UNESP
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - "Júlio de Mesquita Filho"
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA-SP

"PREPARAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS 4 - CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS (III) E DE ÍTRIO (III) NO ESTADO SÓLIDO"

NEDJA SUELY FERNANDES

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química de Araraquara, como requisito para à obtenção do Título de Doutor, no curso de Pós Graduação em Química, Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Profº. Dr. Massao Ionashiro

Co – Orientador: Profº . Dr. Fernando Luis Fertonani

ARARAQUARA, Fevereiro/2001.

“PREPARAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS (III) E DE ÍTRIO (III) NO ESTADO SÓLIDO”

ÄREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

NEDJA SUELY FERNANDES

COMISSÃO EXAMINADORA

PRESIDENTE: Profº. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)
Professor Titular (aposentado) do Instituto de Química UNESP
Araraquara/SP

Profº. Dr. Cristo Bladimiros Melios
Professor Titular (aposentado) do Instituto de Química - UNESP
Araraquara/SP

Profº. Dr. Geraldo Vicentini
Professor Titular (aposentado) do Instituto de Química - USP
São Paulo/SP

Profº. Dr. Antonio Souza de Araujo
Professor Adjunto da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Natal/RN

Profº. Dr. Afonso Rodrigues Aquino
Professor do Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear - IPEN
São Paulo/SP.

Araraquara, 08 de Fevereiro de 2001

CURRICULUM VITAE

1 - DADOS PESSOAIS

NOME: Nedja Suely Fernandes
DATA DE NASCIMENTO: 08/02/1966.
NATURALIDADE: Currais Novos
NACIONALIDADE: Brasileira
ESTADO CIVIL: Solteira

2 - FORMAÇÃO

Graduação Superior:
Formada no curso de Bacharelado em Química pela
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN em 1994.

Pós – Graduação: Mestrado em Química com área de concentração em Físico – Química.

Mestrado: Início em Março de 1995 e término em Janeiro de 1997.
Realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Orientação do Prof. Dr. Valter José Fernandes Junior

Título: " Avaliação termoanalítica do sistema bromo/antimônio como retardante de chama em compósitos de poliéster insaturado".

Doutorado: Início em Março de 1997
Realizado no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Araraquara.
Orientação do Prof º Dr. Massao Ionashiro e
Co – orientação do Prof º Dr. Fernando Luis Fertonani.
Título: "Preparação e estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de

Lantanídeos (III), exceto (promécio) e de ítrio (III) no Estado Sólido".

3 – ATIVIDADES CIENTÍFICAS

3.1 - Apresentações em Congressos

1) "Avaliação Termogravimétrica do DBDO como Retardante de Chama em Poliuretanas".
Apresentação no XXXIII Congresso Brasileiro de Química no período de 25 a 29 de outubro de 1993 em Fortaleza/CE.

2) "Uso do Sistema Br/Sb_2O_3 como Retardante de Chama para Poliéster Insaturado".
Apresentação na 17ª Reunião Anual da SBQ no período de 24 a 27 de maio de 1994 em Caxambu - MG

3) "Análise Via Cromatografia Gasosa de Cachaças Comercializadas em Natal".
Apresentação: VI Congresso de Iniciação Científica/UFRN
Data: 25/10/95 Local: Natal/RN

4) "Estudo da Inflamabilidade de Compósitos de Poliéster Insaturado reforçado com fibras de vidro e sisal".
Apresentação na 19ª Reunião Anual da SBQ realizado em Poços de Caldas/MG no período de 27 a 30 de maio de 1996.

5) "Preparação e estudo Termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos das Terras Céricas no Estado Sólido".
Apresentação no 1º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado em Poços de Caldas (MG), no período de 29 de março a 02 de abril de 1998.

6) "Preparação e Estudo Termoanalítico dos Cinamatos das Terras Céricas no Estado Sólido".
Apresentação no 1º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado em Poços de Caldas (MG), no período de 29 de março a 02 de abril de 1998.

7) "Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos das Terra Ítricas no Estado Sólido".
Apresentação no XXXVIII Congresso Brasileiro de Química, realizado no período de 21 a 25 de setembro de 1998 em São Luis - MA.

8) "Uso da microanálise por EDS na avaliação dos resíduos dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos obtidos por Termogravimetria (TG)".
Apresentação no X ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica, realizado no período de 31/08/99 a 04/09/99 em Santa Maria - RS.

9) "Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico dos Cinamatos de Eu (III), Gd (III), Tb (III), Dy (III) e Ho (III) no Estado Sólido".
Apresentação no X ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, realizado no período de 31/08/99 a 04/09/99 em Santa Maria – RS.

10) "Cinética não isotérmica de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio".
Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

11) "Avaliação da estabilidade térmica dos oxicloretos obtidos a partir da decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio através de TG/DTA simultâneo".
Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

12) "Influência do álcool etílico anidro combustível (AEAC) no processo de destilação da gasolina".
Apresentação no XL Congresso Brasileiro de Química, realizado no período de 23/10/00 a 26/10/00 em Recife – PE.

13) "Influência do álcool etílico anidro combustível (AEAC) na octanagem (MON e RON) e no índice antidetonante (MON+RON/2) da gasolina".
Apresentação no XL Congresso Brasileiro de Química, realizado no período de 23/10/00 a 26/10/00 em Recife – PE.

14) "Avaliação da inflamabilidade em compósitos poliéster/sisal utilizando métodos termoanalíticos".
Apresentação no XL Congresso Brasileiro de Química, realizado no período de 23/10/00 a 26/10/00 em Recife – PE.

15)"Preparação, Caracterização e estudo termoanalítico dos 4-metilbenzalpiruvatos de manganês (II), Ferro (II) e cobalto (II).
Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

16) "Preparação, caracterização e estudo termoanalítico dos cinamatos de érbio (III), túlio (III), itérbio (III), lutécio (III) e ítrio (III), no estado sólido".

Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

17) "Estudo do comportamento térmico do ácido 3, 3', 5 – triiodotiroacético e do seu composto de cálcio".
Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

18) "Um estudo termoanalítico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Cu (II), Zn (II) e Pb (II) no estado sólido".
Apresentação no 1º Congresso Pan-Americano e 2 º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado no período de 09 a 13 de abril de 2000 em Poços de Caldas – MG.

3.2 - Trabalhos Publicados

1) "A Thermal analysis study of Some transition-metals dithizonates Autores: M. Chahud[1], M.A.S. Carvalho Filho[1], N.S.Fernandes[1], J. Zuanon Netto[2], M. Ionashiro[2].
Trabalho publicado na Thermochimica Acta 322, 83 – 88, 1998.

2) "Solid States of 4-chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides - Preparation and Thermal Studies"
Autores: N. S. Fernandes[1], M.A.S. Carvalho Filho[1], C.B. Melios[2] and M. Ionashiro[2].
Trabalho publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59, 663-668, 2000.

3) "Preparation and Thermal Decomposition of Solid State Cinnamates of lighter trivalent lanthanides"
Autores:, M.A.S. Carvalho Filho[1], N. S. Fernandes[1] , M. I. G. Leles[1], R. A Mendes[1] and M. Ionashiro[2].
Trabalho publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 59, 669-674, 2000.

4) "Análise Termoanalítica do bromo como retardante de chama para os compósitos de poliéster insaturado".
Autores: Nedja. S. Fernandes, Valter J. Fernandes Jr e Antônio S. Araújo.
Trabalho publicado nos Anais da Associação Brasileira de Química, 47 (3), 186 – 192, 1998.

5) "Preparation, Characterization and Thermal Behavior Studies of Solid State Compunds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Mn(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II).

Autores: R. A. Mendes[1], M.A.S. Carvalho Filho[1], N. S. Fernandes[1], L. Moscardini[2], C. B. Melios[2] and M. Ionashiro[2], .
Trabalho publicado nos Anais da Associação Brasileira de Química, 47 (4), 329 – 332, 1998.

6) "Thermal Decomposition of Some Chemiotherapic Substances"
Autores: N. S. Fernandes[1], M.A.S. Carvalho Filho[1], R. A. Mendes[1] and M. Ionashiro[2].
Trabalho publicado no Journal of Brazilian Chemical Society, 10 (6), 459 – 462, 1999.

7) "Preparation and thermal decomposition of solid state cinnamates of alkali earth metals, except beryllium and radium"
Autores: A G. Zaina Chiaretto, M. A da S. Carvalho Filho, N. S. Fernandes, M. Ionashiro.
Trabalho publicado na Eclética Química, 23 (91- 98), 1998.

8) "Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium"
Autores: M. I. G. Leles, E. Schnitzler, M. A. S. Carvalho Filho, N. S. Fernandes, C. B. Melios & M. Ionashiro.
Trabalho publicado nos Anais da Associação Brasileira de Química, 48 (1), 37 – 42, 1999.

9) "Estudo comparativo entre alguns benzalpiruvatos – fenil substituido de lantanídeos e ítrio no estado sólido ".
Autores: N. S. Fernandes, M.A.S. Carvalho Filho, M. I. G. Leles e M. Ionashiro.
Trabalho publicado na Eclética Química, 24, 91 – 102, 1999.

10) "A Thermal analysis study of dithizone and dithizonates of mercury, silver and bismuth".
Autores: M. Chahud, M. A. S. Carvalho Filho, N. S. Fernandes and M. Ionashiro.
Trabalho publicado na Eclética Química, 25, 9 – 17, 2000.

11)"A Thermal analysis study of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu (II), Zn (II) and Pb (II)".
Autores: R. A. Mendes, M. A S. Carvalho Filho, N. S. Fernandes, C. B. Melios and M. Ionashiro.
Trabalho publicado nos Anais da Associação Brasileira de Química, 48 (4), 212 – 215, 1999.

12) "Characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium".

Autores: N. S. Fernandes, R. A. Mendes, M. A. da S. Carvalho Filho, C. B. Melios and M. Ionashiro.
Trabalho enviado para publicação para o Journal of Brazilian Chemical Society.

13) “Synthesis, characterization and thermal behavior studies of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides and yttrium”.
Autores: N. S. Fernandes, R. A. Mendes, M. A. da S. Carvalho Filho, C. B. Melios and M. Ionashiro.
Trabalho enviado para publicação para o Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

14) “Thermogravimetric evaluation of polyester/sisal flame retarded composite”.
Autores: V. J. Fernandes, A. S. Araujo, V. M. Fonseca, N. S. Fernandes and D. R. Silva.
Trabalho enviado para publicação no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

4 – BOLSAS E AUXÍLIOS

Bolsa de Iniciação Científica – PIBIC

Bolsa de mestrado concedida pela CAPES

Bolsa de Doutorado concedida pela FAPESP

5 - IDIOMAS

Inglês e espanhol - Leitura

“Quem ama canta e quem canta reza duas vezes”

Santo Agostinho

“É preciso amar as pessoas como se não houvesse amanhã”

Renato Russo

Dedicatória

Aos meus pais, Lourival (in memorian) e Maria por tudo que eles representam para mim.

À minha vó, Mocinha (in memorian).

Aos meus irmãos Nigelson , Nailton, Nedson e Nilza pelo incentivo.

Aos meus sobrinhos Felipe, Pedro, Renata, Adriana, João Victor, Niedson e Catharina.

À Sandra, Renato, Liduína e Tânia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof^{o}. Massao Ionashiro, a quem muito agradeço, pelo projeto de pesquisa, excelente orientação, amizade, simplicidade, apoio incondicional, ensinamentos e gentileza com que sempre me tratou.

Ao meu co-orientador Prof^{o}. Fernando Luis Fertonani pelas sugestões e correções da Tese.

Especialmente ao Marco Aurélio (Nerso), Roni, Ivan e Sulene pelas excelentes discussões e demonstrações de amizade durante toda a realização do trabalho;

Aos colegas Cláudia Guaratini, Luis Eduardo, Claudeci, Egon, Wilson, Gledison, Rosebelly, Cássia, Luciana, Marisa Chaud, Henrique, Augusto, Milaré e o Erwing pela amizade e convivência agradável;

A Sra. Fanny pelas lições de vida, amizade e beleza nos seus mais de 85 anos.

Aos bons momentos juntos ao amigos de Araraquara, Márcia, Walter, Katia, Junior, Gisele, Luis, Aninha, Rafael, Israel e Edmundo.

Aos professores Cristo Bladimiros Melios e Helena Redigolo Pezza pela colaboração;

Aos funcionários da seção de pós-graduação, Izolina, Sandra e Vilma pela simpatia, gentileza e atenção;

Aos funcionários da biblioteca pelo auxílio na busca da literatura, simpatia e atenção sempre presentes quando solicitados;

Aos funcionários do departamento de Química Analítica Poli, Maria, Marie, Válter e Ricardo pela agradável convivência;

À Fernanda Sahão, pela obtenção dos espectros de infravermelho e ao Ricardo Giagio, Ione e Ivone, pela obtenção dos difratogramas de raios X;

À Carol e a Paula pela obtenção dos espectros de infravermelho e pelas discussões e ajuda nas interpretações.

Ao Sr. Sebastião pela gentileza, simpatia e obtenção das imagens no microscópio eletrônico de varredura e espectros de EDX;

À Sílvia H. Santagneli Benedicto pela obtenção dos dados de Análise Elementar e ao Laboratório da central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

À Rose Gabarron pela simpatia, amizade e colaboração;

Aos funcionários Marli, Rose e Carlos do setor de convênios pelo eficiente atendimento;

À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida e pelos equipamentos TG, DSC da Mettler TA - System e do Sistema simultâneo SDT 2960 da TA Instruments.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho;

À Deus pela fé, saúde, força de vontade e oportunidade que me proporcionou, mostrando a sabedoria para seguir os caminhos da paz, amor, justiça e honestidade.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS xvii
LISTA DE TABELAS xxiii
LISTA DE ABREVIAÇÕES xxv
RESUMO xxvi
ABSTRACT xxix

1 - Introdução e Objetivos 1
2 - Revisão Bibliográfica 3
2.1 – Cinamatos 20
3 - Procedimento Experimental 30
3.1 – Reagentes 30
3.2 - Síntese do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP) 31
3.3 - Síntese do ácido 4-clorobenzalpirúvico 34
3.4 - Preparação dos cloretos de lantanídeos e ítrio 34
3.5 - Preparação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos, exceto (promécio) e de ítrio no estado sólido. 35
3.6 - Técnicas utilizadas na caracterização 36
3.6.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 36
3.6.1.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (4000 - 400 cm^{-1}) 36
3.6.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (700 - 200 cm^{-1}) 36
3.7 - Estudos Termoanalíticos 36
3.7.1 - Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) 37
3.7.2 - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneo (TG/DTA)..... 37
3.7.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... 37

3.8 - Complexometria com EDTA para a determinação dos teores de Ln (III) e Y (III) dos compostos 37
3.9 - Análise Elementar 39
3.10 - Difratometria de Raios X 39
3.11 - Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios - X (EDX) 40
4 - Resultados e Discussões..... 41
4.1 - Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho 41
4.1.1 – Introdução 41
4.1.2 - Discussões sobre os principais grupos de absorção 42
4.2 - Análise Elementar 58
4.4 - Curvas TG, DTG e DSC do H-4ClBP, Na-4ClBP e dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio 63
4.4.1 - Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico 63
4.4.2 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio 65
4.4.3 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio 67
4.4.4 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de cério 69
4.4.5 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio 71
4.4.6 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio 73
4.4.7 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário 75
4.4.8 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio 77
4.4.9 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio 79
4.4.10 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio 81

4.4.11 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio 83
4.4.12 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio 85
4.4.13 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio 87
4.4.14 – Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio 89
4.4.15 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio 91
4.4.16 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio 93
4.4.17 - Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio 95
4.5 - Considerações sobre as curvas TG, DTG e DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio 97
4.6 - Avaliação sobre a liberação de água dos compostos 102
4.7 - Discussões sobre os valores obtidos para os íons lantanídeos 104
4.8 - Avaliação dos resíduos obtidos por TG e DTG 107
4.9 - Microanálise da superfície por separação de energias de raios X (EDX) 108
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio 110
4.9.2 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de cério 113
4.9.3 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio 116
4.9.4 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio 117
4.9.5 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de samário 118

4.9.6 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de európio 120
4.9.7 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio 121
4.9.8 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de térbio 122
4.9.9 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio 124
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio 126
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de érbio 127
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de túlio 128
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio 129
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio 132
4.9.1 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio 136
4.10 - Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico, 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio em atmosfera de CO_2 139
4.10.1 - Curvas TG, DTG e DSC do H-4ClBP 139
4.10.2 - Curvas TG, DTG e DSC do Na - 4ClBP 142
4.10.3 - Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm 144
4.10.4 - Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Eu, Gd, Tb, Dy e Ho 148
4.10.5 - Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Er, Tm, Yb, Lu e Y 151

4.10.6 - Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Nd e Lu 154
4.10.7 - Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb 155
4.10.8 - Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y 159
4.10.9 – Considerações sobre as curvas TG, DTG e DSC. 162
4.11 - Microanálise por EDX do resíduo obtido a partir da decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de Ce, Eu, Tb, Er, Yb e Lu em atmosfera de CO_2 163
4.12 - Avaliação da entalpia de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos em ambientede ar e CO_2 165
4.13 - Difratometria de raios – X pelo método de pó..... 169
4.13.1 – Difratograma de Raios X dos compostos 170
4.13.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 170
4.14 - Curvas TG/DTA dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanideos e ítrio 179
4.15 – Avaliação Cinética não isotérmica de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y 183
4.15.1 – Métodos Cinéticos 183
4.15.2 – Estudo cinético da etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y..... 189
5 - Conclusões 193
6 - Referências Bibliográficas 197

Lista de Figuras

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 01: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP). 04

Figura 02: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP). **04**

Figura 03: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP). **12**

Figura 04: Fórmula estrutural do 4-Metóxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO- BP). **13**

Figura 05: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP). **18**

Figura 06: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP). **19**

Figura 07: Fórmula estrutural do Cinamato de sódio ($C_9H_6O_2Na$). **20**

Figura 08: Fórmula estrutural do 4-Clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP). **27**

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura 09: Equação da síntese do 4-Clorobenzalpiruvato de sódio (4ClBP-Na). **32**

Figura 10: Fluxograma da síntese do 4-Clorobenzalpiruvato de sódio (4-ClBP). **33**

Figura 11: Fórmula estrutural do Ácido 4-Clorobenzalpirúvico (H-4ClBP). **34**

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (4000 - 400) cm^{-1}

Figura 12: Espectro de absorção na região de infravermelho do ácido 4-clorobenzalpirúvico a) H-4ClBP b) Na - 4ClBP 45

Figura 13: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) lantânio e b) cério. 46

Figura 14: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) praseodímio e b) neodímio. **47**

Figura 15: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) samário e b) európio. 48

Figura 16: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato

de a) gadolínio e b) térbio. 49

Figura 17: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) disprósio e b) hólmio. 50

Figura 18: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) érbio e b) túlio. 51

Figura 19: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de a) itérbio e b) lutécio. 52

Figura 20: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de ítrio. 53

Figura 21: Espectro de absorção na região de infravermelho do 4-clorobenzalpirvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Eu, Lu e Y obtidos em baixas frequências (700 - 200 cm^{-1}). **57**

Figura 22: Diagrama esquemático da análise elementar. 60

TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.

Figura 23: Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico. **64**

Figura 24: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio. **66**

Figura 25: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio. **68**

Figura 26: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de cério. **70**

Figura 27: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio. **72**

Figura 28: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio. **74**

Figura 29: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário. **76**

Figura 30: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio. **78**

Figura 31: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio. **80**

Figura 32: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio. **82**

Figura 33: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio. **84**

Figura 34: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio. **86**

Figura 35: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio. **88**

Figura 36: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio. **90**

Figura 37: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio. **92**

Figura 38: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio. **94**

Figura 39: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio. **96**

Figura 40: Gráfico comparativo dos percentuais de água obtidos pela curva TG e DTG em atmosfera de ar sintético para os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e ítrio. **98**

Figura 41: Gráfico comparativo dos percentuais do ligante perdido obtido pela curva TG e DTG em atmosfera de ar sintético para os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio. **98**

Figura 42: Gráfico comparativo das temperaturas obtidas nas curvas TG e DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos. **102**

Figura 43: Curvas TG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Sm, Eu, Lu e Y para avaliação da liberação de água. **103**

Figura 44: Gráfico comparativo dos teores dos íons Lantanídeos nos compostos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e ítrio obtidos por termogravimetria, EDTA e cálculo teórico. **106**

AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS POR MICROANÁLISE POR EDX E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Figura 45: a) Espectro de EDX do resíduo do $La(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratogramas de raios X do La_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **110**

Figura 46: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio. **111**

Figura 47: Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de lantânio. a) Lantânio; b) oxigênio; c) cloro **112**

Figura 46: a) Espectro de EDX do resíduo do $Ce(4Cl\text{-}BP)_3.1.5H_2O$
b) Difratograma de raios X do resíduo. **113**

Figura 49: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de cério. **114**

Figura 50 Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de cério. a) lantânio; b) oxigênio; c) cloro **115**

Figura 51: a) Espectro de EDX do resíduo do $Pr(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Pr_6O_{11} (99,9%) e do resíduo. **116**

Figura 52: a) Espectro de EDX do resíduo do $Nd(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Nd_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **117**

Figura 53: Espectro de EDX do resíduo do $Sm(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido em cadinho de α - Al_2O_3. **118**

Figura 54: Espectro de EDX do resíduo do $Sm(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido em cadinho de platina. **118**

Figura 55: Difratogramas de raios X do Sm_2O_3 (99,9%) e do resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de samário obtido por TG e DTG. **119**

Figura 56: a) Espectro de EDX do resíduo do $Eu(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Eu_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **120**

Figura 57: a) Espectro de EDX do resíduo do $Gd(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Gd_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **121**

Figura 58: Espectro de EDX do resíduo do $Tb(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido a 700 ^{o} C. **122**

Figura 59: Espectro de EDX do resíduo do $Tb(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido a 900 ^{o} C. **122**

Figura 60: Difratogramas de raios X do Tb_4O_7 (99,9%) e do resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de térbio obtido por TG e DTG. **123**

Figura 61: a) Espectro de EDX do resíduo do $Dy(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Dy_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **124**

Figura 62: a) Espectro de EDX do resíduo do $Ho(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Ho_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **126**

Figura 63: a) Espectro de EDX do resíduo do $Er(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Er_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **127**

Figura 64: a) Espectro de EDX do resíduo do $Tm(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Tm_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **128**

Figura 66: a) Espectro de EDX do resíduo do $Yb(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$
b) Difratograma de raios X do Yb_2O_3 (99,9%) e do resíduo. **129**

Figura 67: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio. **130**

Figura 68: Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de itérbio. a) itérbio; b) oxigênio; c) cloro **131**

Figura 69: Espectro de EDX do resíduo do $Lu(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido a 600 ^{o} C. **132**

Figura 70: Espectro de EDX do resíduo do $Lu(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ obtido a 900 ^{o} C. **132**

Figura 71: Difratogramas de raios X do Lu_2O_3 (99,9%) e do resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio obtido por TG e DTG. **133**

Figura 72:	a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio.	**134**
Figura 73:	Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de lutécio. a) lutécio; b) oxigênio; c) cloro	**135**
Figura 74:	a) Espectro de EDX do resíduo do $Y(4Cl\text{-}BP)_3.nH_2O$ c) Difratograma de raios X do Y_2O_3 (99,9%) e do resíduo.	**136**
Figura 75:	a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio.	**137**
Figura 76:	Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de ítrio. a) ítrio; b) oxigênio; c) cloro	**138**

TERMOGRAVIMETRIA (TG/DTG) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) EM ATMOSFERA DE CO_2.

Figura 76:	Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico.	**140**
Figura 77:	Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.	**143**
Figura 78:	Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm.	**147**
Figura 79:	Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Eu, Gd, Tb, Dy e Ho.	**150**
Figura 80:	Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Er, Tm, Yb, Lu e Y.	**153**
Figura 81:	Curva TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Nd e Sm.	**154**
Figura 82:	Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.	**158**
Figura 83:	Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.	**161**
Figura 84:	Microanálise por EDX dos resíduos obtidos a partir da decomposição térmica em atmosfera de CO_2 dos 4-clorobenzalpiruvatos de a) Ce; b) Eu; c) Tb; d) Er; e) Yb e f) Lu.	**164**

ENTALPIA DE DESIDRATAÇÃO DOS COMPOSTOS

Figura 85:	Entalpias de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Ho, Tm, Yb e Y em ambiente de ar.	**167**
Figura 86:	Entalpias de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Ho, Tm, Yb e Y em ambiente de CO_2.	**168**

Figura 87: Gráfico comparativo das entalpias de desidratação obtidos para os 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Yb e Y. **169**

DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X DO ÁCIDO 4-CLOROBENZALPIRÚVICO, DO 4-CLOROBENZALPIRUVATO DE SÓDIO E DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS E DE ÍTRIO.

Figura 88: Difratogramas de raios - X do ácido 4-clorobenzalpirúvico. 172

Figura 89: Microscopia Eletrônica de Varredura do ácido 4-clorobenzalpirúvico. 172

Figura 90: Difratogramas de raios - X do 4-clorobenzalpiruvato de sódio. 173

Figura 91: Microscopia Eletrônica de Varredura do 4-clorobenzalpiruvato de sódio. 173

Figura 92: Difratograma de raios - X dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb. 174

Figura 93: Difratograma de raios - X dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y. 175

Figura 94: Microscopia Eletrônica de Varredura do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio. 176

Figura 95: Curvas TG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - alumina. 180

Figura 96: Curvas DTA dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - alumina. 181

Figura 97: Gráfico comparativo da temperatura inicial e final da decomposição térmica dos oxicloretos de lantanídeos. 182

Figura 98: Curvas termogravimétricas dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio; a = 2.5º C min^{-1} ; b = 5 º C min^{-1} e c = 10 º C min^{-1}. 190

Figura 99: Curvas para determinação da energia de ativação dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio. 191

Figura 100: Tempo de vida em função da temperatura para a etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y. 192

Tabela 01:	Dados espectroscópicos na região de infravermelho do ácido 4-clorobenzalpirúvico, 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (4000 - 400 cm^{-1}).	54
Tabela 02:	Valores de Carbono e Hidrogênio, obtidos por Análise Elementar e por cálculo teórico, considerando a estequiometria dos compostos determinados por termogravimetria em atmosfera de ar sintético.	61
Tabela 03:	Porcentagens obtidas para o ligante e H_2O através das curvas TG e DTG e cálculo teórico.	99
Tabela 04:	Resultados dos teores de metal obtidos por Termogravimetria, Complexometria com EDTA e Cálculo Teórico.	104
Tabela 05:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do LaOCl e resíduo.	107
Tabela 06:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do CeO_2 e resíduo.	113
Tabela 07:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do PrOCl e resíduo	116
Tabela 08:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do NdOCl e resíduo.	117
Tabela 09:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do SmOCl e resíduo.	119
Tabela 10:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do EuOCl e resíduo.	120
Tabela 11:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do GdOCl e resíduo.	121
Tabela 12:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Tb_4O_7 (99,9%) e resíduo.	123
Tabela 13:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do DyOCl e Dy_2O_3 e resíduo.	125
Tabela14:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do HoOCl e resíduo.	126
Tabela 15:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Er_2O_3 e resíduo.	127
Tabela 16:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Tm_2O_3 e resíduo.	128
Tabela 17:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Yb_2O_3 e resíduo.	129
Tabela 18:	JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Lu_2O_3 e resíduo	133

resíduo.

Tabela 19: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Y_2O_3 e resíduo. 136

Tabela 20: Valores de I/Io e d_{hkl} calculados a partir dos ângulos 2θ obtidos dos difratogramas de raios X do ácido 4-clorobenzalpirúvico e do 4-clorobenzalpiruvato de sódio. 177

PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BP	benzalpiruvato
C_L	concentração molar total em ligante L
C_M	concentração molar total em centro metálico
CP	cinamalpiruvato
DMCP	4-dimetilaminocinamalpiruvato
4-ClBP	4-clorobenzalpiruvato
DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
2Cl-DMBP	2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
L	Ligante
M^+	Íon metálico
MeOBP	4-metoxibenzalpiruvato
pH	$- \log a_H$

RESUMO

No presente trabalho os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos exceto (promécio) e de ítrio foram sintetizados adicionando-se à solução aquosa do ligante 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP), solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos, exceto para o composto de cério, para o qual usou-se o nitrato de cério. Os precipitados obtidos foram lavados com água destilada para a eliminação de interferentes, secos a temperatura ambiente e armazenados em dessecador com atmosfera rarefeita sobre cloreto de cálcio anidro.

Para a caracterização dos compostos obtidos foram utilizadas as técnicas de Análise Elementar, Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho, Difratometria de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugere que a coordenação metal – ligante ocorre pelo grupo carboxilato e carbonila cetônica.

Na determinação da estequiometria, estabilidade térmica, bem como o estudo da desidratação foram utilizadas as técnicas: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial simultâneo.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se o sistema Mettler em atmosfera dinâmica de ar sintético e CO_2 com fluxo de 150 e 90 mL min $^{-1}$, respectivamente. Utilizou-se razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, massa de amostra da ordem de 7 mg, cadinho de α - Al_2O_3 e faixa de temperatura de 30 a 900 ^{o} C para as curvas TG, DTG e cadinho de alumínio com tampa perfurada e faixa de temperatura de 30 a 600 ^{o} C para as curvas DSC.

As curvas TG/DTA foram obtidas utilizando-se o equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960 em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 100 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 20 ^{o} C min $^{-1}$, cadinho de alumina para a amostra e referência e massa de amostra da ordem de 7 mg.

As entalpias de desidratação foram determinadas pelas curvas DSC dos compostos de La, Ce, Pr, Sm, Tm, Er, Yb e Y como representativos da série dos lantanídeos (Ln). Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, massa em torno de 5 mg, cadinho de alumínio com tampa perfurada, faixa de temperatura 30 a 200 ^{o} C e atmosfera estática de ar e CO_2. Os resultados de ΔH indicaram que a energia envolvida no processo de desidratação em atmosfera estática de CO_2 é superior ao de ar, provavelmente devido à menor condutividade térmica apresentada por este gás em relação ao ar.

Através dos resultados da complexometria com EDTA, curvas TG, DTG e DSC, foi possível obter o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, tendo como fórmula geral:

$Ln\ (4\text{-}ClBP)_3\ .nH_2O$

Onde: Ln = Lantanídeos e ítrio

n = 1,5 a 2 mols de H_2O

As curvas TG/DTA possibilitaram determinar a estabilidade dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos compostos. Esta estabilidade diminui com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos.

Os difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó permitiram verificar que os compostos sintetizados não possuem estrutura cristalina, uma vez que não foram observados picos indicativos de cristalinidade.

Os resíduos recolhidos após a termogravimetria em atmosfera dinâmica de ar sintético até 900 ^{o} C indicaram a presença de íons cloretos que foram identificados através de teste qualitativo com solução aquosa de nitrato de prata 0,1 mol L^{-1} acidificado com HNO_3, para os compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Os resíduos foram investigados por EDX (Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios X), e também mostraram a presença de cloro exceto para os compostos de Ce, Yb, Lu e Y que não apresentaram picos indicativos da presença de cloro, porém, a partir da obtenção do "Dot mapping" (mapa de distribuição dos elementos), foi possível verificar ainda a presença desse elemento nos resíduos.

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas termogravimétricas de itérbio, lutécio e ítrio utilizando o método Flynn e Wall, permitu verificar a aplicação do referido método no estudo da etapa de desidratação dos compostos, uma vez que o gráfico do log da razão de aquecimento (log β) versus a temperatura recíproca (1/T) apresentou-se linear, sugerindo uma cinética de primeira ordem. Considerando o percentual de 10% de conversão foi possível obter as energias de ativação correspondentes a etapa de desidratação para os referidos compostos (Ea = 103,6; 96,6 e 97,2 kJ/mol) respectivamente. A proximidade nos resultados sugere que a água está presente de forma similar entre os compostos avaliados.

ABSTRACT

In the present work the lanthanide 4-chlorobenzylidenepyruvates, except prometium, and yttrium were synthesized by addition of aqueous solutions of the respective metal chlorides, except for the cerium compound that was cerium nitrate, to the aqueous solution of the ligand sodium 4-chlorobenzylidenepyruvate (Na-4-ClBP). The precipitates obtained were filtered, washed with distilled water until elimination of the chloride or nitrate ions, dried at room temperature and kept in a desiccator over anhydrous calcium chloride and with rarefied atmosphere.

The compounds obtained were characterized by elemental analyses, infrared spectroscopy, X Ray powder diffractometry and complexometry with EDTA.

The infrared spectroscopy suggest that the metal – ligand coordination occur for the carboxylate group and ketonic carbonyl.

Thermogravimetry, derivative thermogravimetry (TG, DTG), Differential scanning calorimetry (DSC) and simultaneous thermogravimetry, differential thermal analysis (TG/DTA) were used to determine the stoichiometry, thermal stability as well as the dehydration study. TG, DTG and DSC curves were obtained using a Mettler TA – 4000 thermal analyses system in dynamical air and CO_2 flowing at 150 and 90 mL min $^{-1}$, respectively. At heating rate of 10 ^{o} C min $^{-1}$, samples of ca. 7 mg in alumina crucible, temperature ranging from 30 to 900 ^{o} C for the TG and DTG, and in aluminium crucible with perforated cover from 30 and 600 ^{o} C, for the DSC curves.

TG/DTA curves were obtained using a TA Instruments model SDT 2960 with an air flux of 100 mL min $^{-1}$, a heating rate of 20 ^{o} C min $^{-1}$, alumina crucible for the sample and reference and with samples of ca. 7 mg.

Dehydration enthalpies were determined from the DSC curves for the La, Ce, Pr, Sm, Tm, Er, Yb and Y compounds, as representative of the Lanthanide Series (Ln). The heating rate of 10 ^{o} C min $^{-1}$, samples of ca. 5 mg, aluminum crucible with perforated cover, temperature range from 30 to 200 ^{o} C and static atmosphere of air and CO_2, were used. The ΔH results indicated that the energy

involved in the dehydration process, in static CO_2 atmosphere, is superior than that in static air atmosphere, probably due to the smaller thermal conductivity of the CO_2 gas.

The results of the complexometry with EDTA, TG, DTG and DSC curves, the hydration degree and the stoichiometry of the prepared compounds was possible to obtain, the general formula $Ln(4\text{-}ClBP)_3 \cdot nH_2O$.

Where: Ln = lanthanides and yttrium

N = 1,5 – 2,0 mols of de Water.

The TG/DTA curves permitted to determine the stability of the oxychlorides formed during the thermal decomposition of the compounds. This stability decreases with increasing of the atomic number of the lanthanides ions.

X Ray powder patterns permitted to verify that the syntesized compounds are amorphous, since the peaks indicative of crystalline compounds were not observed.

Thermogravimetry residues obtained in dynamic air atmosphere up to 900 ^{o} C, for the La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd compounds, indicated the presence of chloride ions, identified by qualitative texts with $AgNO_3$ solution 0,1 mol L^{-1}, acidified with nitric acid. The other residues investigated by EDX (Energy Dispersive X – Ray microanalysis) also showed the presence of chloride ions, except for the Ce, Yb, Lu and Y compounds, that did not showed peaks indicative of the presence of chloro, but on using “Dot mapping”, it was possible to verify the presence of chloro in these residues.

The kinetic parameters obtained from the Termogravimetric curves of ytterbium, lutetium and yttrium compounds, using the Flynn and Wall method, permitted to verify the application of the reported method in the study of the dehydration step of the compounds, once the plot of the log heating rate (log β) versus the reciprocal temperature (1/T) showed linear curves, suggesting the kinetic of first order. Considering the percentage of the 10% of conversion was possible to obtain the activation energies corresponding to the dehydration step for

the compounds (Ea = 103,6; 96,6 and 97,2 kJ/mol) respectively. The proximity in the results suggests that the water is present in a similar way on the evaluated compounds.

1 - INTRODUÇÃO

Estudos sistemáticos envolvendo compostos derivados do ácido benzalpirúvico vem sendo largamente desenvolvidos no Instituto de Química de Araraquara (UNESP), desde 1975 quando MELIOS E COLABORADORES **[15-29],** avaliaram a interação de diferentes íons metálicos M^{+n} com os derivados destes benzalpiruvatos visando principalmente a obtenção da estabilidade termodinâmica (β_1), a seletividade da reação de complexação, os parâmetros espectroscópicos ($\varepsilon_{1\ máx}$, $\lambda_{\ máx}$) de espécies 1:1; os fatores e a avaliação de suas potencialidades analíticas.

Em continuidade aos trabalhos realizados em solução, diversos ligantes e compostos no estado sólido dos metais alcalinos terrosos, metais de transição, semi-metais e lantanídeos **[36-53]** passaram a ser estudados no Laboratório de Análise Térmica **Ivo Giolito** (LATIG) do Instituto de Química da UNESP de Araraquara - SP sob a orientação do Profº. Massao Ionashiro juntamente com alguns colaboradores. Esses compostos foram estudados utilizando-se basicamente a Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Complexometria com EDTA, os resultados dos estudos de Infravermelho e difratometria de raios x.

A partir de trabalhos já realizados envolvendo alguns desses compostos, procurou-se fazer comparações com os dados obtidos pela Termogravimetria (TG) no que diz respeito a etapa de desidratação, a decomposição térmica dos compostos, aos teores dos íons metálicos e aos percentuais obtidos por titulação complexométrica e as interações metal – ligante, de modo a possibilitar possíveis correlações.

1.1 – OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo, em uma primeira etapa, a síntese do ligante 4-clorobenzalpiruvato de sódio e de compostos desse ligante, com lantanídeos trivalentes, exceto promécio, e de ítrio (III) no estado sólido. Em uma segunda etapa, objetivou-se: a) caracterizar os compostos obtidos utilizando-se a

análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de Raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA; b) estudar o comportamento térmico em atmosfera dinâmica de ar e CO_2, avaliar a entalpia e a cinética não isotérmica de desidratação utilizando-se as técnicas termoanalíticas (TG, DTG, DSC, TG/DTA) e avaliar os resíduos da decomposição térmica até 900 ^{o} C utilizando-se a difratometria de Raios X e Espectrometria por dispersão de energia de Raios X (EDX).

Deve-se, ainda ressaltar que o comportamento térmico desses compostos foi comparado com outros compostos de lantanídeos e de ítrio com os ligantes 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) e o 4-metoxibenzalpiruvato (4-MeO-BP), já estudados anteriormente.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro α-cetoácido denominado ácido pirúvico ou ácido piroracêmico foi sintetizado por Berzelius em 1835 **[1]**. Estes ácidos possuem papel importante no metabolismo de carboidratos e proteínas e também como intermediários em sinteses químicas, no desenvolvimento de enzimas inibidoras e drogas.

Posteriormente um crescente interesse por outros α-cetoácidos foi observado e a síntese do ácido oxaloacético, α - cetoglutárico e o ácido oxalosuccínico foram realizadas. Estes ácidos são intermediários no ciclo do ácido tricarboxílico.

As sínteses de α - cetoácidos podem ser realizadas através da utilização de vários métodos entre os quais podemos citar métodos enzimáticos, hidrólise de cianeto de acilas, oxidação de α - cetoaldeídos na presença de cianeto e agentes oxidantes, etc **[1]**.

Os α - cetoácidos podem sofrer condensação aldólica com outra molécula similar ou então a partir da utilização de aldeídos ou cetonas. Ácidos benzalpirúvicos formam um produto aldólico cristalino com a benzil-metil-cetona ou com benzaldeídos.

A literatura apresenta vários estudos relacionados à síntese de compostos obtidos a partir de condensação aldólica utilizando o ácido pirúvico ou seu respectivo sal de sódio com derivados fenil-substituídos do benzaldeído, tanto em meio aquoso quanto no estado sólido **[2 - 9]**.

O produto de reação obtido é o ácido benzalpirúvico (Figura 1) ou seus derivados, dependendo do tipo de aldeído utilizado. Segundo a IUPAC, o ácido benzalpirúvico é denominado como ácido 4-fenil-2-ceto-3-butenóico, por outro lado, este ácido é, também, conhecido por ácido benzilidenopirúvico, benzalpiroracêmico ou ainda cinamilfórmico. Esses compostos são utilizados como intermediários na síntese de substâncias de uso farmacológico e industrial **[10 -12].**

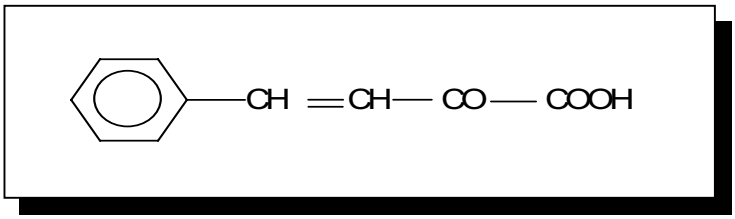


Figura 1: Fórmula estrutural do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

A primeira síntese do ácido benzalpirúvico, através de condensação aldólica, envolveu a utilização do ácido clorídrico como catalisador e foi desenvolvidada por CLAISEN **[13]** em 1881.

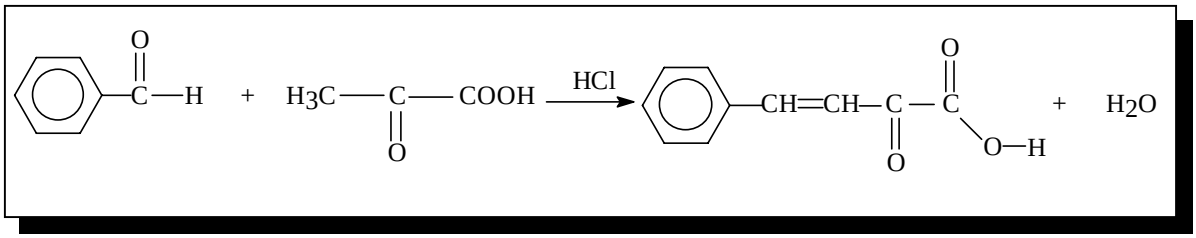


Figura 2: Equação da síntese do Ácido Benzalpirúvico (HBP).

ERLENMEYER em 1903 **[14]** substituiu o ácido clorídrico usado como catalisador pelo hidróxido de sódio. Como produto de reação foi obtido um sólido amarelo com ponto de fusão em 57 ^{o} C, diferentemente do “óleo” encontrado na síntese proposta por CLAISEN. Segundo ERLENMEYER a obtenção do óleo poderia estar relacionado a impurezas e/ou mistura de isômeros cis-trans do ácido benzalpirúvico. Investigações posteriores evidenciaram que o produto sólido obtido apresentava-se unicamente com configuração Trans. Posteriormente diversos ácidos benzalpirúvicos foram sintetizados.

A condensação de CLAISEN-SCHMIDT entre diversos derivados fenil-substituídos do benzaldeído e o piruvato, catalisada por bases, foi mais frequentemente empregada.

REIMER, STECHER e colaboradores **[2-9]** seguindo essa metodologia preparou alguns derivados do ácido benzalpirúvico e entre eles pode-se citar o β-monobromo, dibromo, p-metóxi, p-etóxi, β-bromo - p-etóxi, bromo - p - metóxi, o 4-cloro, 2,4-cloro, 2,4-dicloro e 3,4 dicloro, etc.

As investigações sobre essa classe de compostos tiveram início no Instituto de Química – UNESP com o estudo da interação de aldeídos aromáticos com o piruvato. O objetivo de tais estudos era o desenvolvimento de metodologia para a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos. Na oportunidade quando foram então isolados complexos sólidos de cátions Cu (II) e Pb (II) com o 4-Dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) e 2- Cl-Dimetilaminobenzalpiruvato (2-Cl-DMBP) **[15].**

Nas diversas investigações analíticas realizadas para esses compostos, bem como o de seus complexos metálicos, todos em meio aquoso, foram abordados extensivamente: parâmetros espectroscópicos ($\varepsilon_{1máx.}$; $\lambda_{máx.}$) associados aos complexos formados em solução e à estabilidade termodinâmica das espécies 1:1 (β_1); os fatores que governam a solubilidade; a seletividade das reações de complexação e a avaliação de suas potencialidades analíticas.

Nesses estudos, as condições experimentais, tais como a força iônica, o pH do meio e a concentração dos reagentes foram variados obedecendo-se à relação $\mathbf{C_L >>> C_M}$, com $C_L = 10^{-5}$ a 10^{-4} mol L^{-1}, sendo C_L a concentração total de ligante e C_M a concentração total de íon metálico em solução **[16 –29, 31-33]**.

Esses α-cetoácidos, em presença de diversos cátions, produzem reações com formação de complexos coloridos que, em sua maioria, constituem produtos pouco solúveis em água, sob condições em que $C_L/C_M > 1$, com $C_M > 10^{-4}$ mol L^{-1} **[16,19,21,23,29,33]**.

Outros estudos sobre o DMBP, o 2-Cl-DMBP, o 4-MeO-BP, o 4-Cl-BP e outros derivados fenil-substituídos interagindo com diversos íons metálicos, em meio aquoso, são citados na literatura **[21-28,34]**. As investigações apresentam-se direcionadas para o estudo dos sistemas referentes aos três primeiros ligantes, acima referidos, pelo fato dos mesmos, principalmente os dois primeiros,

apresentarem-se como agentes cromogênicos em potencial **[16,19,21]** e proporcionarem, portanto, aplicações analíticas.

O DMBP e 2-Cl-DMBP pode ser utilizado na determinação gravimétrica de Cu (II) **[19].** Uma outra aplicação para o DMBP, é encontrada na análise titulométrica, na qual o Th (IV) é titulado com solução de EDTA, empregando o DMBP como indicador metalocrômico. Os valores obtidos apresentaram boa exatidão e reprodutibilidade, sendo o DMBP uma boa alternativa para o indicador alaranjado de xilenol ou violeta de pirocatecol que são normalmente utilizados para essas titulações **[19].**

O DMBP, por outro lado, também pode ser utilizado como indicador na titulação por retorno do Al (III), sendo a detecção do ponto final mais nítido do que o observado pelo uso da alizarina S **[18].** A determinação de fluoreto por micro-titulação espectrofotométrica, utilizando DMBP ou 2Cl-DMBP como indicadores, também apresentaram bons resultados em relação a sensibilidade, exatidão e precisão **[18].**

Para esses compostos também foram estudadas as relações $\log\beta_1$ (ML) X pKa, onde M=Cu^{2+} (representativo dos cátions bivalentes), Sm^{3+} (representativo dos cátions trivalentes) e Th^{4+} e L=alquil-, aril-, hidroximonocarboxilatos, DMBP, 2-Cl-DMBP e 4-MeOBP, constatando-se que a sequência de estabilidade para os complexos dos cátions Cu^{2+} e Sm^{3+} é definida por: α-hidroximonocarboxilatos $>$ benzalpiruvatos $>$ monocarboxilatos simples, enquanto que a sequência para os complexos do íon Th^{4+} é dada por benzalpiruvatos $>$ α-hidroximonocarboxilatos $>$ monocarboxilatos simples, sugerindo esses estudos que, além da carboxila, também ocorre participação da carbonila cetônica na coordenação aos cátions metálicos em solução **[21].**

Com relação aos fatores que definem a estabilidade termodinâmica e a seletividade da reação de complexação dos benzalpiruvatos com cátions metálicos, objetivando a obtenção de maiores informações sobre os sítios de coordenação dos benzalpiruvatos, foram realizados estudos, principalmente no que se refere à participação da carbonila cetônica na coordenação.

Investigou-se, então, o sistema binário ML, em solução aquosa, no qual M = Ni (II), Co (II), Zn (II), Pb (II) e Mn (II) e L = BP e CP (cinamalpiruvato) **[23]** e o sistema em que M= Cu (II), La (III), Pr (III), Sm (III), Lu (III), Sc (III) e Th (IV) e L = BP, 4 - ClBP, 2-Cl-BP e CP.

Nesses estudos, consideraram-se o efeito retirador de densidade eletrônica e a influência que o aumento da conjugação exerce sobre a estabilidade dos complexos formados.

Tais estudos foram realizados visando adicionar evidências sobre a ocorrência de polarização de cargas intraligante como explicação para a estabilidade dos sistemas, considerando-se que o cinamalpiruvato, como os demais benzalpiruvatos, apresenta um sistema π que se estende desde o anel aromático até a carbonila cetônica, apresentando desse modo, grande capacidade de promover deslocalização de cargas intraligantes até o sítio de coordenação.

Verificou-se que o aumento da estabilidade via polarização de cargas intraligante envolvendo o sistema π conjugado da forma α-ceto, especialmente para cátions com carga > 1, é indicado para todos os sistemas envolvendo o cinamalpiruvato.

Nessa mesma linha de pesquisa foram estudados os sistemas binários ML, em que M=Cu(II), La (III), Pr (III), Sm (III), Eu (III), Yb (III), Sc (III) e Th (IV) e L = 4-Me-BP (metilbenzalpiruvato) e 4-IP-BP (isopropilbenzalpiruvato) **[24]** e, também, o sistema em que M = Mn (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), UO_2 (II), Ln (III), Y (III), Sc (III) e Th (IV) e L = DMCP (4-dimetilaminocinamalpiruvato) **[25]**. Os autores verificaram que para esses ligantes, e os anteriormente citados, ocorre uma variação no caráter bidentado, obedecendo a ordem: DMCP $<$ DMBP $<$ 2Cl-DMBP $<$ 4-MeO-BP $<$ 4-Cl-BP $\sim$ 2-Cl-BP $\sim$ BP $\sim$ CP $\sim$ 4-Me-BP $\sim$ 4-IP-BP.

Essa variação pode ser explicada em função dos efeitos indutivo e/ou de ressonância dos substituintes presentes nos ligantes. Tais substituintes elétron-doadores nos benzalpiruvatos (ex. DMBP) devem diminuir consideravelmente o caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carboxila terminal vizinha favorecendo, dessa maneira, uma maior densidade de carga negativa sobre este último grupo, tornando-o um sítio de complexação predominante. Ao contrário, a

presença de substituintes elétron-receptores nos benzalpiruvatos (ex.: 2-Cl-BP) ou ausência de substituintes (ex.: BP), devem resultar num aumento do caráter elétron-receptor da carbonila cetônica sobre a carboxila vizinha, de forma a promover uma distribuição de cargas negativas mais uniforme entre os dois grupos, o que acaba favorecendo a participação da carbonila cetônica na complexação e , consequentemente, conferindo um caráter bidentado mais pronunciado ao ligante. Comportamento semelhante é observado com relação ao 4-Me-BP e 4-IP-BP, devido aos substituintes (metil- e isopropil-) serem fracamente indutores. Com relação ao CP, a dupla ligação conjugada da cadeia confere também um aumento no caráter receptor de elétrons da carbonila cetônica. Para o DMCP verificou-se que ocorre uma diminuição considerável do caráter bidentado em relação ao CP, de acordo com a correlação de Hancock ($\log ß_1$ x $\log K_{1\ (OH)}$) **[75,76]**, aplicada no estudo desses sistemas. Tal diminuição pode ser explicada devido à presença simultânea de um grupo elétron-doador (-N-metil$_2$) nesse ligante, relativamente ao aumento da conjugação da cadeia em relação aos benzalpiruvatos **[23-25].**

O DMCP possui um sistema π - conjugado mais extensivo e pode ser esperado ser um indicador mais efetivo, no mínimo pela melhoria do contraste da cor entre o ligante livre e complexado com o Th (IV) para a determinação do ponto final. O sal de sódio foi testado como um indicador metalocrômico para uma titulação direta de Th(IV) com EDTA **[28].** Embora uma mudança de cor muito forte tenha sido obtida (azul para amarelo), o ponto final foi observado prematuramente. A média de erro de titulação encontrado como um resultado de vários experimentos foi 1,6%. Contudo o DMCP é muito menos efetivo para esta proposta quando comparado ao DMBP, principalmente por duas razões: a estabilidade termodinâmica do complexo 1:1 com o Th(IV) é significantemente menor quando comparado ao correspondente envolvendo o DMBP e o valor da absortividade molar para o $Th(DMCP)^{3+}$ com λ = 620 nm; $\varepsilon_{1máx}$ = 6,18 x 10^4 M^{-1} cm^{-1} é consideravelmente menor em comparação com o $Th(DMBP)^{3+}$ com λ = 540 nm; $\varepsilon_{1máx}$ = 10,78 x 10^4 M^{-1} cm^{-1}). As absortividades referem-se ao meio aquoso, I = 0,500 M ($NaClO_4$) e 25 ^{o} C.

Nesse sentido, vem sendo realizados estudos em estado sólido, referentes a estabilidade térmica empregando as técnicas termoanalíticas (TG, DTG, DTA e DSC) de compostos envolvendo os sais de sódio derivados do ácido benzalpirúvico, cinamalpirúvico, outros derivados fenil substituídos e do ácido cinâmico interagindo com diversos íons metálicos. Tais estudos vêm sendo largamente estudados no laboratório de análise térmica Profº Dr. Ivo Giolito, Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da UNESP - Campus de Araraquara -SP sob a orientação do Prof. Dr. Massao Ionashiro.

