61 p.
46. DEACON, G. B. PHILLIPS, R. J. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250. 1980.