Uma compilação dos trabalhos desenvolvidos neste laboratório estão relacionados abaixo:

1990:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico de 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) no Estado sólido.** Miriam Hisami Miyano (Dissertação de mestrado).
1992:	**Preparação e decomposição térmica dos 4-metóxibenzalpiruvatos dos lantanídeos e ítrio no estado sólido.** Lincoln C. S. Oliveira (Dissertação de mestrado).
1993:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos compostos sólidos de íons dos metais Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), La (III) e Th (IV) com 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio.** Dênis Esmael Rasera (Dissertação de mestrado).
1995	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de lantanídeos e**

	de ítrio no estado sólido. Maria Inês Gonçalves Leles (Tese de doutoramento).
1995:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metóxibenzalpiruvato de metais alcalino-terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição.** Lincoln C. S. Oliveira (Tese de Doutoramento).
1996:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido.** José Dilson Silva de Oliveira (Tese de doutoramento).
1996:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de níquel (II), cobalto (II), zinco (II) e cobre (II) .** Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho (Monografia).
1997:	**Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de Th (IV), Fe (III) Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e de Ag (I) no estado sólido.** Dênis Esmael Rasera (Tese de doutoramento).
1997:	**Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos cinamatos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III) no estado sólido.** Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho (Dissertação de Mestrado).

1997:	**Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de metais alcalino-terrosos, exceto berílio e rádio, no estado sólido.** Ana Glauce Zaina Chiaretto (Monografia).
1998:	**Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalinos terrosos (exceto berílio e rádio), de chumbo II e de alguns metais de transição, no estado sólido.** Egon Schnitzler (Tese de Doutoramento).
1998:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4-dimetilaminobenzalpiruvatos, cinamalpiruvatos, 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio.** Wilson Costa (Tese de Doutoramento).
1999:	**Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-clorobenzalpiruvatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e Pb(II) no estado sólido.** Roni Antônio Mendes (Dissertação de Mestrado).

Considerando a compilação apresentada anteriormente, MIYANO et al. **[36]** em 1990 iniciou os estudos em estado sólido sobre a estabilidade e decomposição térmica do ligante orgânico DMBP (Figura 3) frente aos íons Ln (III) exceto (promécio) e de Ítrio (III) no estado sólido. Posteriormente, OLIVEIRA et al. **[37]** em 1992 seguindo a mesma linha de pesquisa, utilizou o ligante 4 - MeO-BP (Figura 4) para a síntese de compostos envolvendo os mesmos metais. Os compostos apresentaram a estequiometria 1:3 (metal-ligante), obedecendo a fórmula geral $LnL_3.nH_2O$, em que Ln = lantanídeos, L = DMBP ou 4 - MeO-BP, e n = 0,1, 2 e 4.

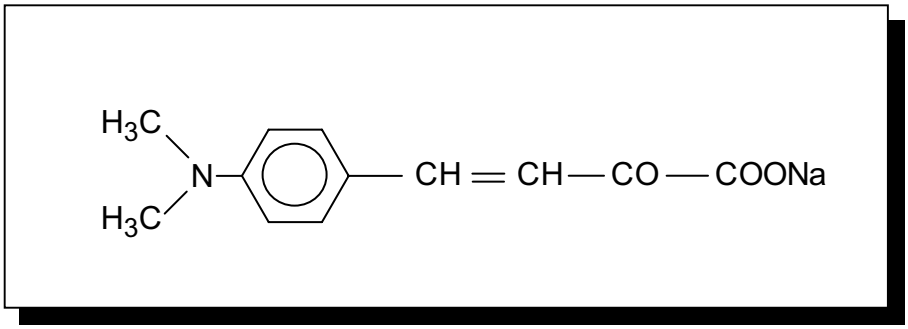


Figura 3: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de sódio (DMBP).

Para o estudo dos compostos de DMBP, utilizou-se o equipamento Perkin Elmer TGS - 2, atmosfera de ar sintético (5 mL min^{-1}), cadinho de Pt, razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} e velocidade de registro de 5 mm min^{-1} . Todos os compostos apresentaram características de não cristalinidade.

As informações termoanalíticas obtidas possibilitaram agrupar alguns compostos que apresentaram processos semelhantes com relação a decomposição térmica. Constituiu um grupo os compostos de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy - Lu e Y, os quais formam como intermediários os respectivos dioxicarbonatos. Os compostos de Ce, Pr e de Tb constituem outro grupo, resultando nos respectivos óxidos sem a formação de intermediário estável **[36].**

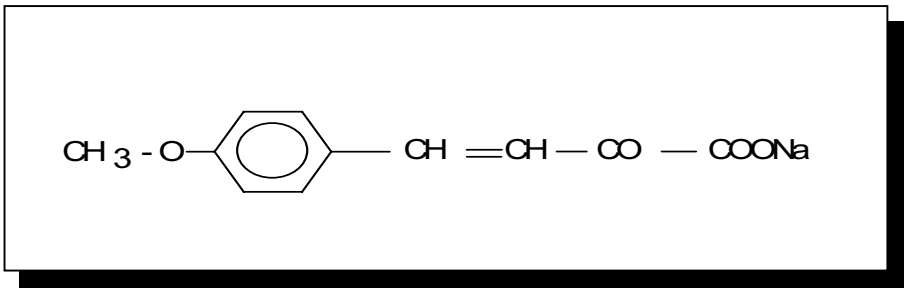


Figura 4: Fórmula estrutural do 4 – Metoxibenzalpiruvato de sódio (4-MeO-BP).

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos do 4 - MeO - BP, obtidas em um equipamento Mettler TA 4000 System, empregando atmosfera de ar sintético (200 mL min^{-1}), cadinho de α - Al_2O_3 com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5 ^{o} C min^{-1}, mostram a ocorrência de dois processos de desidratação distintos. Para os compostos das terras céricas (La a Sm), o início das curvas TG corresponde a um patamar, seguindo-se uma etapa de perda de massa de cinética rápida (desidratação), com formação de pico endotérmico bem definido nas curvas DSC.

Para os demais compostos, no ínicio das curvas TG verifica-se uma etapa de perda de massa lenta relativo a desidratação, resultando em uma endoterma pouco pronunciada nas curvas DSC correspondentes. Na seqüência, as curvas DSC apresentam picos exotérmicos referentes a decomposição térmica do composto anidro.

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó mostraram que apenas os compostos de La a Nd possuem estrutura cristalina. Esse fato permitiu relacionar o aspecto das curvas TG, DTG e DSC com a cristalinidade dos compostos. Os 4 - metoxibenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio sofrem decomposição térmica com formação dos respectivos óxidos. A formação de intermediários é observada para todos os compostos exceto para o de Ce. Os compostos de Nd e Eu formam oxicarbonatos como intermediários, por sua vez constituem um outro grupo os compostos de Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm, que formam os respectivos dioxicarbonatos como intermediários. Para o composto de La ocorre a formação do carbonato **[37].**

Compostos envolvendo o ligante DMBP foram sintetizados por RASERA et al. **[38].** Este preparou os 4-Dimetilaminobenzalpiruvatos de Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), La (III) e Th (IV). Os resultados foram obtidos por TG e DTG, no equipamento Mettler, sob atmosfera de ar sintético (200 mL min^{-1}), empregando-se cadinhos de Pt e de α - Al_2O_3 com tampa perfurada e razão de aquecimento de 5 ^{o} C min^{-1}. Os resultados permitiram estabelecer a estequiometria dos compostos, de fórmula geral: $M^{+x}(DMBP)_x.nH_2O$, no qual M = íon metálico, x = 2; 3 ou 4 e n = 0,5; 1,0; 1,5; 2;0; 2,5 ou 3,5.

Esses compostos apresentaram colorações intensas, de variadas tonalidades, e os difratogramas de raios X permitiram verificar que apenas os compostos de Ba, Fe, La e Th não possuem cristalinidade. As curvas TG e DTG mostraram também que os compostos de Ca, Sr e de Ba (empregando-se cadinhos de Pt e de α - Al_2O_3) e o de Ni (cadinho de Pt), formam carbonatos como intermediários estáveis no processo de decomposição térmica, na etapa que precede a formação dos respectivos óxidos, enquanto que para o composto de Th (cadinho de Pt) há evidência da formação de carbonato de tório, porém instável. Os compostos de Fe (Pt) e de La (Pt e α - Al_2O_3), por sua vez, formam respectivamente $Fe_2O_2CO_3$ e $La_2O_2CO_3$ e os compostos de Mg, Cu e de Zn (suportes de Pt e de α - Al_2O_3), de Fe e de Ni (α - Al_2O_3) vão aos respectivos óxidos, sem a formação de intermediários **[38].**

Estudo posterior envolvendo o ligante 4 - MeO -BP com os íons alcalino-terrosos (exceto Be e Ra) e com alguns metais de transição - Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II) foram desenvolvidos por OLIVEIRA et al. **[39].** Para isso foi utilizado o equipamento Mettler, atmosferas de N_2, ar sintético e CO_2 (100 mL min^{-1}), cadinhos de Pt e de α - Al_2O_3 com tampa perfurada e razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} que permitiu estabelecer a estequiometria desses compostos, para os quais foi proposta a fórmula geral: $M(MeO\text{-}BP)_2 . nH_2O$, na qual M = íon metálico e n = 0, 1, 2 ou 4.

Todos os compostos estudados apresentaram estrutura cristalina; a exceção feita aos compostos de Ca, Sr e de Ba, que apresentaram mesma coloração (amarelo - pálido), os demais apresentaram colorações características. Os autores verificaram que sob atmosfera de N_2 a decomposição dos compostos não se completa até a temperatura de 900 ^{o} C. Em atmosfera de ar sintético, a queima dos compostos de Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e de Pb, resulta nos respectivos óxidos, sem a formação de intermediários estáveis, enquanto que para os compostos de Ca, Sr e Ba, a decomposição térmica resultou na formação dos correspondentes carbonatos. Em atmosferas de CO_2, a decomposição térmica dos compostos ocorreu a temperaturas superiores às observadas em ar sintético, não se completando até 900 ^{o} C para os compostos de Ca e de Ba (Pt e α - Al_2O_3); e

de Mg, Cu, Zn e Pb (α - Al_2O_3). Para os compostos de Ca e de Ba houve a formação dos respectivos carbonatos como intermediários na decomposição térmica e para o composto de Sr formou-se o carbonato como resíduo final, até a temperatura de 900 ^{o} C. Os demais compostos apresentaram a formação dos respectivos óxidos como produto final, à exceção dos 4-metoxibenzalpiruvatos de Mg, Zn e Pb (α - Al_2O_3), para os quais ocorre somente decomposição térmica parcial do ligante **[39].**

Um novo estudo termoanalítico utilizando o ligante DMBP foi novamente desenvolvido por MYANO **[41].** Dessa vez os 4-dimetilaminobenzalpiruvatos de lantanídeos (exceto promécio) e de ítrio foram avaliados empregando-se diferentes tipos de atmosferas (CO_2, N_2 e mistura gasosa de CO_2 + O_2), ampliando-se ainda os estudos para atmosfera de ar sintético.

Os intermediários formados durante o processo de decomposição térmica, nas diferentes atmosferas foram isolados e caracterizados para viabilizar o estabelecimento dos mecanismos envolvidos nos processos térmicos. As curvas TG e DTG em atmosferas de CO_2 e N_2 obtidas para os compostos $Ln(DMBP)_3$ $2H_2O$ mostraram que estas atmosferas provocam um retardamento dos processos de decomposição térmica. Esses passam a ocorrer de forma mais lenta e em temperaturas mais altas, pois a queima do DMBP resulta na formação de resíduos carbonizados, diferentemente, do observado em atmosfera de ar. Por outro lado, aquelas obtidas em atmosfera de uma mistura gasosa (CO_2+O_2) apresentaram-se similares às obtidas em ar. Nessa atmosfera o oxigênio tem a função de favorecer a queima do carbono elementar formado durante a decomposição térmica, enquanto o CO_2 desloca os processos de formação de carbonatos para temperaturas mais altas. A utilização do CO_2 facilita o isolamento de intermediários formados como o dioxicarbonato de lantânio, uma vez que a estabilidade térmica aumenta quando comparado à atmosfera de ar sintético.

Uma nova avaliação do comportamento térmico utilizando o ligante 4-Dimetilaminobenzalpiruvato foi realizado por RASERA **[42].** Foram preparados os compostos sólidos de Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Ag (I) e Th (IV), inclusive com alguns deles já estudados anteriormente **[38].** Os compostos

apresentaram colorações intensas sendo preto, azul intenso, vermelho, vermelho, roxo, vinho, marrom avermelhado e marrom escuro, de acordo com a ordem dos metais citados acima.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas em atmosfera de ar sintético e CO_2 e cadinhos de Pt , α - Al_2O_3 e alumínio com tampa perfurada, respectivamente. Os compostos apresentaram fórmula geral: M^{x+} $(DMBP)_x.nH_2O$, com n variando de 0 a 2,5.

Relativamente ao processo de desidratação, verificou-se que os compostos de Co (II) e Zn (II) tiveram a etapa de desidratação iniciada em temperaturas superiores a 74 ^{o} C, indicando que essas águas apresentavam-se mais fortemente ligadas. Com exceção do 4-Dimetilaminobenzalpiruvato de prata que mostrou-se anidro, os demais compostos apresentaram o início da etapa correspondente à perda de massa já a 30 ^{o} C, independentemente do suporte e atmosfera utilizada, indicando que essas águas apresentavam-se fracamente ligadas aos compostos.

Em atmosfera de CO_2 de modo geral, as temperaturas iniciais de decomposição térmica dos compostos anidros foram superiores quando comparadas com ar sintético uma vez que esta atmosfera não é oxidativa. Processo semelhante ocorreu quando se utilizou suporte de α - Al_2O_3 devido a sua condutividade térmica ser menor em relação ao de Pt.

Para os compostos de Fe (III) em atmosfera de ar e suporte de α - Al_2O_3, e de Ni (II), em atmosfera de ar e suporte de Pt e α - Al_2O_3, sugeriu-se a formação de $Fe_2O_2CO_3$ e de $NiCO_3$ como intermediários estáveis, os quais foram identificados por teste qualitativo e por cálculos efetuados a partir das curvas TG, enquanto que os demais compostos não formaram intermediários estáveis.

Nas curvas TG dos compostos de Zn (II) e Ag (I) em atmosfera de CO_2 e em cadinho de α - Al_2O_3 e α - Al_2O_3/Pt respectivamente, a decomposição térmica não se completou até a temperatura de 900 ^{o} C.

As curvas DSC dos compostos, em ambas as atmosferas, apresentaram picos endotérmicos referentes à desidratação e decomposição térmica, e picos exotérmicos ou exotermas atribuídos a queima do ligante ou a processos de oxi-redução.

Os difratogramas de raios X permitiram verificar que os compostos apresentaram estrutura cristalina, porém, sem formação de série isomórfica, exceção feita aos compostos de Th(IV), Fe(III) e Ag(I) que apresentaram-se não cristalinos.

Através da espectroscopia na região do infravermelho verificou-se a coordenação do metal ao grupo carboxílico, não se podendo inferir no entanto, sobre a participação do grupo carbonílico nesta coordenação.

LELES et al. **[43]** prepararam os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de Lantanídeos (III) e ítrio (III) e avaliaram o comportamento térmico (TG/DTG) dos compostos em um equipamento Mettler TA -4000 System, atmosferas de ar sintético (125 mL min^{-1}), CO_2 e N_2 (90 mL min^{-1}) , razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1}, cadinho de α - alumina e massas da ordem de 7 mg.

Pela análise das curvas TG e DTG, verificou-se que todos os compostos preparados apresentaram no estado sólido estequiometria Ln:DMCP na proporção 1:3 e contaminação com o carbonato básico $LnOHCO_3$ na proporção 1:1. A análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio e a complexometria com EDTA mostraram resultados concordantes com esta proporção. Os compostos apresentaram a seguinte composição: $Ln(DMCP)_3$.$Ln(OH)CO_3$. nH_2O onde: $3 \leq n \leq 5$.

Nas curvas realizadas em atmosfera de ar sintético há evidência de formação quantitativa de dioxicarbonato nos 4-dimetilaminocinamalpiruvato de La, Nd, Sm, Eu e Gd. Os demais decompõem-se aos respectivos óxidos, sem a formação desse composto intermediário.

Em atmosfera de CO_2 a presença de dioxicarbonato é observada para os compostos de La, Nd, Sm e Eu. Com exceção do 4-dimetilaminocinamalpiruvato de lantânio, os demais compostos citados são convertidos a óxidos.

Em atmosfera de nitrogênio, as reações de decomposição térmica dos compostos não se completaram até a temperatura de 900 ^{o} C.

As curvas DSC foram obtidas em condições similares às da TG, utilizando-se, porém, massas da ordem de 5 mg e cadinho de alumínio com tampa perfurada.

Os difratogramas de raios X dos compostos apresentaram estrutura não cristalina.

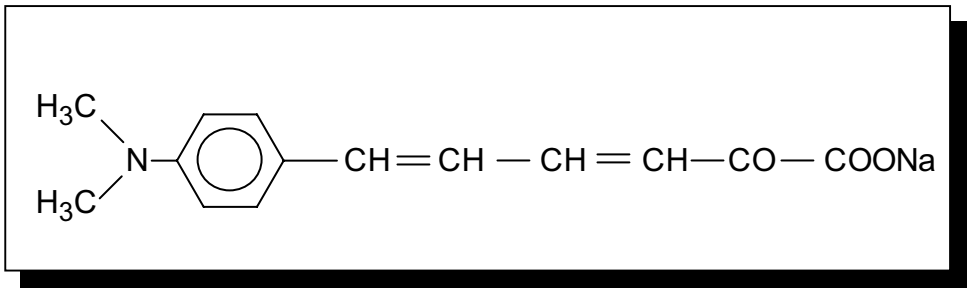


Figura 5: Fórmula estrutural do 4-Dimetilaminocinamalpiruvato de sódio (DMCP).

Estudos envolvendo os cinamalpiruvatos de lantanídeos (exceto Pm) e de ítrio, no estado sólido foram realizados por OLIVEIRA et al. **[44].** A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural do CP. A decomposição térmica desses compostos foi avaliada através de um termoanalisador TA 4000 System, Mettler, com intervalo de temperatura de 30 a 900 ^{o} C.

As curvas TG foram obtidas utilizando-se cadinhos de α - alumina e platina, atmosfera dinâmica de ar sintético, CO_2 e N_2 (para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu representativos da série). Utilizou-se razão de aquecimento de 20 ^{o} C min $^{-1}$ e massa de amostra entre 7 e 8,5 mg. As curvas DSC foram realizadas em condições similares, utilizando-se porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada.

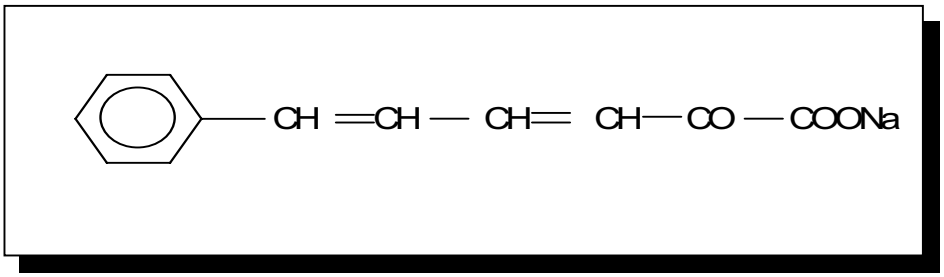


Figura 6: Fórmula estrutural do Cinamalpiruvato de sódio (CP).

Os resultados obtidos por termogravimetria possibilitaram estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos. Estes apresentaram a composição $Ln(CP)_3 . nH_2O$, no qual $1,5 \leq n \leq 2,4$. Para os compostos de La, Ce, Pr, Eu e Lu, nos quais as curvas TG foram obtidas em atmosfera dinâmica de N_2, verificou-se no entanto, um grau de hidratação com a seguinte variação $1,5 \leq n \leq 1,9$.

No processo de aquecimento desses compostos, observou-se inicialmente a desidratação, seguido de decomposição térmica do composto anidro em etapas consecutivas. Em atmosfera de ar, constatou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos para os compostos de Nd (III), Sm (III), Eu (III) e Gd (III), em suporte de platina e de α - Al_2O_3, Ho (III) em cadinho de α - alumina, e a espécie oxicarbonato para o composto de La (III), em suporte de α - Al_2O_3 e Pt, que posteriormente foram convertidos aos seus respectivos óxidos. Para os demais compostos, não se observou a formação de intermediários, e a sua decomposição térmica resultou em seus respectivos óxidos.

Em atmosfera de CO_2 também observou-se a formação de intermediários dioxicarbonatos e oxicarbonatos, sendo que a presença ou não desses intermediários dependem do cadinho utilizado.

A decomposição térmica de alguns compostos, tomados como representativos e obtidos em atmosfera de nitrogênio, não se completou até a temperatura de 900 ^{o} C, e nenhum dos compostos formou intermediários termicamente estáveis.

2.1 – Cinamatos

A síntese de uma outra classe de compostos no estado sólido teve início no LATIG a partir do estudo do comportamento térmico de compostos utilizando o cinamato de sódio como ligante desenvolvido por CARVALHO FILHO e IONASHIRO **[45]** em 1998. Estes prepararam os cinamatos de Ni (II), Co (II), Zn (II) e Cu (II) a partir da reação das soluções dos respectivos sais metálicos com o cinamato de sódio (Cu e Zn) e o ácido cinâmico (Co e Ni). Estes apresentaram

colorações características dos referidos íons metálicos, sendo lilás, verde, azul e branco para os compostos de Co, Ni, Cu e Zn, respectivamente.

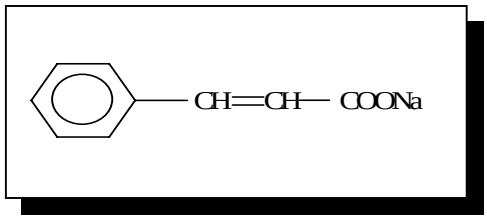


Figura 7: Fórmula estrutural do Cinamato de sódio ($C_9H_6O_2Na$).

As curvas TG e DTG foram realizadas no termoanalisador TA - 4000 System, Mettler. Estas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, atmosfera de ar sintético com fluxo de 200 mL min $^{-1}$, massa da amostra da ordem de 7 a 8 mg em cadinho de α - alumina (Al_2O_3).

Através da termogravimetria e termogravimetria derivada pode-se observar que o processo de decomposição térmica ocorre entre as temperaturas de 30 a 900 ^{o} C, com perdas variando de duas a quatro etapas dependendo do composto.

A estequiometria dos cinamatos de Co, Ni, Cu e Zn apresentaram a composição $M(L)_2 . nH_2O$ com $0 \leq n \leq 2.5$.

Os resíduos finais foram identificados por difratometria de raios X. Para o composto de Ni, entre as temperaturas de 400 e 900 ^{o} C ocorreu um processo lento de ganho de massa lenta relacionado a oxidação do NiO a Ni_2O_3. Os demais compostos apresentaram a formação de ZnO, Co_2O_3 e CuO como resíduo.

As curvas DSC foram obtidas em condições similares a da termogravimetria, utilizando-se, porém, cadinho de alumínio com tampa perfurada. De um modo geral estas mostraram picos endotérmicos e exotérmicos relacionados a etapas de desidratação e decomposição térmica do ligante, com exceção do composto de cobre que mostrou-se anidro. Nos cinamatos de Co e Zn ocorreu pico exotérmico referente a recristalização. Para o composto de Zn observou-se na sequência um pico relacionado a fusão.

Os cinamatos de Co, Ni, Cu e Zn apresentaram estrutura cristalina sem formação de série isomórfica.

A espectrometria de absorção na região do infravermelho dos cinamatos de Ni, Co, Cu e Zn apresentaram deslocamentos nas bandas referentes ao modo normal de vibração simétrica e assimétrica da carboxila, evidenciando que o cinamato coordena-se através do referido grupamento.

CHIARETTO et al. **[46]** prosseguindo na linha de pesquisa com o ácido cinâmico, sintetizou os cinamatos dos metais alcalinos terrosos, exceto berílio e rádio, no estado sólido. Os compostos foram preparados fazendo-se reagir os respectivos carbonatos metálicos com o ácido cinâmico em ligeiro excesso. Estes apresentaram coloração branca.

Utilizou-se as técnicas TG e DSC para a avaliação do comportamento térmico dos referidos compostos. As curvas TG e DTG foram obtidas na termobalança TGS-2 da Perkin Elmer Corporation em atmosfera de ar sintético , fluxo de 5 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{o} C min^{-1}, velocidade de registro de 5 mm min^{-1}, cadinho de platina e massas variando de 7 a 8 mg.

Para a obtenção das curvas DSC utilizou-se um equipamento DSC - 25 da Mettler em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} , massa de amostra da ordem de 7 a 8 mg e cadinho de alumínio com tampa perfurada.

A termogravimetria realizada nos compostos permitiu estabelecer a estequiometria que seguiu a fórmula geral: $ML_2 . nH_2O$ para M = Mg, Ca, Sr, Ba; L = cinamato; n = 2; 4; 0,8 e 3, respectivamente. O processo de decomposição dos referidos compostos ocorreu com perdas de massa variando de três a quatro etapas, entre as temperaturas de 55 e 900 ^{o} C. O resíduo final obtido para os compostos citados ocorreu em 620, 845, 900 e 495 ^{o} C com a formação de MgO, CaO, SrO e $BaCO_3$, respectivamente.

As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos e exotérmicos em todos os compostos. Os cinamatos de magnésio e bário mostram picos de fusão em 410 e 235 ^{o} C, respectivamente. Um processo de recristalização e transição cristalina é observado no composto de magnésio em 230 e 275 ^{o} C, enquanto que nos cinamatos de Sr e Ba isto não é verificado. Por outro lado, o cinamato de cálcio apresenta apenas um pico referente a própria recristalização em 215 ^{o} C. Os

demais picos exotérmicos visualizados em todos os compostos estão relacionados a decomposição térmica do composto.

Em concordância com os diferentes cinamatos já sintetizados **[45],** a espectroscopia de absorção na região do infravermelho também mostrou deslocamentos nos modos de vibração simétrica e assimétrica do grupo carboxila, sugerindo ser esta posição responsável pela coordenação M - L.

Todos os compostos preparados apresentaram estrutura cristalina com formação de série isomórfica apenas dos cinamatos de estrôncio e de bário.

CARVALHO FILHO et al. **[52]** dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos com o ácido cinâmico, sintetizou os cinamatos de La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III) no estado sólido. Estes compostos foram caracterizados e estudados através de técnicas (TG, DTG e DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e complexometria com EDTA.

As curvas TG, DTG e DSC dos compostos foram obtidas de maneira similar aos trabalhos realizados anteriormente **[45,46].**

Os compostos foram preparados a partir da reação das soluções dos nitratos metálicos com solução aquosa do cinamato de sódio. Os resultados conduziram ao estabelecimento da estequiometria dos compostos, indicando como fórmula geral Ln $(CNM)_3$. nH_2O, na qual Ln = La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III) e Sm (III) ; e n = 1 e 0. Os compostos apresentaram coloração dos respectivos íons sendo branco, amarelo, verde claro, lilás e branco para os compostos de La, Ce, Pr, Nd e Sm, respectivamente.

A etapa de desidratação ocorreu no máximo até 300 ^{o} C para o composto de samário e para todos os cinamatos ocorreu perda de 1 mol de H_2O. Como resíduo final foram obtidos os La_2O_3 , CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 e Sm_2O_3 nas temperaturas de 710, 550, 600, 610 e 600 ^{o} C, respectivamente. O composto de cério apresenta menor estabilidade, provocado pelo processo de oxidação do Ce (III) a Ce (IV) o que já foi observado nos diferentes compostos estudados.

Para os cinamatos de lantânio e neodímio ocorreu a formação de dioxicarbonatos como intermediário em 550 e 490 ^{o} C, respectivamente.

As curvas DSC para todos os compostos apresentaram picos endotérmicos em torno de 300 ^{o} C referente a um processo de fusão e desidratação simultâneo característico de água fortemente ligada. Os demais picos de natureza exotérmica estão relacionados a decomposição térmica do ligante.

Os difratogramas de raios X, mostram que todos os cinamatos apresentam estrutura cristalina com indicação de formação de uma série isomórfica.

SCHNITZLER et al. **[54],** recentemente sintetizou novamente o ácido 4-dimetilaminocinamalpirúvico e o seu respectivo sal de sódio com algumas modificações experimentais quando comparado à síntese desenvolvida por LELES et al. **[43]** em 1995 e preparou os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de Lantanídeos (III) e de ítrio (III),

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas utilizando-se ar sintético (150 mL min^{-1}), cadinho de platina (TG e DTG), cadinho de alumínio com tampa perfurada (DSC), razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e amostras pesando aproximadamente 7 mg. Diferentemente dos compostos preparados anteriormente, estes apresentaram a fórmula geral $Ln(DMCP)_3 . nH_2O$.

A avaliação das curvas TG e DTG dos compostos indicou uma maior estabilidade térmica para o $La(DMCP)_3$ diferentemente para o composto de cério, o qual apresentou uma temperatura final de decomposição menor. Para os 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de La, Nd, Sm, Gd e Dy ocorreu a formação de intermediários ($Ln_2O_2CO_3$). Nos compostos de Ce, Pr e Tb, as curvas TG indicam a não formação destes intermediários, provavelmente devido as reações de oxidação que resulta na formação dos respectivos óxidos (CeO_2, Pr_6O_{11} e Tb_4O_7). Para todos os compostos observou-se a formação dos óxidos característicos dos lantanídeos como resíduo final.

Todos os compostos apresentaram estrutura não cristalina, o que já foi observado para os 4-dimetilaminobenzalpiruvato de Lantanídeos e ítrio **[36]** e para os 4-metóxibenzalpiruvato das terras ítricas **[37].**

Em recente pesquisa de SCHNITZLER **[47]** foram preparados compostos de 4-DMCP com os metais alcalino-terrosos (exceto berílio e rádio) e de alguns metais de transição - Mn (II); Co (II); Ni (II); Cu (II); Zn (II) e Th (IV). A síntese dos

compostos foi realizada pela adição lenta e com agitação do respectivo nitrato metálico sobre um excesso de ligante. Procedimentos diferentes no que se refere à digestão e concentração, foram realizados em função da solubilidade apresentada por alguns compostos sintetizados.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas em um equipamento Mettler - TA 4000 System, utilizando-se razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$; atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min $^{-1}$, cadinho de platina (TG e DTG) e cadinho de alumínio com tampa perfurada (DSC). As massas utilizadas para cada amostra esteve em torno de 7 mg.

Através dos resultados alcançados pela complexometria com EDTA, curvas TG, DTG e DSC, foi possível estabelecer o grau de hidratação e a estequiometria dos compostos preparados, os quais possuem a fórmula geral: $M(4\text{-}DMCP)_x \cdot nH_2O$ onde M = metal, x = 2 para os compostos dos metais alcalinos-terrosos, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco e chumbo; x = 4 para o composto de tório. O valor de n variou de 0,5 a 3,0 mols de H_2O.

As curvas TG e DTG mostraram de 3 a 6 etapas de decomposição térmica com características próprias para cada composto.

Os resíduos finais obtidos foram os MgO, CaO, SrO, $BaCO_3$, Mn_2O_3, CoO, NiO, CuO, ZnO, PbO e ThO_2 nas temperaturas de 508, 680, 900, 486, 408, 402, 426, 430, 490, 496 e 512 ^{o} C, respectivamente. A decomposição térmica dos compostos de Ca e Sr formam como intermediários os respectivos carbonatos com posterior decomposição. O PbO é estável até a temperatura de 800 ^{o} C. A partir dessa temperatura visualiza-se uma nova perda de massa, a qual não se completa em função da temperatura limite do equipamento (900 ^{o} C). Essa perda é atribuída à volatilização do óxido de chumbo e não foi mantida a isoterma nessa temperatura para evitar a contaminação do forno e do ambiente.

De um modo geral as curvas DSC dos 4-dimetilaminocinamalpiruvatos de Mg, Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Th apresentam picos endo e exo correspondentes a etapa de desidratação e decomposição térmica do ligante. Para os compostos de Cu e Pb ocorrem dois pequenos picos exotérmicos

provavelmente devido a processos oxidativos e reações consecutivas, ocorridos durante a queima do ligante.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos mostram um deslocamento das bandas de estiramento do grupo carboxilato e da carbonila cetônica em relação ao ligante. O deslocamento dessas bandas evidencia a coordenação do metal à carboxila. Entretanto não se pode sugerir através da análise desses espectros, se a carbonila cetônica participa dessa coordenação, porque o deslocamento desta banda pode estar relacionado com a alteração da força de ligação do carboxilato após a coordenação.

Os difratogramas de raios X mostraram indícios de cristalinidade para os compostos de Mg, Ca e Sr. Os demais compostos não possuem estrutura cristalina.

COSTA **[48]** recentemente sintetizou os compostos sólidos dos 4-metoxibenzalpiruvatos (4-MeO-BP), 4-dimetilaminobenzalpiruvatos (4-DMBP), cinamalpiruvatos (CP), 4-dimetilaminocinamalpiruvatos (4-DMCP) de alumínio, gálio, índio e escândio, adicionando-se soluções aquosas dos respectivos nitratos metálicos, às soluções aquosas dos ligantes 4-MeO-BP, 4-DMBP, CP e 4-DMCP).

Através dos resultados obtidos pela complexometria com EDTA e curvas TG e DTG até 900 ^{o} C, foi possível estabelecer a estequiometria e o grau de hidratação dos compostos, que apresentaram a fórmula geral: $M(L)_3 .nH_2O$, onde: M = Al, Ga, In e Sc; L= 4 – MeO-BP, 4-DMBP, CP, 4-DMCP; $0 < n < 2,5$.

Os compostos apresentaram colorações diversas. Os $M(CP)_3 . nH_2O$ e $M(4\text{-}DMBP)_3$ nH_2O mostraram coloração marrom e preta, respectivamente. Quando empregou-se 4-MeO-BP, os sólidos obtidos apresentaram cor laranja, exceto para o composto de gálio que mostrou cor amarela. No caso do 4-DMBP, os sólidos eram pretos, com exceção do índio que era marrom.

As curvas TG, DTG e DSC foram obtidas em condições similares aquelas realizadas por SCHNITZLER **[47].**

As curvas TG e DTG dos compostos envolvendo os quatro ligantes, apresentaram perdas de massa variando de 2 a 4 etapas com formação dos óxidos Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3 e Sc_2O_3, como resíduo final. De um modo geral as

curvas apresentaram perdas parciais relacionadas a decomposição térmica do ligante sem formação de intermediários.

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

2.2 - Considerações sobre o ácido 4-clorobenzalpirúvico e o seu respectivo sal de sódio.

Em continuidade as pesquisas realizadas com os derivados fenil substituídos como ligantes, foram desenvolvidos trabalhos utilizando-se o 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Figura 8).

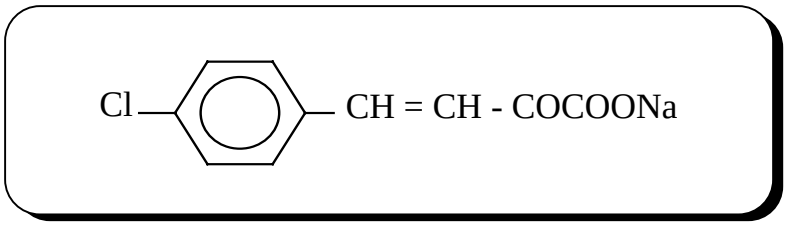


Figura 8: Fórmula estrutural do 4-Clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP).

MENDES et al. **[49,50]** sintetizou os 4-clorobenzalpiruvatos de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Zn (II), Cu (II) e Pb (II). O comportamento térmico dos referidos compostos foram avaliados a partir de curvas TG, DTG e DSC nos equipamentos TGS-2, Perkin Elmer e o TA 4000 System, Mettler, respectivamente.

Para obtenção das curvas termogravimétricas utilizou-se ar sintético (5 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} e massa de amostra da ordem de 7 mg.

As curvas DSC foram obtidas em condições semelhantes com modificação apenas no fluxo da atmosfera utilizada (150 mL min^{-1}). A fórmula geral para os compostos foi estabelecida como sendo $M(4Cl\text{-}BP)_2.nH_2O$ com n variando de 1 a 2 moles de água.

Para os compostos de Mn (II), Fe (II), Co (II) e Ni(II), a etapa de desidratação ocorreu em apenas uma etapa, com as faixas de temperatura variando em função dos diferentes íons metálicos. Estas curvas indicaram que a estabilidade térmica dos compostos anidros resultantes é maior com o aumento do número atômico dos metais. Os compostos apresentaram coloração alaranjado, azul escuro, avermelhado e verde claro seguindo a ordem descrita acima. Como resíduo final foram obtidos os respectivos óxidos (Mn_3O_4, Fe_2O_3, CoO e NiO).

Os cálculos realizados a partir das curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Cu (II), Zn(II) e Pb (II) indicaram perda dos íons metálicos por volatilização. Esse fato foi comprovado pelos resultados obtidos por complexometria com EDTA com a realização da digestão dos compostos em luz ultravioleta utilizando-se uma mistura de HNO_3/H_2O_2 (7:3 v/v).

A parcial volatilização dos metais nos compostos de cobre e zinco ocorre provavelmente na forma de cloretos, sugerindo a reação do cloro presente na posição ***para*** do anel benzênico do ligante com os íons metálicos durante a decomposição térmica. Essa volatilização foi confirmada por testes qualitativos realizados nos gases liberados e coletados na saída da termobalança. Como resíduo foram recolhidos apenas o ZnO caracterizado por difratometria de raios X e provavemente o CuO, o qual não foi caracterizado devido a pequena quantidade formada.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de chumbo na decomposição térmica verificou-se a formação de um intermediário estável em 630 ^{o} C provavelmente uma mistura de Pb metálico e PbO, os quais foram volatilizados até 780 ^{o} C e confirmados através de teste qualitativo com a tioacetamida como reagente de identificação.

As curvas DSC apresentaram picos endotérmicos (desidratação) e exotérmicos (oxidação da matéria orgânica em etapas consecutivas) em concordância com as perdas de massa observadas na termogravimetria e termogravimetria derivada.

Todos os difratogramas dos compostos citados acima indicaram a formação de estrutura cristalina com alguma evidência de formação de uma série isomórfica para os 4-clorobenzalpiruvatos de Mn (II), Fe (II), Co (II) e Ni (II).

Considerando-se a importância dos estudos dos sistemas M – L em solução discutidos anteriormente, e a facilidade experimental para a obtenção destes compostos no estado sólido na condição de CL >>CM, devido a sua baixa solubilidade, procedeu-se os estudos destes sistemas no estado sólido, empregando-se técnicas termoanalíticas (TG/DTG, TG/DTA, DSC) e técnicas complementares de análise (IV, Difração de raios x e EDX). Neste sentido, o presente trabalho, é uma contribuição nos estudos dos compostos sólidos referentes a estabilidade térmica dos compostos envolvendo o ácido 4-clorobenzalpirúvico, o 4-clorobenzalpiruvato de sódio e os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos exceto promécio e de ítrio no estado sólido.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes utilizados

Reagentes	Utilização
p- clorobenzaldeído*	síntese do ligante Na-4ClBP
Piruvato de sódio**	síntese do ligante Na-4ClBP
Ácido clorídrico***	ataque ácido aos óxidos de lantanídeos
Hidróxido de sódio****	síntese do ligante Na-4ClBP
Metanol***	síntese do ligante Na-4ClBP
Óxido de lantânio *****	preparação da solução aquosa de cloretos
Nitrato de cério(III) hexahidratado. ****	solução aquosa de nitrato de cério hexahidratado
Óxidos de Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu ****	preparação da solução aquosa de cloretos
Cloreto de ítrio ****	preparação da solução de cloretos
EDTA - Sal dissódico***	agente complexante para íons Ln^{3+}
Nitrato de prata ***	testes para íons Cl^-
Hidróxido de amônio ***	elevar o pH da solução de Ln^{3+} antes da determinação complexométrica.
Acetato de amônio ***	controlar o pH na determinação de íons Ln^{3+}
Alaranjado de xilenol ***	indicador complexométrico para íons Ln^{3+}
Vermelho de metila ***	avaliar pH da sol. Ln^{3+} na titul. complexométrica
Gases, N_2 , ar sintético e CO_2	atmosferas para TG e DSC.

Reagentes: todos de pureza analítica (PA).

J.T. Baker Chemical Co.* ; Sigma **; Merck*** ; Reagen**** ; Aldrich*****

3.2 - Síntese do ligante 4 - clorobenzalpiruvato de sódio (4ClBP- Na).

Na Figura 9 é mostrado a equação referente a síntese do ligante. O 4-clorobenzalpiruvato de sódio foi preparado conforme trabalho descrito por STECHER et al. **[2]**. Foram dissolvidos 20 gramas de piruvato de sódio em 100 mL de água destilada (solução 1). Em 200 mL de metanol dissolveu-se 29 gramas de 4 - clorobenzaldeído (solução 2). As soluções 1 e 2 foram misturadas e mantidas em banho de gelo, sob agitação. Observou-se a formação de uma emulsão de coloração branca, dificultando a agitação. Em função disso, foram adicionados mais 50 mL de metanol e 10 mL de água destilada para facilitar o processo de homogeneização. Quando a temperatura atingiu 6 ^{o}C, iniciou-se a adição gota a gota de NaOH 18%, sob agitação (volume total: 55 mL) não permitindo que a temperatura fosse superior a 9 ^{o}C. Observou-se que logo após o início da adição de solução de NaOH, a coloração do precipitado foi mudando de branco para amarelo. Terminada a adição do álcali, o sistema foi mantido em banho de gelo, sob agitação, por aproximadamente 40 minutos. Após esse período, foram adicionados mais 5 mL de NaOH 18%, mantendo-se o sistema à temperatura ambiente, com agitação ocasional por aproximadamente 30 horas. Conservou-se depois, o sistema em geladeira por um dia e em seguida filtrou-se. O precipitado foi lavado com cerca de 300 mL de metanol e permitiu-se então a secagem em capela. O material resultante foi pulverizado e armazenado em um dessecador sob atmosfera reduzida contendo cloreto de cálcio anidro para sua completa secagem. Ainda observou-se presença do p-clorobenzaldeído identificado pela exalação de vapores. Fez-se então nova lavagem do material, dessa vez com uma mistura de metanol/água destilada (50% v/v).

A filtração foi realizada utilizando-se trompa de água para fazer o vácuo. Na sequência o precipitado foi novamente seco ao ar e colocado em um dessecador com cloreto cálcio anidro.

O 4 - clorobenzalpiruvato de sódio apresenta uma coloração amarela com granulometria muito fina.

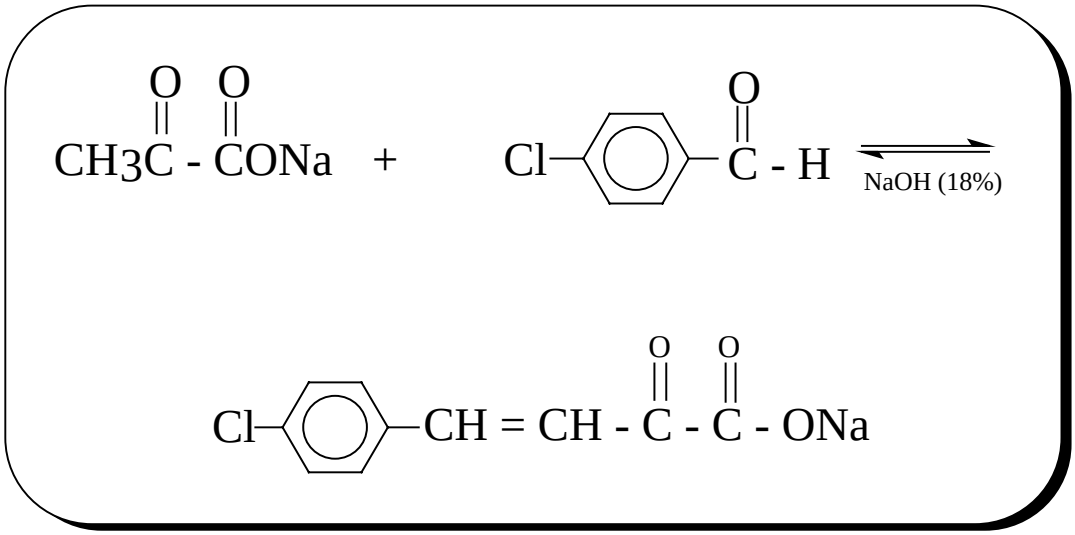


Figura 9: Equação da síntese do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP).

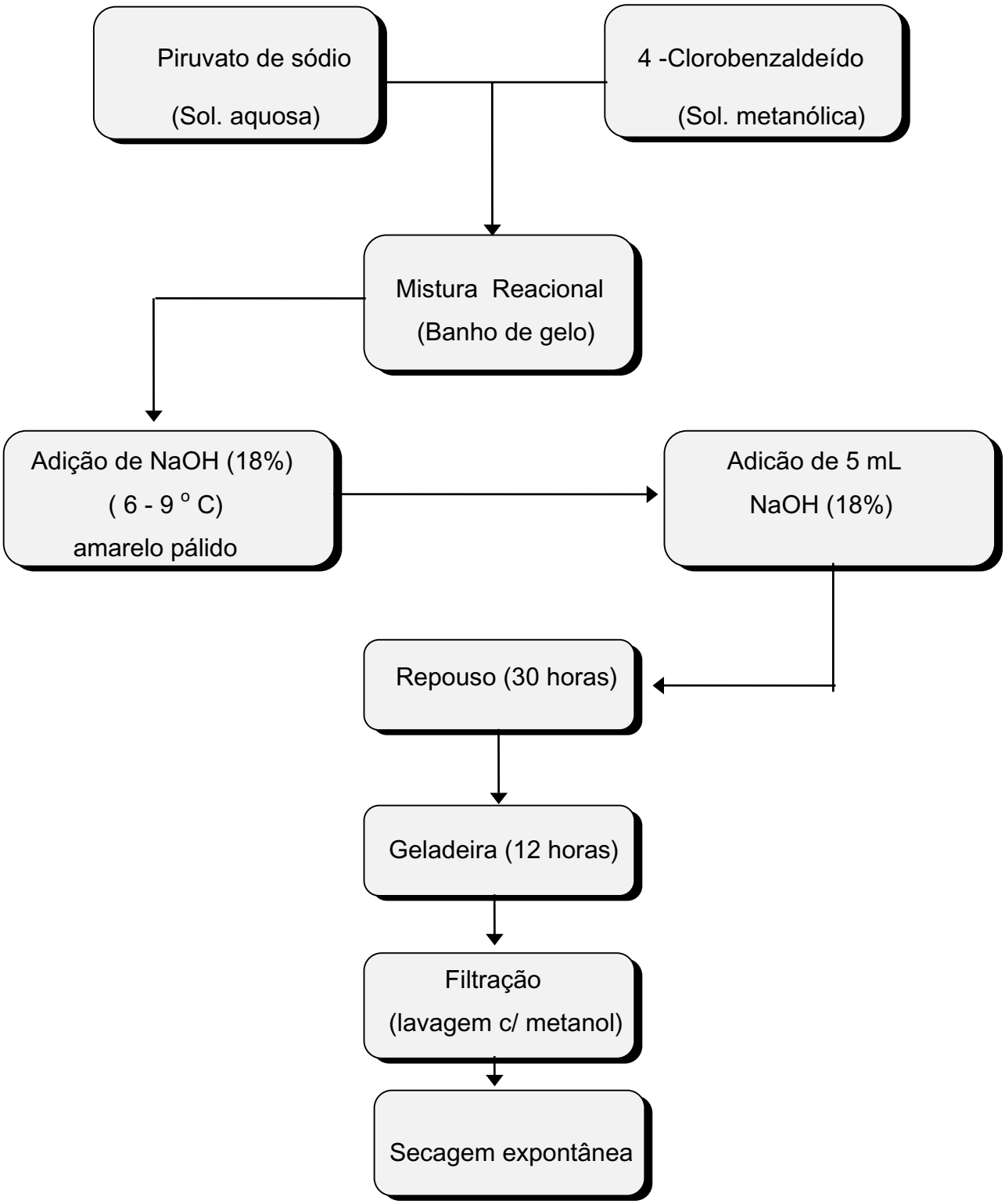


Figura 10: Fluxograma da síntese do 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na -4ClBP).

3.3 - Síntese do ácido 4-clorobenzalpirúvico (H- 4ClBP)

Na Figura 11 é mostrado a fórmula estrutural do ácido 4-clorobenzalpirúvico. Para sua síntese pesou-se aproximadamente 1,0 grama do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e adicionou-se cerca de 75 mL de água destilada fazendo-se um aquecimento em torno de 55 ° C até completa solubilização. Filtrou-se para eliminar as impurezas. Em um béquer colocou-se 2 mL de ácido clorídrico concentrado e adicionou-se a solução do sal sob agitação. Observou-se a formação de precipitado gelatinoso de cor amarela. O material foi filtrado em papel de filtro Whattman 41 e lavado com água gelada, até eliminação do cloreto, o qual foi observado fazendo-se teste com solução de $AgNO_3$ (0,1 mol L^{-1}) acidificada com ácido nítrico. O composto foi deixado ao ar livre para secagem e em seguida armazenado em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

O ácido 4-clorobenzalpirúvico apresenta uma coloração amarela pálida, ponto de fusão de 139 – 140 ^{o} C e solubilidade em meio aquoso de 0,47 g L^{-1} quando submetido a 25 ^{o} C e I = 1,00 utilizando $NaClO_4$ **[32]**.

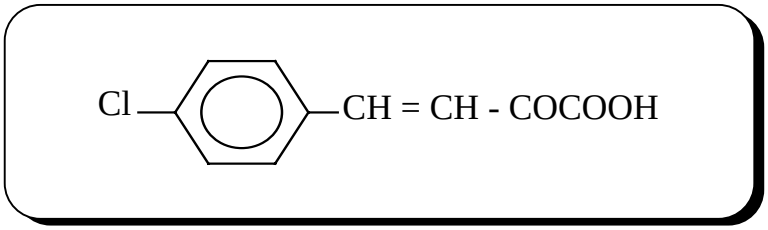


Figura 11: Fórmula estrutural do Ácido 4-Clorobenzalpirúvico (H - 4ClBP).

3.4 - Preparação dos cloretos de lantanídeos e ítrio

As soluções de cloretos de lantanídeos (III) com exceção do cério, foram preparadas a partir da pesagem de aproximadamente 0,2 gramas dos seus respectivos óxidos com adição de 2 mL de ácido clorídrico concentrado. A dissolução foi realizada sob aquecimento utilizando-se um béquer de fôrma alta

com capacidade para 500 mL coberto com vidro de relógio. Após evaporação do ácido, adicionou-se pequena quantidade de água e esperou-se evaporar o excesso de ácido, mas evitando-se crepitações. Este procedimento foi realizado mais de uma vez. Em seguida completou-se o volume até 50 mL com água destilada e conservou-se a solução em frascos apropriados.

As reações estão representadas por meio da equação abaixo.

$$Ln_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2LnCl_3 + 3H_2O$$

Na qual Ln_2O_3 corresponde aos óxidos de Ln (III), com exceção dos óxidos de praseodímio (Pr_6O_{11}), térbio (Tb_4O_7) e cério.

Para facilitar a dissolução do óxido de térbio adicionou-se cerca de 12 mL de HCl além de gotas de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e HNO_3 concentrado.

A solução de cério foi preparada a partir do $Ce(NO_3)_3 . 6H_2O$, utilizando-se a mesma quantidade de substância.

Para a solução de ítrio dissolveu-se o respectivo cloreto em água destilada.

3.5 – Preparação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos, exceto (promécio) e de ítrio no estado sólido.

Os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos exceto (promécio) e de ítrio foram sintetizados adicionando-se à solução aquosa do ligante 4-clorobenzalpiruvato de sódio (Na-4ClBP), solução aquosa dos respectivos cloretos metálicos, exceto para o composto de cério, para o qual usou-se o nitrato de cério. Os precipitados obtidos foram lavados com água destilada para a eliminação de interferentes, secos a temperatura ambiente e armazenados em dessecador com atmosfera rarefeita sobre cloreto de cálcio anidro.

3.6 - Técnicas utilizadas na caracterização

3.6.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

3.6.1.1 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (4000-400 cm^{-1}).

Os espectros de absorção na região de IV foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet, Modelo Impact 400, na região compreendida entre 4000 - 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilha de KBr.

3.6.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (700 - 200 cm^{-1}).

Os espectros de absorção na região de IV na região de baixa freqüência foram obtidos em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000, na região compreendida entre 700 - 200 cm^{-1} , utilizando-se pastilha de CsI.

3.7 - Estudos Termoanalíticos

3.7.1 - Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG e DTG foram obtidas no intervalo de 30 a 900 ^{o} C empregando-se um termoanalisador TA 4000 System, da Mettler, dotado de uma microbalança M3 com capacidade máxima para 150 mg e sensibilidade de 1 μ g; forno TG 50 capaz de operar até 1000 ^{o} C, controlado por um microprocessador TC - 11, acoplada com impressora Epson FX – 800.

As curvas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10 ^{o}C min^{-1}, cadinhos de α - alumina, massa de amostra de 7 a 8 mg e atmosfera dinâmica de ar sintético e CO_2 com fluxo de 150 mL min^{-1} e 90 mL min^{-1} , respectivamente.

3.7.2 - Termogravimetria (TG) - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Foram obtidas curvas TG e DTA, através da utilização de um equipamento com sistema simultâneo da TA Instruments modelo - SDT 2060. As condições experimentais utilizadas para a obtenção das curvas dos 4-clorobenzalpiruvatos foram as seguintes: Atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 20 ^{o} C min^{-1} , massa de aproximadamente 7 mg e faixa de temperatura de 30 a 1400 ^{o} C.

3.7.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinação das curvas DSC utilizou-se um equipamento DSC - 25 Mettler, capaz de operar da temperatura ambiente a 750 ^{o} C, controlado por um microprocessador TC - 11, acoplado com uma impressora Epson FX - 800.

As curvas foram obtidas utilizando-se razão de aquecimento de 10 ^{o}C min^{-1}, cadinhos de alumínio com tampa perfurada para a amostra e referência, massa de amostra de 7 a 8 mg e atmosfera dinâmica de ar sintético e CO_2 com fluxo de 150 mL min^{-1} e 90 mL min^{-1} , respectivamente. Em função do tipo de cadinho, as análises foram realizadas até 600 ^{o} C.

A célula foi calibrada utilizando-se o metal índio de pureza 99,99%, com ponto de fusão 156,4 °C e $\Delta H_{fus.}$ 6,6 cal g^{-1} .

3.8 – Complexometria com EDTA para a determinação dos teores Ln (III) e Y(III) dos compostos.

O teor total dos íons lantanídeos foi determinado por complexometria, usando-se solução 1,000 x 10^{-2} mol L^{-1} de EDTA como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador, conforme técnica descrita por LYLE e RAHMAN **[66],** com modificações propostas por OLIVEIRA e colaboradores **[55].**

Para o preparo das soluções contendo os íons a serem determinados, partiu-se de aproximadamente 50 mg de amostra, pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Estes compostos foram retirados do dessecador

no momento em que eram pesados em cadinhos de porcelana. Após tais pesagens, os cadinhos contendo os compostos, foram calcinados até temperatura de 900 ^{o} C com isoterma de 20 minutos, em uma mufla EDGCON 3P programada para o aquecimento a uma razão de 20 ^{o} C min $^{-1}$, em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos em seus respectivos resíduos finais (óxidos e oxicloretos).

Para a dissolução de cada resíduo, utilizou-se 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado. Esta foi realizada sob aquecimento utilizando-se um béquer de fôrma alta com capacidade para 500 mL coberto com vidro de relógio. Após evaporação do ácido, adicionou-se pequena quantidade de água e evaporou-se o excesso de ácido, mas evitando-se crepitações. Este procedimento foi realizado até eliminação do ácido clorídrico em excesso.

As reações estão representadas por meio da equação abaixo.

$$Ln_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2LnCl_3 + 3H_2O$$

Na qual Ln_2O_3 corresponde aos óxidos de Ln (III) e Y, com exceção aos óxidos de cério (CeO_2), de praseodímio (Pr_6O_{11}) e do térbio (Tb_4O_7).

Embora o óxido de cério IV não seja atacado por ácidos fortes ou álcalis, o mesmo pode ser dissolvido na presença de oxidantes (ex: H_2O_2), resultando em soluções de Ce (III). Dessa forma, para a dissolução do referido composto seguiu-se o procedimento já descrito anteriormente.

Para facilitar a dissolução do óxido de térbio adicionou-se um maior volume de HCl, além de gotas de peróxido de hidrogênio (30% v/v).

Transferiram-se quantitativamente as soluções dos cloretos para balões volumétricos de 50 mL e completou-se com água destilada. Para a titulação tomou-se quantitativamente 10,00 mL da referida solução em um erlenmyer contendo 40 mL de H_2O destilada. Adicionou-se uma gota do indicador ácido-base vermelho de metila e a seguir, lentamente e sob agitação, gotas de solução 10% V/V de hidróxido de amônio, até o pH da solução atingir um valor próximo ao

intervalo de transição de cor do indicador ácido-base, o que foi verificado pela mudança na coloração de rosa para amarelo. Em seguida adicionou-se 2 mL de solução 2 mol L^{-1} de acetato de amônio para atuar como agente tamponante do pH da solução. Após a adição de pequena quantidade de solução sólida do indicador de alaranjado de xilenol, a solução foi titulada com EDTA fazendo-se uso de uma bureta de pistão METHRON, com precisão de 0,0025 mL. Os resultados obtidos representam uma média de três determinações.

3.9 - Análise Elementar

O teor de carbono e hidrogênio do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) foram determinados empregando-se um microanalisador de Carbono e Hidrogênio, modelo 2400 da Perkin-Elmer e um microanalisador, modelo EA 1110 CHNS-O, CE Instruments.

3.10 - Difratometria de Raios X

A cristalinidade do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) foi avaliado através de difratogramas de raios X pelo método de pó, obtidos no equipamento D - 5000 X - Ray Diffractometer Siemens, acoplado a microcomputador Siemens NIXDORF SCENIC 4H, com impressora Deskjet 560 C Hewlett Packard, utilizando fonte de radiação de Cu submetida a 40 KV e 30 mA, filtro de níquel, fornecendo radiação CuKα de λ = 1,5418 Å , com exposição de 4 a 70 (2θ).

Os resíduos dos compostos obtidos a partir das curvas TG em atmosfera de ar sintético foi avaliado através do uso de um difratômetro horizontal, HGZ 4/B da RDA, equipado com contador proporcional e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Brentano e dotado de registrador xy, utilizando-se fonte de radiação de Co, submetida a 20 KV e 20 mA, filtro de ferro e fornecendo radiação Co Kα , λ = 1,78897 Å, com exposição de 4 a 70 (2θ).

3.11 - Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios - X (EDX)

As microanálises dos resíduos coletados na termogravimetria (TG e DTG) e as fotomicrografias do ácido 4-clorobenzalpirúvico, 4-clorobenzalpiruvato de sódio e do $Yb(4\text{-Cl-BP})_3 \cdot 2H_2O$ foram realizadas no Scanning Eletronic Microscope – JEOL / JSM – T330 A da Noran Instruments.

As imagens "Dot Mapping" para os resíduos dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Yb, Lu e Y foram realizadas em um equipamento MEV – Leica/ Stereoscan 440, as quais possibilitaram verificar a presença de cloro nos resíduos inclusive daqueles que não foram comprovados com o uso das técnicas anteriormente citadas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.1.1 – Introdução

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de microondas e encontra-se na faixa de comprimento de onda (λ) de aproximadamente 0,78 a 1000 μm, o que equivale aos números de onda 12900 - 10 cm^{-1} . A faixa de maior utilização está situada entre 4000 - 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 - 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (700 - 200 cm^{-1}) **[60].**

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação de funções químicas, através da observação dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos ao absorverem radiação infravermelho em comprimentos de onda característico **[60].**

Na química de coordenação, esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média freqüência (4000 - 600 cm^{-1}) e as vibrações características do metal - ligante que aparecem na região de baixa freqüência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média freqüência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante.

Para a química de coordenação as vibrações correspondentes à ligação metal-ligante, apresentam maior interesse para os espectroscopistas. Mesmo assim, não é fácil determinar essas bandas no espectro, uma vez que nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido **[61].**

Apesar de toda complexidade inerente aos espectros de absorção na região do infravermelho de compostos de coodenação envolvendo ligantes orgânicos, ainda assim, uma análise cuidadosa mesmo em termos comparativos, fornece algumas informações de muito interesse para a elucidação da coordenação.

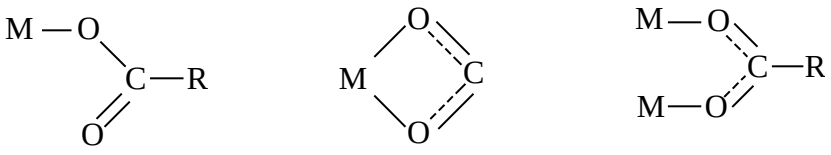
A observação do espectro vibracional de um composto, permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximo a estes, sofrem alterações em freqüência e intensidade, permitindo dessa forma avaliar o tipo de interação ocorrida.

É fundamental portanto, o conhecimento dos espectros vibracionais dos compostos antes da complexação, para que as comparações possam ser estabelecidas **[61].**

4.1.2 - Discussões sobre os principais grupos de absorção

O íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, uma das quais é intensa e é proveniente do estiramento assimétrico ($\nu_{assim.}$), sendo observado em 1650 a 1550 cm^{-1} . Por outro lado, a banda mais fraca referente ao estiramento simétrico ($\nu_{sim.}$), é visto em torno de 1400 cm^{-1} .

O íon carboxilato pode coordenar-se ao metal por uma das seguintes formas **[62].**



I II III

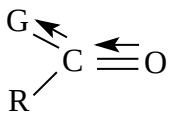
Sendo a estrutura I, característica de complexos unidentados, a estrutura II relacionada a complexos quelantes - bidentados e a estrutura III com complexos em ponte.

Através de estudos em espectros de infravermelhos de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios X, Deacon e Phillips **[63]**, concluíram o seguinte:

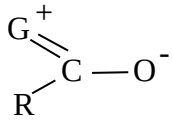
Considerando-se o valor de Δ, como a diferença entre a freqüência do estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{assim.}$ (CO_2^-) - $\nu_{sim.}$ (CO_2^-)], concluíram que para a estrutura I, os valores de Δ são muitos maiores do que o observado em complexos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II, o valor de Δ é bastante inferior àqueles referentes aos complexos de natureza iônica e finalmente 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 de 164 (iônico), 228 (unidentado), 42 (bidentado) e 169 (ligação em ponte).

A freqüência de absorção de uma carbonila cetônica considerada pura é observada em torno de 1715 cm^{-1} . A posição dessa banda é afetada por fatores como estado físico da amostra, efeitos elétricos e de massa dos substituintes vizinhos, conjugação, ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) e tensões do anel. Variações no ambiente químico da carbonila podem aumentar ou reduzir a freqüência considerada normal. É observado que nos solventes apolares a freqüência de absorção é aumentada, sendo o contrário quando o solvente utilizado é de natureza polar. A variação em ambos os casos não excede 25 cm^{-1} **[67].**

A substituição de um grupamento alquila de uma acetona saturada alifática por um heteroátomo (G) desloca a absorção da carbonila. A direção do deslocamento depende da predominância de efeito indutivo (a) que provoca a redução do comprimento da ligação C=O e aumenta em consequência a constante de força e a freqüência da absorção. Por outro lado, o efeito de ressonância (b), aumenta o comprimento da ligação e reduz a freqüência de absorção.



(a)

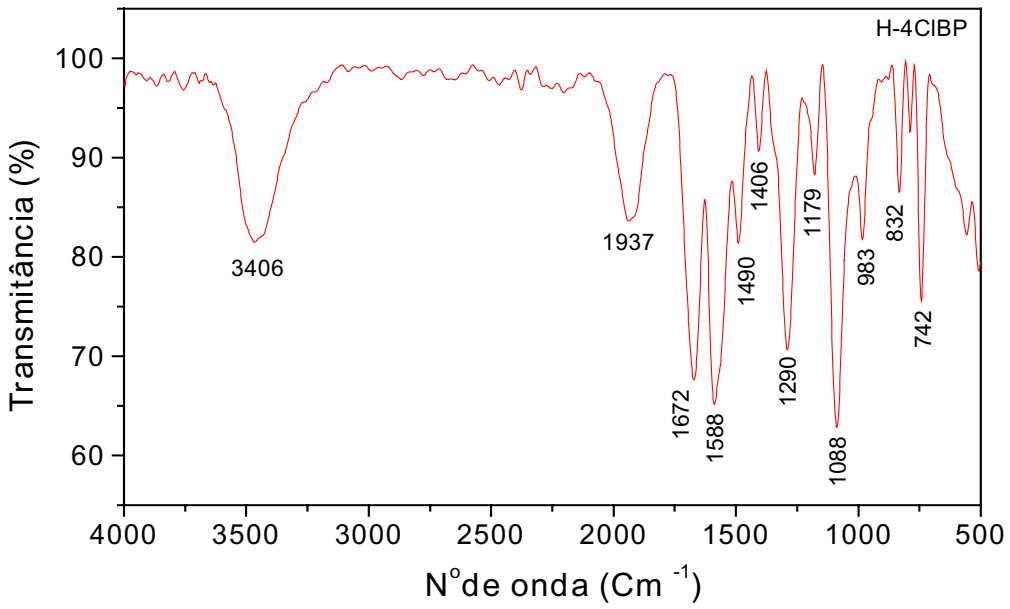


(b)

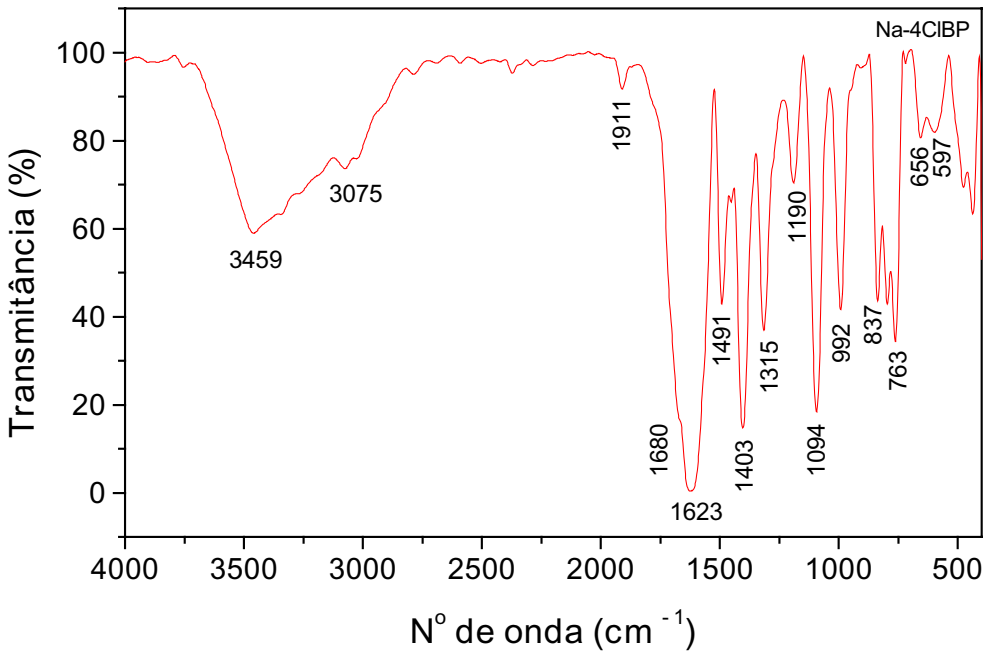
Nos compostos aromáticos ou seus derivados, as bandas que fornecem mais informações são encontradas na região de frequências baixas, entre 900 e 675 cm $^{-1}$. Estas bandas intensas resultam da deformação angular fora do plano das ligações C - H do anel. Por outro lado, as bandas de deformação angular no plano aparecem na região de 1600 a 1585 cm $^{-1}$. As vibrações envolvendo a deformação axial das ligações C - C do anel, são observadas nas regiões de 1600 - 1585 cm $^{-1}$ e 1500 - 1400 cm $^{-1}$. As bandas de deformação axial do C-H de aromáticos ocorrem entre 3100 e 3000 cm $^{-1}$.

Na região de 2000 a 1650 cm $^{-1}$ aparecem bandas fracas de combinação harmônica. O aspecto das bandas nesta região é característico do modo de substituição do anel. Como estas bandas são fracas é preciso observá-las sob maior espessura que o habitual **[67].**

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (III) e ítrio são apresentados nas Figuras 12 a 20.

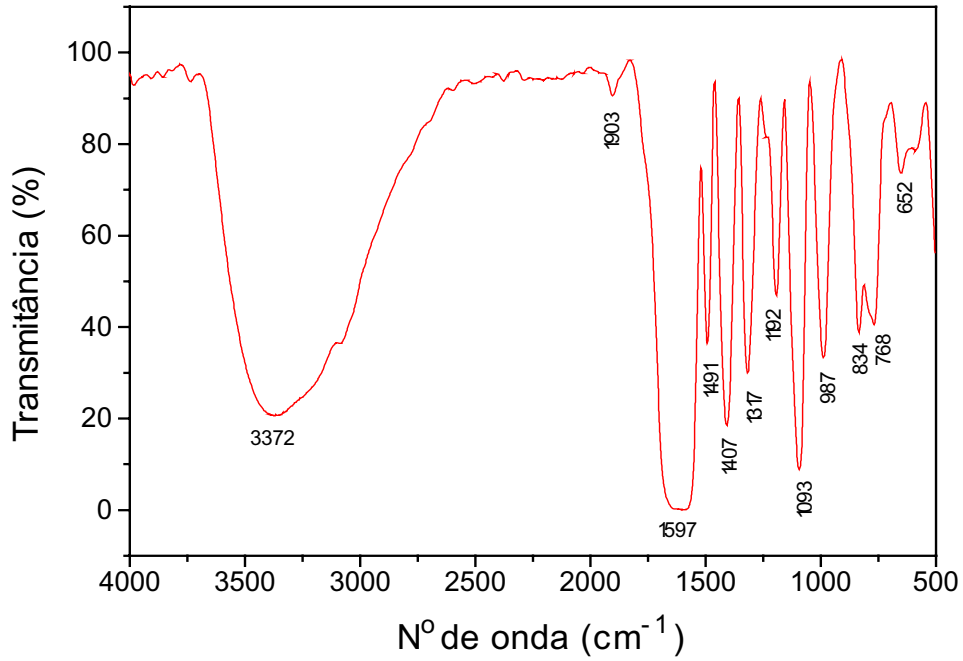


a

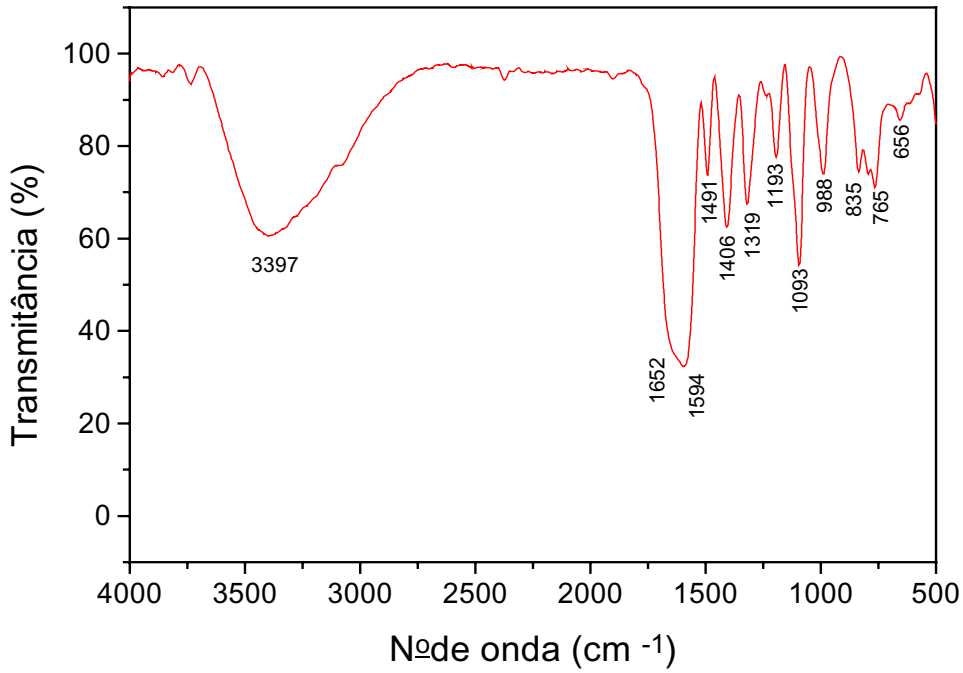


b

Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho do a) ácido 4-clorobenzalpirúvico e b) 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

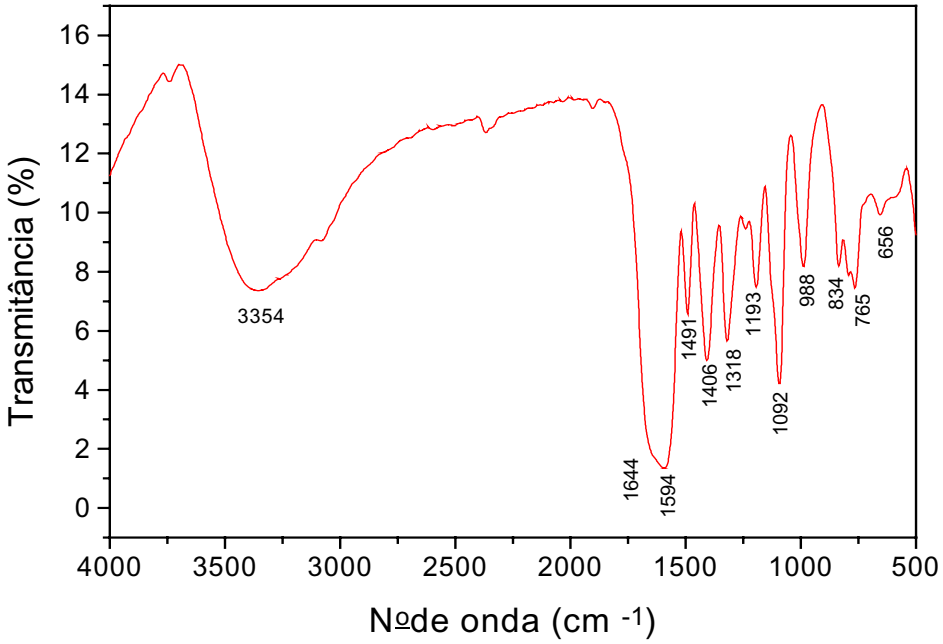


a

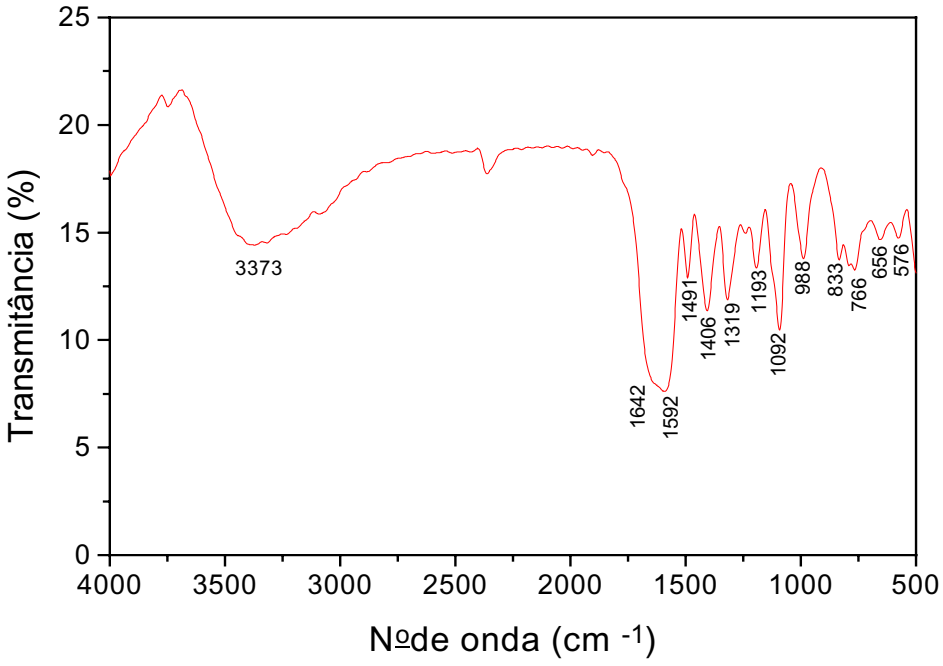


b

Figura 13: Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) La e b) Ce.

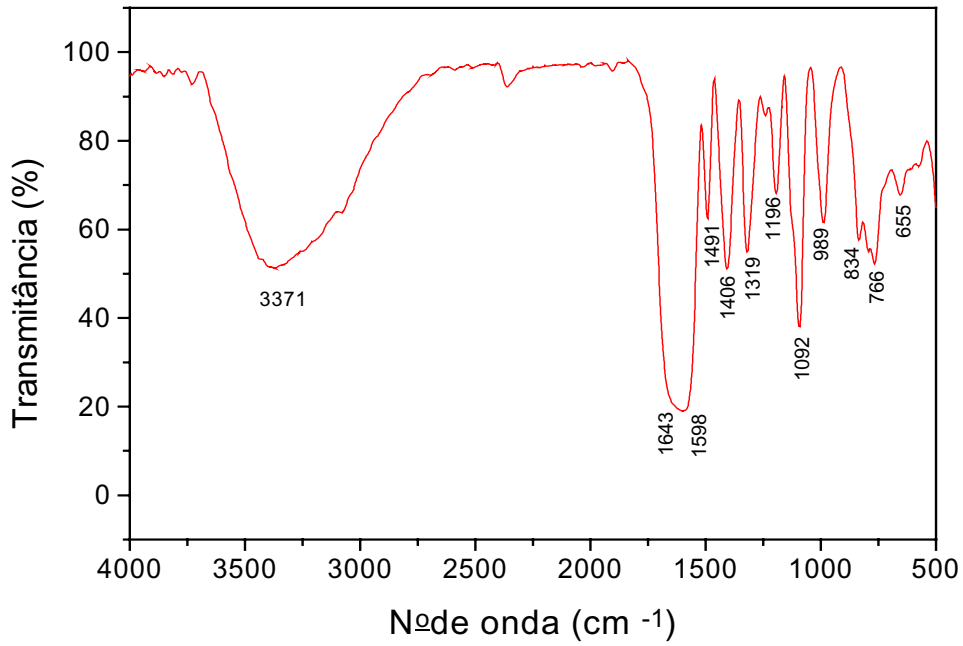


a

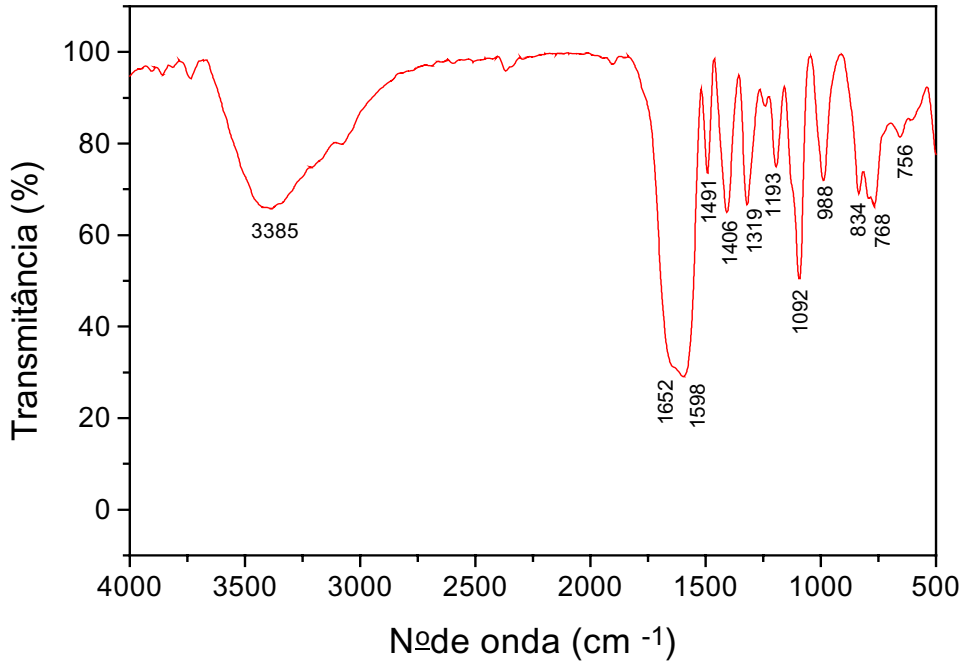


b

Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Pr e b) Nd.

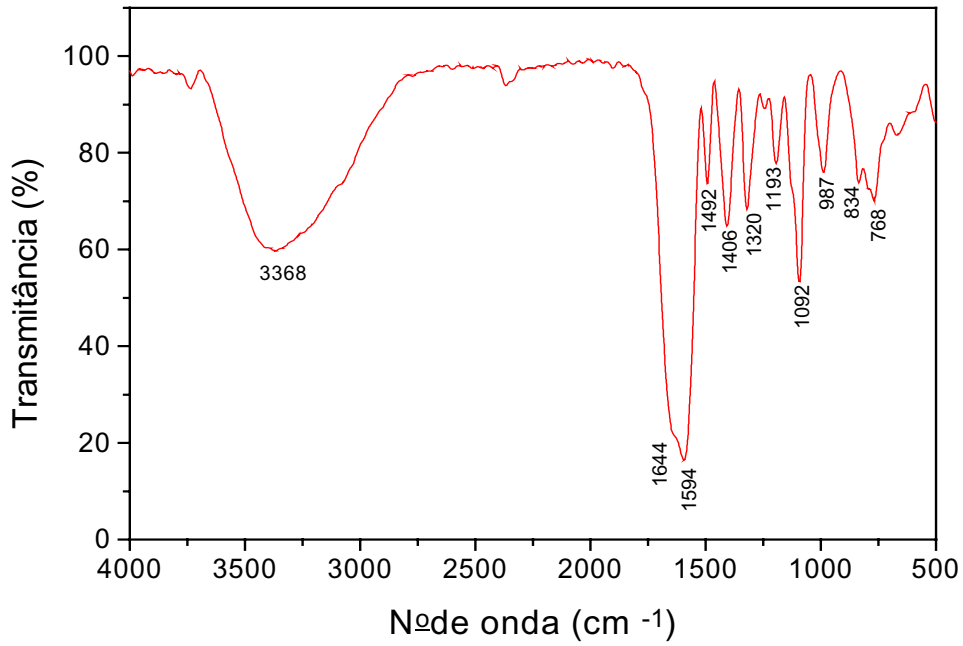


a

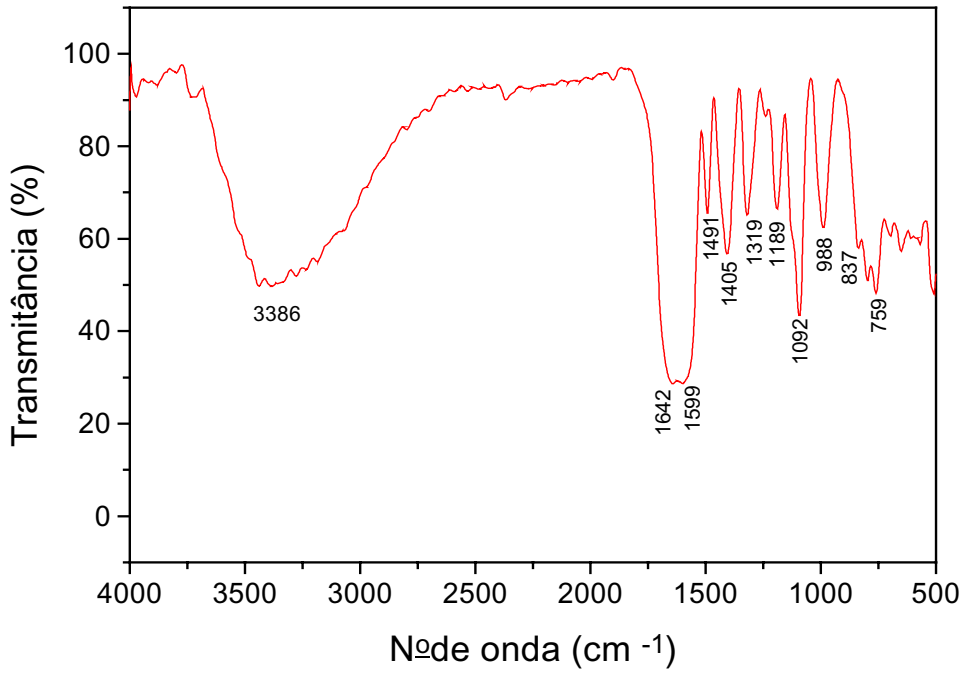


b

Figura 15: Espectros de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Sm e b) Eu.

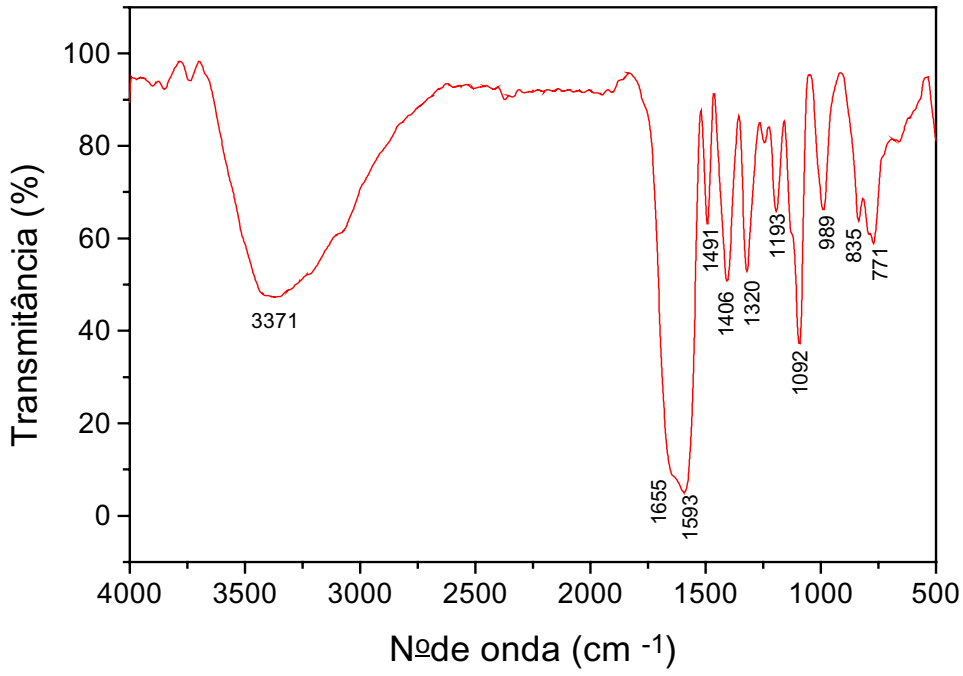


a

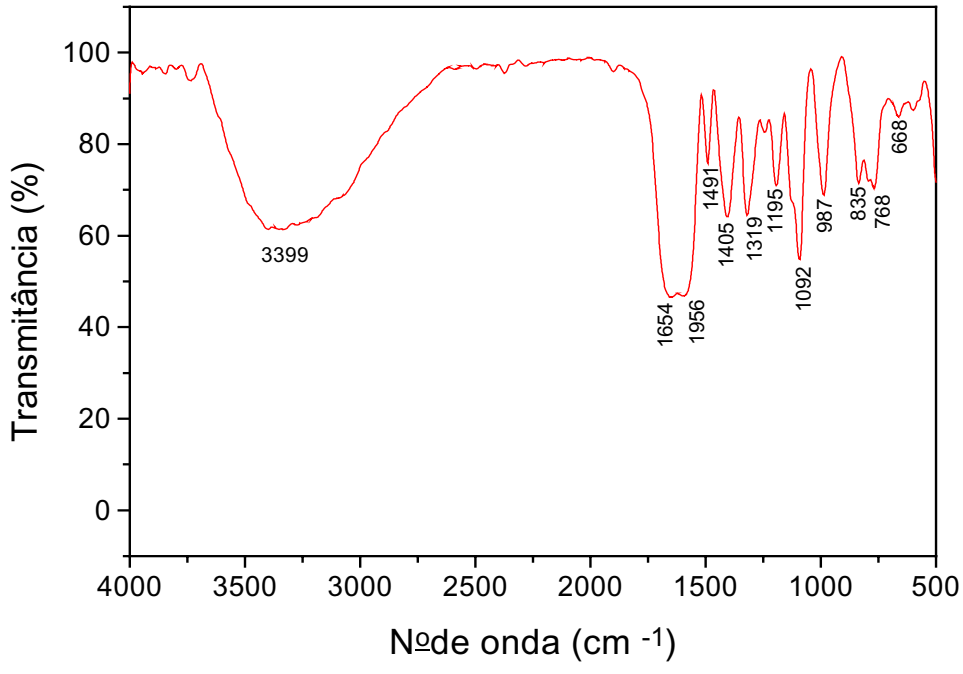


b

Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Gd e b) Tb.

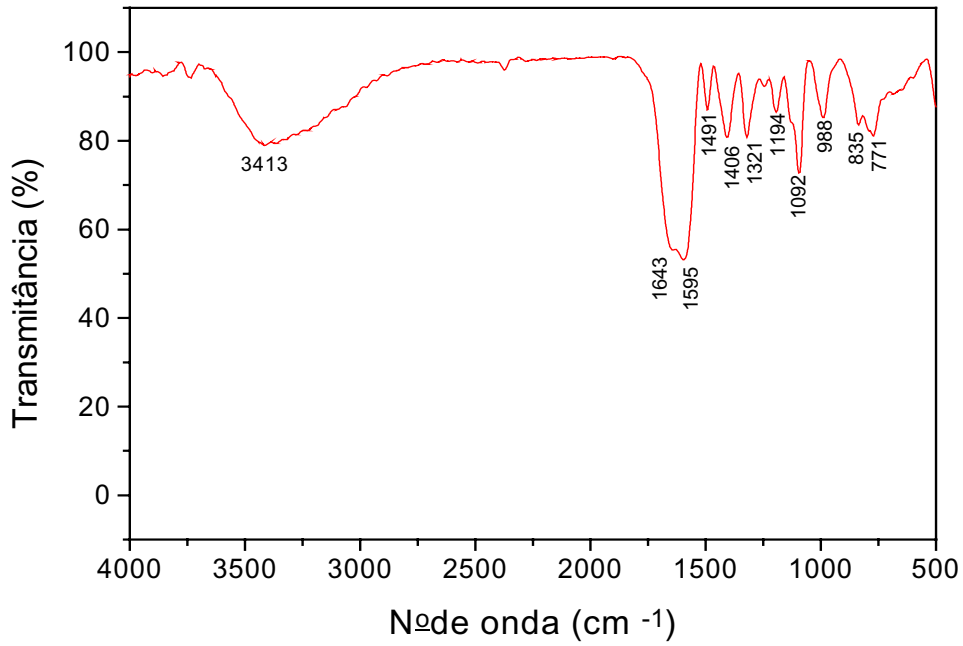


a

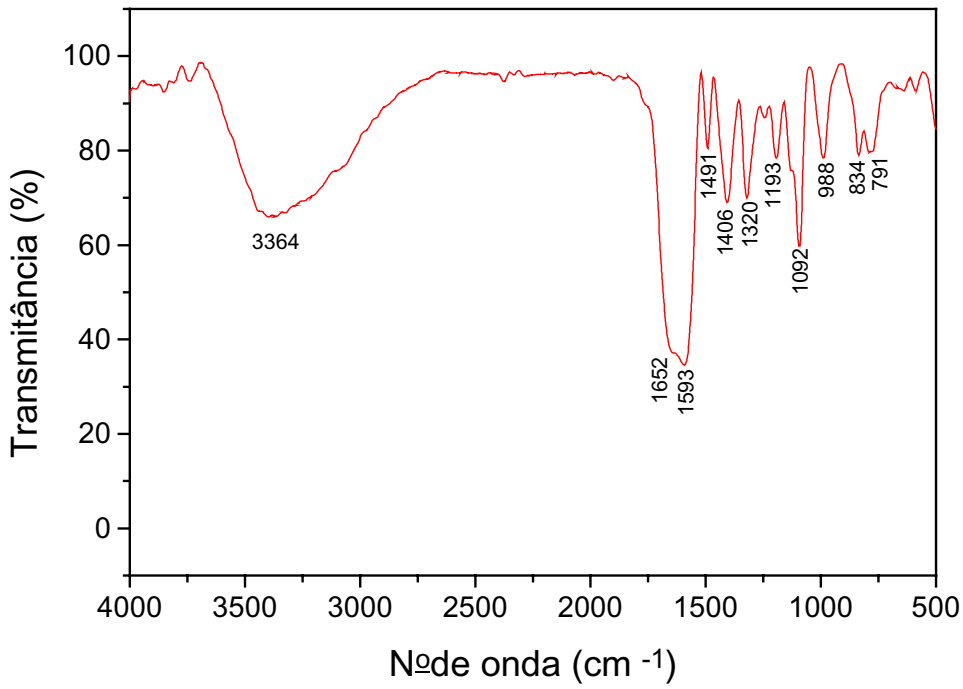


b

Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Dy b) Ho.



a



b

Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Er e b) Tm.

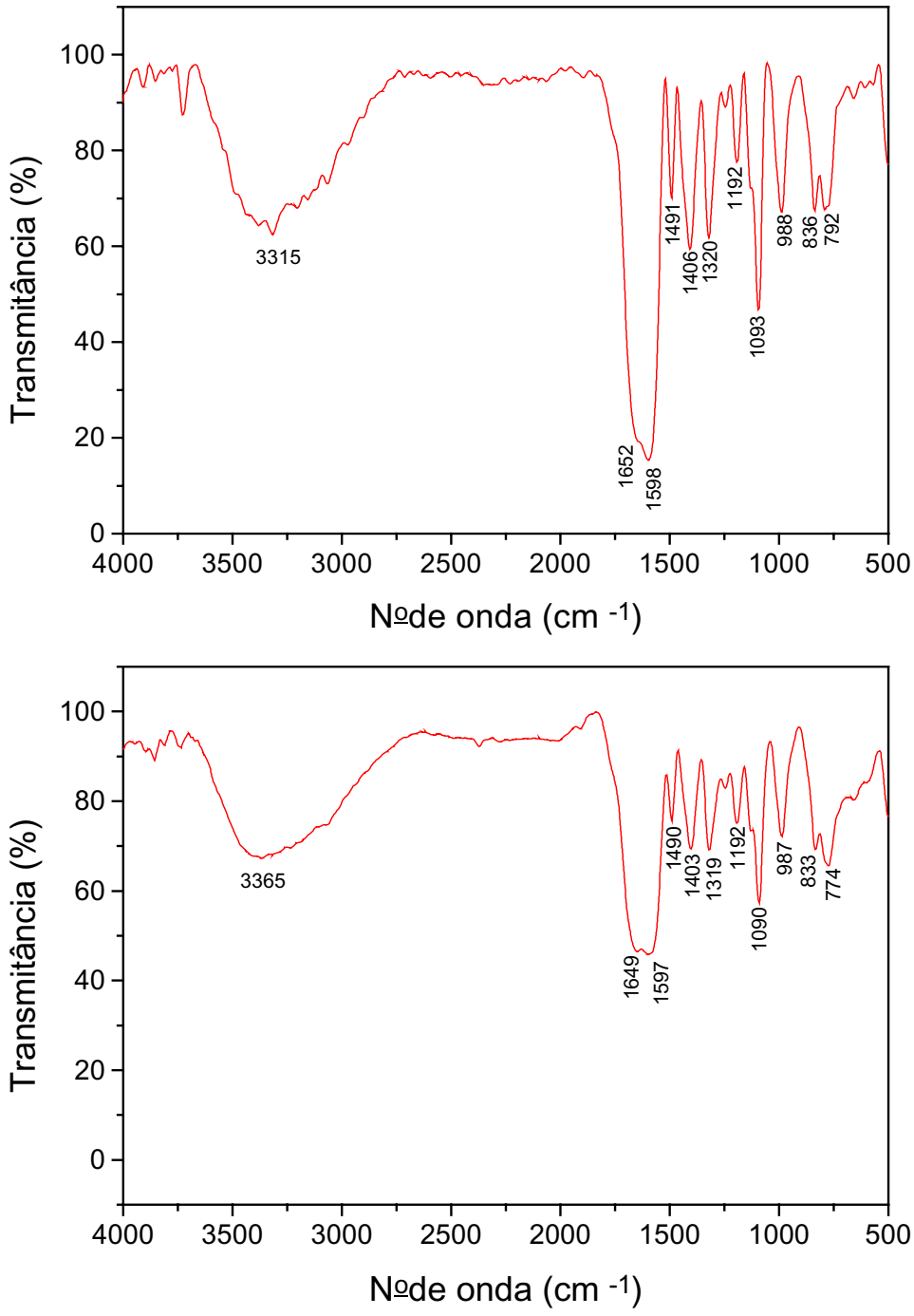


Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de a) Yb e b) Lu.

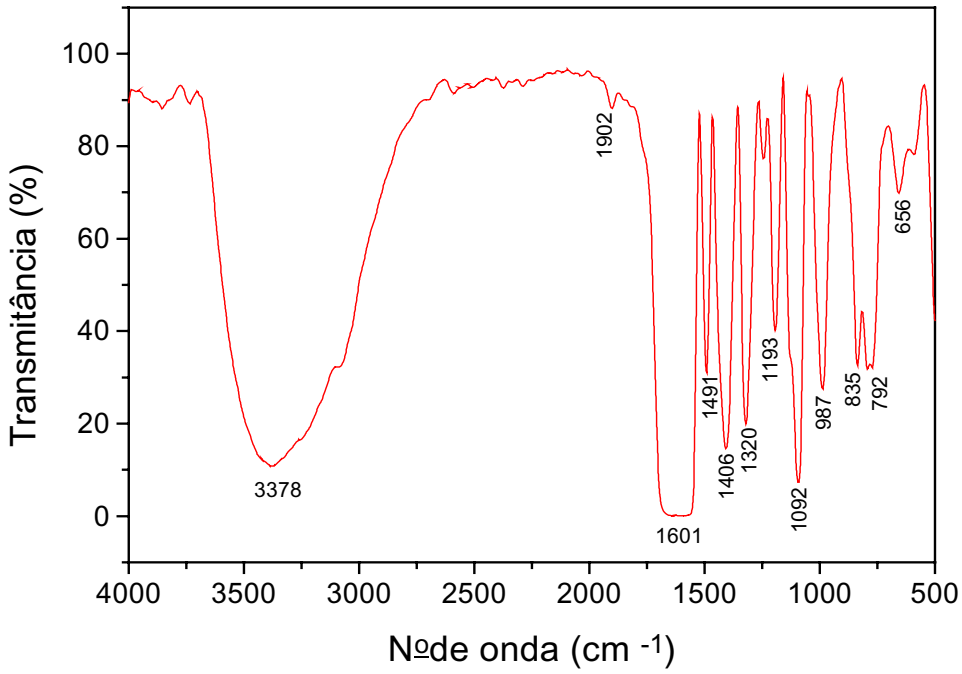


Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio.

Tabela 1. Dados espectroscópicos obtidos na região de infravermelho 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos (4000 - 400 cm^{-1}).

Compostos	νOH (cm^{-1})	$\nu_{assim.}COO^-$ (cm^{-1})	$\nu_{sim.}COO^-$ (cm^{-1})	Δν (cm^{-1})	νC=O (cm^{-1})
4ClBP - Na	3459 f	1680 F	1403 m	277	1623 F
$La(4ClBP)_3.\ 1,8H_2O$	3371 f	ñ obser.	1407 m	-	1597 F
$Ce(4ClBP)_3.1,5H_2O$	3397 f	1652 F	1406 m	246	1594 F
$Pr(4ClBP)_3.2H_2O$	3354 f	1644 F	1406 m	238	1594 F
$Nd(4ClBP)_3.2H_2O$	3372 f	1642 F	1406 m	236	1592 F
$Sm(4ClBP)_3.2H_2O$	3371 f	1643 F	1405 m	238	1598 F
$Eu(4ClBP)_3.2H_2O$	3384 f	1652 F	1406 m	246	1599 F
$Gd(4ClBP)_3.2H_2O$	3367 f	1644 F	1406 m	238	1594 F
$Tb(4ClBP)_3.2H_2O$	3385 f	1642 F	1405 m	237	1599 F
$Dy(4ClBP)_3.2H_2O$	3370 f	1655 F	1406 m	249	1593 F
$Ho(4ClBP)_3.2H_2O$	3398 f	1654 F	1405 m	249	1596 F
$Er(4ClBP)_3.2H_2O$	3413 f	1643 F	1406 m	237	1595 F

$Tm(4ClBP)_3.2H_2O$	3364 f	1652_F	1406 m	246	1593_F
$Yb(4ClBP)_3.2H_2O$	3315 f	1652_F	1406 m	246	1598_F
$Lu(4ClBP)_3.2H_2O$	3365 f	1649_F	1403 m	246	1597_F
$Y(4ClBP)_3.2H_2O$	3378 f	ñ observ.	1405 m	-	1601_F

ν OH: estiramento do grupo OH, $\nu_{sim.}$ COO^- : estiramento simétrico do carboxilato $\nu_{assim.}$ COO^- : estiramento assimétrico do carboxilato, ν C=O : estiramento do grupo carbonílico cetônico.

m = médio; f = fraco; F = forte

No espectro de absorção do ácido 4-clorobenzalpirúvico, observa-se a presença de uma banda a 3466 cm^{-1} relativa ao modo normal de vibração do estiramento OH do ácido e em 1587 cm^{-1}, o estiramento do C=O cetônico.

Para todos os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio, observou-se na região de 3300 a 3500 cm^{-1}, o estiramento do grupo OH que foi atribuído à presença de moléculas de águas de hidratação.

A banda de absorção referente ao modo normal de vibração do estiramento da carbonila cetônica (C=O) foi observada nos espectros de absorção de todos os compostos e variou de 1592 a 1601 cm^{-1}.

A banda de absorção referente a vibração de estiramento assimétrico para os compostos de La e Y não foi observada. Para os demais compostos a variação ocorreu de 1642 a 1655 cm^{-1}. Mesmo assim, verificou-se um deslocamento para frequências menores das bandas de estiramento assimétrico do grupo carboxilato e da carbonila cetônica em relação ao sal .

A deformação C - H fora do plano do anel aromático p-substituído é observado em torno de 835 cm^{-1} e o estiramento C - Cl é verificado na região de 780 a 675 cm^{-1} **[65,80].**

Os deslocamentos das bandas de absorção referentes ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato para os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio com relação ao ligante apresentaram variação em torno de 0 a 4 cm^{-1} e 25 a 38 cm^{-1}, respectivamente. Com relação a frequência de estiramento da carbonila e os respectivos compostos, a variação observada foi em torno de 22 a 31 cm^{-1}. Todos os deslocamentos ocorreram para frequências inferiores aos do ligante 4-clorobenzalpiruvato de sódio. Tais deslocamentos sugerem também, a participação do oxigênio da carbonila cetônica na coordenação ao metal, o que pode ser justificável pela formação de um anel de cinco membros, conhecidamente, mais estáveis do que os aneis de quatro membros, que seriam formados considerando apenas a participação do grupo carboxilato como sítio de coordenação. O deslocamento dessas bandas sugerem a coordenação do íon metálico ao ânion carboxilato, evidenciando um caráter bidentado para o ligante.

Os valores de $\Delta\nu$ [$\nu_{assim.}$ (CO_2^-) - $\nu_{sim.}$ (CO_2^-)] obtidos para os compostos apresentaram homogeneidade dentro de toda a série dos Lantanídeos indicando que o metal está coordenado de forma similar entre eles. Os resultados obtidos sugeriram um caráter bidentado do ligante com participação unidentada do grupo carboxilato.

Na tentativa de esclarecer a coordenação metal-ligante nesses compostos, foram obtidos espectros de absorção na região de infravermelho em baixa freqüência (700 - 200) cm^{-1}, do ligante 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos compostos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Eu, Lu e Y, os quais estão representados na Figura 21. Pela observação dos espectros verificou-se pequena variação entre o espectro do ligante e dos compostos representativos da série dos lantanídeos. No entanto a interpretação é bastante dificultada em função das vibrações do retículo ocorrerem nesse intervalo. Esse fato contribui para indicar, que a coordenação ocorre a partir do grupo carboxilato e da carbonila cetônica, pois as frequências relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo carboxilato, como também da carbonila cetônica para os referidos compostos apresentam deslocamentos quando comparados ao ligante.

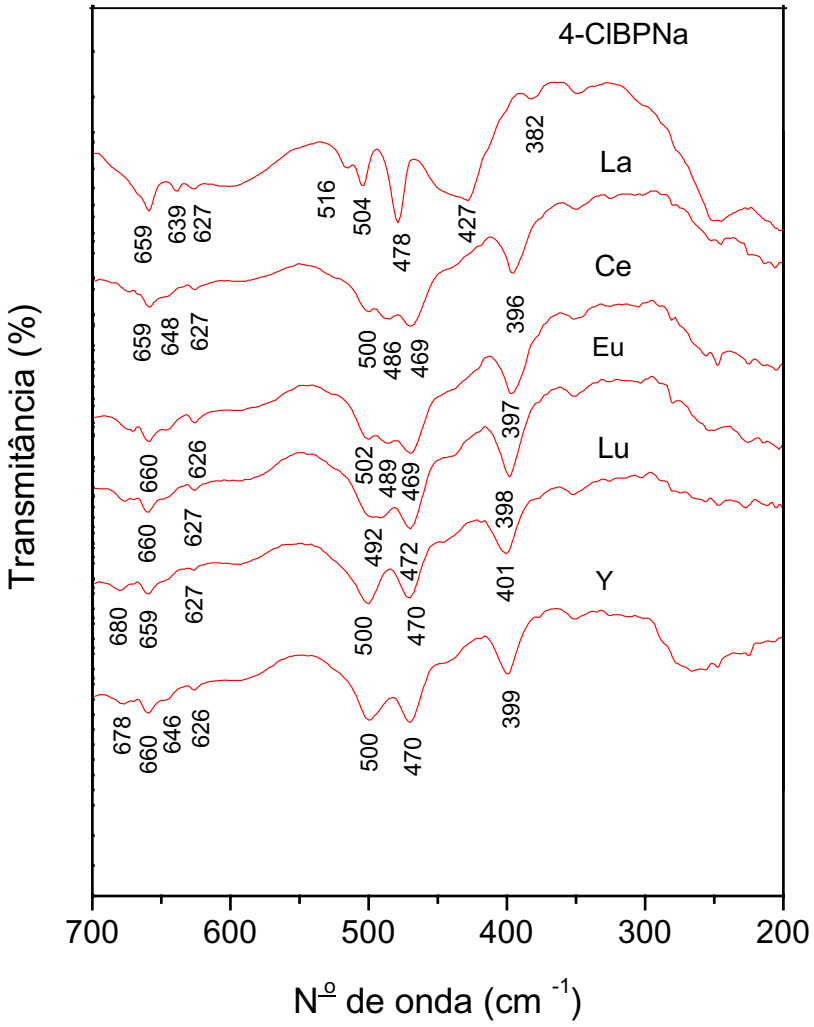


Figura 21: Espectro de absorção na região do infravermelho do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos compostos de La, Ce, Eu, Lu e Y.

4.2 - Análise Elementar

O equipamento de Análise Elementar EA 1110 (Figura 22), versão CHNS é um instrumento utilizado para determinações simultâneas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes em grande quantidade de substâncias orgânicas e inorgânicas, em amostras líquidas, sólidas e gasosas.

O princípio da operação é baseado em três etapas sequenciais: a amostra é colocada em uma cápsula de estanho e é energeticamente oxidada, fornecendo uma mistura de gases que são arrastados para o interior de uma coluna cromatográfica pela qual, um gás de purga passa através de um detector de condutividade térmica (DCT), gerando um sinal elétrico de saída proporcional a quantidade de gás eluido.

O ponto principal da operação é a combustão da amostra. Esta deve ser quantitativa e instantânea de tal modo que os gases da combustão possam ser eficientemente eluidos através da coluna cromatográfica, possibilitando uma boa resposta do detector de condutividade térmica. O processo conhecido como Combustão de Brilho Dinâmico (instantânea) é o método assegurado nessas condições.

As amostras pesadas (usualmente cerca de 1 a 2 mg) num recipiente de estanho limpo e seco, são colocadas em um amostrador , passam por um processo de de aeração (para remover algum contaminante atmosférico) e são lançadas em intervalos de tempo pré-determinados, no interior de um tubo de quartzo vertical aquecido a 1000 ^{o} C, através do qual flui uma corrente constante de hélio (gás de arraste). Poucos segundos antes da amostra cair no interior do tubo de combustão, o fluxo de hélio é enriquecido com uma quantidade medida de oxigênio de alta pureza para provocar um ambiente fortemente oxidante, o qual garante quase completa combustão/oxidação mesmo de substâncias resistentes termicamente. Para alcançar a condição de oxidação quantitativa, a mistura de gases de combustão é conduzida através de uma zona de catalisador de oxidação (WO_3), e em seguida através de uma subsequente zona de cobre, a fim de

remover o oxigênio em excesso e também reduzir os óxidos de nitrogênio e anidrido sulfúrico (SO_3) eventualmente formados durante a combustão.

Os quatro componentes resultantes da mistura de combustão são eluídos e separados por uma coluna Porapack PQS (com 2m de comprimento), aquecida aproximadamente a 100 ^{o} C e então detectado por um DCT na sequência N_2, CO_2, H_2O, SO_2.

O instrumento é calibrado pela combustão de compostos padrões como a ciclohexanona 2,4 – dinitrofenilidrazona **[68].**

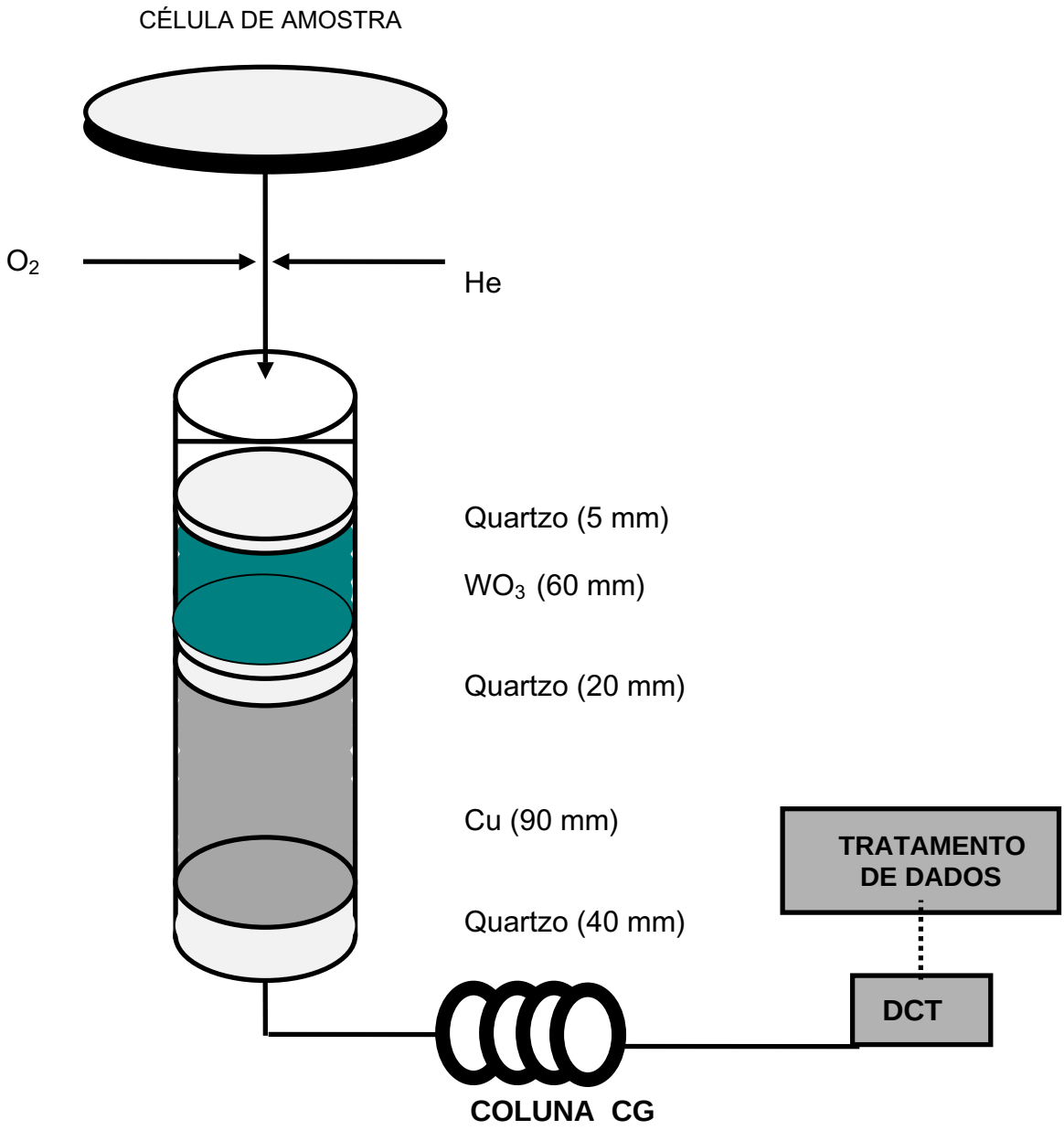


Figura 22: Diagrama esquemático da Análise Elementar

Na Tabela 02 estão apresentados os resultados obtidos pela Análise Elementar para o carbono e hidrogênio.

Tabela 02: Valores de Carbono e Hidrogênio, obtidos por Análise Elementar e Cálculo Teórico, considerando a estequiometria dos compostos determinados por Termogravimetria em atmosfera de ar sintético.

Compostos	% Carbono			% Hidrogênio		
	% A.E	% Calc.	Erro	% A.E	% Calc.	Erro
Na-4ClBP	47,10	51,64	4,54	3,00	2,60	- 0,40
La $(L)_3$. 1,8 H_2O	43,30	45,03	1,61	2,49	2,72	0,25
Ce $(L)_3$. 1,5 H_2O	43,83	45,26	1,39	2,44	2,66	0,22
Pr $(L)_3$. 2 H_2O	44,58	44,71	0,14	2,48	2,75	0,22
Nd$(L)_3$. 1,9 H_2O	44,49	44,63	0,14	2,50	2,72	0,23
Sm $(L)_3$ .2 H_2O	43,32	44,19	0,87	2,50	2,72	0,23
Eu$(L)_3$. 2 H_2O	43,63	44,00	0,37	2,66	2,71	0,05
Gd $(L)_3$ .2 H_2O	42,72	43,72	1,00	2,69	2,70	0,01
Tb $(L)_3$. 2H_2O	42,92	43,63	0,71	2,57	2,69	0,12
Dy$(L)_3$. 2 H_2O	43,42	43,44	0,02	2,59	2,68	0,09
Ho $(L)_3$ .2 H_2O	43,51	43,31	0,20	2,69	2,67	0,02
Er$(L)_3$. 2 H_2O	43,16	43,30	0,14	2,56	2,65	0,09
Tm $(L)_3$ .2 H_2O	42,61	43,21	0,60	2,59	2,66	0,07
Yb$(L)_3$. 2 H_2O	42,93	43,00	0,07	2,60	2,65	0,05
Lu $(L)_3$. 2 H_2O	42,22	42,93	0,71	2,61	2,65	0,04
Y$(L)_3$. 2 H_2O	46,23	47,80	1,57	2,87	2,95	0,08

Erro = Calculado – A.E

Os resultados obtidos pela análise elementar do 4-clorobenzalpiruvato de sódio apresentaram variações com relação ao valor teórico principalmente no teor de carbono. Discrepâncias desta natureza foram observadas para o ligante 4-dimetilaminobenzalpiruvato de sódio em trabalhos realizados anteriormente **[56].** Em tais situações, verificou-se que a operação do equipamento de análise

elementar possui temperatura limite de 900 ^{o} C e o carbono proveniente do ligante não é totalmente convertido em CO_2, pois para esta temperatura no caso do 4-DMBP, ocorre a formação de Na_2CO_3 e este, por sua vez, permanece estável nessa temperatura.

ESTUDO TERMOANALÍTICO (TG,DTG E DSC) DO H- 4ClBP, Na - 4ClBP E DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS E DE ÍTRIO EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.

4.4 – Curvas TG,DTG e DSC do H-4ClBP, Na-4ClBP e dos 4-Clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio.

As Figuras 23 a 39 apresentadas nas páginas 64 a 96, representam as curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos e de ítrio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10^{o} C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 e alumínio com tampa perfurada, respectivamente. Para todas as amostras utilizou-se massa de aproximadamente 7 mg.

4.4 .1 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico

A curva TG e DTG do ácido 4-clorobenzalpirúvico mostra três etapas de decomposição térmica. O composto apresenta-se anidro com estabilidade térmica até aproximadamente 180 ^{o} C. A primeira e segunda perda é observada entre 180 e 456 ^{o} C e é atribuída a decomposição térmica parcial do ácido com formação de material carbonizado. Na sequência é observado uma terceira etapa entre 456 e 618 ^{o}C indicando a decomposição total do respectivo resíduo formado.

A curva DSC representada na Figura 23, apresenta um pico agudo endotérmico com máximo em 141 ^{o} C e bastante simétrico característico do processo de fusão. Este resultado mostra concordância com o valor descrito na literatura **[32]** e indica uma excelente pureza da substância. Entre 200 e 600 ^{o} C são observados picos exotérmicos consecutivos e relativos a queima do ácido em correspondência à curva termogravimétrica.

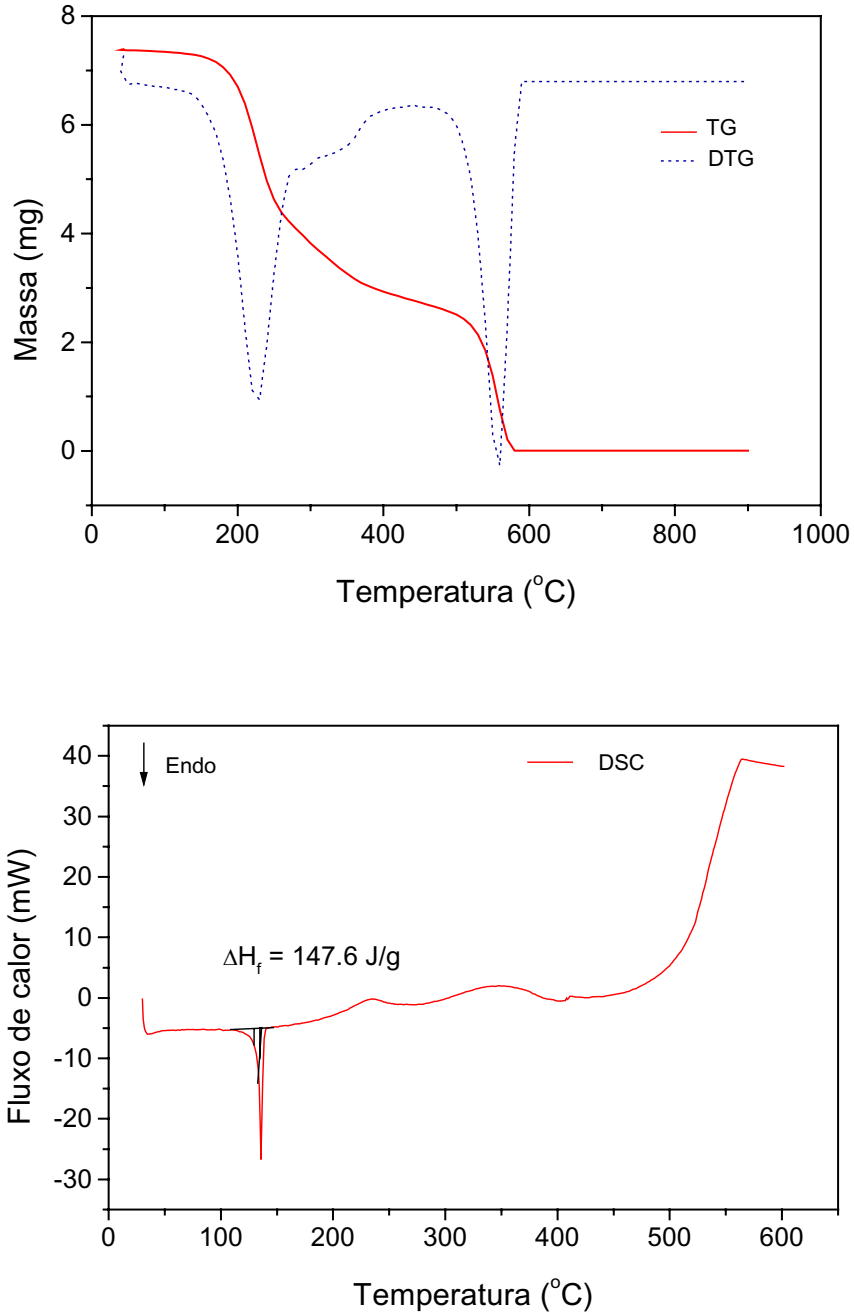


Figura 23: Curva TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico obtido em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.2 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio

As curvas TG e DTG do ligante mostra 4 etapas de decomposição térmica. A primeira é referente a saída de água e ocorre entre 43 e 131 ^{o} C. O composto é estável até aproximadamente 191 ^{o} C, ocorrendo em seguida uma perda de massa rápida até 285 ^{o} C, referente a queima do ligante, sendo esse evento concordante com o observado na curva DSC. A terceira etapa entre 285 e 556 ^{o} C é de natureza consecutiva e é referente a decomposição do resto do ligante. Acima de 556 ^{o} C ocorre a formação de um intermediário correspondendo a uma mistura de Na_2CO_3 e provavelmente NaCl. Acima de 700 ^{o} C inicia-se a decomposição deste intermediário, não sendo portanto, observado até o final, em função do limite de temperatura do equipamento. O resíduo final indicou a presença de cloreto através de teste qualitativo utilizando-se uma solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ acidificado com HNO_3.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio apresenta dois picos endotérmicos no intervalo de temperatura de 80 a 120 ^{o} C. O primeiro está relacionado a presença de água de hidratação. Contudo para o segundo pico endotérmico a 120 ^{o} C, nenhuma perda de massa é observada na curva TG. Como o processo de desidratação do composto ocorre em baixa temperatura, provavelmente ocorre a condensação da água liberada durante a desidratação na tampa do cadinho com tampa perfurada. O posterior aumento da temperatura evapora esta água, justificando a presença dos dois picos observados na curva DSC.

De 180 a 330 ^{o} C ocorre um pico exotérmico agudo caracterizando uma etapa de queima rápida do ligante e na sequência entre 330 e 550 ^{o} C é observado a decomposição térmica do resto do ligante caracterizado por um processo lento.

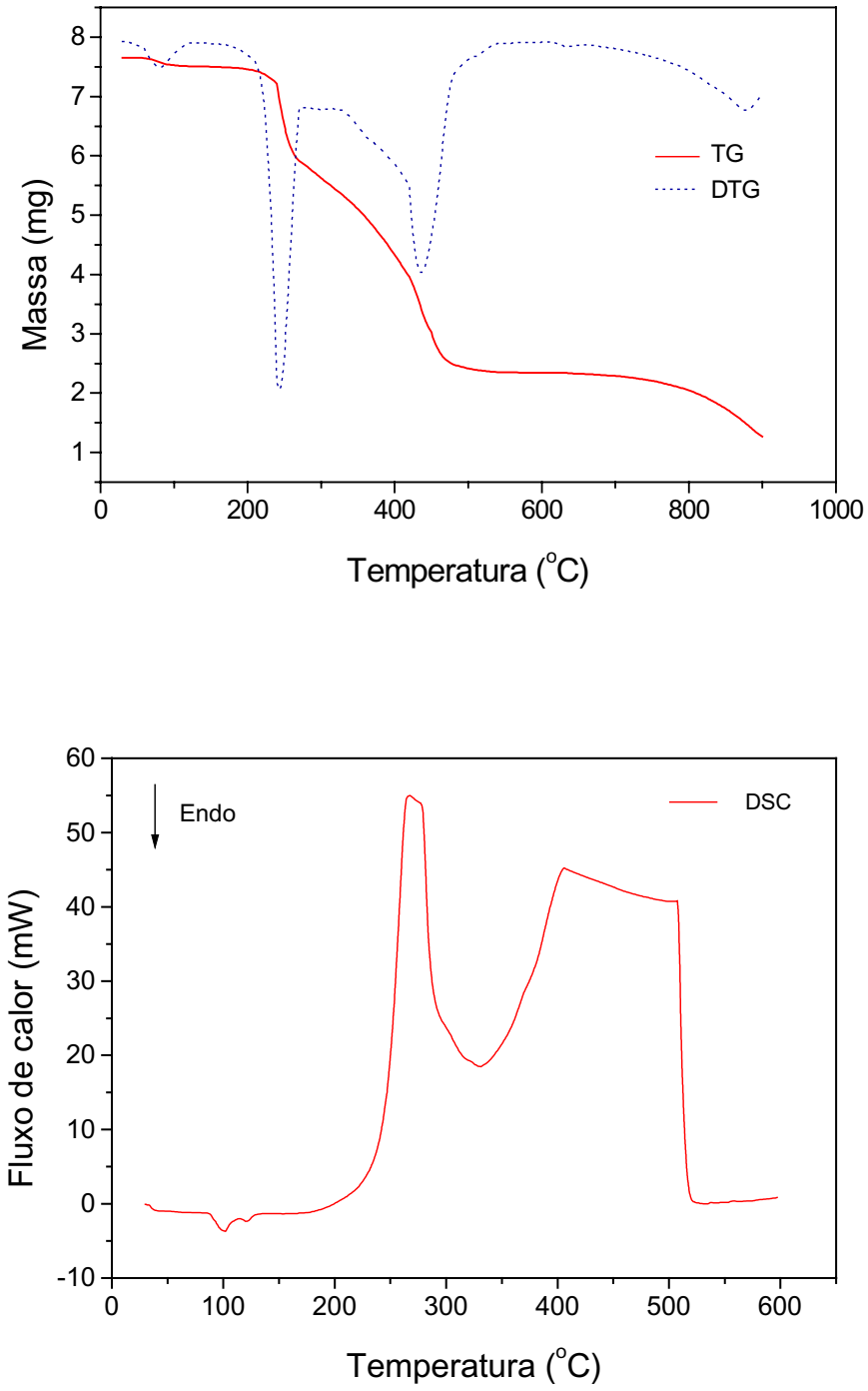


Figura 24: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio obtidas em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.3 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 132 ^{o} C. Entre 132 e 180 ^{o} C observa -se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 - 400 ^{o} C e 400 - 550 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 43,96% e 25,57%, respectivamente, relacionadas a decomposição térmica do composto anidro e formação de resíduo final concordante com a formação de oxicloreto de lantânio identificado através do difratograma de raios X. A presença do íon cloreto no resíduo foi confirmado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ em meio nítrico.

A curva DTG no entanto, apresenta quatro picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 132 a 400 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 55 e 133 ^{o} C, com máximo a 88 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de lantânio correspondendo a primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 173 e 478 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 446 e 507 ^{o} C relativa à decomposição térmica do resto do ligante.

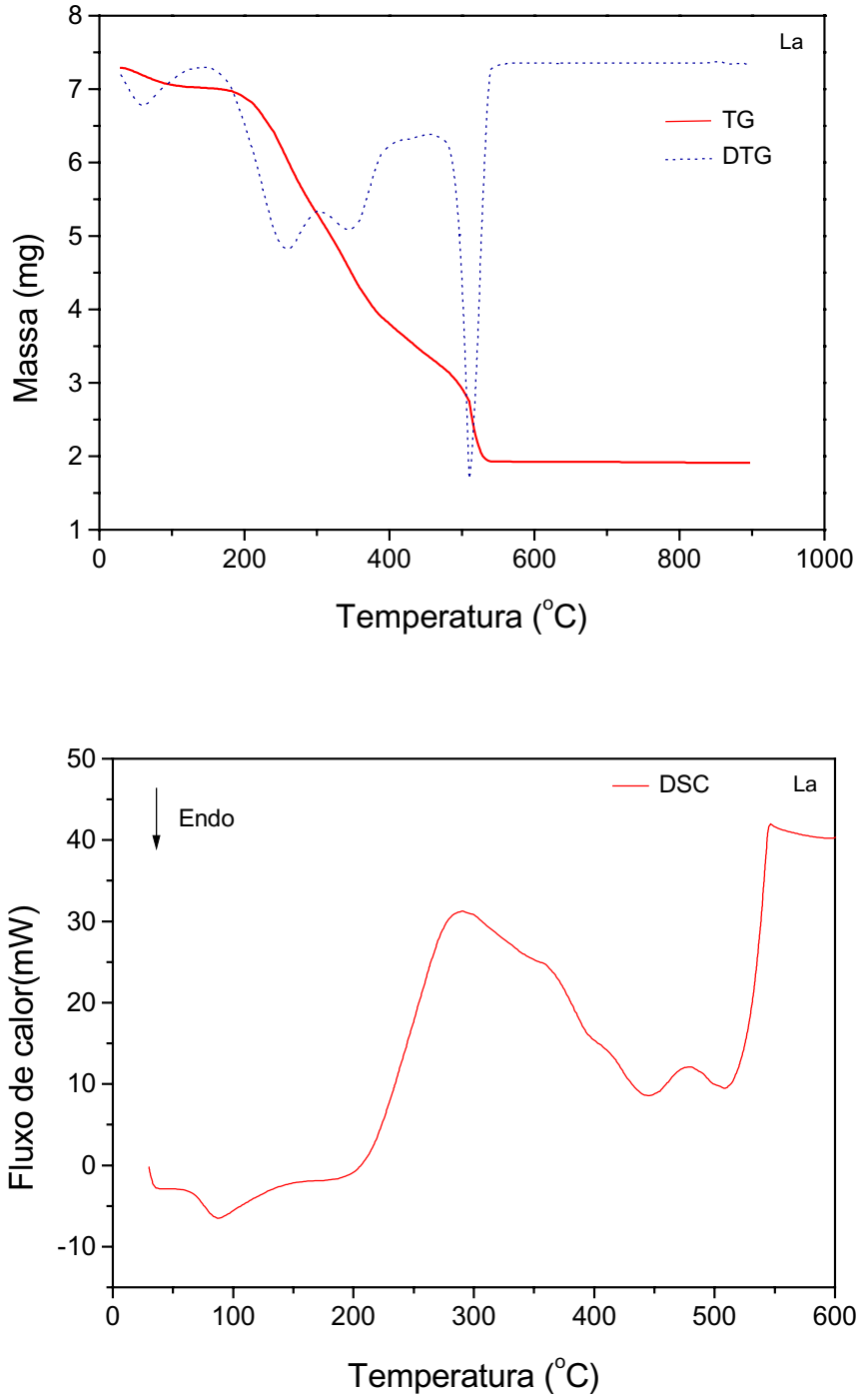


Figura 25: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio obtidas em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.4 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4 – clorobenzalpiruvato de cério

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de cério apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 130 ^{o} C. Entre 130 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes com intervalos de 180 a 350 ^{o} C e 350 a 550 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 35,63% e 37,79%, respectivamente. Estas estão relacionadas a decomposição térmica do composto anidro com formação do resíduo final em 550 ^{o} C, identificado como CeO_2 por difratometria de raios X e tendo a presença do cério e oxigênio confirmada por EDX.

A curva DTG apresenta 3 picos em correspondência as perdas de massa evidenciadas pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de cério apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 63 e 136 ^{o} C, com máximo a 92 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de cério correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 152 e 366 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 366 e 598 ^{o} C relativa à combustão do resto do ligante.

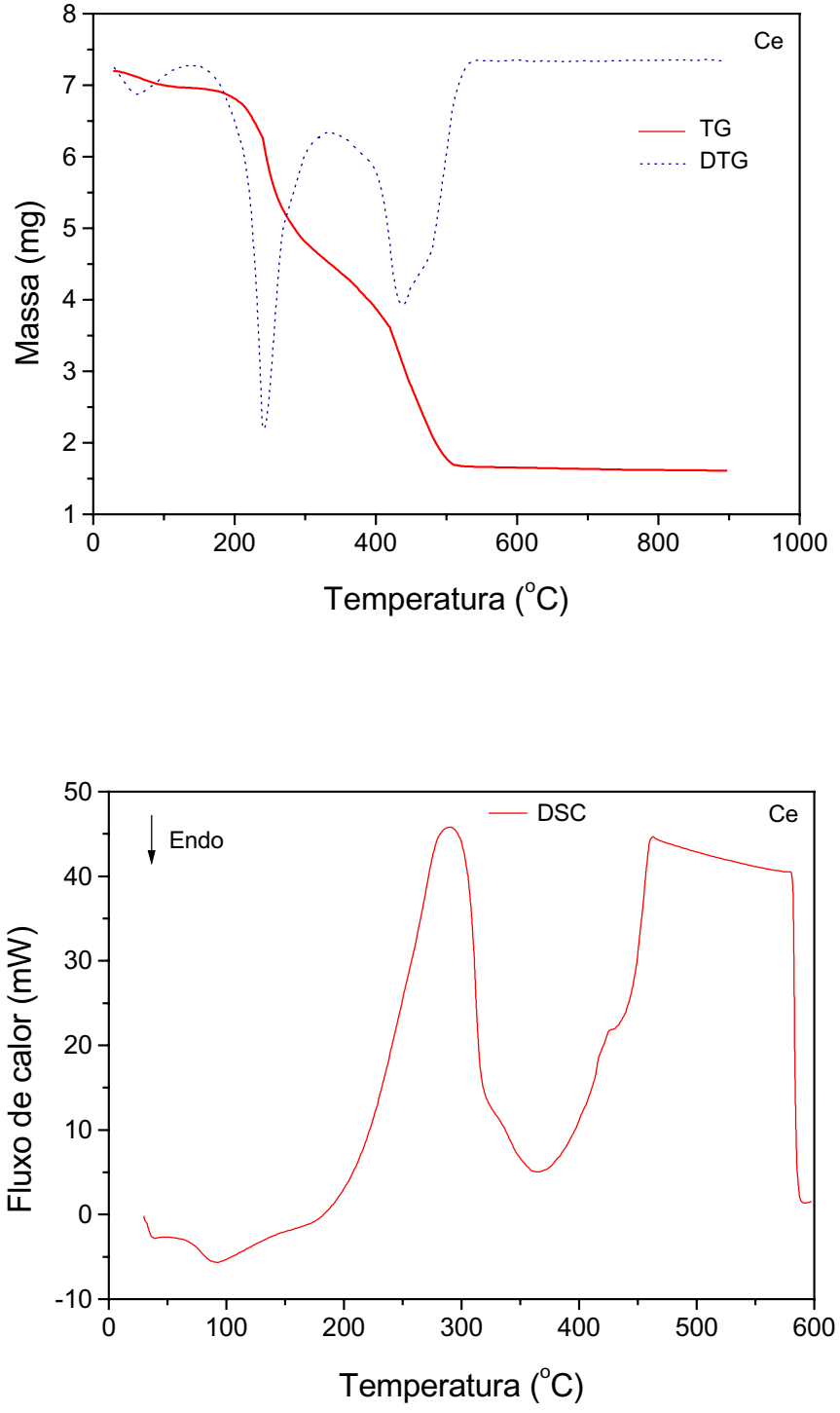


Figura 26: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de cério em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.5 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 138 ^{o} C. Entre 132 e 180 ^{o} C observa -se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 e 400 ^{o} C e 400 e 548 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 43,46 e 27,99%, respectivamente. Estas estão relacionadas a decomposição térmica do composto com formação do resíduo final em 548 ^{o} C. identificado como oxicloreto de praseodímio através da difratometria de raios X. O cloreto foi identificado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ em meio nítrico.

O resíduo final mostrou uma coloração marrom clara, diferentemente do apresentado pelo Pr_6O_{11} que é caracterizado por uma cor preta. Tal fato contribuiu na interpretação para identificação do oxicloreto de praseodímio, juntamente com a confirmação da presença de cloro e praseodímio através da microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 138 a 400 ^{o} C, não sendo no entanto, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 68 e 139 ^{o} C, com máximo a 95 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de praseodímio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 156 e 467 ^{o} C relativa a decomposição térmica do composto e identificada pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 467 e 598 ^{o} C relativa à combustão do resto do ligante.

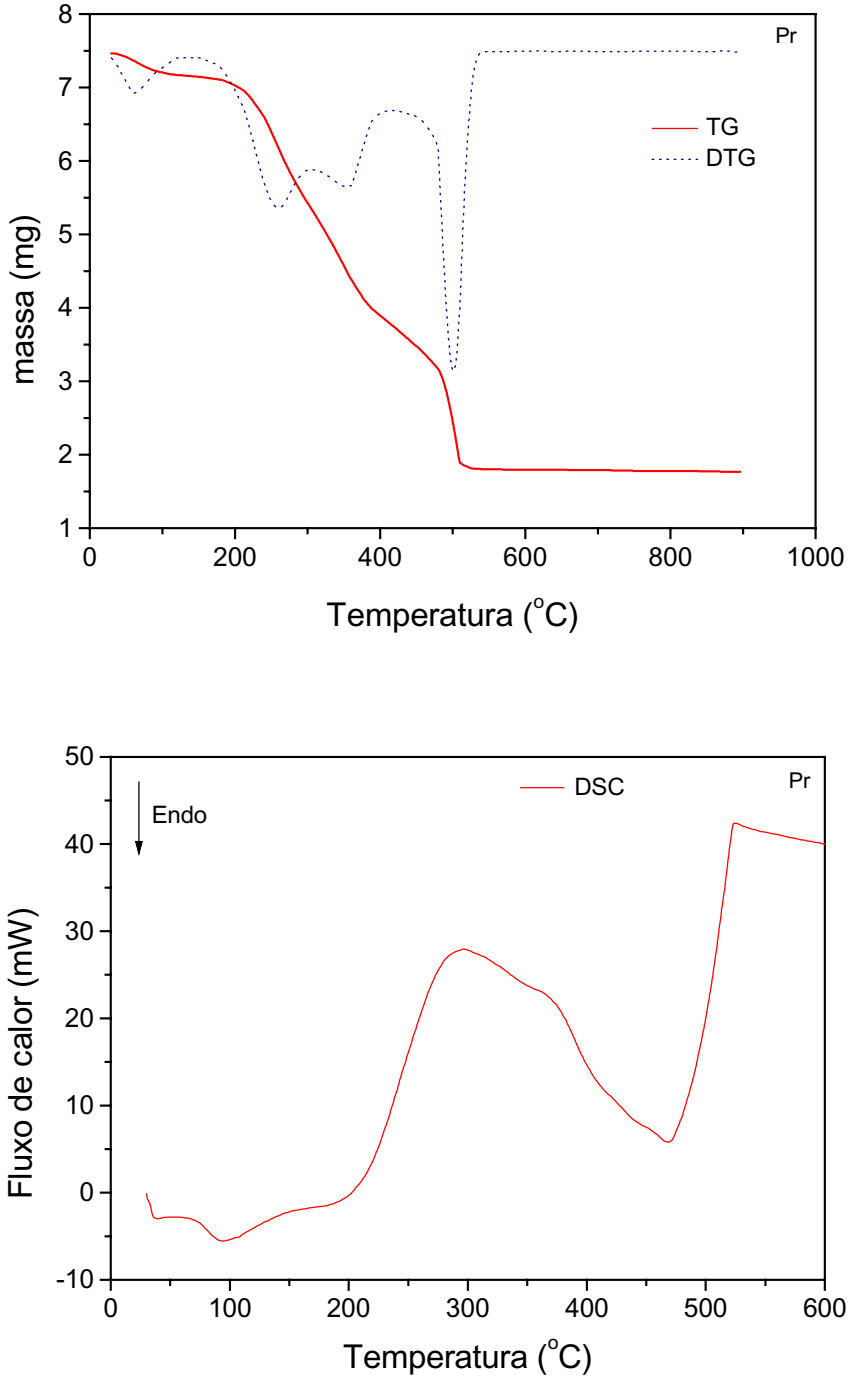


Figura 27: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.6 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 130^{o}C. Entre 130 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 e 428 ^{o} C e 428 a 545 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 43,58 e 27,97% respectivamente. Estas estão relacionadas a decomposição térmica do composto com formação do resíduo final em 545 ^{o} C, identificado como oxicloreto de neodímio através da difratometria de raios X. O cloreto foi caracterizado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L $^{-1}$ de $AgNO_3$ em meio nítrico. A microanálise por EDX confirmou a presença de neodímio, cloro e oxigênio.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 130 a 428 ^{o} C, não sendo porém, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 64 e 137 ^{o} C, com máximo a 94 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de neodímio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 160 e 477 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 477 e 598 ^{o} C relativa à decomposição térmica do resto do ligante.

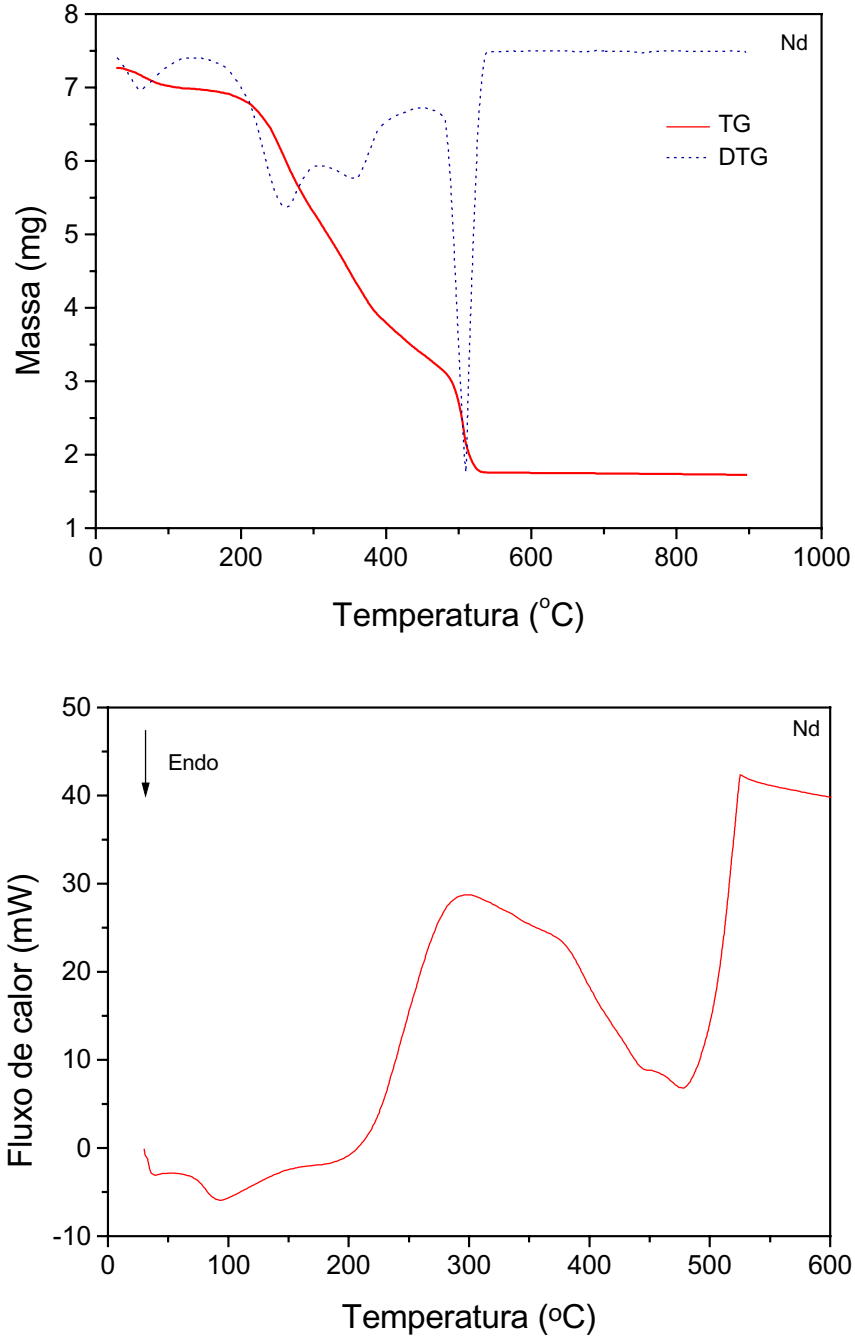


Figura 28: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 ° C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.7 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de samário apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 138 ^{o} C. Entre 138 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 e 412 ^{o} C e 412 e 540 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 42,64 e 27,13%, respectivamente. Estas estão relacionadas a decomposição térmica do composto com formação do resíduo final em 540 ^{o} C, identificado como oxicloreto de samário através da difratometria de raios X. O cloreto foi caracterizado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ em meio nítrico. A microanálise por EDX confirmou a presença de samário, cloro e oxigênio.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 138 a 412 ^{o} C, não sendo porém, observada na curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 62 e 142 ^{o} C, com máximo a 97 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de samário correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência, observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 198 e 475 ^{o} C, relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 475 e 598 ^{o} C relativa à decomposição térmica do resto do ligante.

Uma curva TG e DTG foi obtida para o composto de samário utilizando-se cadinho de platina como suporte. O comportamento da curva mostrou-se idêntico ao obtido em suporte de α - alumina, com variação apenas na temperatura inicial e final das etapas de decomposição térmica em função da maior condutividade térmica da platina. O resíduo também foi identificado como oxicloreto através da difratometria de raios X.

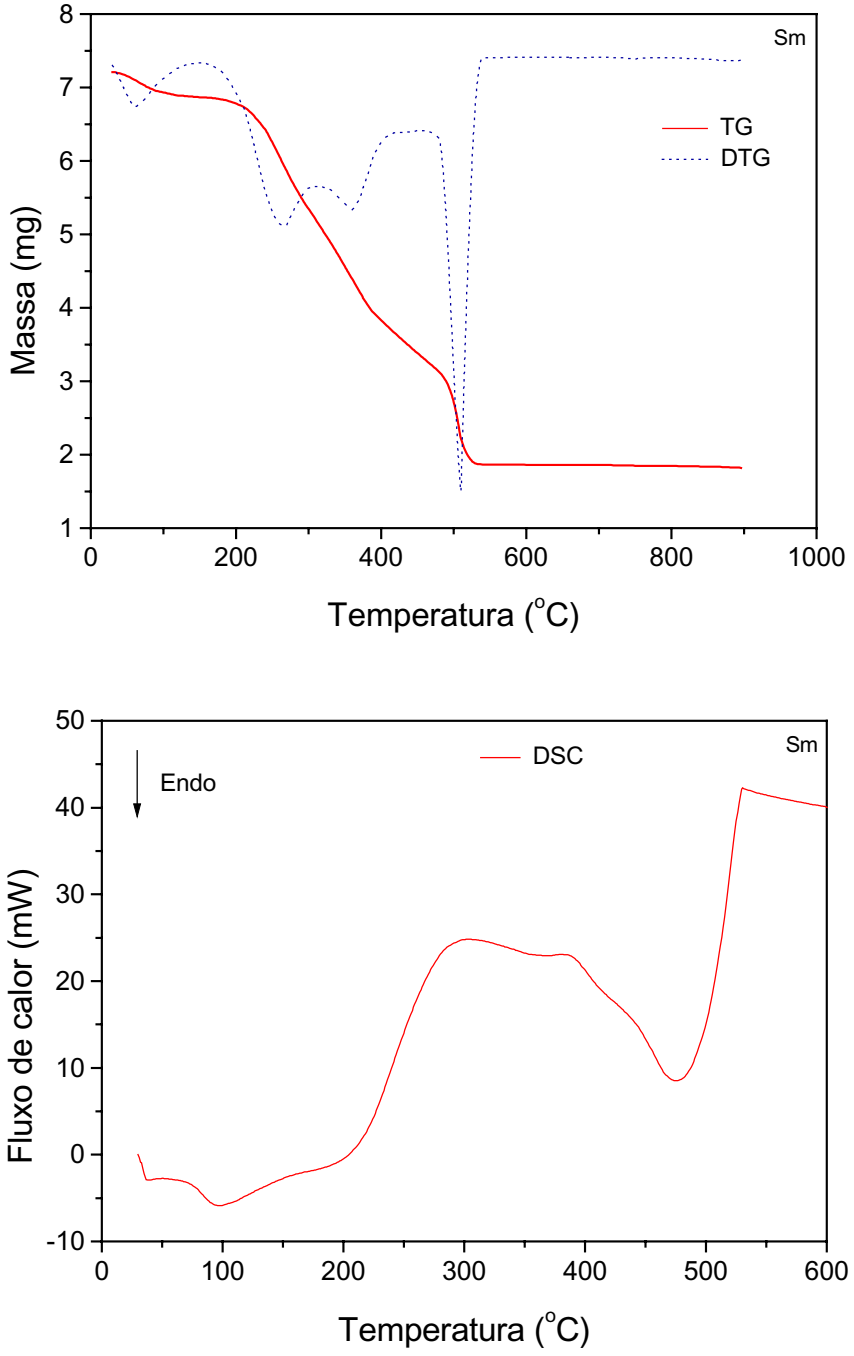


Figura 29: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.8 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de európio apresenta três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 128 ^{o} C. Entre 128 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 a 400 ^{o} C e 400 a 534 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 41,81% e 28,79%, respectivamente. Estas estão relacionadas a decomposição térmica do composto com formação de resíduo final em 534 ^{o} C, identificado como oxicloreto de európio através da difratometria de raios X. O cloreto foi caracterizado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ em meio nítrico. A presença de európio, cloro e oxigênio foi confirmada por microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 128 a 400 ^{o} C, não sendo porém, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 67 e 136 ^{o} C, com máximo a 96 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de európio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 172 e 453 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 453 e 598 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

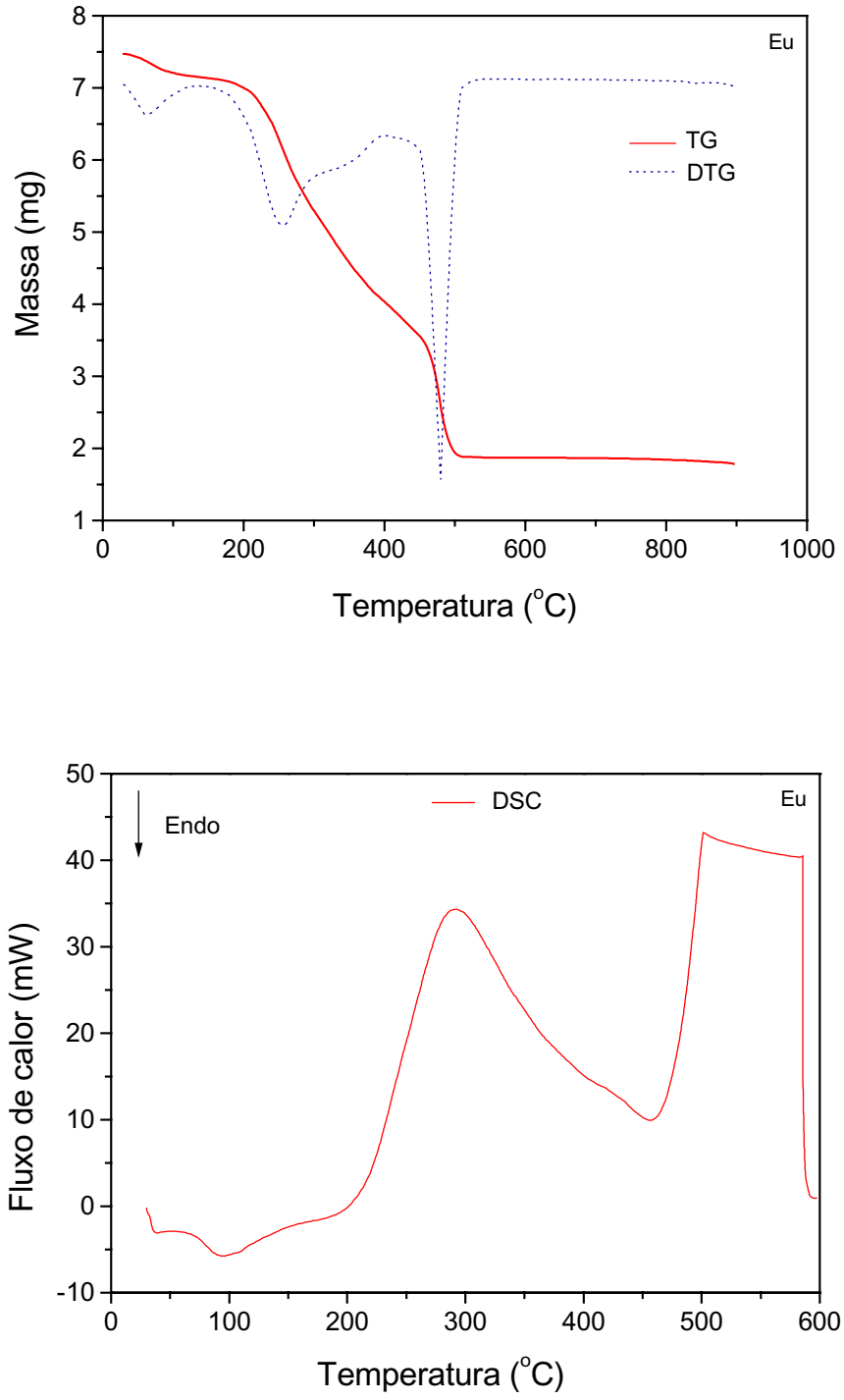


Figura 30: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.9 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 30 a 126 ^{o} C. Entre 126 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. As duas etapas seguintes entre 180 a 418 ^{o} C e 418 a 540 ^{o} C correspondem a perdas de massa de 43,76% e 25,23%, respectivamente. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 540 e 800 ^{o} C. Na sequência uma pequena perda de massa correspondente a 1,15% é observada entre 800 e 862 ^{o} C. O resíduo final obtido aproximadamente em 862 ^{o} C foi identificado como oxicloreto de gadolínio através da difratometria de raios X. O cloreto foi caracterizado através de teste qualitativo utilizando-se solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$ em meio nítrico. A presença de gadolínio, cloro e oxigênio foi confirmada por microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 126 a 418 ^{o} C, não sendo porém, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 66 e 144 ^{o} C, com máximo a 88 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de gadolínio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 168 e 478 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 478 e 598 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

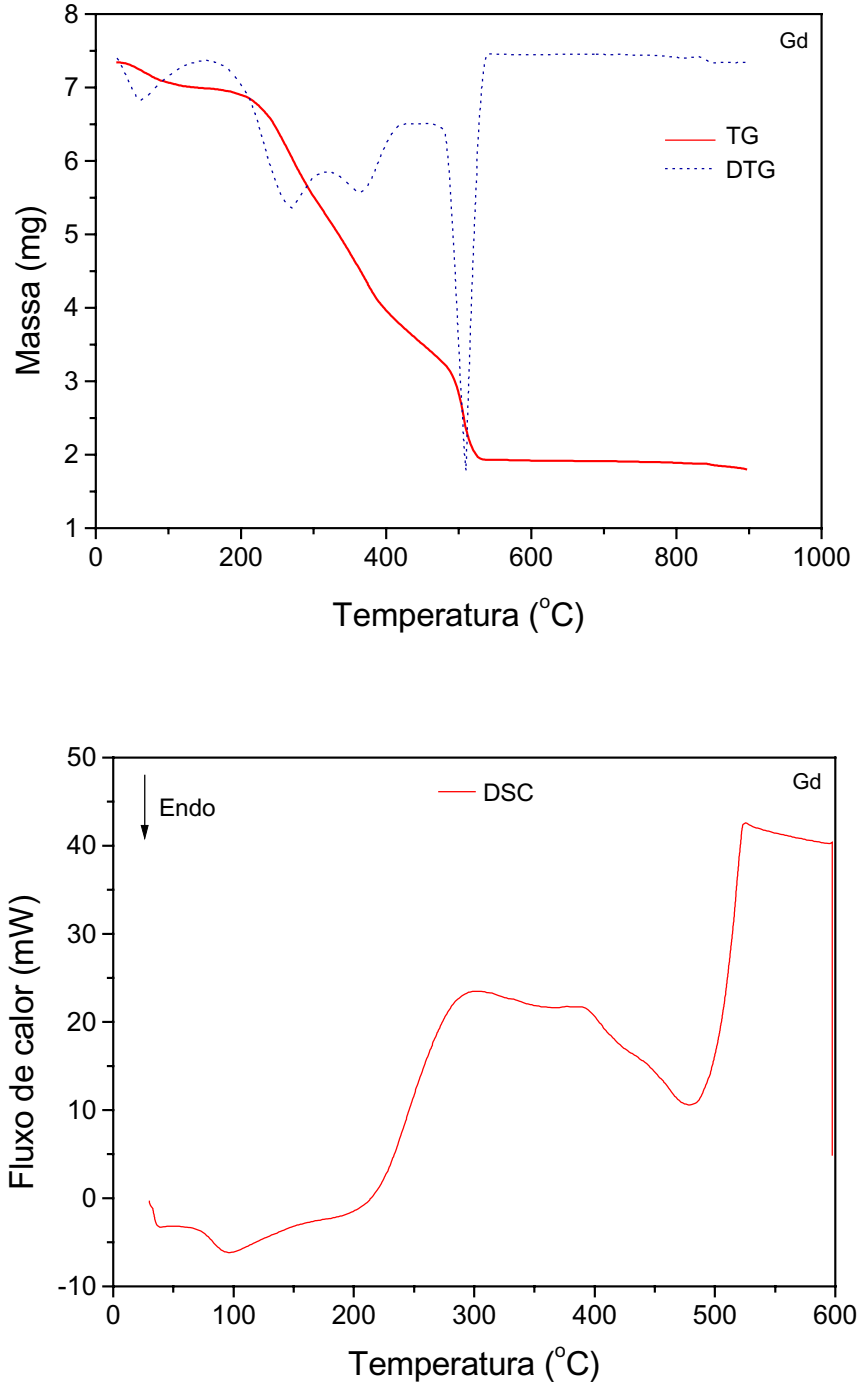


Figura 31: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.10 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de térbio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 128 ^{o}C. Entre 126 e 180 ^{o}C observa-se um patamar de estabilidade térmica. Nos intervalos de 180 a 426 ^{o}C e 426 a 556 ^{o}C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 43,68% e 23,10% de perda de massa. Um patamar de estabilidade é observado entre 556 e 700 ^{o}C. Entre 700 e 900 ^{o}C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 6,78% de perda de massa, sugerindo a formação de oxicloreto de térbio, identificado por difratometria de raios X. A presença de térbio, cloro e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 130 a 412 ^{o}C, não sendo porém, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 57 e 146 ^{o}C, com máximo a 97 ^{o}C, foi atribuída à desidratação do composto de térbio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 173 e 478 ^{o}C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 446 e 507 ^{o}C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

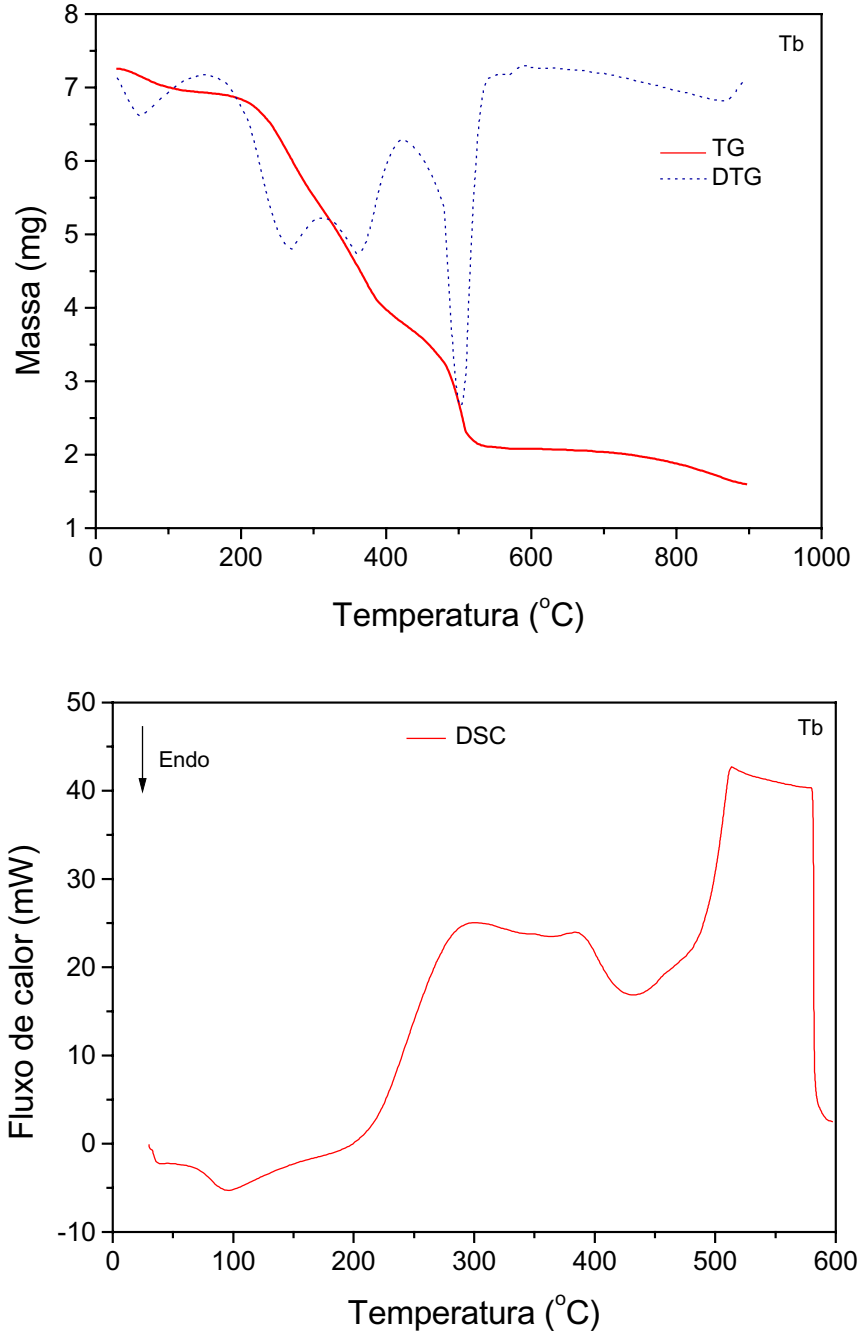


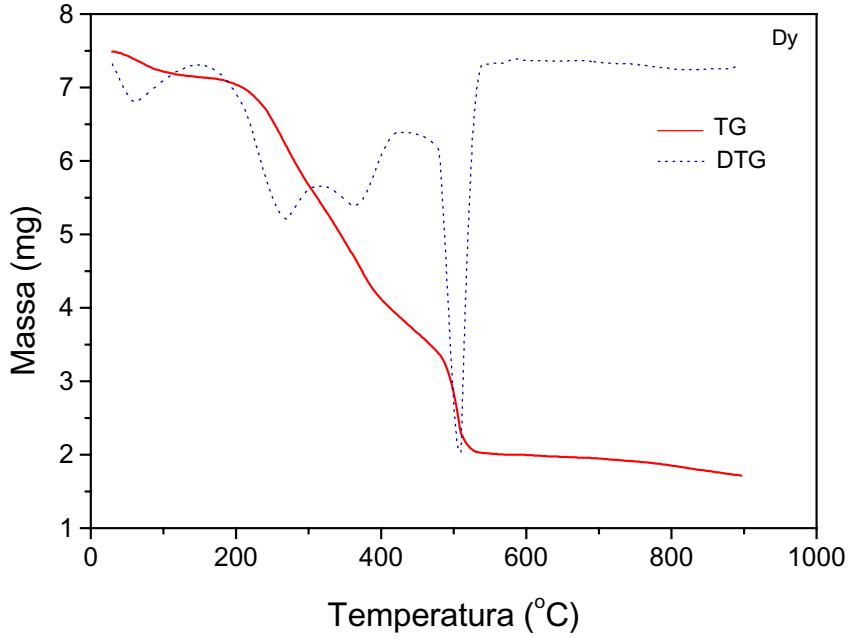
Figura 32: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.11 ⇒ 4-clorobenzalpiruvato de disprósio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 120 ^{o}C. Entre 120 e 180 ^{o}C observa-se um patamar de estabilidade térmica. Nos intervalos de 180 a 422 ^{o}C e 422 a 546 ^{o}C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto, envolvendo respectivamente 43,56% e 25,15% de perda de massa. Um patamar de estabilidade é observado entre 546 e 700 ^{o}C. Entre 750 e 868 ^{o}C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 3,54% de perda de massa, com formação de oxicloreto de disprósio , identificado por difratometria de raios X. A presença de disprósio, cloro e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 120 a 422 ^{o}C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 65 e 141 ^{o}C, com máximo a 96 ^{o}C, foi atribuída à desidratação do composto de disprósio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 162 e 477 ^{o}C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 477 e 598 ^{o}C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.



.

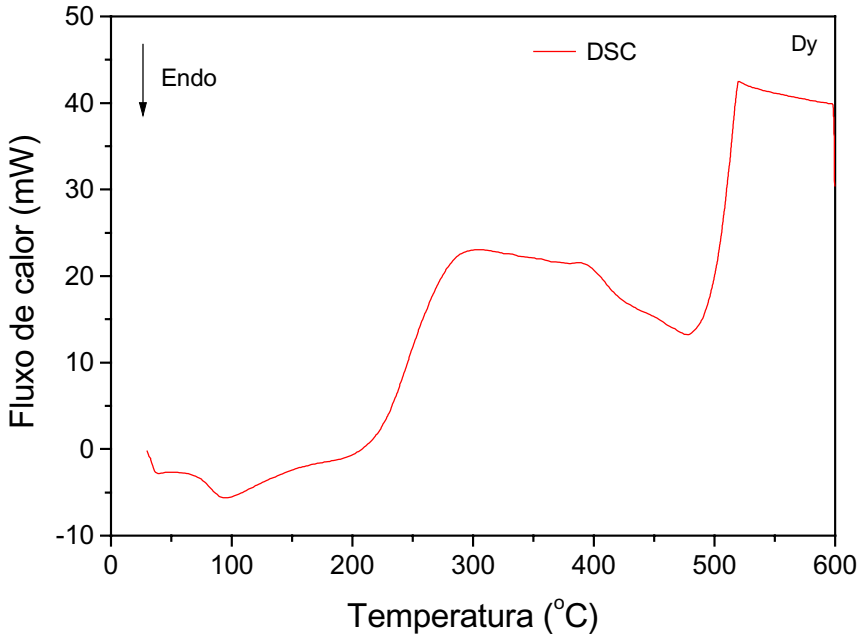


Figura 33: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.12 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 128 ^{o}C. Entre 126 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. Nos intervalos de 128 a 428 ^{o} C e 428 a 552 ^{o} C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 43,79% e 23,99% de perda de massa. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 552 e 709 ^{o} C. Entre 709 e 850 ^{o} C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 3,62% de perda de massa com formação de oxicloreto de hólmio, identificado por difratometria de raios X. A presença de hólmio, cloro e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 128 a 428 ^{o} C, não sendo porém, caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 57 e 141 ^{o} C, com máximo a 94 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de hólmio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 173 e 478 ^{o} C relativa à decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 446 e 507 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

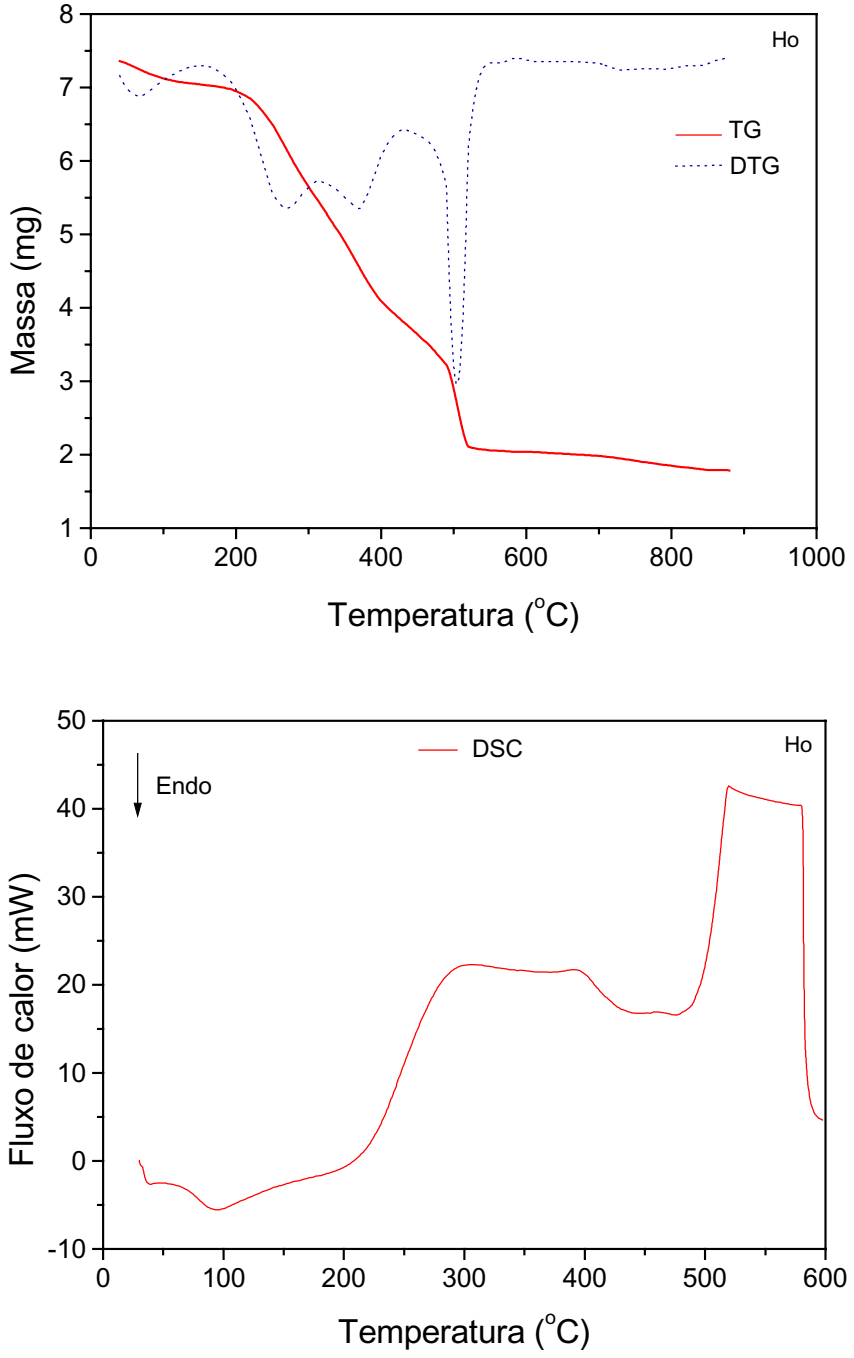


Figura 34: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ° C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.13 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de érbio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 118 ^{o}C. Entre 118 e 180 ^{o}C observa-se um patamar de estabilidade do composto. Nos intervalos de 180 a 428 ^{o}C e 428 a 538 ^{o}C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 43,30% e 25,59% de perda de massa. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 538 e 669 ^{o}C. Entre 669 e 810 ^{o}C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 3,27% de perda de massa com formação de oxicloreto de érbio, identificado por difratometria de raios X. A presença de érbio, cloro e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 118 a 428 ^{o}C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 64 e 137^{o} C, com máximo a 94 ^{o}C, foi atribuída à desidratação do composto de érbio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 170 e 469 ^{o}C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 469 e 598 ^{o}C relativa à decomposição térmica final do resto do ligante.

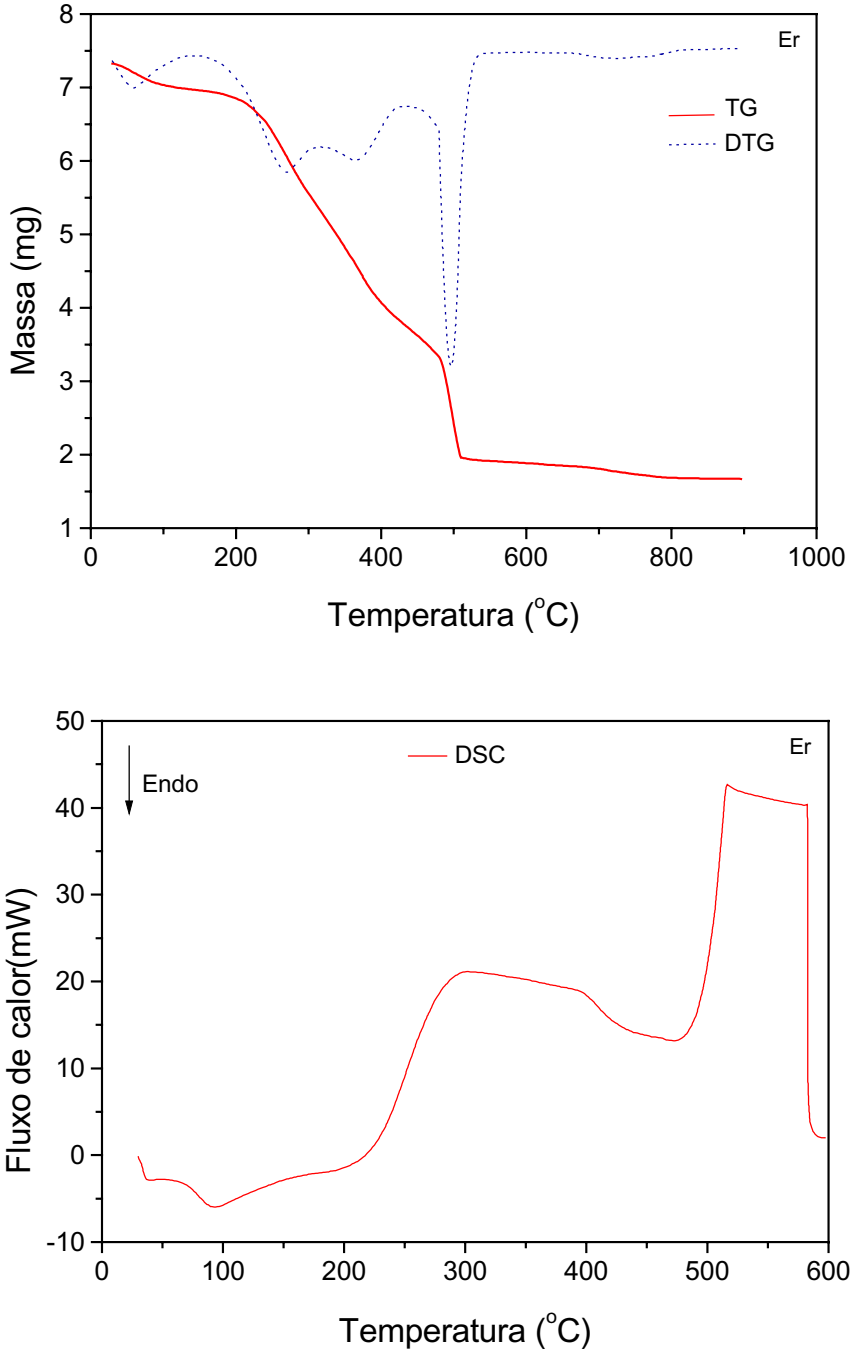


Figura 35: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.14 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de túlio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 128 ^{o}C. Entre 128 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. Nos intervalos de 180 a 428 ^{o} C e 428 a 538 ^{o} C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 42,75% e 26,33% de perda de massa. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 556 e 650 ^{o} C. Entre 650 e 768 ^{o} C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 2,71% de perda de massa com formação de oxicloreto de túlio, identificado por difratometria de raios X. A presença de túlio, cloro e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 128 a 428 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 61 e 138 ^{o} C, com máximo a 94 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de túlio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 156 e 447 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 447 e 598 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

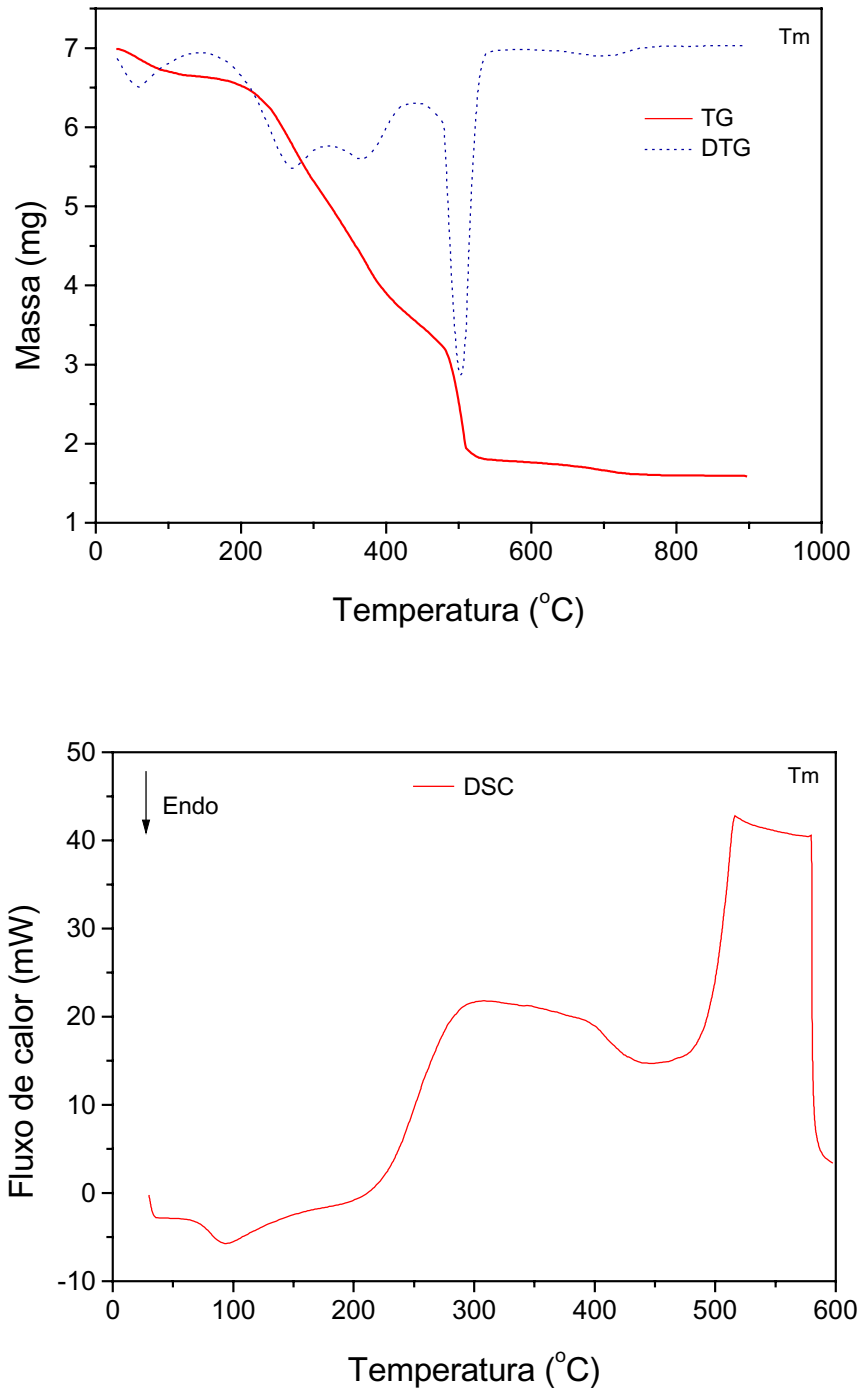


Figura 36: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.15 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 112 ^{o}C. Entre 112 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. Nos intervalos de 180 a 432 ^{o} C e 432 a 532 ^{o} C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 42,37% e 25,77% de perda de massa. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 532 e 628 ^{o} C. Entre 628 e 766 ^{o} C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 2,19% de perda de massa com formação de óxido de itérbio identificado por difratometria de raios X e microanálise por EDX, embora as imagens “Dot mapping” tenham mostrado a presença de cloro a níveis de traços.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 112 a 432 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 59 e 142 ^{o} C, com máximo a 93 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de itérbio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 173 e 450 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 450 e 598 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

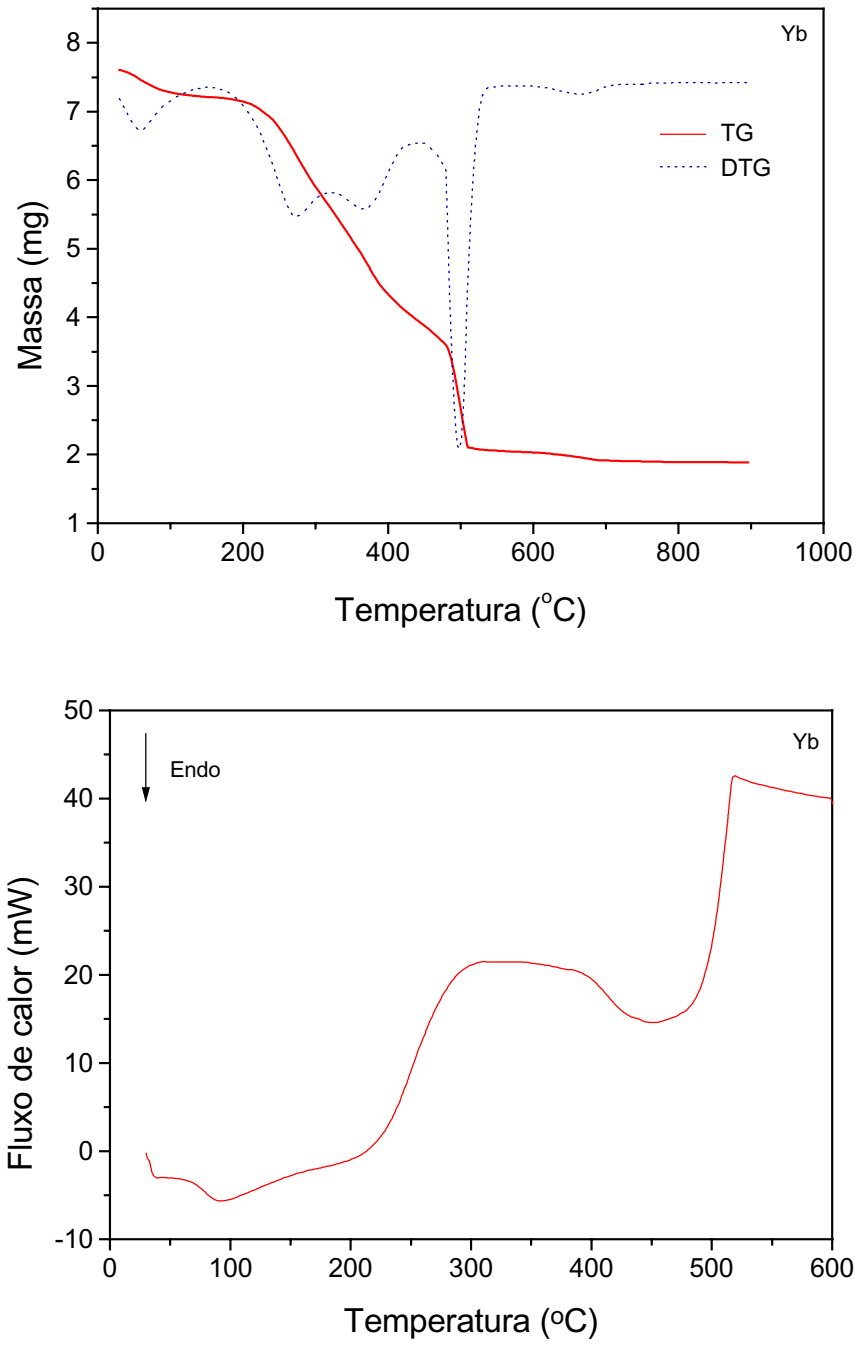


Figura 37: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.16 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 118 ^{o}C. Entre 118 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade para o composto. Nos intervalos de 118 a 444 ^{o} C e 444 a 559 ^{o} C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 42,40% e 27,44% de perda de massa. Um patamar de estabilidade é observado entre 559 e 650 ^{o} C. Entre 650 e 728 ^{o} C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 1,66% de perda de massa sugerindo a formação de óxido de lutécio identificado por difratometria de raios X. A presença de lutécio e oxigênio foi confirmada através de microanálise por EDX, embora as imagens "Dot mapping" tenham mostrado a presença de cloro a níveis de traços.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 118 a 444 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 55 e 133 ^{o} C, com máximo a 88 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de lutécio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 173 e 478 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 446 e 507 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

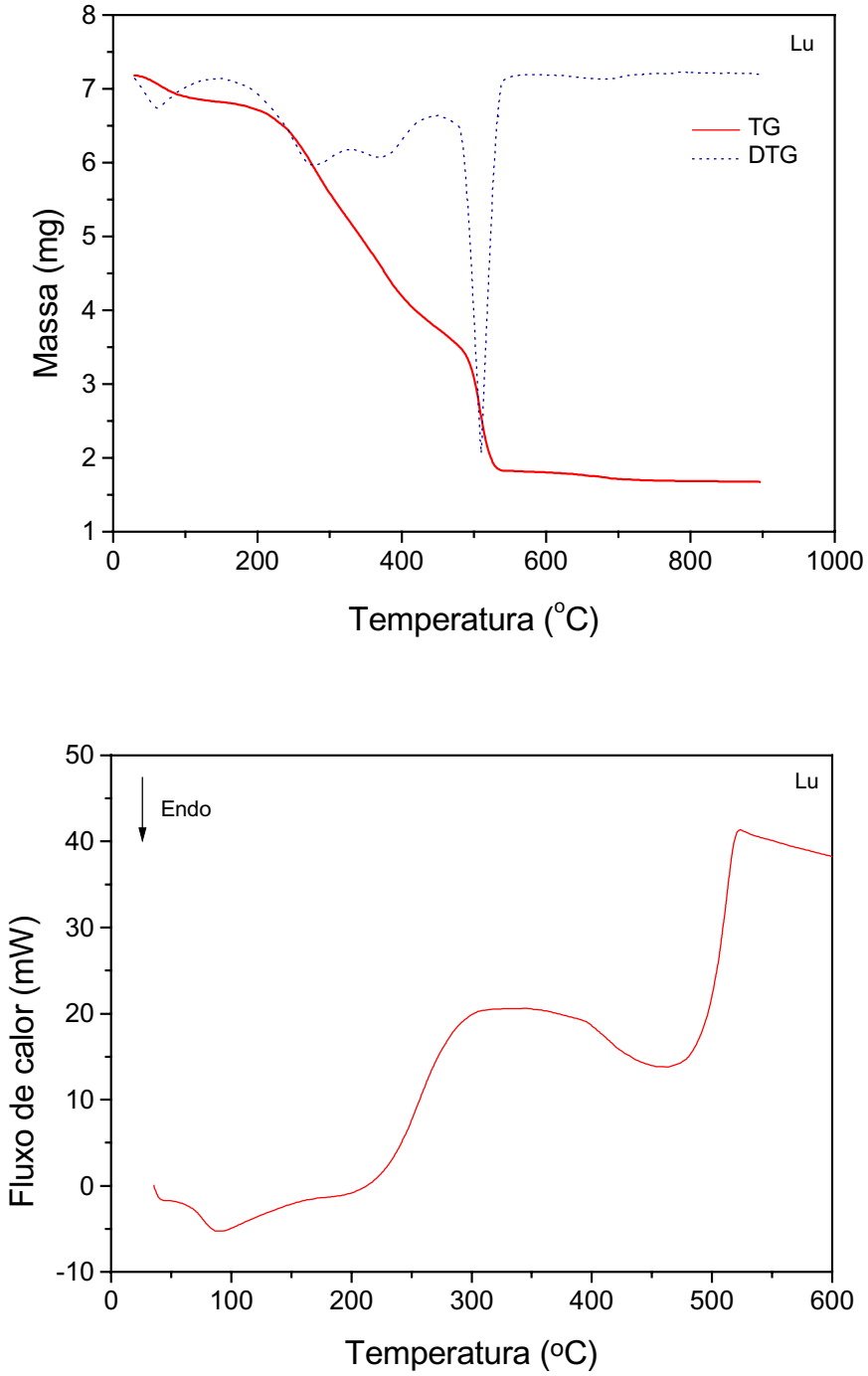


Figura 38: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ° C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.4.17 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo entre as temperaturas de 30 a 112 ^{o}C. Entre 112 e 180 ^{o} C observa-se um patamar de estabilidade do composto. Nos intervalos de 180 a 428 ^{o} C e 428 a 540 ^{o} C são observadas duas etapas consecutivas referentes a decomposição térmica do composto envolvendo respectivamente 46,99% e 27,49% de perda de massa. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 540 e 650 ^{o} C. Entre 650 e 850 ^{o} C ocorre uma última etapa de decomposição térmica correspondendo a 4,15% de perda de massa com formação do óxido de ítrio identificado através de difratometria de raios X e sugerido por microanálise por EDX, embora as imagens "Dot mapping" tenham indicado a presença do elemento cloro no resíduo final.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 112 a 428 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio apresenta três eventos térmicos, sendo um endotérmico e dois exotérmicos. A endoterma compreendida entre 60 e 138 ^{o} C, com máximo a 91 ^{o} C, foi atribuída à desidratação do composto de ítrio correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência observa-se uma segunda etapa caracterizada por um evento exotérmico entre as temperaturas de 159 e 478 ^{o} C relativo a decomposição térmica do composto e identificado pela curva termogravimétrica do referido composto. Por último observa-se uma nova exoterma entre as temperaturas de 446 e 507 ^{o} C relacionada à decomposição térmica do resto do ligante.

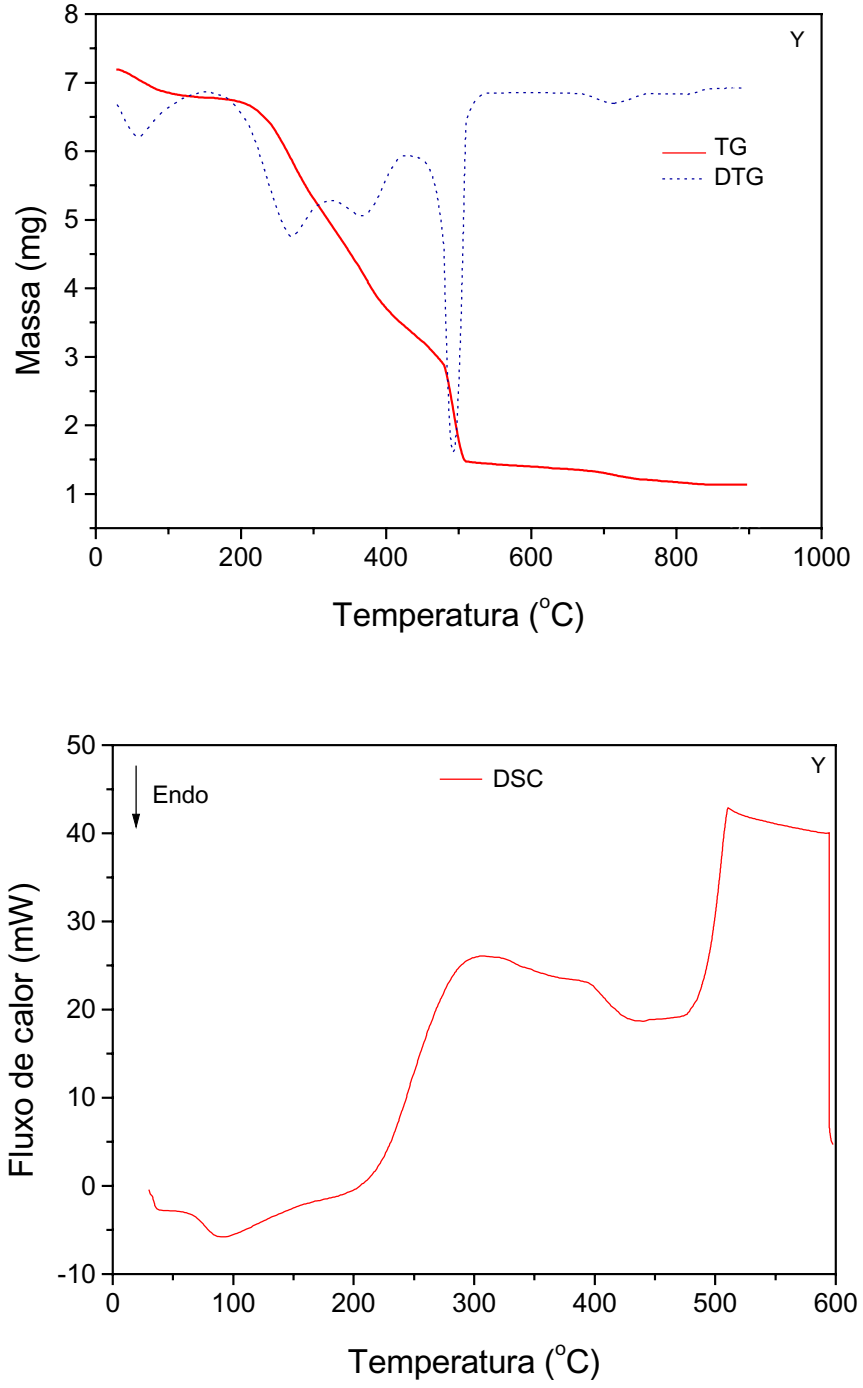


Figura 39: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio em atmosfera de ar sintético, fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ° C min $^{-1}$ e cadinho de α - Al_2O_3 (TG,DTG) e alumínio (DSC).

4.5 – Considerações sobre as curvas TG , DTG e DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio.

O aspecto geral das curvas TG e DTG das amostras sintetizadas obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, apresentaram na maioria dos casos uma mesma característica. Em todas as amostras, na faixa de 30 a 138 ^{o} C, são observadas perdas de massa lentas referentes a processos de desidratação característicos de água de hidratação de compostos não cristalinos.

A partir de aproximadamente 180 ^{o} C tem início a duas etapas consecutivas e rápidas de decomposição térmica, com formação de resíduo final de oxicloretos para os compostos de La, Pr, Nd, Sm e Eu em torno de 550 ^{o} C identificados através de teste qualitativo com solução de $AgNO_3$ 0,1 mol L^{-1}, difração de raios X e EDX e para os compostos de Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm identificados apenas por difração de raios X e EDX.

Na decomposição térmica dos compostos anidros de Pr, Nd, Sm, Eu e Gd, os resíduos obtidos a 900 ^{o} C, também confirmaram a presença de íons cloretos, identificados da mesma maneira que o resíduo do composto de lantânio, cuja formação de oxicloretos foram caracterizados através de difração de raios X.

Nos compostos de Dy, Ho, Er e Tm, a presença de cloro nos resíduos de decomposição térmica foram identificados por EDX e a formação de misturas de óxidos e oxicloretos confirmados por difração de raios X. Testes qualitativos utilizando soluções de $AgNO_3$ 0,1 mol L^{-1} em meio de ácido nítrico não permitiram identificar o íon cloreto nesses resíduos, devido a pequena concentração desse íon, que não foi suficiente para ultrapassar o Kps para a formação de AgCl.

No composto de cério as etapas de decomposição térmica são de cinética mais rápida em função da oxidação sofrida (processo exotérmico) do $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, o qual contribui para a formação de CeO_2 como resíduo final. Esse processo dificulta a permanência do Cl, em função da maior quantidade de energia envolvida no evento.

Para os compostos de Ce, Yb, Lu e Y o resíduo final foi identificado como óxidos dos respectivos metais através de difratometria de raios X e confirmado a presença de Ln e O por EDX. No entanto, as imagens "Dot mapping" dos resíduos desses elementos mostraram a presença do elemento cloro em proporções inferiores a 1%.

A Tabela 03 (página 99), apresenta os valores percentuais obtidos para a perda do ligante e de água a partir das curvas TG e cálculo teórico.

Para a realização dos cálculos teóricos considerou-se a formação de LnOCl no qual Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb. Para os demais compostos, a formação dos respectivos óxidos metálicos foram considerados como critério para a realização dos cálculos, uma vez que a presença do íon cloreto ocorre praticamente na forma de traços.

As curvas DSC apresentaram similaridades, mostrando picos endotérmicos e exotérmicos em concordância com os eventos de desidratação e decomposição térmica dos compostos anidros observados nas curvas termogravimétricas.

As Figuras 40 e 41 (página 100) apresentam gráficos comparativos entre os valores obtidos para os teores dos ligantes e água obtidos a partir das curvas TG e cálculo teórico.

Tabela 03: Porcentagens obtidas de perdas do ligante e de H_2O através das curvas TG e cálculo teórico.

Compostos	Massa Inicial (mg)	Ligante		H_2O	
		% Calc.	% TG	% Calc.	% TG
$La(L)_3$. 1,8 H_2O	7,3160	72,17	69,83	4,27	4,04
$Ce(L)_3$. 1,5 H_2O	7,2110	74,94	74,26	3,40	3,44
$Pr(L)_3$. 2 H_2O	7,4800	71,74	72,05	4,47	4,35
$Nd(L)_3$. 1,9 H_2O	7,2790	71,64	72,19	4,24	4,07
$Sm(L)_3$ .2 H_2O	7,2250	70,51	70,00	4,42	4,75
$Eu(L)_3$. 2 H_2O	7,4810	70,76	71,80	4,41	4,32
$Gd(L)_3$. 2 H_2O	7,3680	70,23	70,66	4,38	4,84
$Tb(L)_3$. 2 H_2O	7,2730	72,93	73,57	4,37	4,44
$Dy(L)_3$. 2 H_2O	7,5060	73,10	72,72	4,36	4,41
$Ho(L)_3$. 2 H_2O	7,3850	72,89	71,59	4,34	4,34
$Er(L)_3$. 2 H_2O	7,3690	72,68	72,87	4,33	4,35
$Tm(L)_3$. 2 H_2O	7,0330	72,54	72,79	4,32	4,46
$Yb(L)_3$. 2 H_2O	7,6150	72,18	71,97	4,30	4,33
$Lu(L)_3$. 2 H_2O	7,2140	72,06	72,31	4,29	4,36
$Y(L)_3$. 2 H_2O	7,2290	80,24	80,01	4,78	4,88

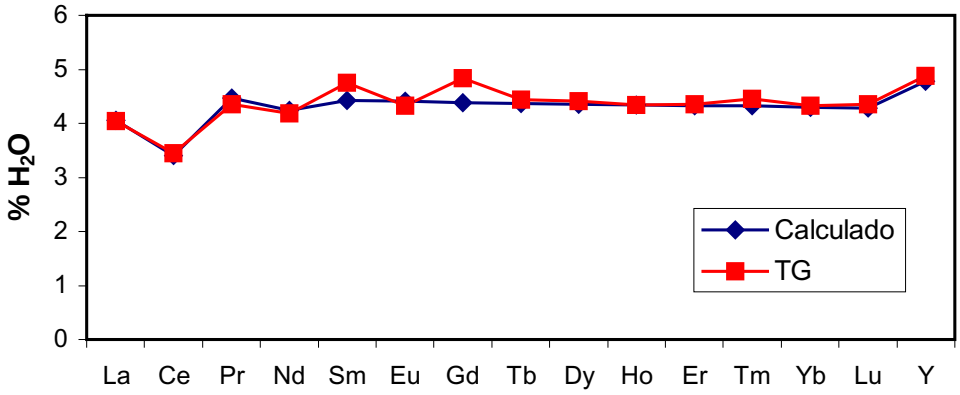


Figura 40: Gráfico comparativo dos percentuais de água obtidos pela curva TG em atmosfera de ar sintético para os 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e Ítrio.

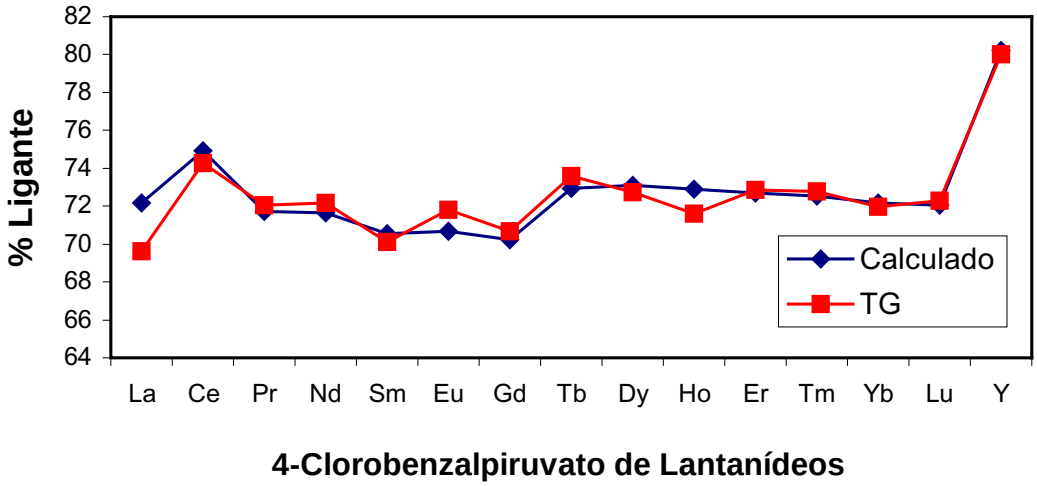


Figura 41: Gráfico comparativo dos percentuais de perda de ligante obtido pela curva TG em atmosfera de ar sintético para os 4-clorobenzalpiruvatos dos Lantanídeos e Ítrio.

A Figura 42 apresentada na página 102, mostra que as temperaturas obtidas pelas curvas TG e DTG referentes a liberação da água nos compostos

apresentam valores variando de 112 a 132 ^{o} C para os 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos e ítrio. Observou-se que para os compostos das terras céricas, a temperatura máxima de saída da água foi 132 ^{o} C. A medida que a série dos lantanídeos foi percorrida, ocorreu de um modo geral diminuição nesta temperatura, não possibilitando nenhuma correlação uma vez que a variação não foi constante.

A segunda etapa de perda de massa dos compostos ocorreu até 400 ^{o} C, com exceção do composto de cério (350 ^{o} C). Esse fato evidencia o processo de oxidação do Ce^{3+} para Ce^{4+}, tornando essa 2^{a} etapa de decomposição térmica mais rápida, o que já foi observado pelo comportamento da curva TG e DTG (Figura 29).

As temperaturas de formação do resíduo final das terras céricas apresentaram valores pouco variáveis, indicando estabilidade dos compostos finais. Para os compostos de La, Ce, Pr, Nd , Sm e Eu a temperatura de formação do resíduo final ocorreu em torno de 550 ^{o} C, enquanto que para os demais compostos uma última etapa de perda de massa foi observada antes da obtenção do resíduo final. Essas temperaturas variaram de 728 a 896 ^{o} C.

No composto de cério, a temperatura final de decomposição térmica foi praticamente a mesma quando comparada aos demais compostos das terras céricas. Este fato sugere a influência do cloro do ligante, na decomposição térmica desses compostos **[53].** Esta observação baseia-se no fato que outros compostos de lantanídeos estudados previamente, mostram que a decomposição térmica final dos compostos de cério, ocorreram em temperaturas inferiores, aproximadamente de 100 ^{o} C **[36,39].**

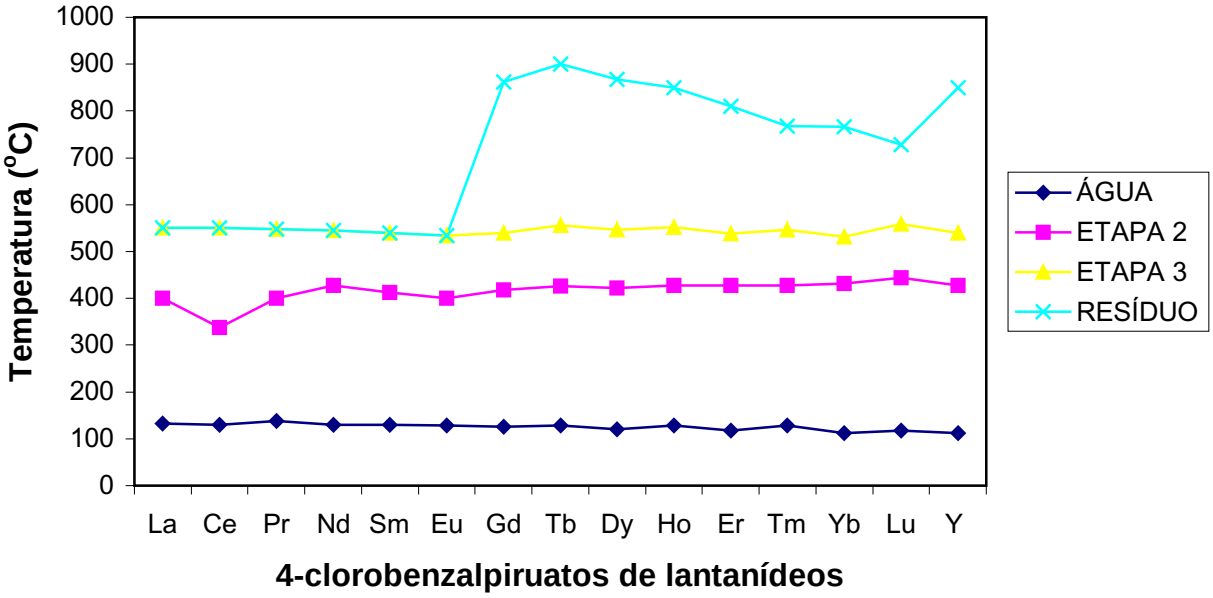


Figura 42: Gráfico comparativo das temperaturas obtidas nas curvas TG e DTG para as diferentes etapas de perda de massa dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio.

4.6 – Avaliação sobre a liberação da água dos compostos.

A Figura 43 apresenta as curvas TG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Sm, Eu, Lu e Y, como representantes da série dos Lantanídeos e ítrio; obtidas em atmosfera estática, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, intervalo de temperatura de 30 a 200 ^{o} C e massa de amostra em torno de 7,0 a 8,2 mg. Essas curvas mostram que as temperaturas iniciais de desidratação ocorrem em torno de 50 ^{o} C. Nas curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 150 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$, e massas da mesma ordem de grandeza, indicaram que os processos de desidratação ocorreram logo após ao início do aquecimento, ou seja, a partir de 30 ^{o} C. Esses resultados evidenciaram que o processo de desidratação que se inicia a 30 ^{o} C é provocado pelo fluxo de ar utilizado como gás de purga.

Durante a espera pelo equilíbrio da massa, observou-se ganho de massa mesmo trabalhando em atmosfera estática, indicando que esses compostos adsorvem água da atmosfera.

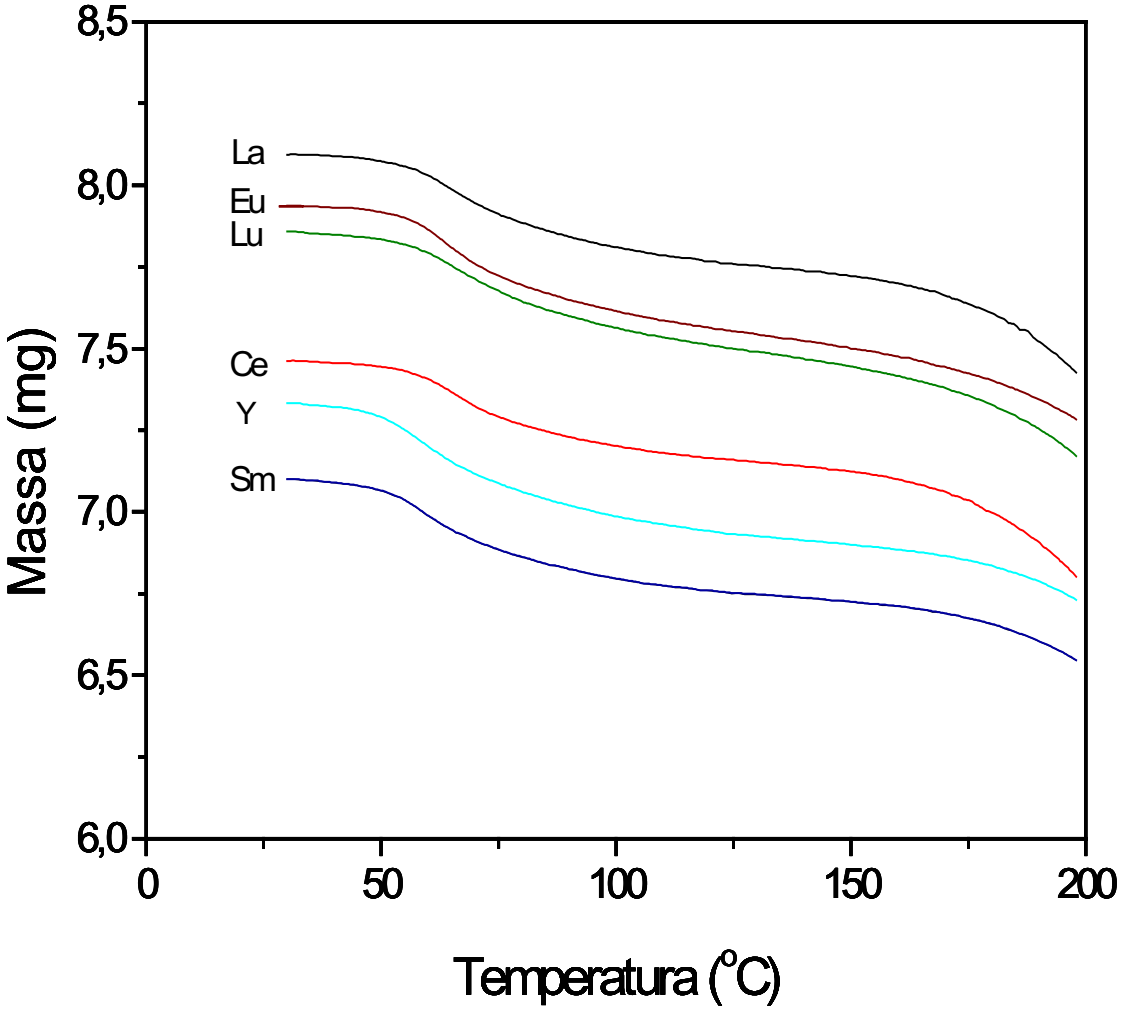


Figura 43: Curvas TG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Sm, Eu, Lu e Y para avaliação da liberação da água.

4.7 - Discussões sobre os valores obtidos para os íons lantanídeos

Na Figura 44 estão representados os valores das porcentagens de metal calculado, TG e EDTA mostrado na Tabela 4. Os valores obtidos pelo cálculo teórico a partir da fórmula dos compostos, indicaram um aumento progressivo nos teores dos íons lantanídeos com o aumento do número atômico. Esses resultados já eram esperados uma vez que ocorre um aumento da massa atômica para os referidos íons na série.

Tabela 04: Resultados dos teores de metal obtidos por Termogravimetria, Complexometria com EDTA e Cálculo teórico.

Compostos	Massa Inicial (mg)	Metal		
		% Calculado	% TG	% EDTA
$La(L)_3$ .1,8 H_2O	7,3160	17,36	19,08	17,43
$Ce(L)_3$ .1,5 H_2O	7,2110	17,60	18,15	17,50
$Pr(L)_3$ .2 H_2O	7,4800	17,49	17,29	17,97
$Nd(L)_3$ .1,9 H_2O	7,2790	17,87	17,50	17,99
$Sm(L)_3$ .2 H_2O	7,2250	18,44	18,74	18,77
$Eu(L)_3$. 2 H_2O	7,4810	18,60	18,74	18,77
$Gd(L)_3$. 2 H_2O	7,3680	19,13	18,46	19,53
$Tb(L)_3$. 2 H_2O	7,2730	19,29	18,70	19,31
$Dy(L)_3$. 2 H_2O	7,5060	19,64	19,92	19,50
$Ho(L)_3$. 2 H_2O	7,3850	19,88	21,05	19,84
$Er(L)_3$. 2 H_2O	7,3690	20,10	19,92	19,96
$Tm(L)_3$. 2 H_2O	7,0330	20,26	19,92	19,72
$Yb(L)_3$. 2H_2O	7,6150	20,65	20,82	20,65
$Lu(L)_3$. 2 H_2O	7,2140	20,79	20,55	20,73
$Y(L)_3$. 2 H_2O	7,2290	11,79	11,89	11,89

Nas terras céricas não observou-se diferença significativa nos resultados obtidos a partir da Termogravimetria e Complexometria para os compostos de Ce, Pr, Nd e Sm, provavelmente devido a maior estabilidade térmica apresentada pelos resíduos finais desses compostos, exceto para o 4-clorobenzalpiruvato de lantânio. O resíduo obtido para o composto de praseodímio também mostrou variação na coloração marrom indicando a não formação do óxido característico (Pr_6O_{11} – preto).

Os resultados dos teores dos metais provenientes da Termogravimetria e Complexometria com EDTA para as terras ítricas mostraram variações. Em alguns casos, estes foram maiores nos dados obtidos por complexometria. Isso está relacionado provavelmente a formação de misturas como resíduos finais na termogravimetria. Para determinação da estequiometria, o resíduo obtido a 900 ^{o} C, na termogravimetria foi considerado como oxicloretos para os compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy. Para os compostos de Ce, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y considerou-se a formação dos respectivos óxidos.

Os resultados sugerem que a metodologia utilizada para a realização da complexometria (ítem 3.8) provavemente interfere na obtenção do resíduo final quando comparado com os obtidos pela termogravimetria.

Considerando-se por exemplo a formação de TbOCl e Tb_4O_7, em que o percentual para o térbio é de 75,54 e 81,00 %, respectivamente. Nesse caso, foi observado que a coloração do resíduo obtido para o composto na termogravimetria e complexometria foi marrom claro e marrom escuro, respectivamente. Essa última coloração é característica do Tb_4O_7.

Esse fato sugere que, a diferença nos teores obtidos para alguns metais por complexometria e termogravimetria pode ser ocasionado pela variação nos resíduos finais provenientes das diferentes metodologias utilizadas.

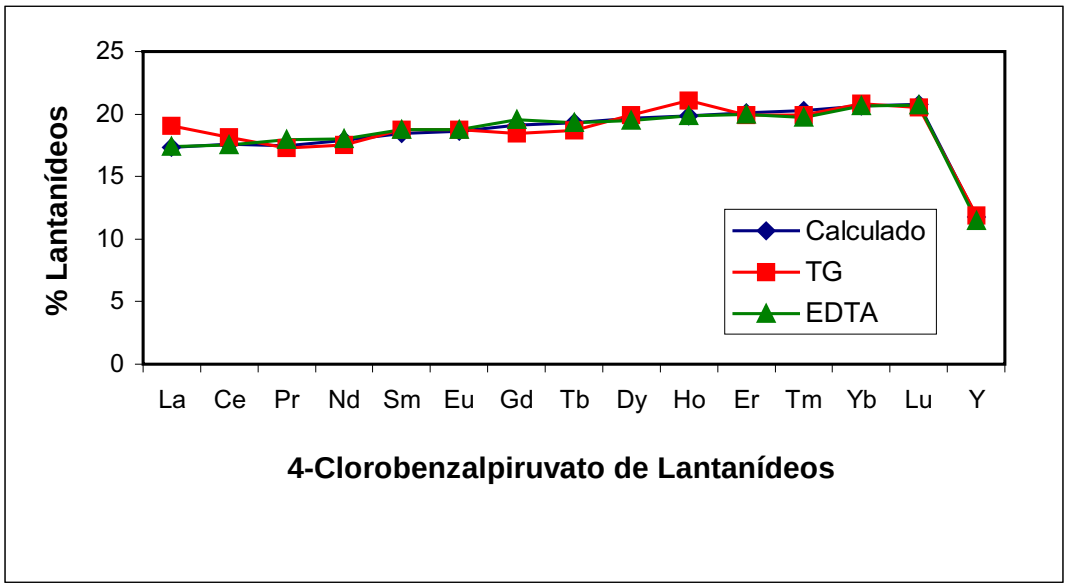


Figura 44: Gráfico comparativo dos teores dos íons lantanídeos nos compostos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio obtidos por Termogravimetria, EDTA e Cálculo teórico.

AVALIAÇÃO DOS RESÍDUOS OBTIDOS POR TERMOGRAVIMETRIA EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO, UTILIZANDO EDX E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.

4.8 - Avaliação dos resíduos obtidos por TG e DTG.

Diferentemente de outros compostos envolvendo ligantes dos derivados benzalpirúvicos e avaliados por termogravimetria e termogravimetria derivada **[36,37]**, os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos não apresentaram a formação dos respectivos óxidos como resíduo final, indicando dessa forma, a influência do substituinte cloro presente na posição para do anel benzênico do ligante. Nos resíduos finais dos 4-clorobenzalpiruvatos de cério, itérbio, lutécio e ítrio observou-se a presença do elemento cloro a níveis de traços.

Os resíduos finais obtidos a partir das curvas TG e DTG realizadas em atmosfera de ar sintético foram avaliados utilizando-se para isso, teste qualitativo com solução aquosa de nitrato de prata (0,1 mol L^{-1}) acidificada com ácido nítrico para identificação do íon cloreto; difração de raios X e microanálise de superfície por separação de energias de raios X (EDX).

A partir da obtenção das curvas TG em atmosfera de ar sintético, os resíduos finais foram dissolvidos em um tubo de ensaio utilizando alíquotas de ácido nítrico concentrado sob aquecimento. Em seguida foi adicionado gotas de solução de $AgNO_3$ (0,1 mol L^{-1}) e verificou-se a turvação e precipitação característica da presença do íon cloreto como AgCl. Tal fato foi verificado para os resíduos dos compostos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Para os resíduos das terras raras pesadas (Tb a Lu) não observou-se a formação de AgCl. Uma vez que os resultados estequiométricos não correspondiam ao esperado para esses compostos, foi necessário realizar a análise do resíduo utilizando-se a técnica EDX, o que permitiu a identificação do elemento cloro devido a técnica possuir um menor limite de detecção.

Difratogramas de raios X pelo método do pó foram obtidos para os resíduos da decomposição térmica dos compostos a **900 ^{o} C** e para os óxidos dos lantanídeos (sigma - 99,9%) com o intuito de comparar e comprovar a presença de misturas nos resíduos finais provenientes da termogravimetria.

Nos resíduos finais obtidos para os compostos de La – Dy foi evidenciado pelos difratogramas de raios X, a presença de misturas uma vez que são

observados picos em posições diferentes aos verificados nos difratogramas dos respectivos óxidos de procedência analítica. Observou-se que para as terras céricas, as diferenças são significativas e indicativas de mistura dos respectivos óxidos metálicos e provavelmente oxicloretos, com exceção do 4-clorobenzalpiruvato de cério.

Nos difratogramas de raios X dos resíduos obtidos a partir da decomposição térmica dos compostos de hólmio a ítrio, observou-se similaridades entres os eles, indicando que os respectivos óxidos de lantanídeos estão predominando como resíduos.

Há na literatura muitos artigos estudando os complexos de terras raras utilizando ligantes orgânicos **[59].** Brzyska e Swita **[57,58]** estudaram os 3 – clorobenzoatos e os 2,6 diclorobenzoatos de lantanídeos em atmosfera de ar sintético. Sobre aquecimento, estes complexos apresentam um processo de decomposição em três ou quatro etapas. Inicialmente ocorre a perda de moléculas de água e em seguida a decomposição térmica com a formação dos respectivos óxidos apresentando o composto de LnOCl como intermediário; exceção é apresentada pelos complexos de cério, nos quais a decomposição forma diretamente o CeO_2.

Foi observado que nesses compostos, as temperaturas de formação dos óxidos dos lantanídeos decresce com o aumento do número atômico e o potencial iônico na série. Para os lantanídeos mais pesados as temperaturas de formação são consideravelmente menores do que para os lantanídeos mais leves, com exceção do cério, que apresenta a menor temperatura de formação do óxido; fato freqüentemente observado durante estudos térmicos de complexos na série dos lantanídeos.

4.9 - Microanálise da superfície por separação de energias de raios X (EDX).

A Microanálise de superfície por separação de energias de raios X (EDX) é uma técnica bastante eficiente pois é capaz de realizar análises químicas elementares em volumes muito pequenos de amostra, da ordem de micrômetro

cúbico. Os sinais podem ser obtidos na forma de gráficos de picos de intensidade ou como um mapa de distribuição de cada elemento na superfície da amostra ou "dot mapping" **[64].**

Para a realização da microanálise de raios X, utilizou-se um porta amostra de grafite. Este foi limpo com acetona e submetido à banho de ultra-som empregando-se água destilada para o processo de limpeza. Para fixação das amostras foi utilizado esmalte incolor comercial, no qual, pequenas quantidades de amostras foram fixadas e mantidas a temperatura ambiente por 24 horas para realização da secagem.

Os espectros foram realizados para os resíduos finais obtidos a partir das curvas termogravimétricas à temperatura de 900 ^{o} C em atmosfera de ar sintético.

As amostras uma vez fixadas no porta-amostra, foram introduzidas no compartimento de análise para efetuação das microanálises. Para os compostos de térbio e lutécio, obteve-se também resíduos a temperatura de 700 ^{o} C para avaliação. As terras céricas com exceção do 4-clorobenzalpiruvato de cério apresentaram resíduos dos respectivos oxicloretos. Para as Terras Ítricas, os 4-clorobenzalpiruvato de érbio, itérbio, lutécio e ítrio não apresentaram a presença do cloro. Nos demais a partir do 4-clorobenzalpiruvato de térbio, observou-se uma diminuição progressiva nas raias referente ao Cl, a medida que a série foi percorrida até o túlio.

O "dot mapping" foi realizado em um equipamento MEV – Leica/ Stereoscan 440 para os resíduos obtidos por termogravimetria dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Yb, Lu e Y. Nesse caso o mapa de distribuição dos elementos permitiu identificar a presença de pequenos níveis de cloro até mesmo para os resíduos dos compostos que não haviam apresentado a presença desse elemento.

4.9.1 – Microanálise por EDX e difratometria de raios - X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição 100 s
Ampliação (VFS): 8192
Energia do feixe: 20 kV e
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV.

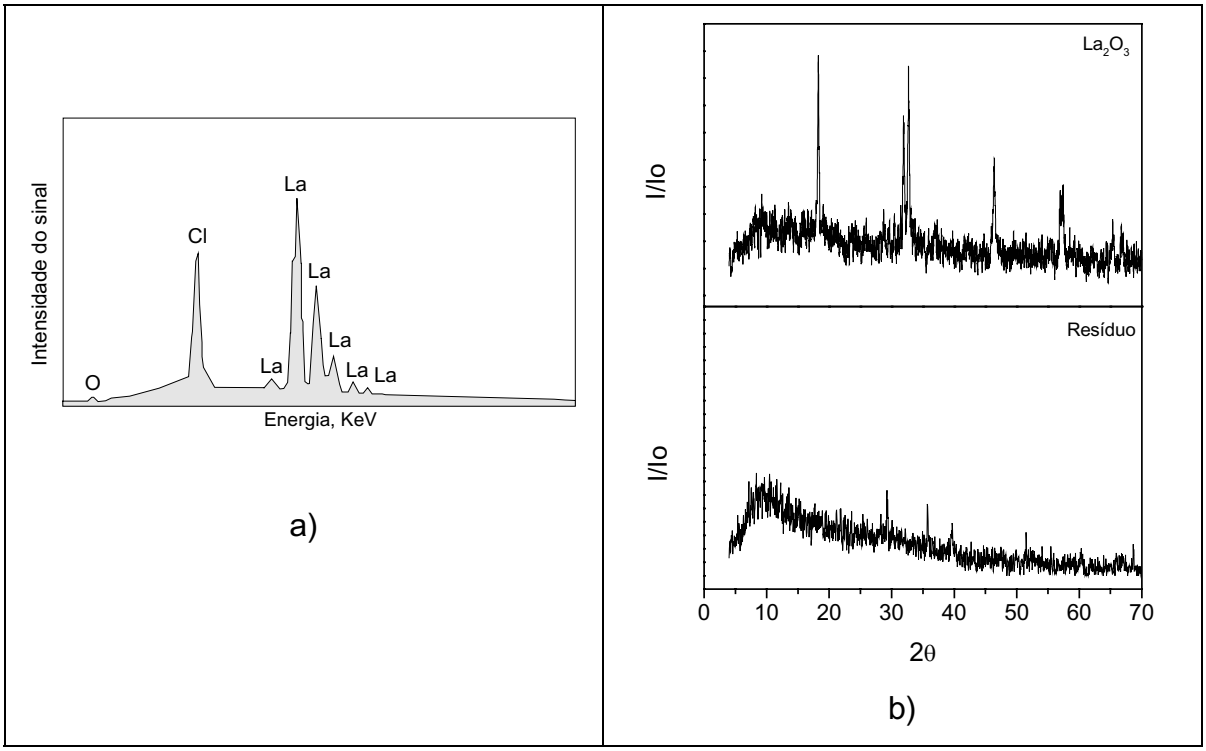
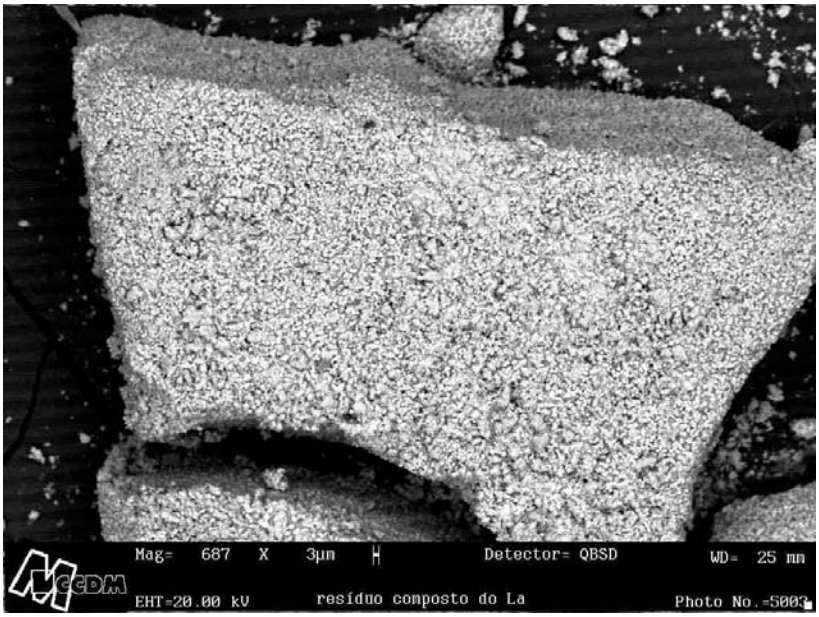


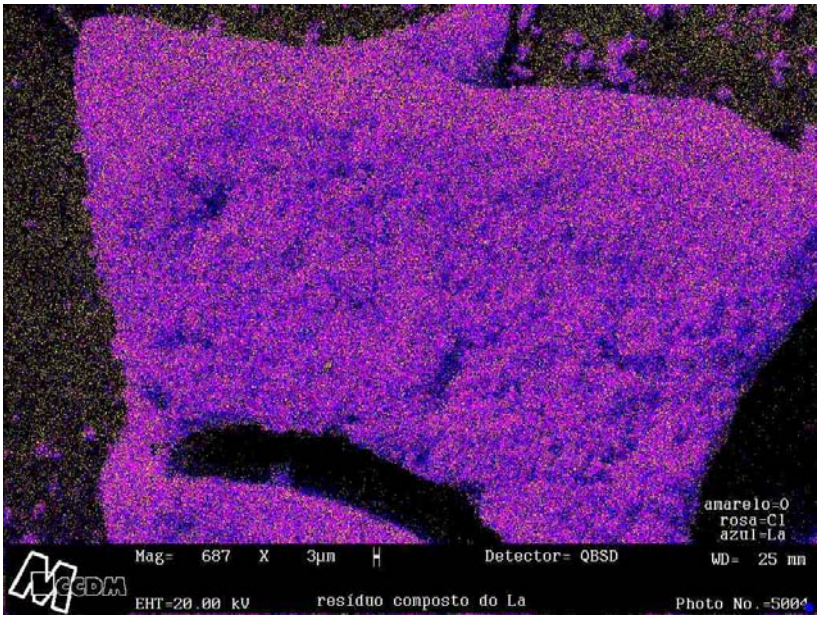
Figura 45: a) Espectro de EDX do resíduo do La(4-ClBP)$_3$. 1.8H_2O b) Difratogramas de raios X do La_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 05: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do LaOCl e do resíduo.

LaOCl - Ficha 34 - 1494		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
29,31	100	29,18	100
35,75	100	35,85	82
39,58	75	39,64	60
51,46	95	51,59	51
60,33	90	60,36	35
68,58	10	68,60	36

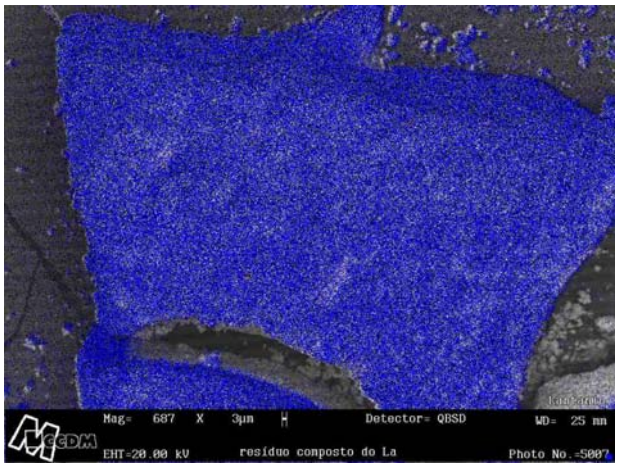


a (Resíduo)

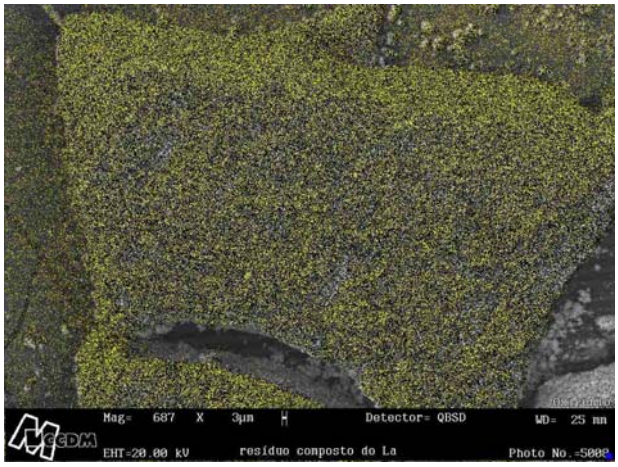


b (La + O + Cl)

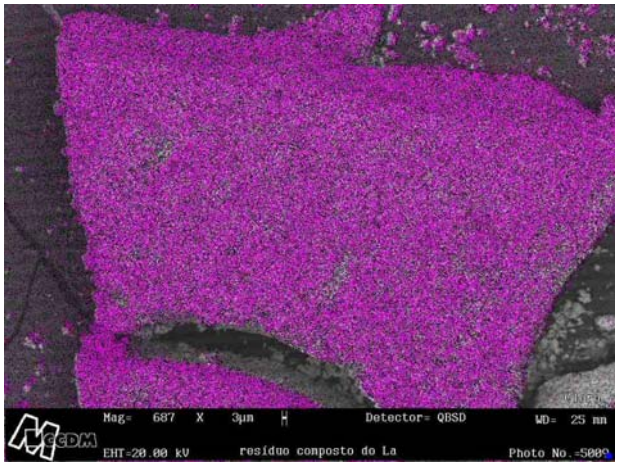
Figura 46: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio a 900 ^{o} C.



a (La)



b (O)

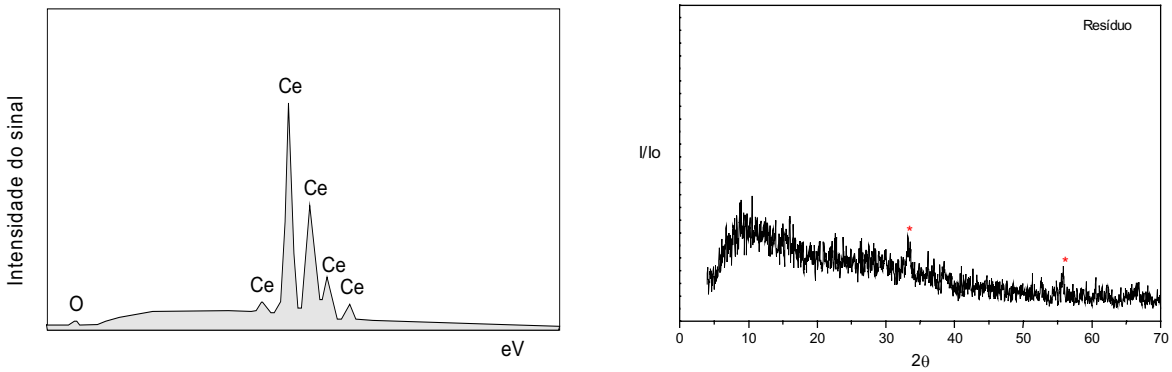


c (Cl)

Figura 47: Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de lantânio a 900 ^{o} C. a) Lantânio; b) oxigênio; c) cloro

4.9.2 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de cério em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20kV
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV

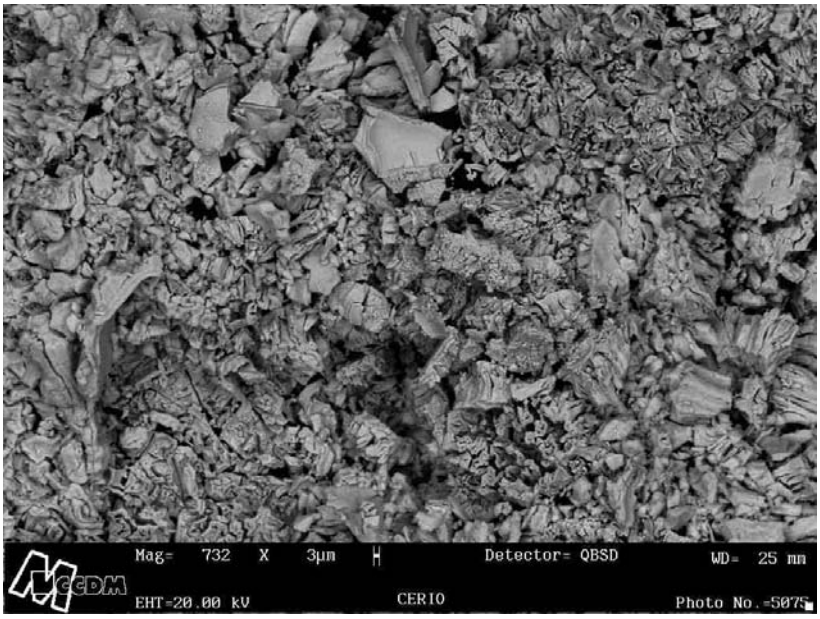


a) b)

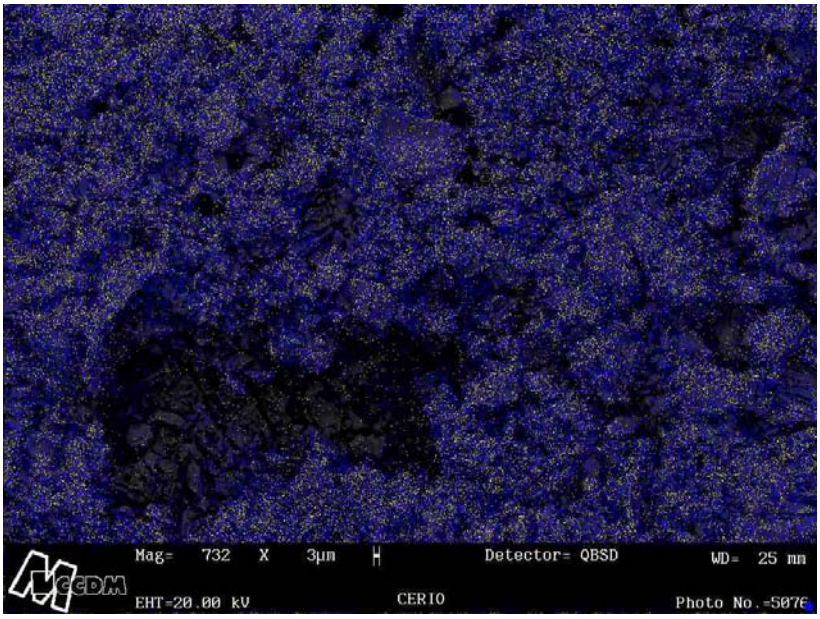
Figura 48: a) Espectro de EDX do resíduo do $Ce(4\text{-}ClBP)_3.1{,}5H_2O$ b) Difratogramas de raios X do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 06: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do CeO_2 e do resíduo.

CeO_2 - Ficha 43 - 1002		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
33,2	100	33,28	100
55,7	46	55,87	61

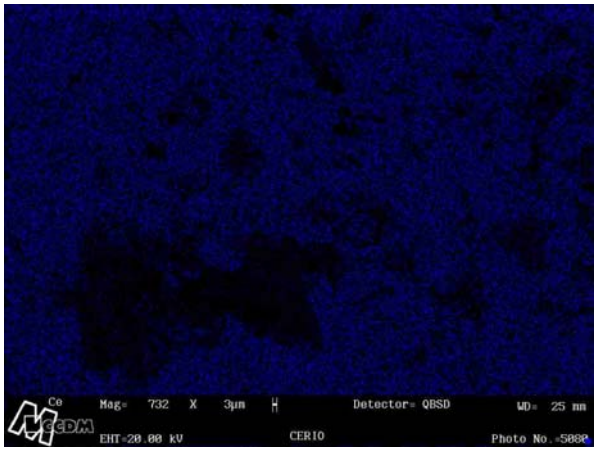


a (Resíduo)

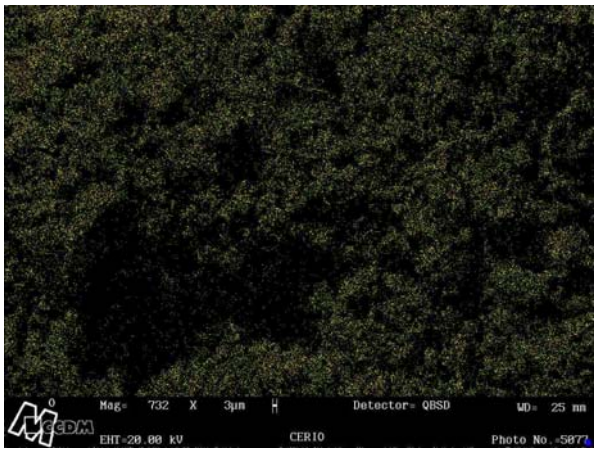


b (Ce + O + Cl)

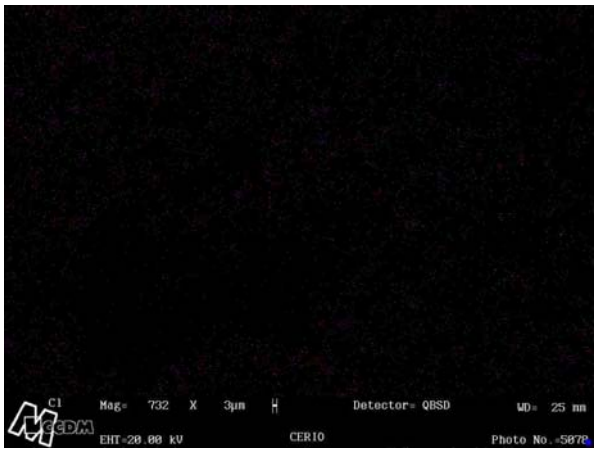
Figura 49: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de cério a 900 ^{o} C.



a (Ce)



b (O)



c (Cl)

Figura 50: Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de cério a 900 ^{o} C a) Cério; b) oxigênio; c) cloro.

4.9.3 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV

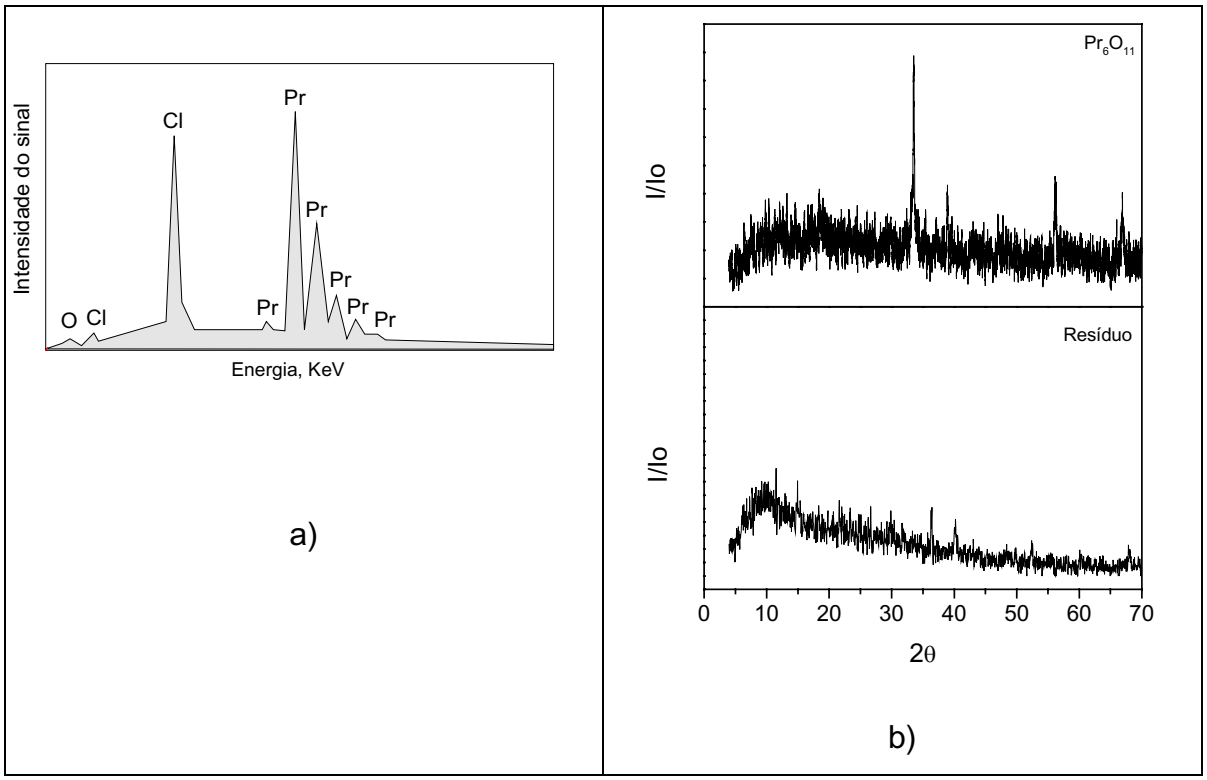


Figura 51: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Pr_6O_{11} (99,9 %) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 06: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do PrOCl e do resíduo.

PrOCl - Ficha 09 - 0385		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
36,40	80	36,46	100
40,17	100	40,12	85
52,46	40	52,38	53
68,05	40	67,82	44

4.9.4 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20 kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV.

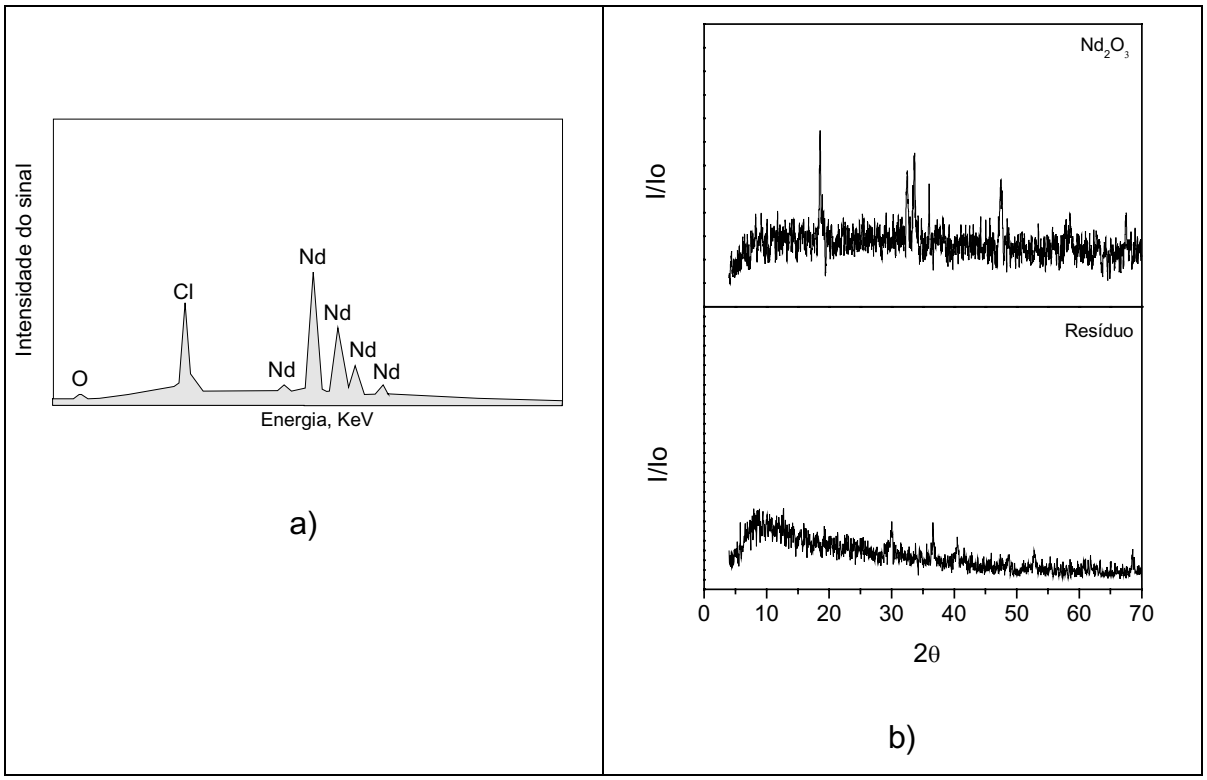


Figura 52: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Nd_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 07: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do NdOCl e do resíduo.

NdOCl - Ficha 08 – 0046		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
30,85	12	30,09	100
36,66	75	36,64	95
40,37	100	40,43	70
52,79	40	52,86	48
68,52	40	68,78	51

.

4.9.5 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de samário em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV

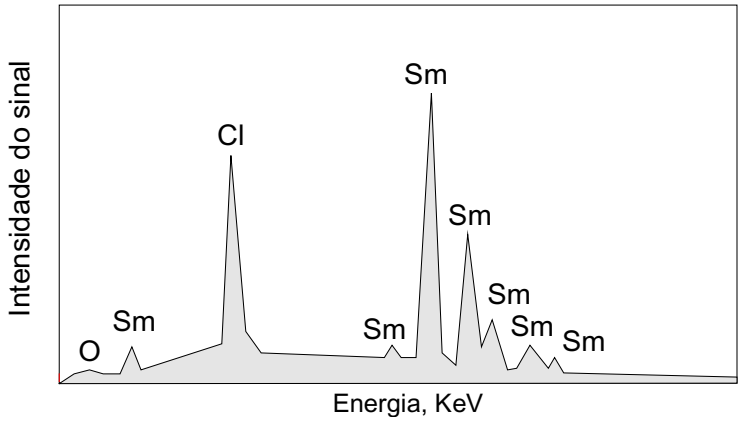


Figura 53: Espectro de EDX do resíduo do $Sm(4Cl\text{-}BP)_3 .2H_2O$ obtido a 900 ^{o} C em cadinho de α - Al_2O_3.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de samário obteve-se uma curva TG e DTG utilizando-se cadinho de platina. A análise do resíduo por EDX mostrou também a presença do elemento cloro, independentemente do cadinho utilizado.

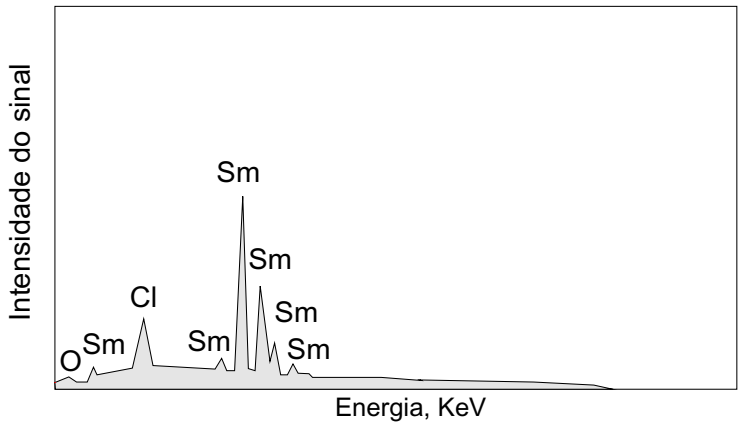


Figura 54: Espectro de EDX do resíduo do $Sm(4Cl\text{-}BP)_3.2H_2O$ obtido a 900 ^{o} C em cadinho de platina.

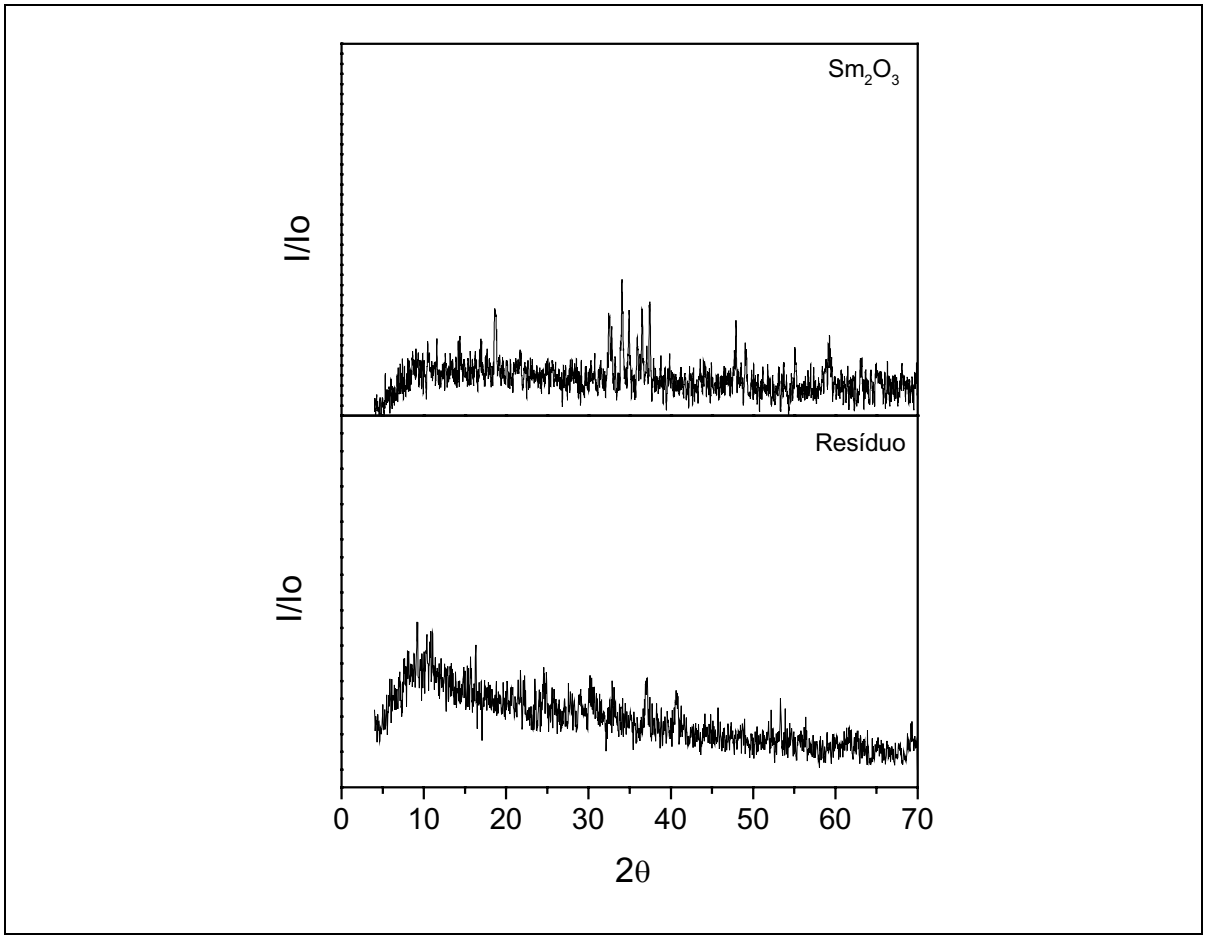


Figura 55: Difratogramas de raios X do Sm_2O_3 (99,9 %) e do resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de samário obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 08: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do SmOCl e do resíduo.

SmOCl - Ficha 12 – 0790		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
15,28	25		
30,23	90		
30,88	10		
37,04	80	37,12	61
40,33	14	40,60	55
40,75	100		
48,97	30		
53,41	40		

4.9.6 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de európio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20Kv
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV

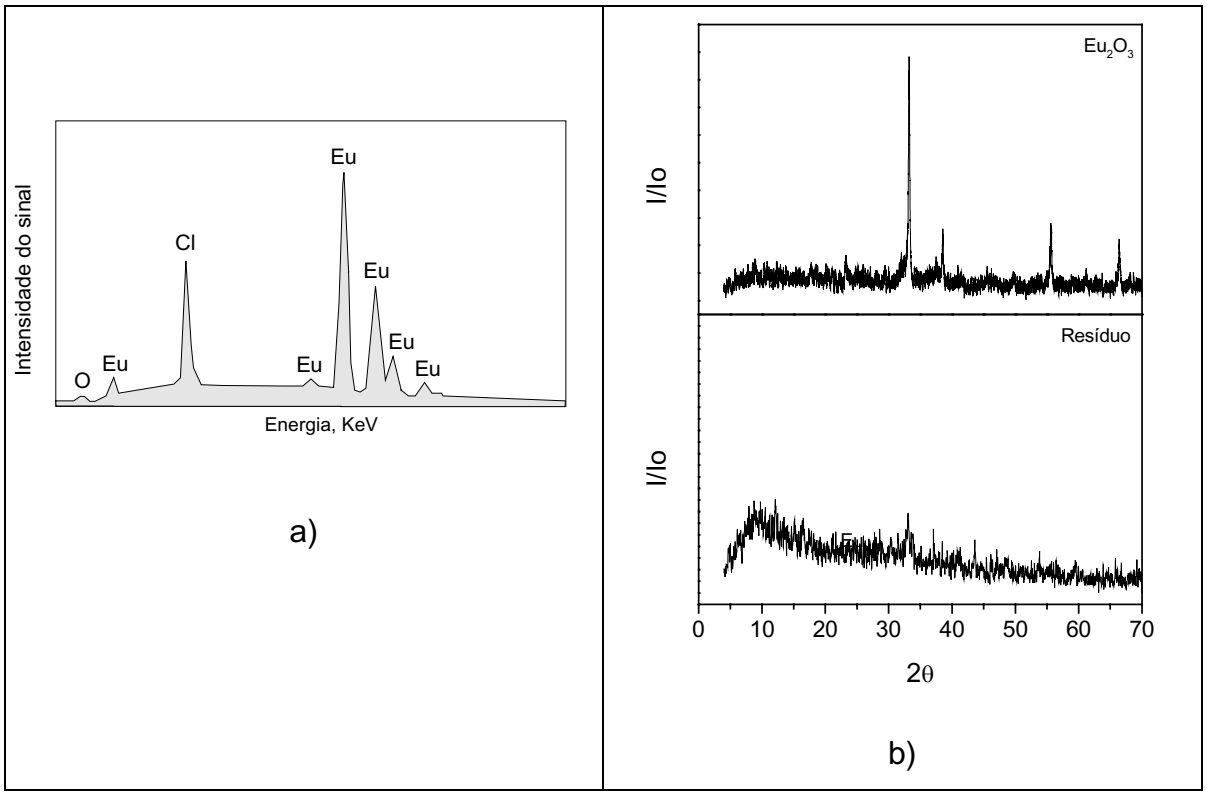


Figura 56: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Eu_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 09: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do EuOCl e do resíduo.

EuOCl - Ficha 12 - 0163		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
15,34	18		
30,41	65	30,11	60
37,20	75	37,11	67
53,66	40	53,82	41

4.9.7 - Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20kV
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV.

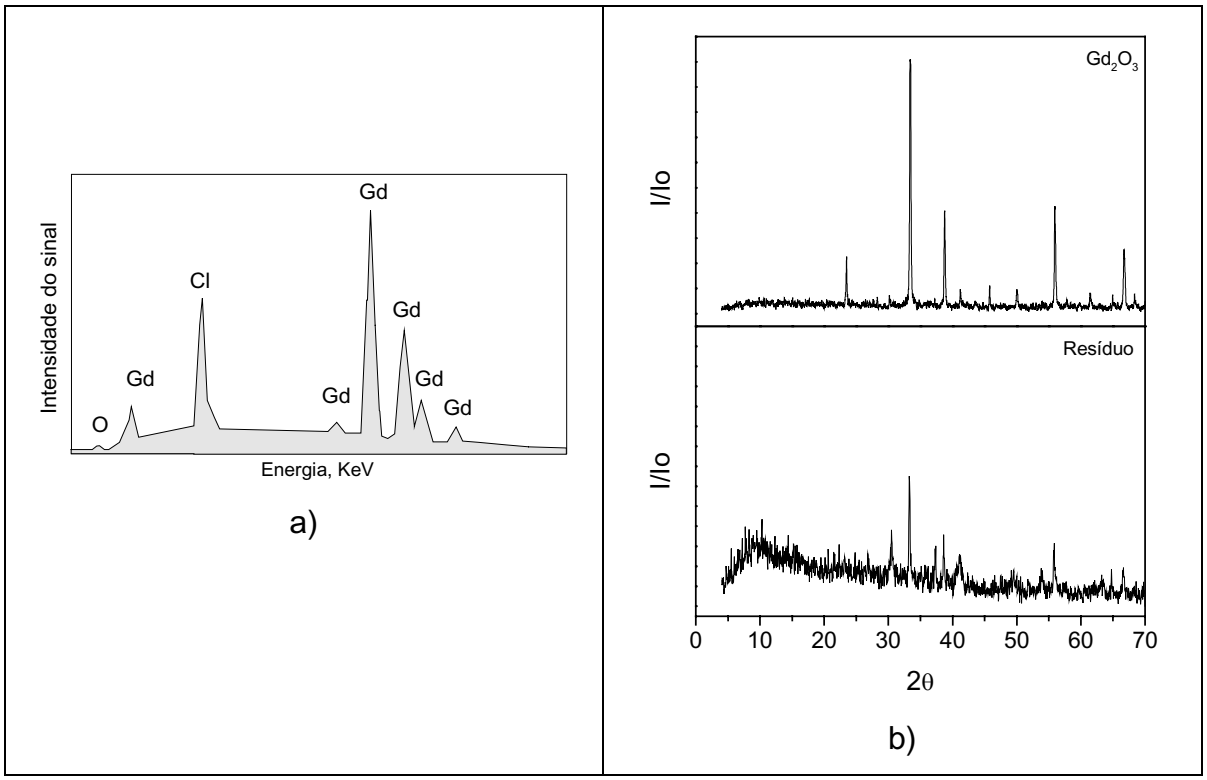


Figura 57: a) Espectro de EDX do resíduo. b) Difratogramas de raios X do Gd_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 10: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do GdOCl e do resíduo.

GdOCl - Ficha 12 - 0798		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
30,48	85	30,42	59
37,33	80	37,40	46
41,07	100	41,06	41
56,36	8	55,83	49
63,57	8	64,73	30

4.9.8 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de térbio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20kV
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,240 KeV.

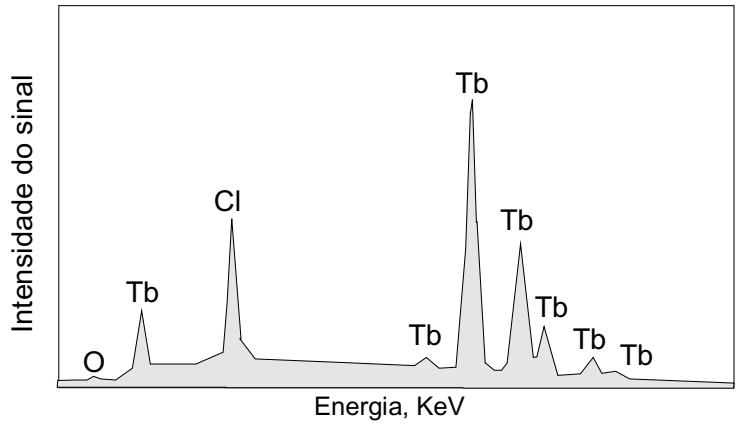


Figura 58: Espectro de EDX do resíduo do $Tb(4Cl\text{-}BP)_3.2H_2O$ obtido a 700 ^{o} C.

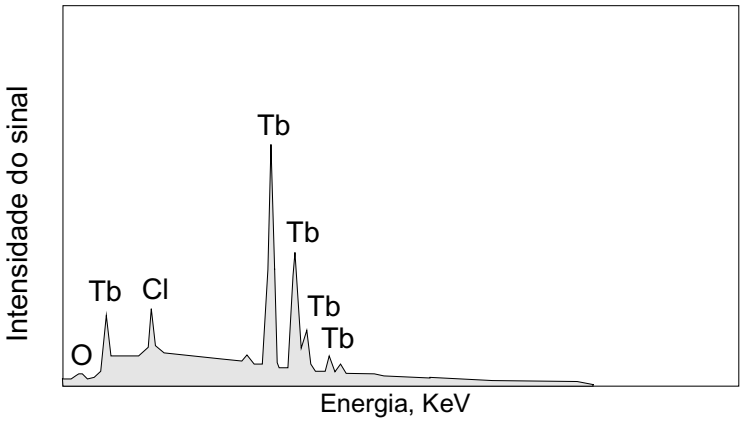


Figura 59: Espectro de EDX do resíduo do $Tb(4Cl\text{-}BP)_3 .2H_2O$ obtido a 900 ^{o} C.

No resíduo obtido para o composto de térbio a 900 ^{o} C, foi realizado teste qualitativo para determinação de cloreto. No entanto o resultado foi negativo, uma vez que o íon Cl^- está abaixo do limite de detecção.

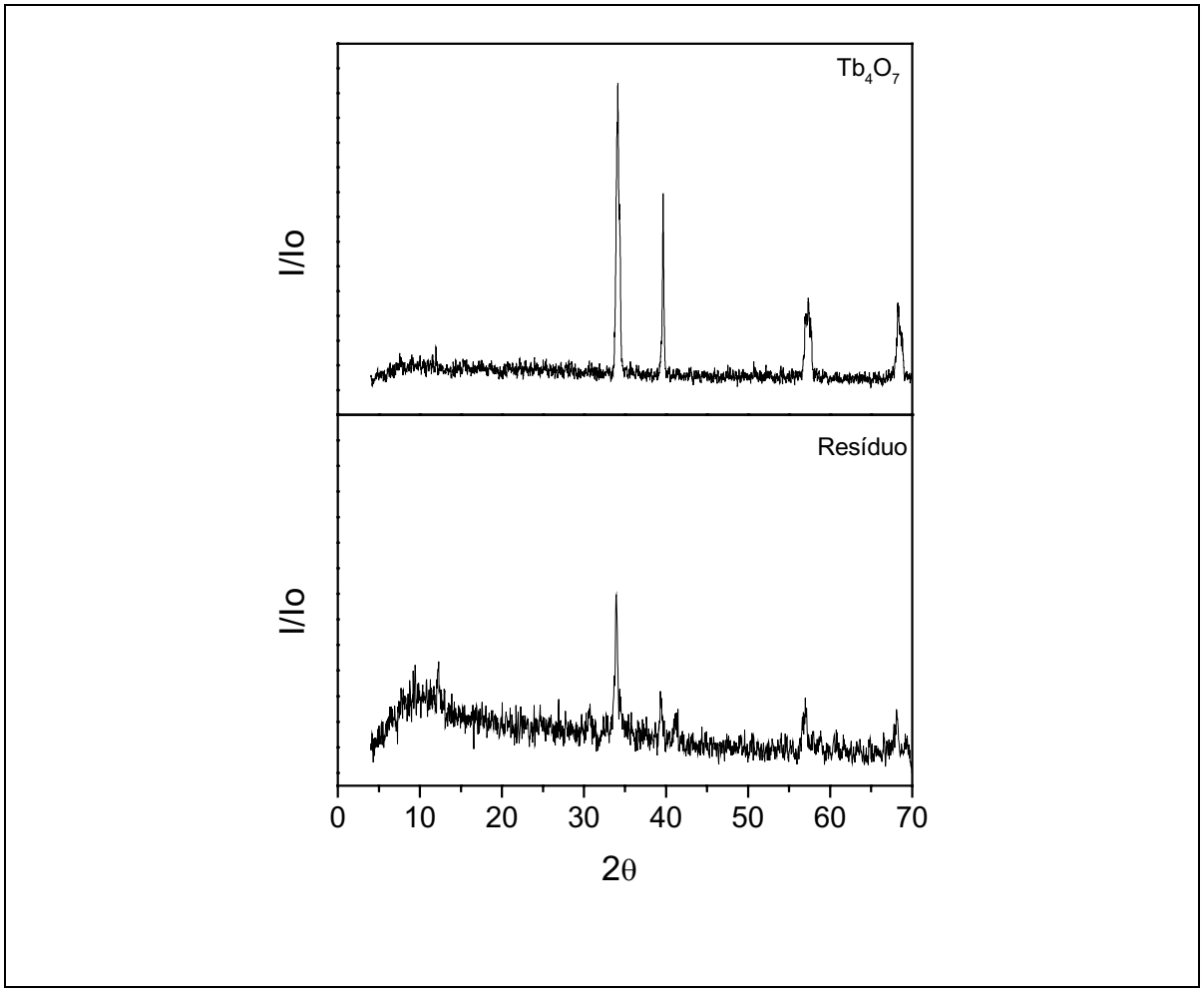


Figura 60: Difratogramas de raios X do Tb_4O_7 (99,9%) e do resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de térbio obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 11: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Tb_4O_7 e do resíduo.

Tb_4O_7 - Ficha 32 - 1286		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
33,88	70	33,93	100
39,30	40	39,34	46
56,82	70	57,00	42
67,98	80	68,12	35

4.9.9 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20kV
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV.

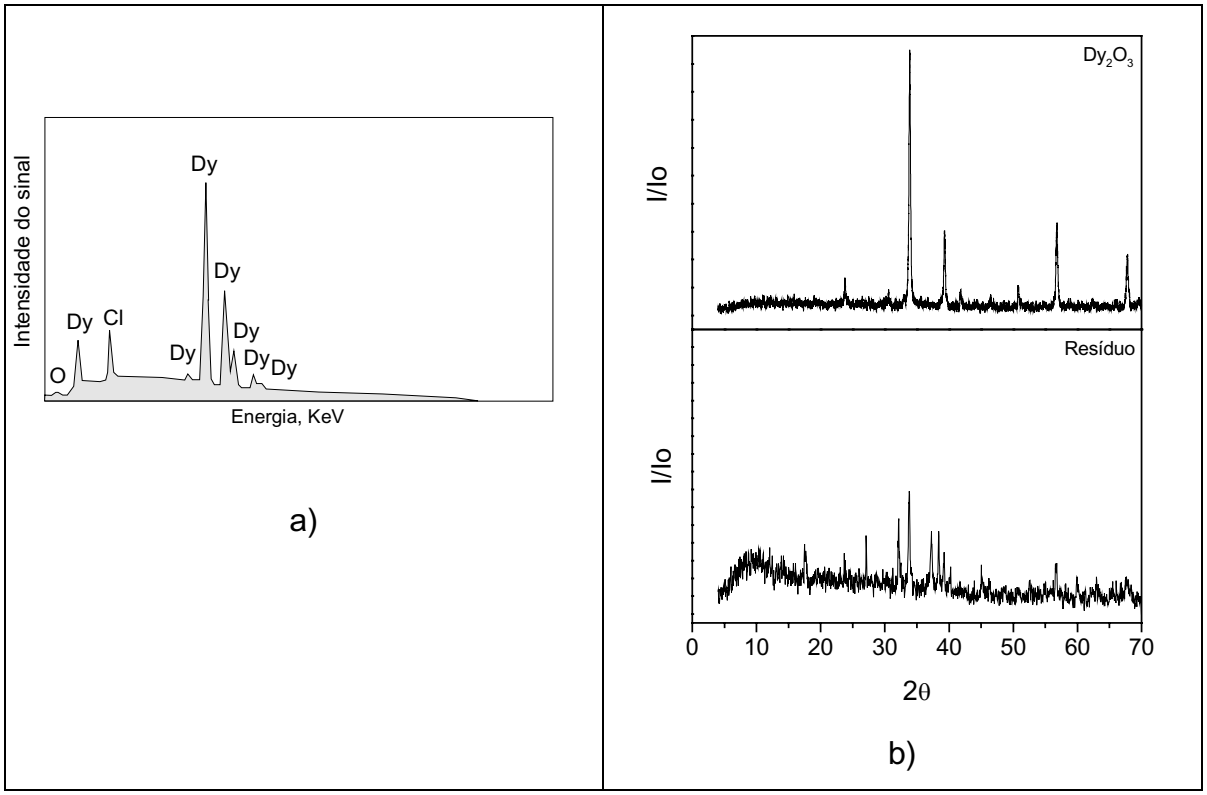


Figura 61: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Dy_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 12: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Dy_2O_3 (99,9%) e do resíduo.

Dy_2O_3 - Ficha 43 -1006		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
		27,08	65
		32,19	78
33,78	100	33,76	100
36,58	1	37,29	68
		38,38	67
39,21	32	39,34	51
		40,30	39
		45,05	41
56,65	34	56,65	43

4.9.10 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV.

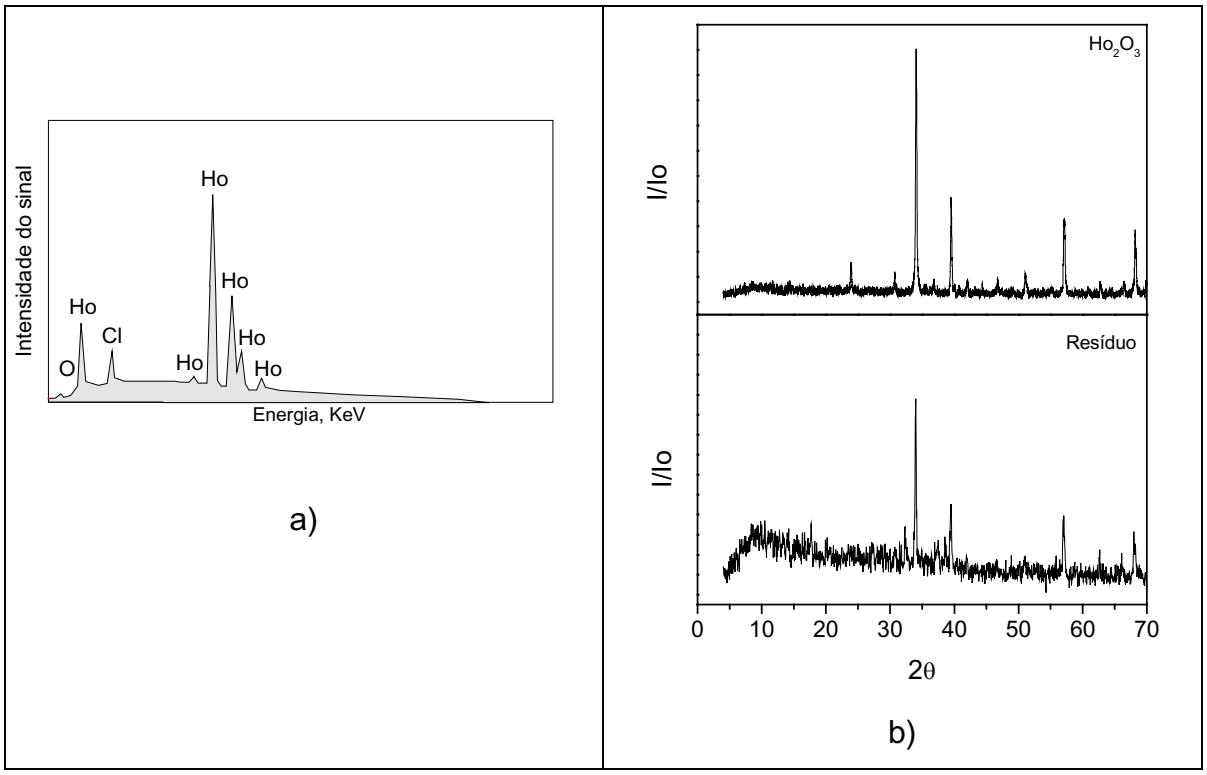


Figura 62: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Ho_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 13: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Ho_2O_3 (99,9%) e do resíduo.

Ho_2O_3 - Ficha 44 - 1268		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
32,04	20	32,36	35
33,96	100	33,93	100
36,77	3	37,42	28
56,96	40	57,13	41
62,61	5	62,54	23
68,01	25	67,95	32

4.9.11 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de érbio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20Kv

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV

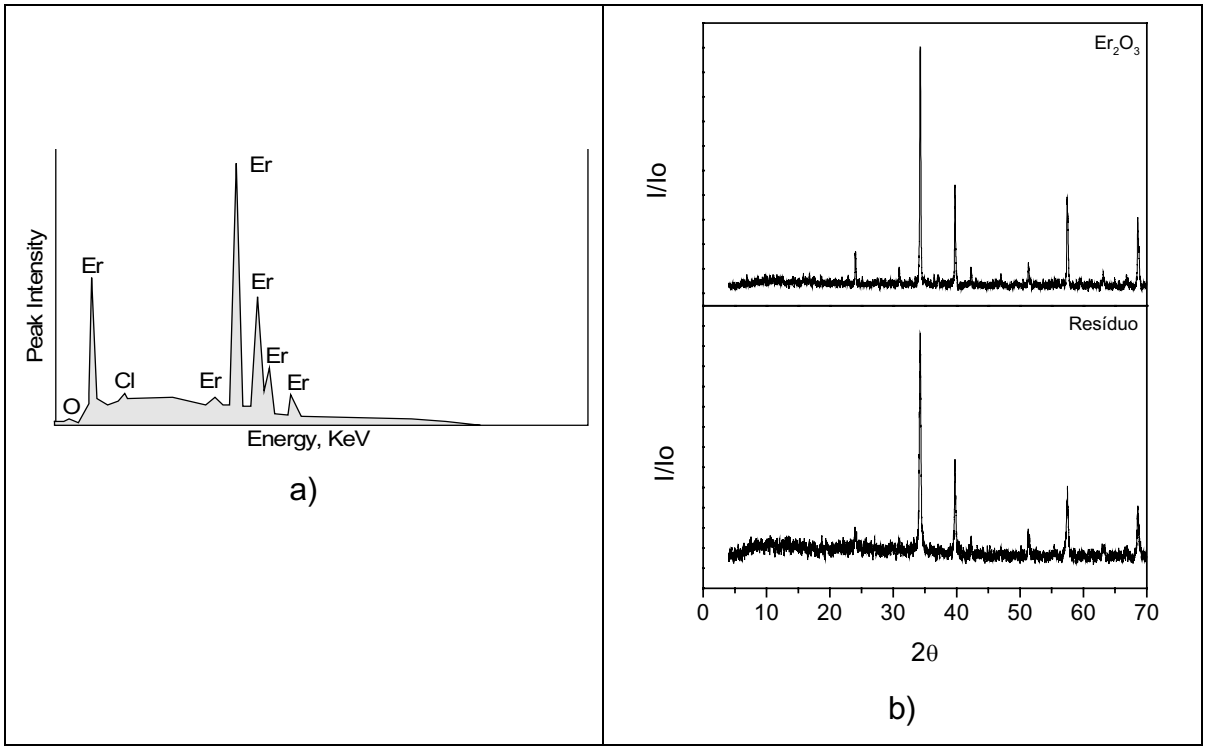


Figura 63: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Er_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o}C.

Tabela 14: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Er_2O_3 (99,9%) e do resíduo.

Er_2O_3 - Ficha 43 – 1007		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
34,17	100	34,00	100
39,66	32	39,80	47
42,18	3	42,39	14
51,23	4	51,23	17
57,33	34	57,48	35
		68,54	23

4.9.12 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de túlio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192

Energia do feixe: 20KV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV.

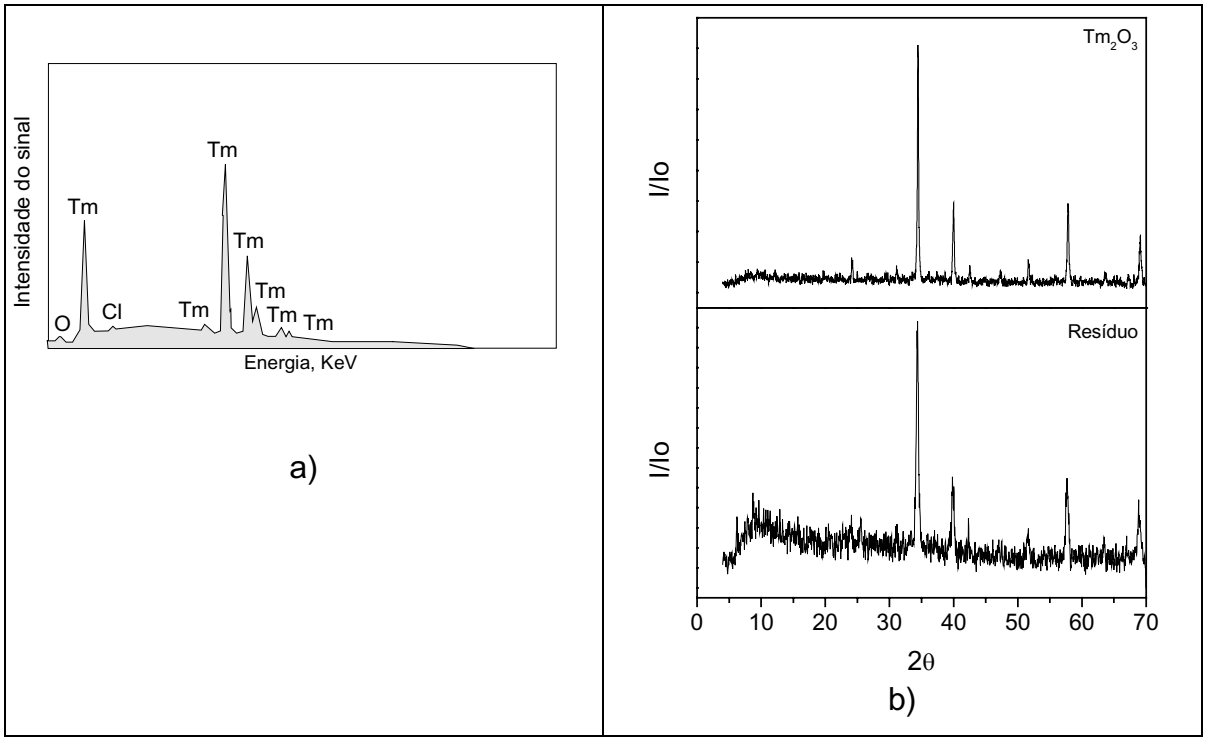


Figura 64: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Tm_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 15: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) de Tm_2O_3 e do resíduo.

Tm_2O_3 – Ficha		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
24,12	5	24,07	27
34,36	100	34,41	100
39,89	33	39,82	42
42,43	3	42,35	26
51,55	4	51,73	23
57,69	34	57,61	41

4.9.13 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20Kv
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 eV

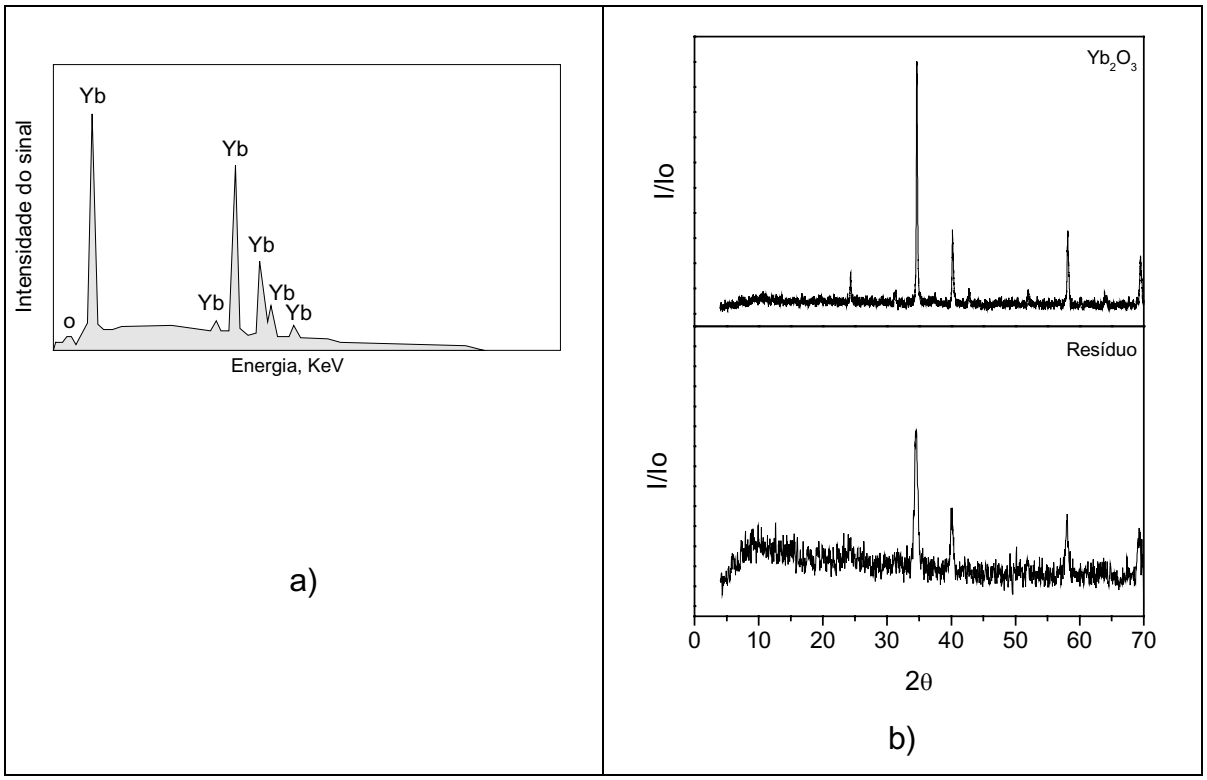
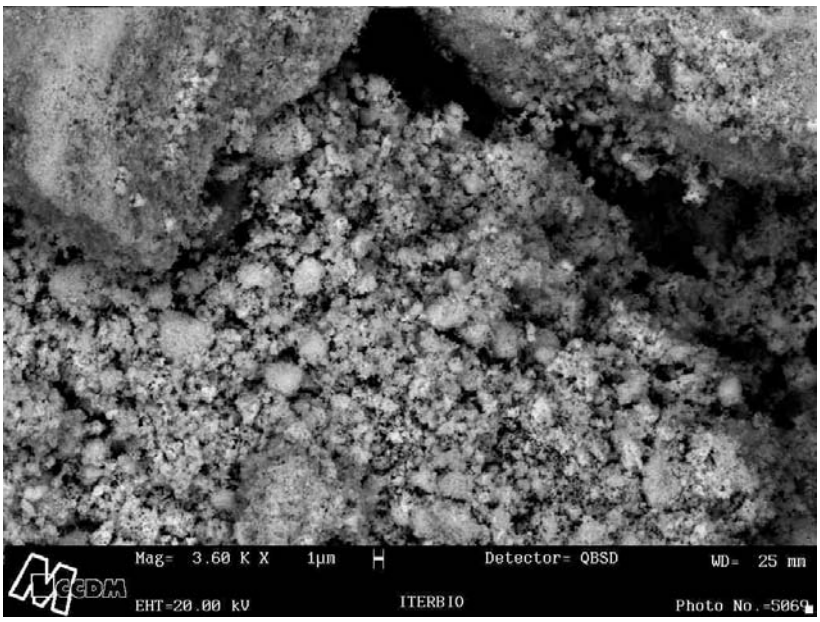


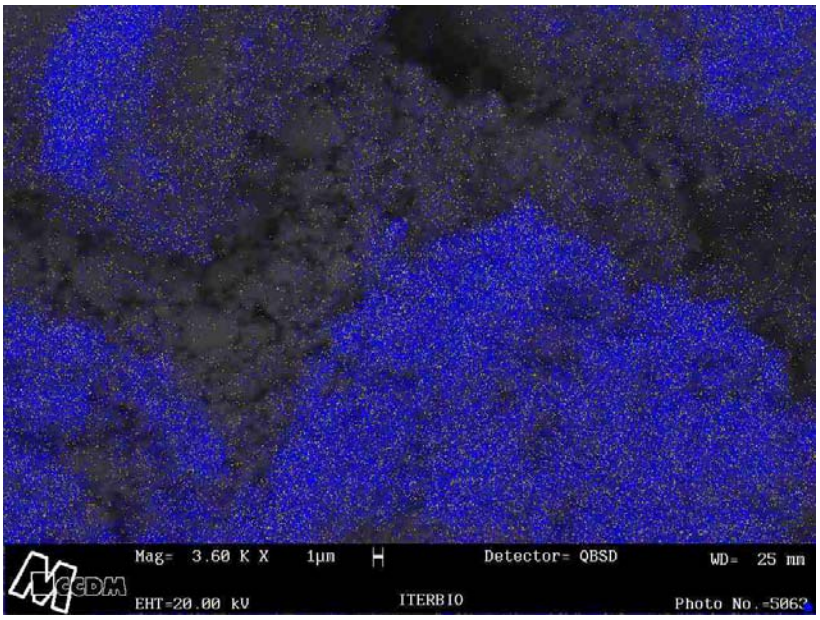
Figura 65: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Yb_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 16: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Yb_2O_3 e do resíduo.

Yb_2O_3 - Ficha 43 – 1037		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
34,54	100	34,59	100
40,10	33	40,12	55
58,01	34	58,27	53
69,30	13	69,39	44

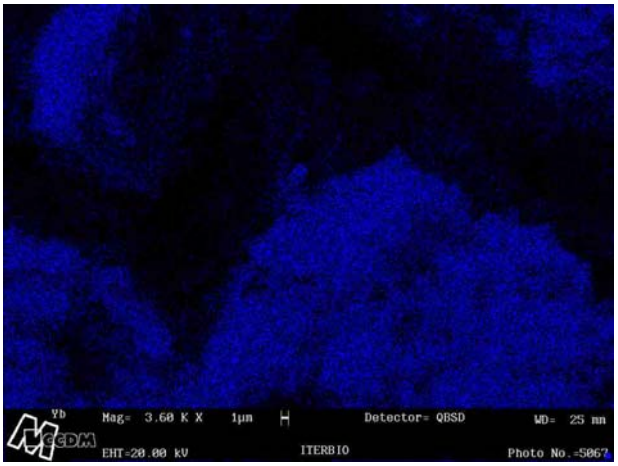


a (Resíduo)

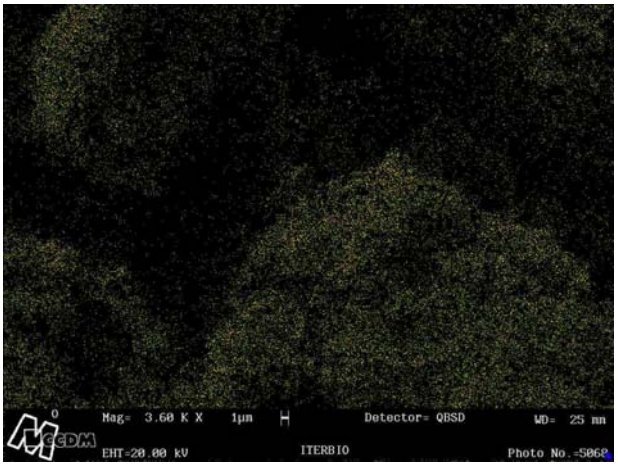


b (Yb+O+Cl)

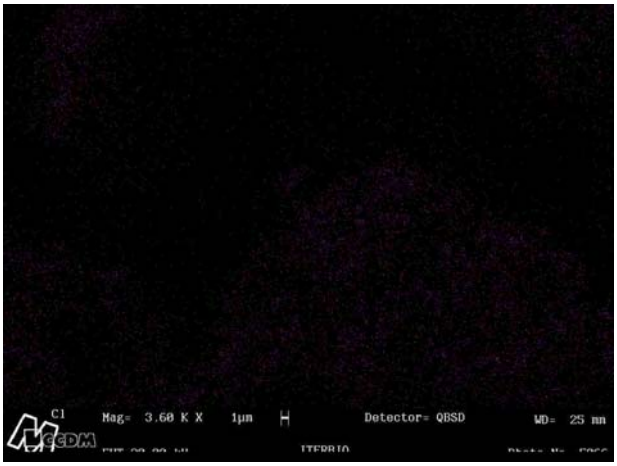
Figura 66: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio a 900 ^{o} C.



a (Yb)



b (O)



c (Cl)

Figura 67: Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-Clorobenzalpiruvato de itérbio a 900 ^{o} C a) itérbio; b) oxigênio; c) cloro

4.9.14 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 8192 (a) e 16384 (b)

Energia do feixe: 20kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV.

Obteve-se para o 4-clorobenzalpiruvato de lutécio dois resíduos a partir da curva termogravimétrica, nas temperaturas de 600 e 900 ^{o} C. Em 600 ^{o} C observou-se a presença de cloro. Pela curva TG, aproximadamente nessa temperatura, há uma última perda de massa referente a saída do cloro uma vez que no resíduo final este, não foi mais detectado.

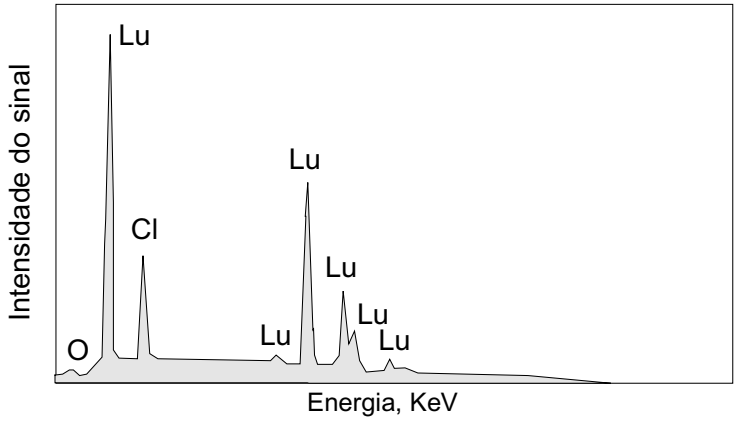


Figura 68: Espectro de EDX do resíduo do $Lu(4Cl\text{-}BP)_3.2H_2O$ obtido a 600 ^{o} C.

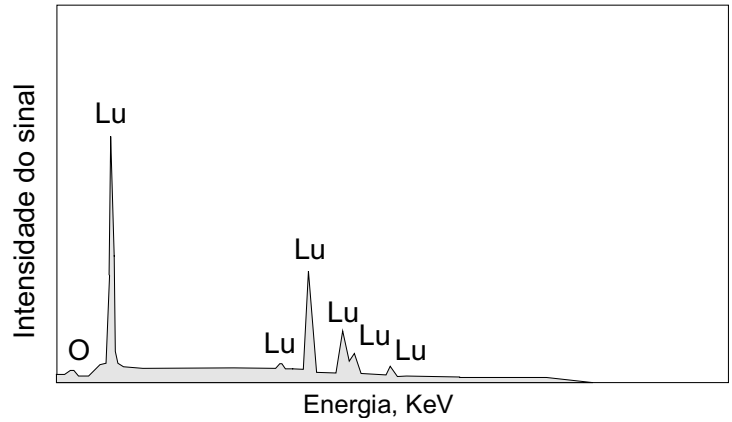


Figura 69: Espectro de EDX do resíduo do $Lu(4Cl\text{-}BP)_3.2H_2O$ obtido a 900 ^{o} C.

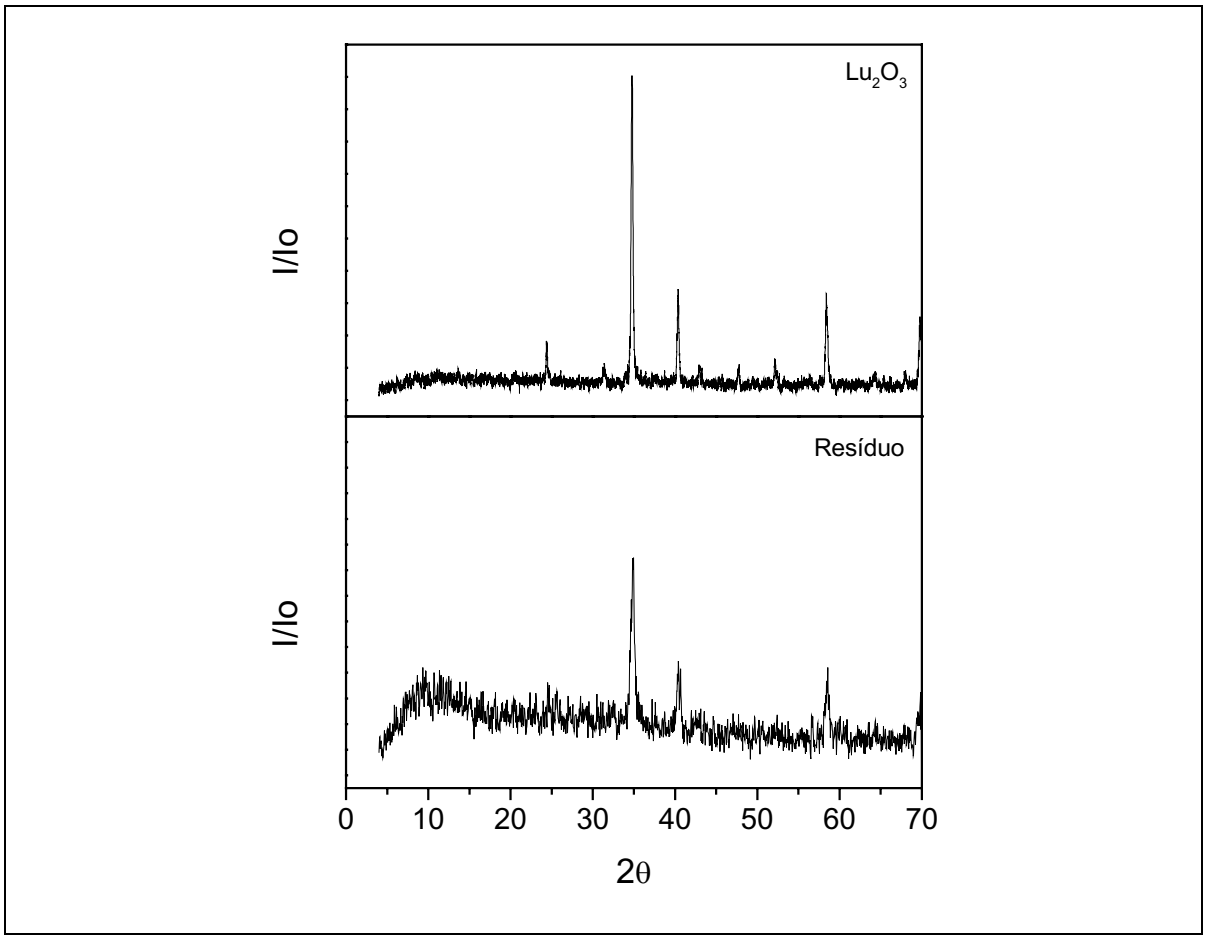
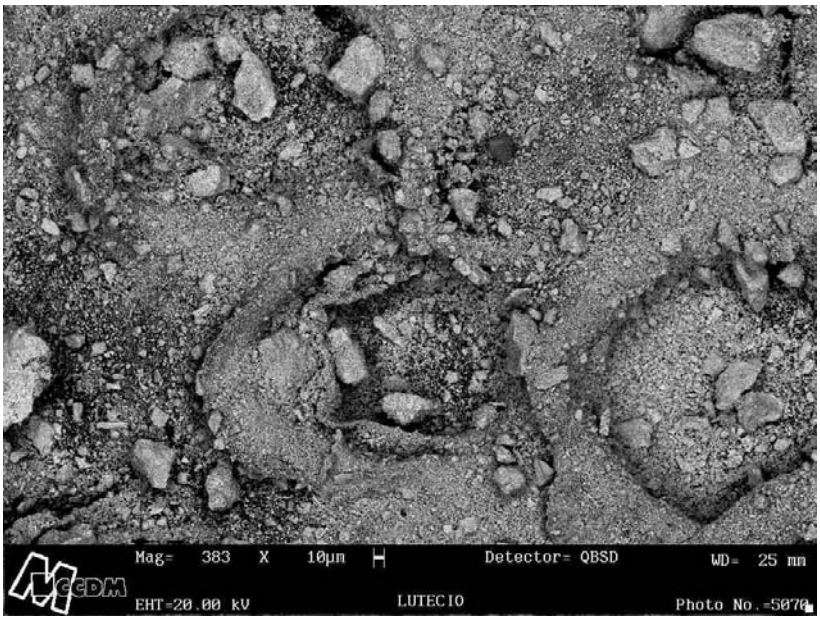


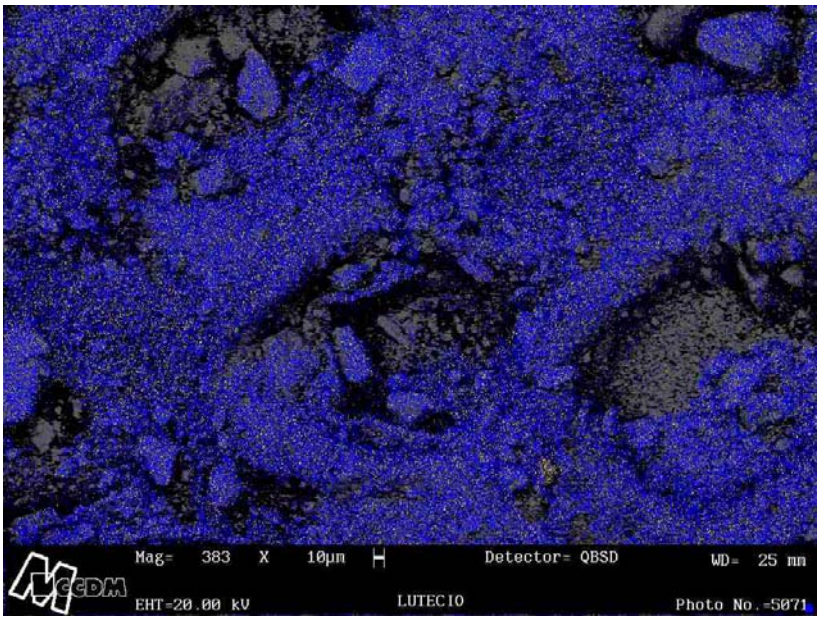
Figura 70: Difratogramas de raios X do Lu_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 º C.

Tabela 17: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Lu_2O_3 e do resíduo.

Lu_2O_3 - Ficha 43 - 1021		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
34,71	100	34,89	100
40,28	34	40,43	52
58,29	34	58,57	50
69,65	14	69,88	38

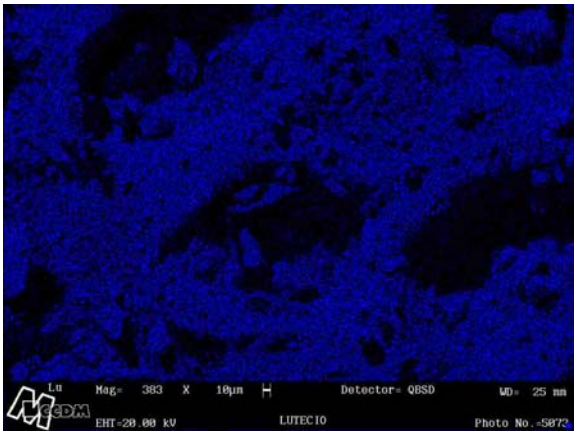


a (Resíduo)

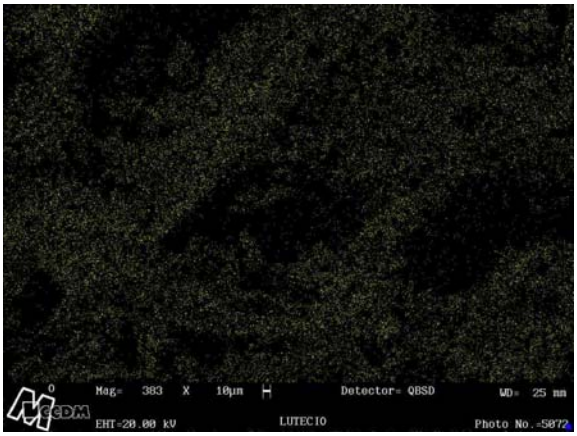


b (Lu +O + Cl)

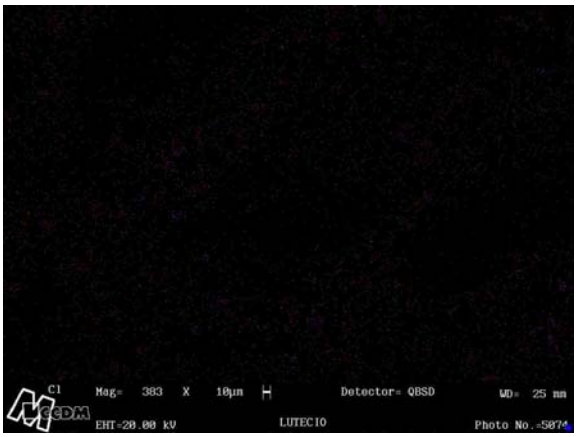
Figura 71: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio a 900 ^{o} C.



a (Lu)



b (O)



c (Cl)

Figura 72: “Dot mapping” do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio obtido a 900 ^{o} C a) lutécio; b) oxigênio; c) cloro.

4.9.15 – Microanálise por EDX e difratometria de raios X do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio em atmosfera de ar sintético.

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s

Ampliação: VFS: 16384

Energia do feixe: 20 kV

Intervalo de energia analisado: 0,000 a 10,240 KeV

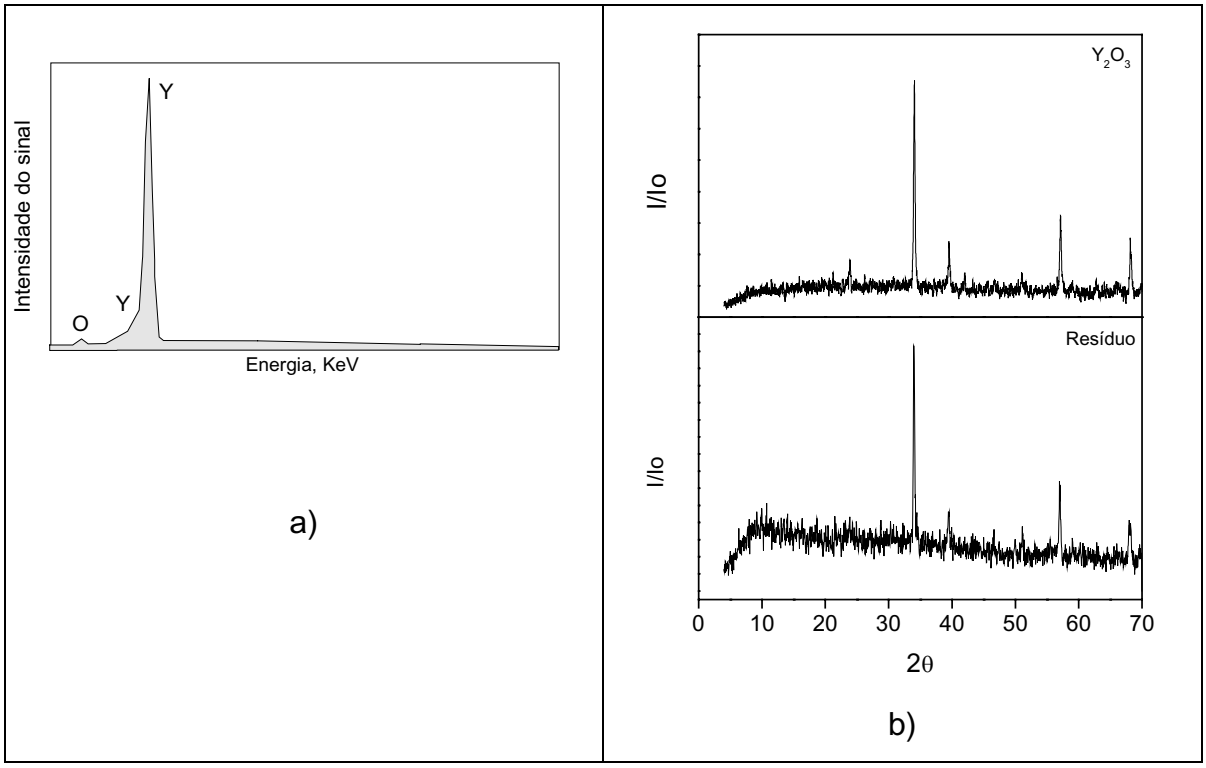
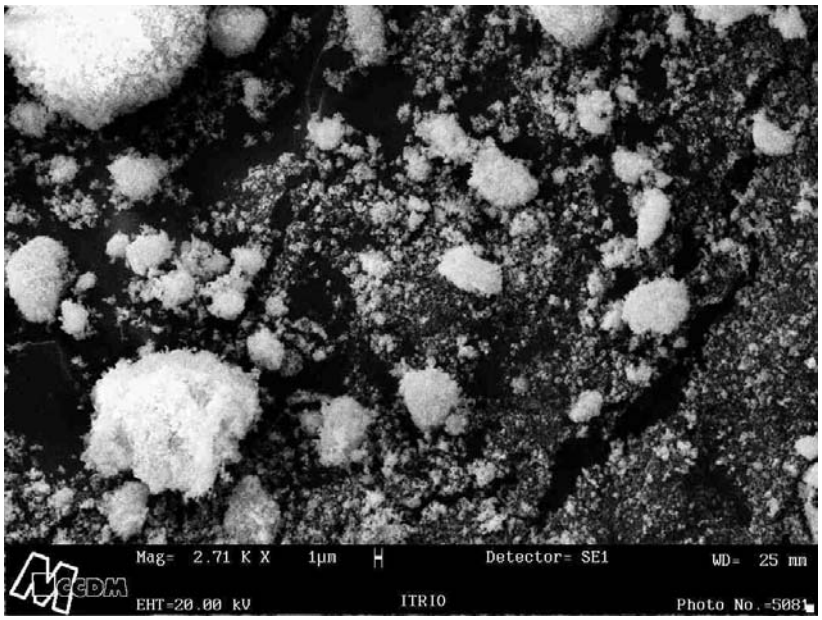


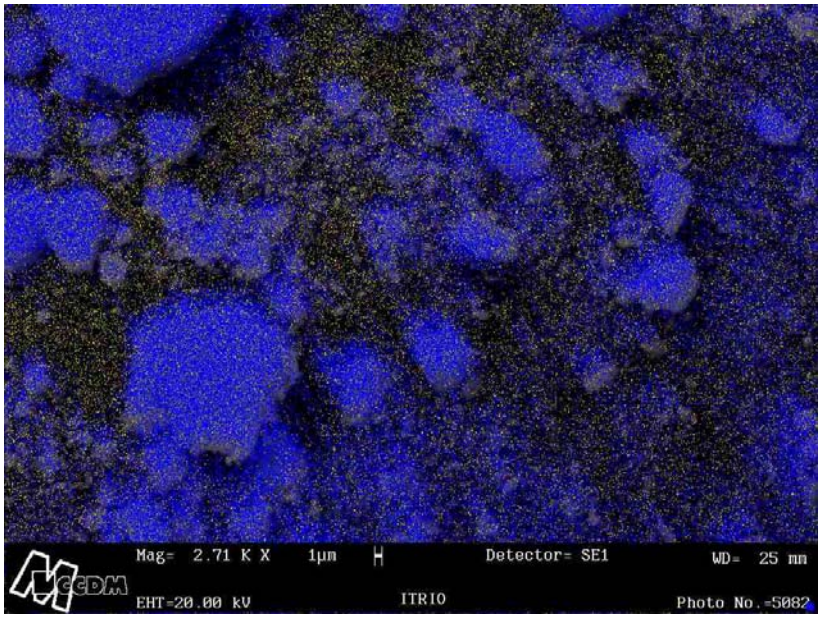
Figura 73: a) Espectro de EDX do resíduo b) Difratogramas de raios X do Y_2O_3 (99,9%) e do resíduo obtido a 900 ^{o} C.

Tabela 18: JCPDS - International Centre for Diffraction Data (1994) do Y_2O_3 e do resíduo.

Y_2O_3 - Ficha 44 - 0399		Resíduo	
2θ	I/Io	2θ	I/Io
33,58	95	33,93	100
38,64	100	39,51	32
46,20	18	46,67	25
50,55	61	51,25	27
56,85	75	57,00	45
66,80	34	67,95	29

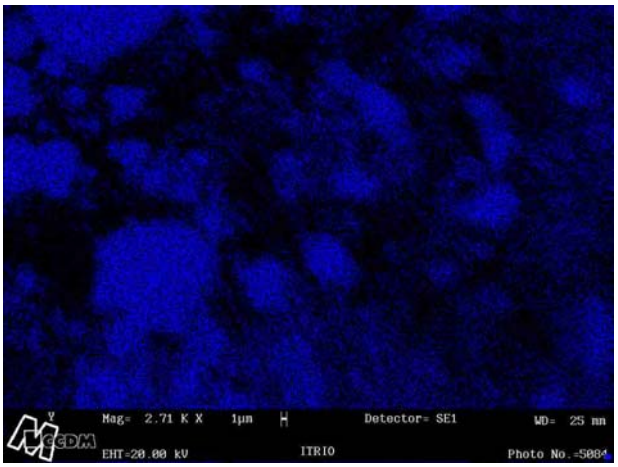


a (Resíduo)

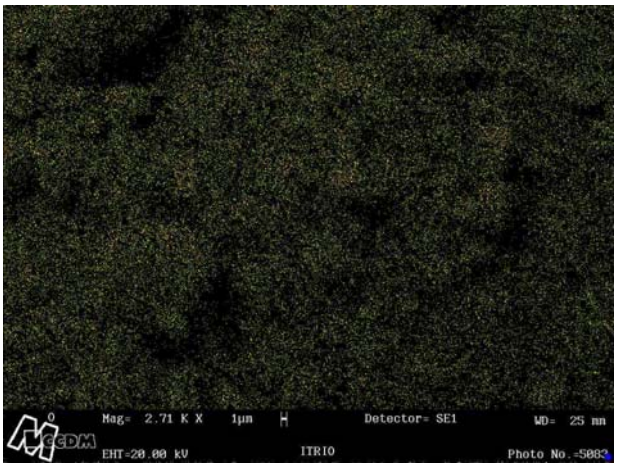


b (Y+O+Cl)

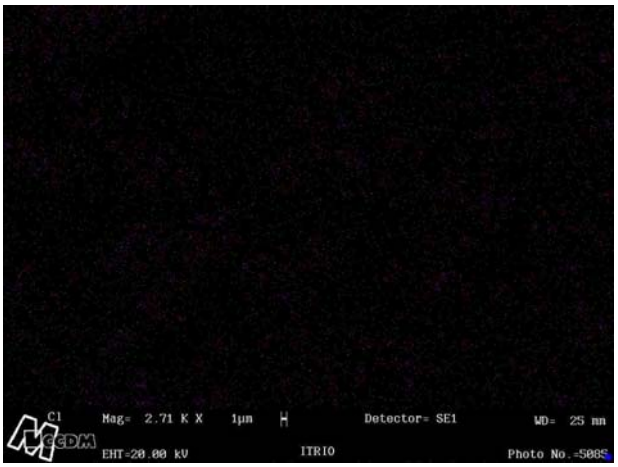
Figura 74: a) Fotomicrografia e b) Dot mapping do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio a 900 ^{o} C.



a (Y)



b (O)



c (Cl)

Figura 75: “Dot mapping” do resíduo obtido a partir da decomposição térmica do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio a 900 ^{o} C a) ítrio; b) oxigênio; c) cloro.

ESTUDO TERMOANALÍTICO (TG,DTG E DSC) DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS E ÍTRIO EM ATMOSFERA DE CO_2.

4.10 – Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos de Lantanídeos e de ítrio obtidas em atmosfera dinâmica de CO_2.

Nessa etapa de trabalho foram obtidas curvas termogravimétricas dos compostos, a fim de serem avaliadas a composição e estabilidade térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos em atmosfera de CO_2, com o objetivo de comparar com as informações obtidas em atmosfera de ar sintético.

As Figuras 76 a 83 nas páginas 141 a 160, representam as curvas TG,DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico, 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos e ítrio, obtidas em atmosfera dinâmica de CO_2 com fluxo de 90 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 e alumínio, respectivamente. Para os compostos de lantânio, neodímio, lutécio foram obtidas curvas utilizando razão de aquecimento de 5 ^{o} C min^{-1}.

De um modo geral todas as curvas apresentaram características similares, não sendo verificada em nenhuma delas a formação de resíduo final estável devido a atmosfera utilizada ser de natureza não oxidante.

4.10.1 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico

Na Figura 76, é mostrada a curva TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico realizada em atmosfera de CO_2. Diferentemente da curva TG obtida utilizando-se atmosfera de ar sintético, a presente curva mostra cinco etapas de perda de massa, enquanto a curva DTG mostra quatro etapas. A primeira perda de massa está relacionada ao processo de desidratação que ocorre no intervalo de temperatura de 30 a 100 ^{o} C. As etapas posteriores são de natureza consecutiva indicando a decomposição térmica do ácido. É observado a formação de resíduo carbonizado concordando com o esperado, uma vez que a atmosfera utilizada é inerte e esta não favorece a queima total do composto anidro e do resíduo carbonizado formado.

A curva DSC apresenta dois picos endotérmicos e um exotérmico. A primeira endoterma é relativa à etapa de desidratação e o segundo pico endotérmico está relacionado a fusão do ácido que ocorre em 140 ^{o} C. A exoterma observada entre aproximadamente 170 e 270 ^{o} C é indicativa de um evento relacionado à decomposição térmica do composto anidro.

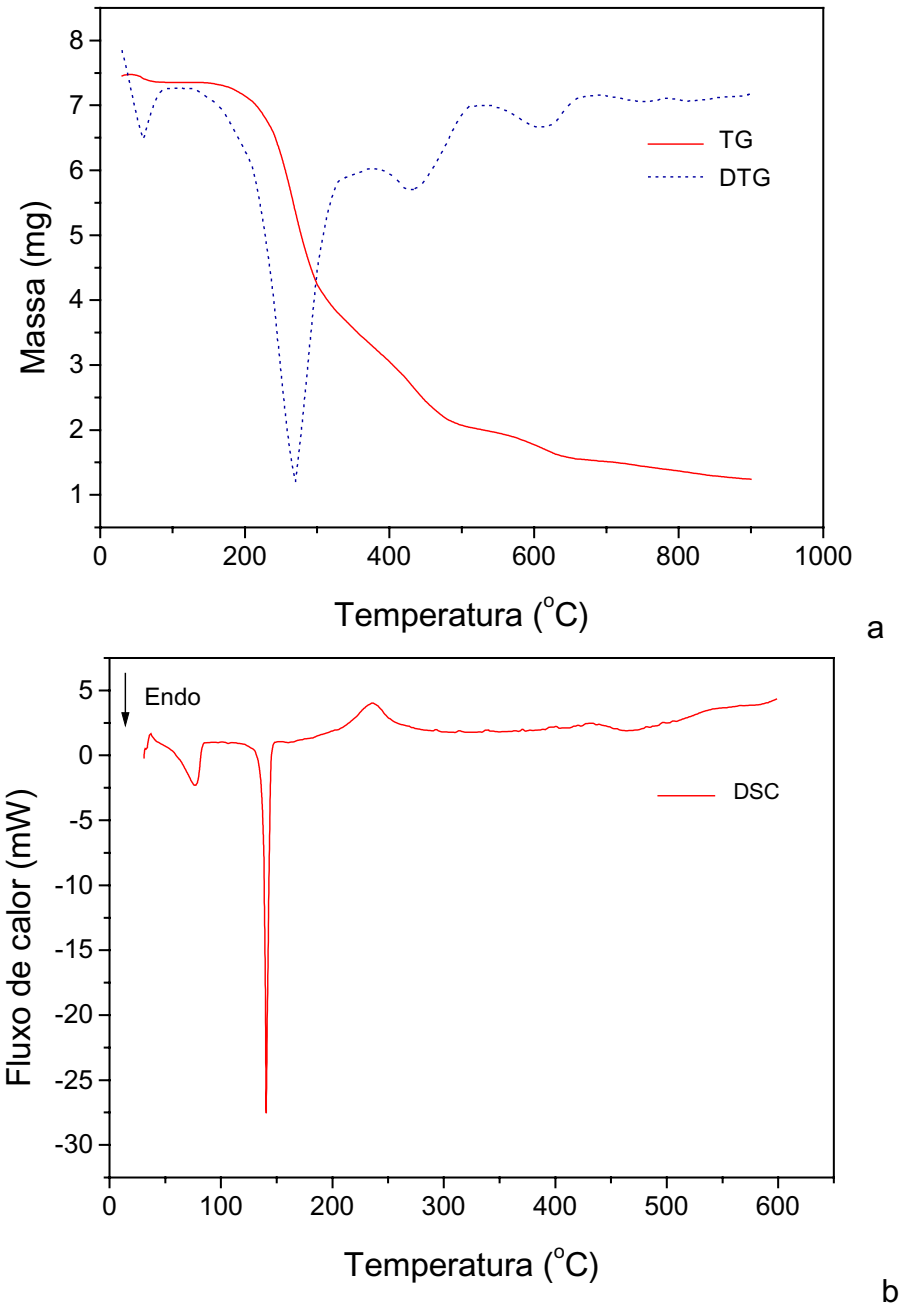
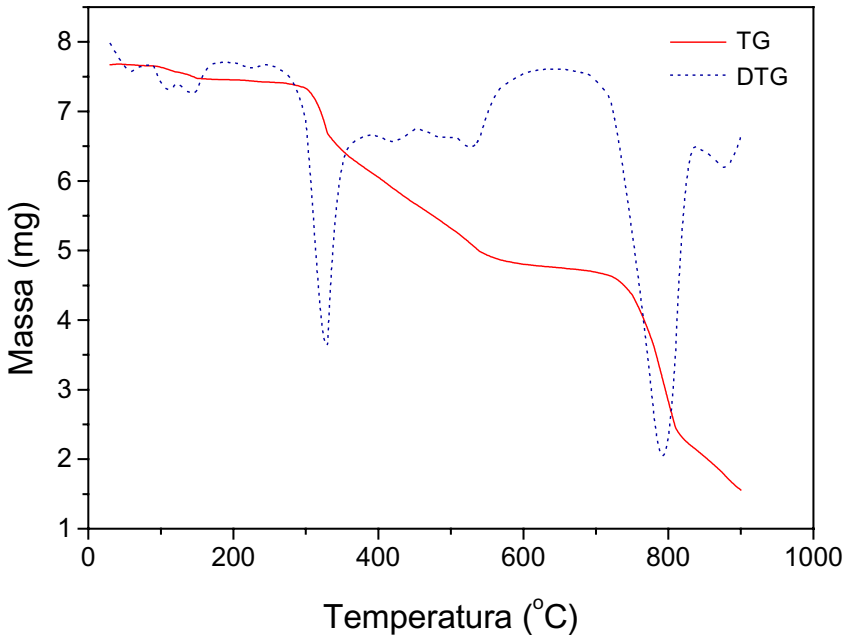


Figura 76: Curva TG, DTG e DSC do ácido 4-clorobenzalpirúvico obtido em atmosfera de CO_2, fluxo de 90 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ° C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG e DTG) e alumínio (DSC).

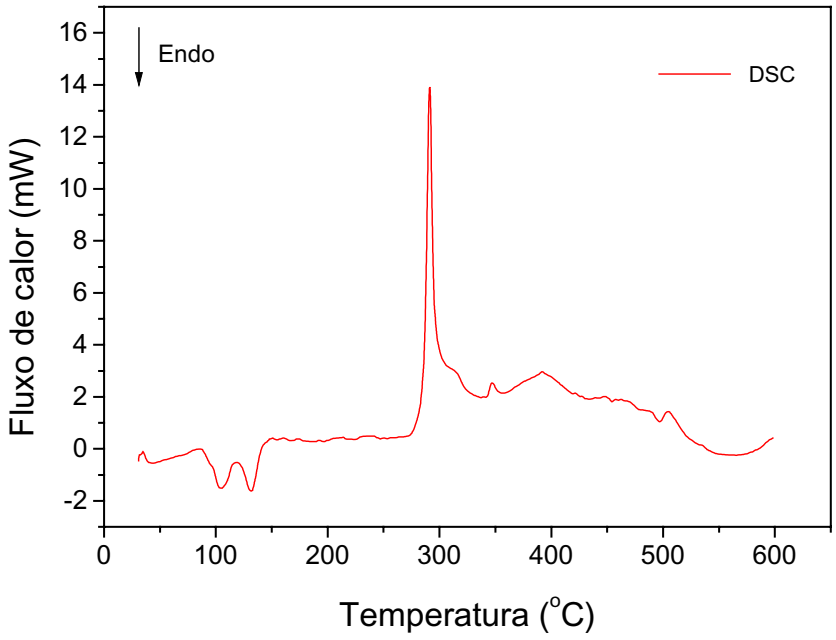
4.10.2 ⇒ Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio

Na Figura 77, é mostrada a curva TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio obtida em atmosfera de CO_2. As curvas TG e DTG apresentam cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa está relacionada ao processo de desidratação compreendida entre 30 e 150 ^{o} C. As duas perdas posteriores são de natureza consecutiva com formação de intermediário estável de 550 a 700 ^{o} C atribuído a formação de carbonato de sódio e de resíduo carbonizado. Na sequência é observada a decomposição térmica incompleta do resto de resíduo carbonizado.

A curva DSC apresenta dois picos endotérmicos referentes a saída de água. O segundo pico endotérmico é devido a água condensada na tampa do cadinho de alumínio utilizado para a obtenção da curva. Com o aumento do aquecimento essa água é liberada, justificando a presença desse pico endotérmico, apesar da curva TG ter apresentado apenas uma etapa relacionada a desidratação. A exoterma observada entre 275 e 340 ^{o} C e os demais picos exotérmicos estão relacionados a decomposição térmica do ligante.



a



b

Figura 77: Curvas TG, DTG e DSC do 4-clorobenzalpiruvato de sódio em atmosfera de CO_2, fluxo de 90 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - Al_2O_3 (TG e DTG) e alumínio (DSC).

4.10.3 ⇒ Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm.

A Figura 78 na página 147 apresenta as curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira referente ao processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 53 a 131 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,52 %. Entre 131 e 219 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 219 e 665 ^{o}C corresponde a 43,02 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 665 e 775 ^{o} C. Finalmente entre 775 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 23,56% com formação de 29,89% de resíduo totalmente carbonizado .

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 219 a 665 ^{o} C, a qual não é observada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de cério apresentou etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 50 a 138 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,71%. Entre 138 e 212 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 212 e 660 ^{o}C corresponde a 41,39 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 660 e 716 ^{o} C. Finalmente entre 716 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 14,49% com formação de um percentual de 40,40% de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa entre 212 e 660 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 59 a 126 ^{o} C e

correspondendo a uma perda de massa de 2,56 %. Entre 126 e 225 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 225 e 665 ^{o} C corresponde a 43,69 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 665 e 734 ^{o} C. Finalmente entre 734 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 24,81% com formação de um percentual de 28,94% de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa entre 225 e 665 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 72 a 128 ^{o} C e correspondendo a uma perda de massa de 2,60 %. Entre 128 e 219 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 219 e 662 ^{o} C corresponde a 43,24 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 662 e 718 ^{o} C. Finalmente entre 718 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 22,31% com formação de um percentual de 31,85 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 219 a 662 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de samário apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 59 a 138 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 5,04%. Entre 138 e 240 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 240 e 644 ^{o} C corresponde a 42,55 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 644 e 716 ^{o} C. Finalmente entre 716 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 19,40 % com formação de um percentual de 33,01 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 240 a 644 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

Foram obtidas curvas TG e DTG do composto de samário utilizando-se isotermas a 900 ^{o} C min $^{-1}$ por 10, 15 e 30 minutos. Foi observado que o último intervalo de tempo foi suficiente para completar todo o processo de decomposição térmica do resto do ligante, obtendo-se como resíduo o oxicloreto de samário, sugerido pela microanálise por EDX, que confirmou a presença de Sm, O e Cl.

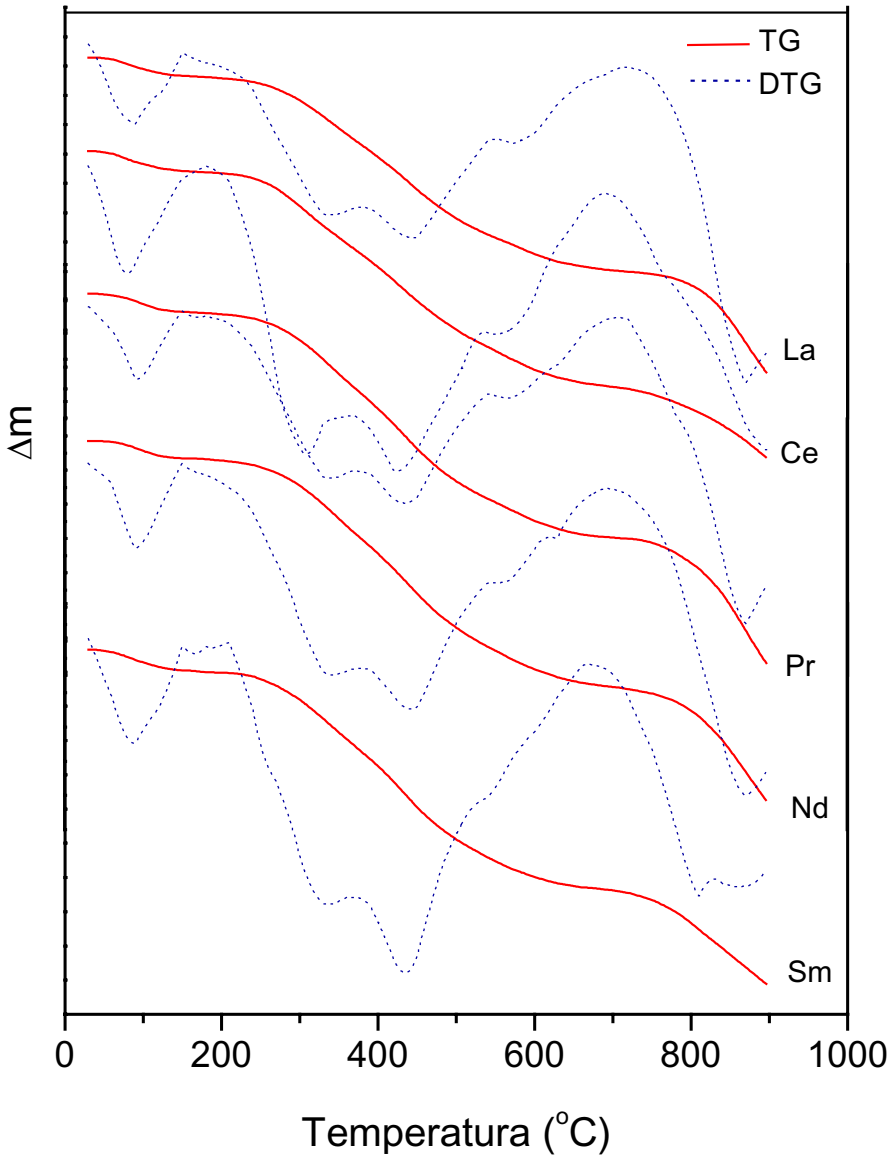


Figura 78: Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e cadinho de α - alumina.

4.10.4 ⇒ Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Eu, Gd, Tb, Dy e Ho.

A Figura 79 na página 139 representa as curvas TG e DTG dos compostos de Eu, Gd, Tb, Dy e Ho.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de európio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 72 a 126 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 2,62 %. Entre 138 e 222 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 222 e 628 ^{o}C corresponde a 38,81 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 628 e 726 ^{o} C. Finalmente entre 726 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 29,67% com formação de um percentual de 28,90 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 222 a 628 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 62 a 150 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,90%. Entre 150 e 218 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 218 e 640 ^{o}C corresponde a 42,82 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 640 e 700 ^{o} C. Finalmente entre 700 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 15,67% com formação de um percentual de 37,62 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 218 a 640 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de térbio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação

ocorrendo no intervalo de temperatura de 50 a 150 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,57%. Entre 150 e 222 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 222 e 628 ^{o}C corresponde a 41,16 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 628 e 700 ^{o}C. Finalmente entre 700 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 16,73% com formação de um percentual de 38,53 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 222 a 628 ^{o}C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de disprósio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 48 a 144 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 4,35 %. Entre 144 e 216 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 216 e 640 ^{o}C corresponde a 44,33 % e está relacionada a decomposição térmica do composto anidro. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 640 e 712 ^{o} C. Finalmente entre 712 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 15,90% com formação de um percentual de 37,35% de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 216 a 640 ^{o}C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 56 a 134 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,31 %. Entre 134 e 232 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 232 e 644 ^{o}C corresponde a 41,45 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 644 e 700 ^{o}C. Finalmente entre 700 e 896 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 16,38% com formação de um percentual de 37,33 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 232 a 644 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

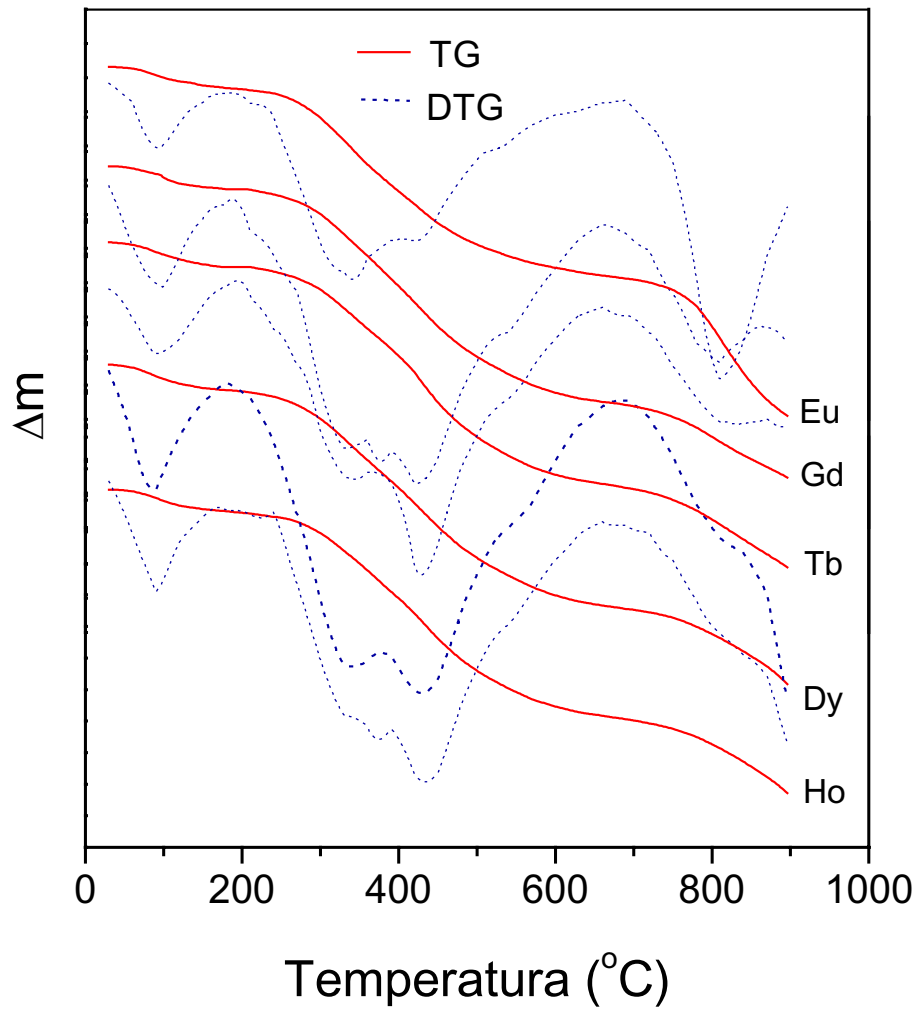


Figura 79: Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Eu, Gd, Tb, Dy e Ho obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - alumina.

4.10.5 ⇒ Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Er, Tm, Yb, Lu e Y.

A Figura 80 na página 153 apresenta as curvas TG e DTG dos compostos de Er, Tm, Yb, Lu e Y.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de érbio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 50 a 138 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,31%. Entre 138 e 200 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 200 e 640 ^{o}C corresponde a 42,44 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 640 e 698 ^{o} C. Finalmente entre 698 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 17,02 % com formação de um percentual de 37,22 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 200 a 640 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de túlio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 48 a 134 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,27 %. Entre 134 e 206 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 206 e 644 ^{o}C corresponde a 42,82 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 644 e 726 ^{o} C. Finalmente entre 726 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 16,73% com formação de um percentual de 37,18 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 206 a 644 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação

ocorrendo no intervalo de temperatura de 59 a 144 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 3,18%. Entre 144 e 228 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 228 e 640 ^{o}C corresponde a 41,37 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 640 e 730 ^{o} C. Finalmente entre 730 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 16,57% com formação de um percentual de 38,88% de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 228 a 640 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 53 a 144 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 5,44 %. Entre 144 e 209 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 209 e 647 ^{o}C corresponde a 41,94 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 647 e 740 ^{o} C. Finalmente entre 740 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 16,02 % com formação de um percentual de 36,59 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 209 a 647 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

A curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio apresentou três etapas de perdas de massa, sendo a primeira indicativa do processo de desidratação ocorrendo no intervalo de temperatura de 40 a 144 ^{o}C e correspondendo a uma perda de massa de 4,26 %. Entre 144 e 238 ^{o} C observou-se um patamar de estabilidade do composto. A etapa seguinte entre 238 e 625 ^{o}C corresponde a 45,24 % e está relacionada a decomposição térmica do composto. Um segundo patamar de estabilidade é observado entre 625 e 725 ^{o} C. Finalmente entre 725 e 900 ^{o} C ocorre uma perda de massa rápida de 18,50% com formação de um percentual de 32,00 % de resíduo totalmente carbonizado.

A curva DTG no entanto apresenta 4 picos indicando mais uma etapa de perda de massa no intervalo de 238 a 625 ^{o} C, não sendo caracterizada pela curva TG.

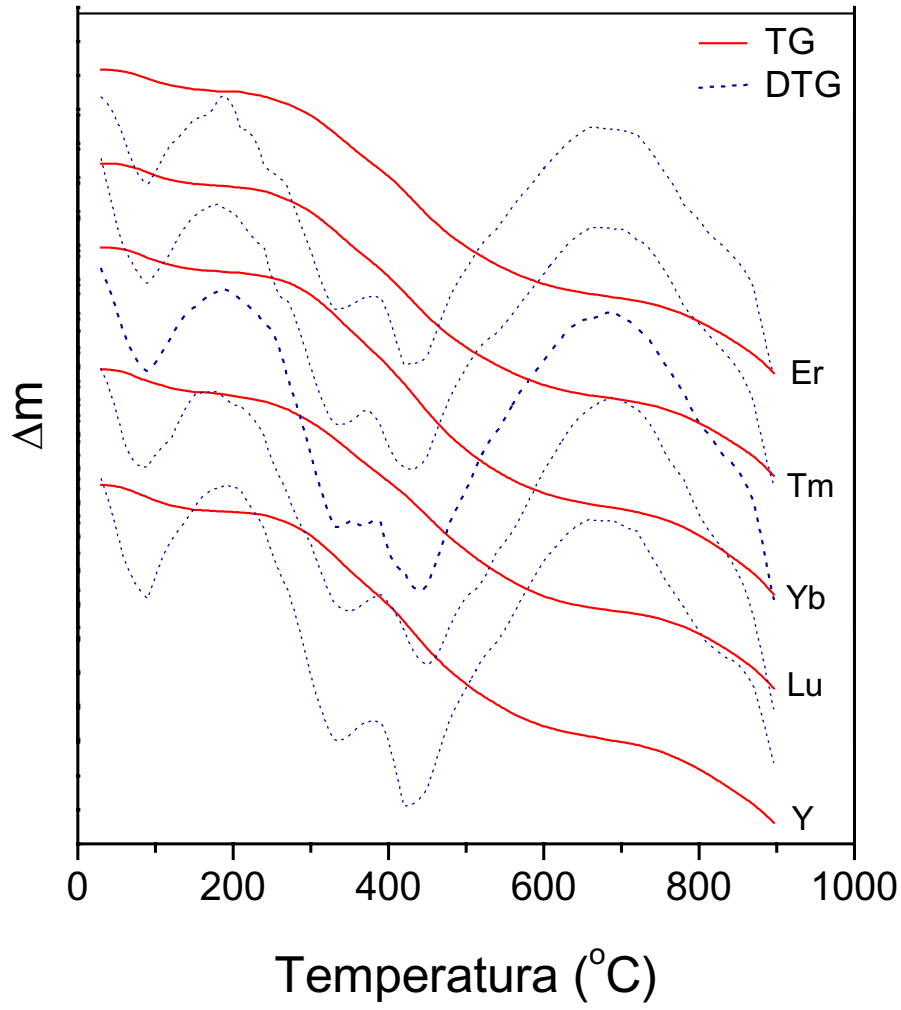


Figura 80: Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de Er, Tm, Yb, Lu e Y obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - alumina.

4.10.6 ⇒ Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Nd e Lu.

Para os compostos de La, Nd e Lu foram obtidas curvas termogravimétricas utilizando-se razão de aquecimento de 5 ^{o} C min $^{-1}$ para avaliar a estabilidade dos referidos compostos, uma vez que as curvas obtidas em razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ não foram suficientes para obter a formação dos resíduos estáveis termicamente, em função da atmosfera utilizada não ser de natureza oxidante.

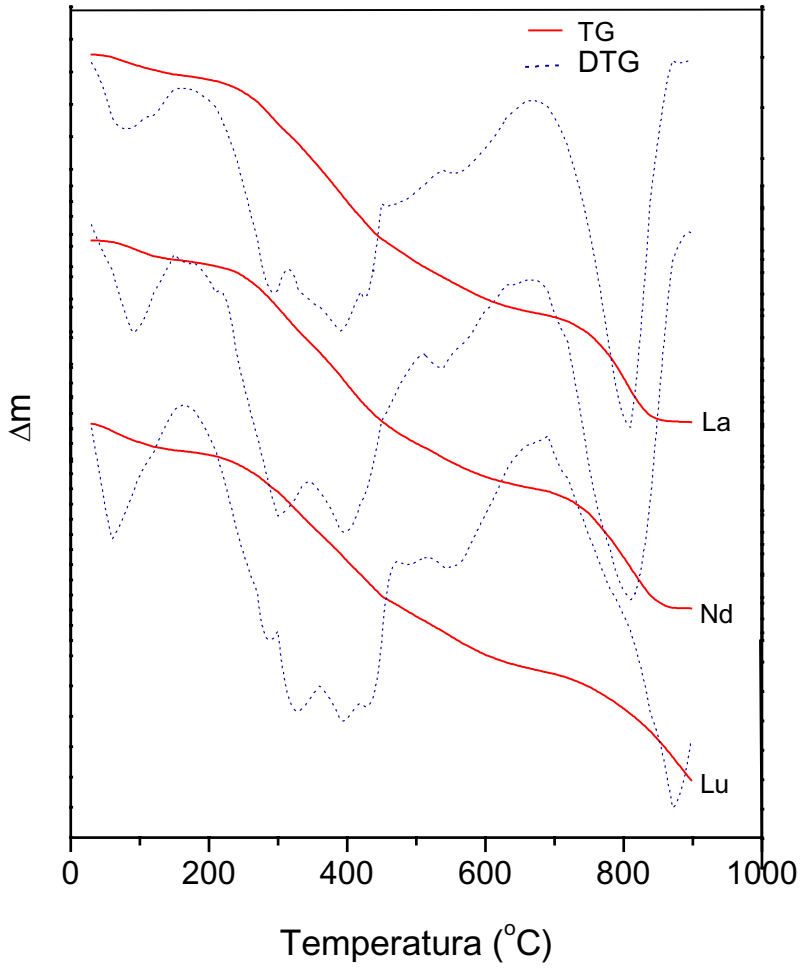


Figura 81: Curvas TG e DTG dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Nd e Lu obtidas em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 5 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de α - alumina.

4.10.7 ⇒ Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

A Figura 82 na página 157 apresenta as curvas DSC dos compostos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lantânio apresenta uma endoterma compreendida entre 57 e 156 ^{o} C com máximo a 91 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 156 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 450 e 520 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de cério apresenta uma endoterma compreendida entre 60 e 158 ^{o} C com máximo a 96 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 158 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 450 e 530 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de praseodímio apresenta uma endoterma compreendida entre 53 e 164 ^{o} C com máximo a 98 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 164 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 450 e 550 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de neodímio apresenta uma endoterma compreendida entre 62 e 160 ^{o} C com máximo a 96 ^{o} C. Esta foi

atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 160 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 525 e 560 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de samário apresentou uma endoterma compreendida entre 67 e 158 ^{o} C com máximo a 102 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 158 a 460 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 525 e 560 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de európio apresenta uma endoterma compreendida entre 56 e 174 ^{o} C com máximo a 101 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 174 a 400 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. O pico exotérmico não foi observado nesse composto.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de gadolínio apresenta uma endoterma compreendida entre 58 e 165 ^{o} C com máximo a 99 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 165 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 570 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de térbio apresenta uma endoterma compreendida entre 59 e 160 ^{o} C com máximo a 99 ^{o} C. Esta foi atribuída à

desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 160 a 500 ^{o} C observa-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 560 e 590 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

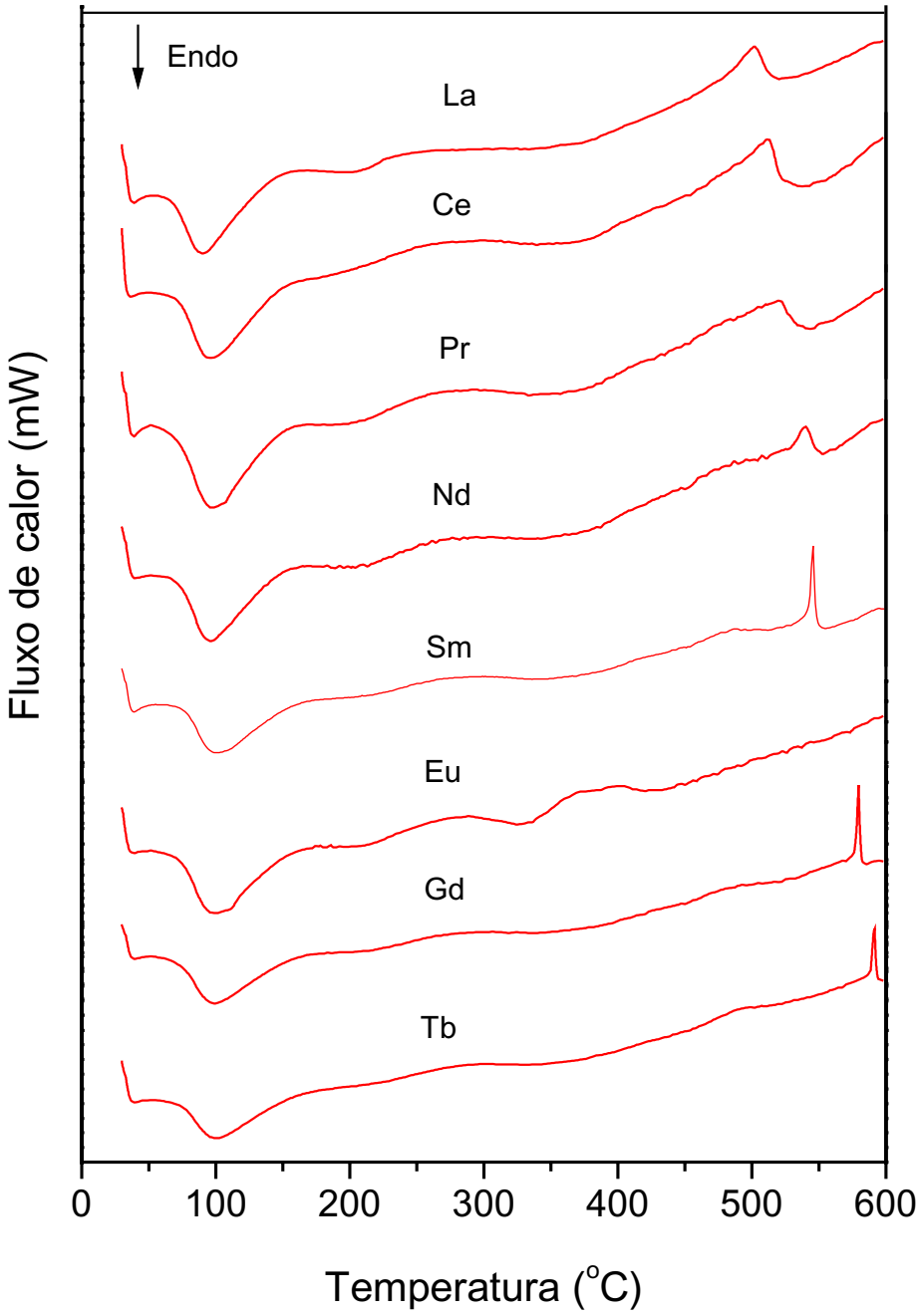


Figura 82: Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min^{-1} e cadinho de alumínio.

4.10.8 ⇒ Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y .

A Figura 83 na página 161 apresenta as curvas DSC dos compostos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.

As curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de disprósio apresenta uma endoterma compreendida entre 53 e 173 ^{o} C com máximo a 98 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 173 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 540 e 580 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de hólmio apresenta uma endoterma compreendida entre 59 e 150 ^{o} C com máximo a 96 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 150 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 580 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de érbio apresenta uma endoterma compreendida entre 67 e 156 ^{o} C com máximo a 95 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 156 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 580 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de túlio apresenta uma endoterma compreendida entre 53 e 157 ^{o} C com máximo a 99 ^{o} C. Esta foi atribuída à

desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 157 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 570 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio apresenta uma endoterma compreendida entre 68 e 171 ^{o} C com máximo a 98 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 171 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 570 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de lutécio apresenta uma endoterma compreendida entre 59 e 157 ^{o} C com máximo a 91 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 156 a 450 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 550 e 570 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

A curva DSC do 4-clorobenzalpiruvato de ítrio apresenta uma endoterma compreendida entre 60 e 154 ^{o} C com máximo a 95 ^{o} C. Esta foi atribuída à desidratação do composto, correspondendo à primeira perda de massa observada nas curvas TG e DTG. Na sequência entre as temperaturas de 154 a 475 ^{o} C observam-se duas etapas caracterizadas por eventos endotérmicos relacionados a decomposição térmica do composto anidro. Entre 575 e 600 ^{o} C é observado um pico exotérmico, provavelmente relacionado a um evento de rearranjo estrutural.

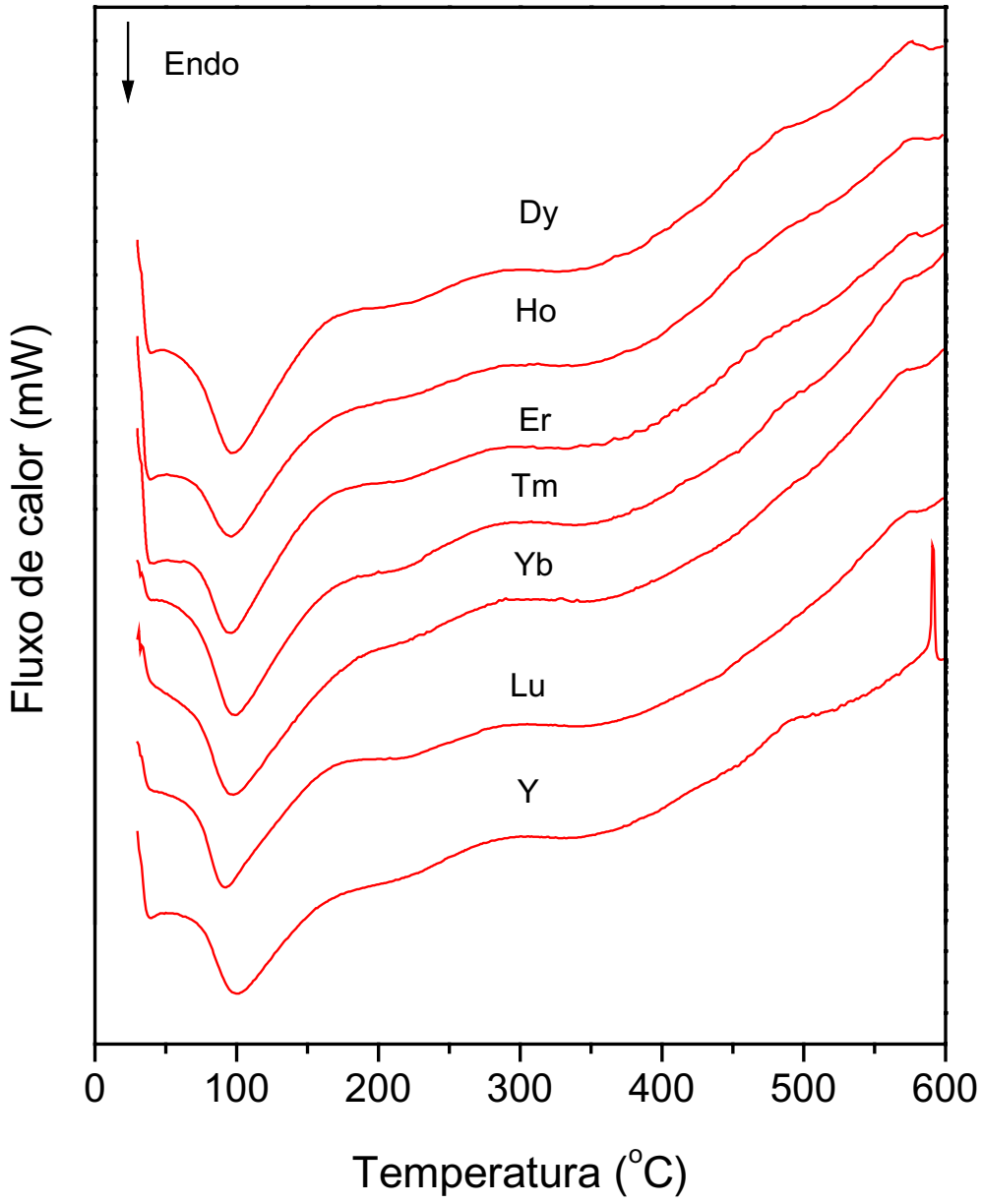


Figura 83: Curvas DSC dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2, fluxo de 90 mL min $^{-1}$, razão de aquecimento de 10 ^{o} C min $^{-1}$ e cadinho de alumínio.

4.10.9 ⇒ Considerações sobre as curvas TG, DTG e DSC

As curvas TG e DTG de todos os compostos avaliados utilizando-se atmosfera de CO_2, apresentaram semelhanças em todos os eventos observados. Foi verificado uma diferença significante nas curvas termogravimétricas e DSC, quando comparado às curvas obtidas em atmosfera de ar sintético. Para todos os compostos a etapa de desidratação ocorre em temperaturas superiores quando se utiliza atmosfera de CO_2.

Com relação as curvas DSC, os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos, exceto para o composto de európio, apresentaram picos exotérmicos na faixa de temperatura entre 450 a 600 ^{o} C. No entanto, para os compostos de Sm, Gd, Tb e Y esse pico exotérmico, ocorreu bem definido entre 560 e 600 ^{o} C. O pico exotérmico visualizado nesses compostos, podem ser referentes a um evento de rearranjo estrutural.

4.11 – Microanálise por EDX do resíduo obtido a partir da decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de Ce, Eu, Tb, Er, Yb e Lu em atmosfera de CO_2.

A Figura 84 representa as microanálises por EDX de alguns resíduos representativos dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e Ítrio obtidos por termogravimetria e utilizando-se atmosfera dinâmica de CO_2.

Para os compostos de Ce, Yb e Lu verificou-se a formação de oxicloretos no resíduo final, diferentemente do observado quando se utilizou a atmosfera de ar sintético, além disso, os espectros de EDX indicaram que as intensidades das raias referentes ao elemento cloro aumentou quando se utilizou atmosfera de CO_2. Esse fato sugere que a presença do cloreto é provavelmente aumentada no produto final devido a formação de material carbonizado. A presença do material carbonizado, provavelmente favorece a adsorção do gás cloro liberado durante a decomposição térmica dos compostos supracitados.

Para todos os resíduos avaliados por EDX as condições de análises foram as seguintes:

Condições de análises: Tempo de aquisição: 100 s
Ampliação: VFS: 8192
Energia do feixe: 20 kV
Intervalo de energia analisado: 0,000 a 20,480 KeV

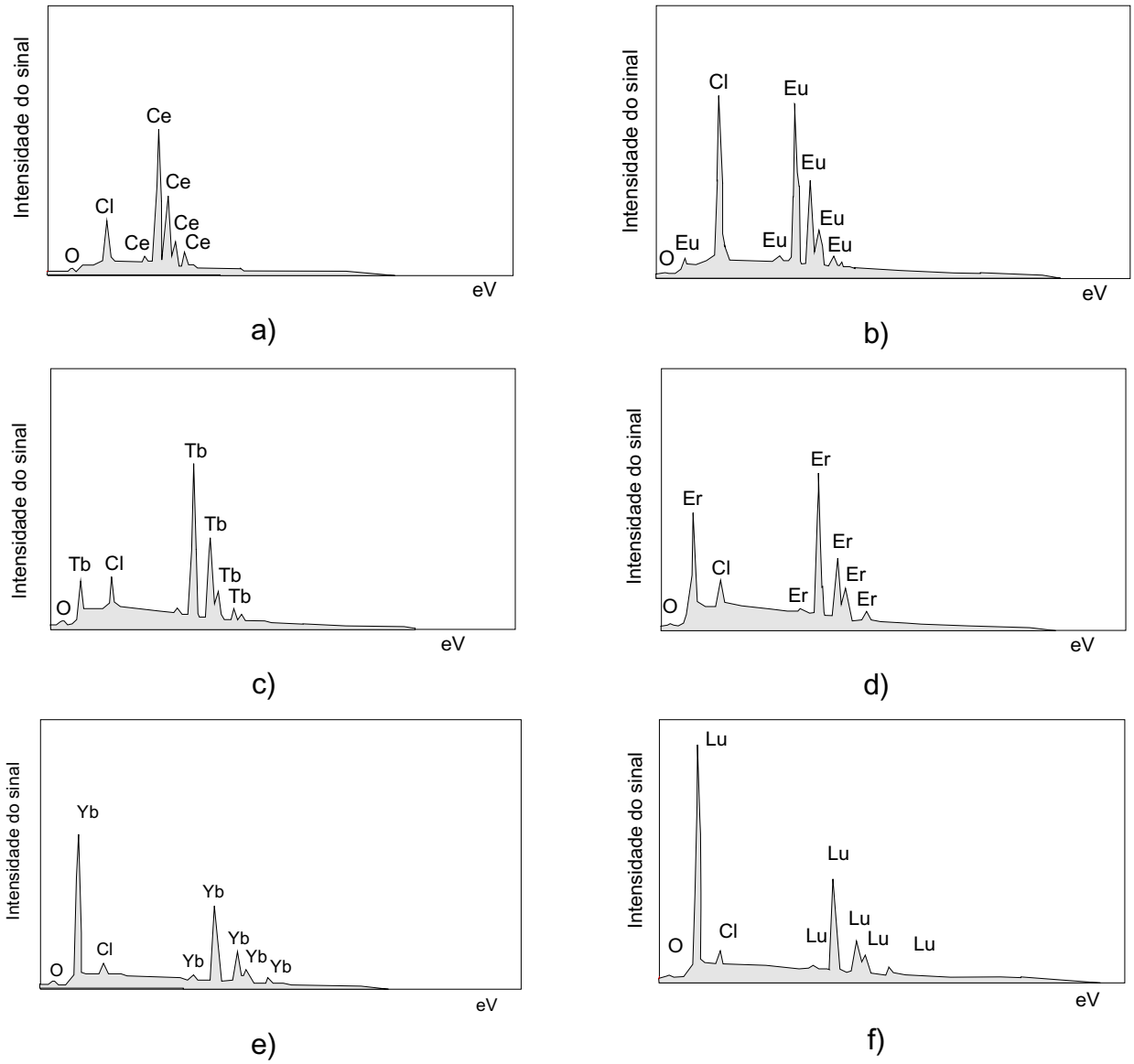


Figura 84: Microanálise por EDX dos resíduos obtidos a partir da decomposição térmica em atmosfera de CO_2 dos 4-clorobenzalpiruvatos de: a) Ce; b) Eu; c) Tb; d) Er; e) Yb e f) Lu.

4.12 - Avaliação da entalpia de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos em ambiente estático de ar sintético e CO_2.

O processo pelo qual a energia é liberada ou absorvida quando ocorre um fenômeno físico ou químico, é indicativo de que uma certa quantidade de energia pode ser atribuída para toda substância. O conteúdo dessa energia ou a energia interna à pressão constante é conhecido como **Entalpia (H).** A entalpia de todas as substâncias é igual a zero no zero absoluto. Ela aumenta de forma característica quando a substância é aquecida. O interesse principal é direcionado para a mudança de entalpia (ΔH) entre dois estados, ou seja duas temperaturas e não sobre a entalpia absoluta **[69].**

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito empregada na determinação de entalpias de fusão, vaporização, desidratação, combustão, etc.

Uma vez que a célula DSC esteja calibrada e o coeficiente de calibração determinado na faixa de temperatura de interesse, o ΔH de uma transição térmica de uma amostra desconhecida pode ser calculado pelo uso de uma simples expressão:

$$\Delta H_x = K.A/m$$

ΔH_x = Entalpia de reação

K = Constante

A = área

M = massa

O ΔH_x pode ser expresso em calorias ou joules por grama, calorias ou joule por mol, ou milicalorias e milijoules por miligrama. A área do pico da curva DSC pode ser obtida por vários métodos: a) cortar e pesar a área do pico, b) integrar a área da curva pelo uso de um planímetro, c) calcular a área pela altura do pico x largura a ½ da altura; d) integrar a área da curva pelo uso de um integrador registrador; e) através do computador pela utilização de software específicos. Este

procedimento foi adotado nas determinações das entalpias de desidratação dos compostos em estudos.

A entalpia de desidratação para alguns compostos representativos da série dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Yb e Y) foi avaliado em atmosfera estática de ar e CO_2 . Para a realização da análise em atmosfera estática de CO_2, inicialmente deixou-se passar o fluxo de CO_2 por quinze minutos. Posteriormente, interrompeu-se o fluxo, dando-se início ao processo de aquecimento. As curvas foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 200 ^{o} C, razão de aquecimento 10 ^{o} C min $^{-1}$, cadinhos de alumínio com tampa perfurada e massa da ordem de 5 mg para todos os compostos.

Nas Figuras 85 e 86 são apresentadas as curvas DSC representativas da etapa de desidratação de alguns compostos, com os respectivos valores de entalpia obtidos a partir da integração da área característica do evento.

O procedimento utilizado para identificação da temperatura inicial e final do processo de desidratação para todos os compostos baseou-se na tangente de cada curva, uma vez que dessa forma haveria a possibilidade de se fazer correlação entre os valores obtidos.

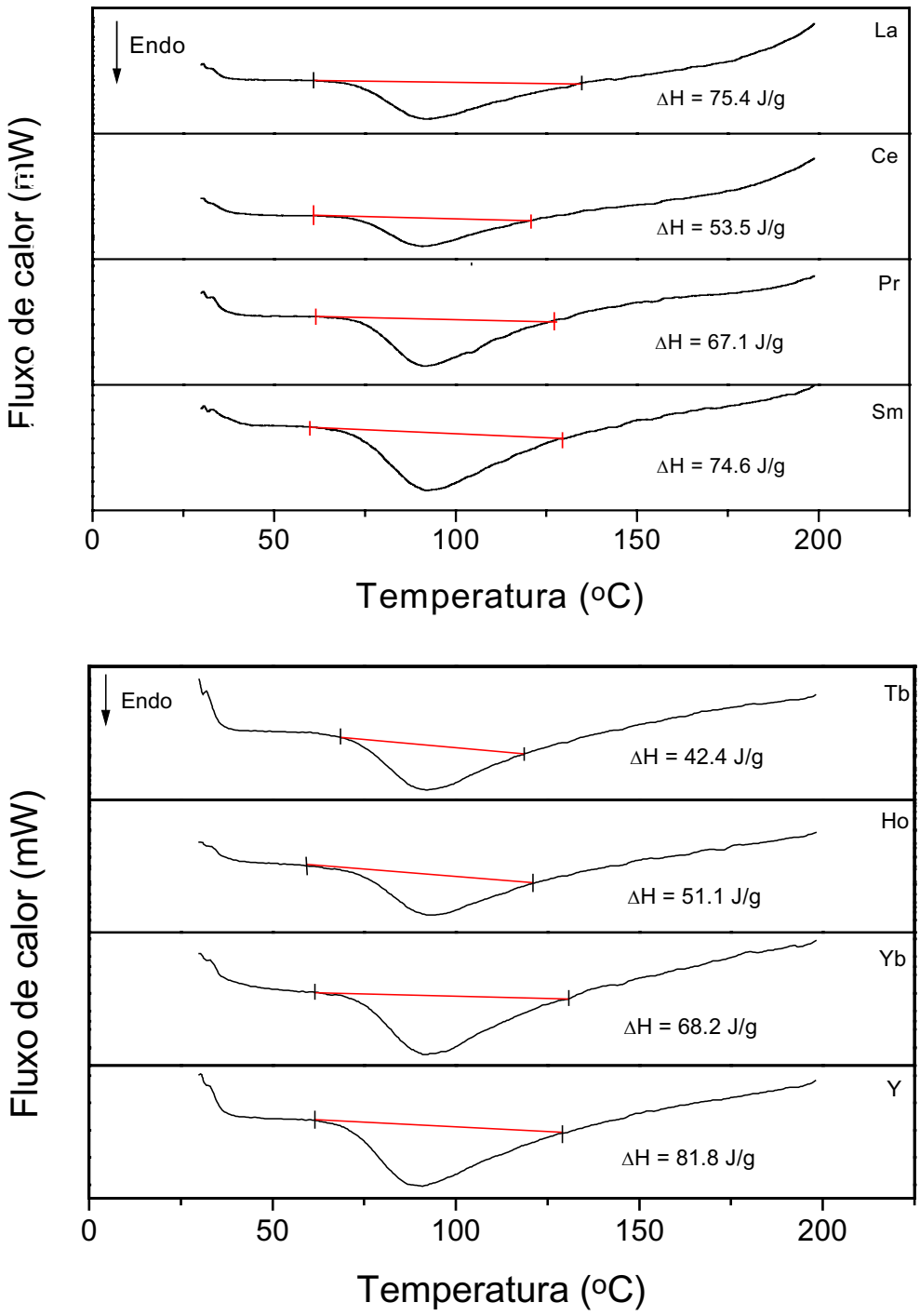


Figura 85: Entalpias de desidratação dos 4-clorobenzapiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Yb e y obtidos em ambiente estático de ar sintético.

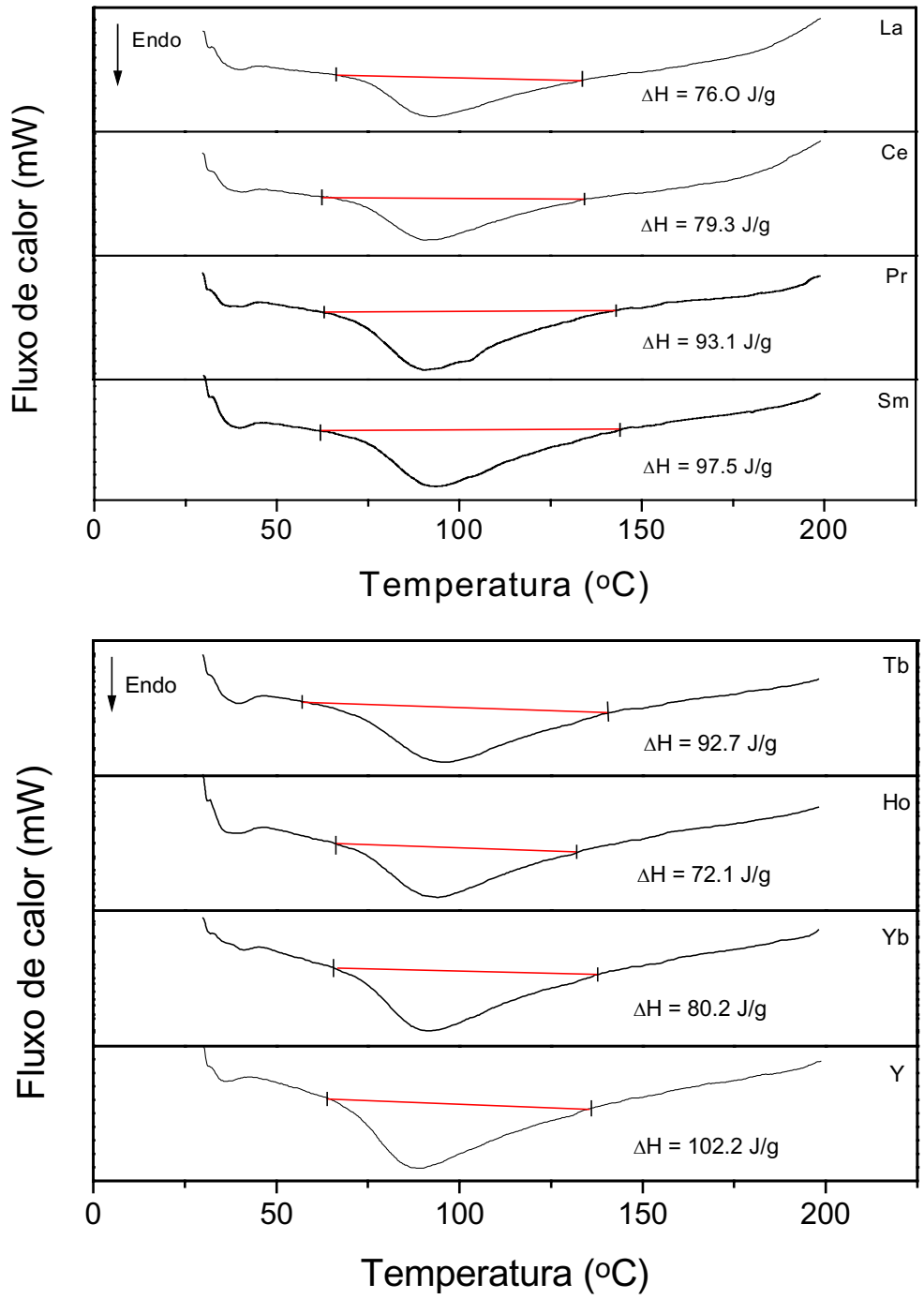


Figura 86: Entalpias de desidratação dos 4-clorobenzapiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Yb e y obtidos em ambiente estático de CO_2.

A Figura 87 apresenta um gráfico representativo das entalpias de desidratação obtidos para os compostos em atmosfera estática de CO_2 e ar. Em atmosfera estática de CO_2 os valores foram superiores, em função provavelmente da menor condutividade térmica apresentada por este gás. Procurou-se trabalhar em atmosfera estática para evitar que a saída da água fosse estimulada pela presença da atmosfera, ocasionando a sua retirada por arraste.

As entalpias de desidratação obtidas para os compostos não permitiram correlações.

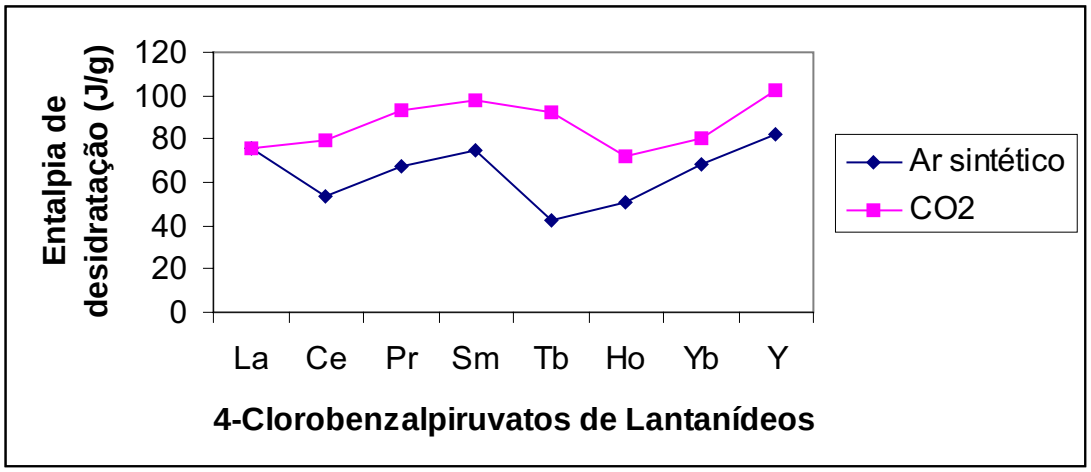


Figura 87: Gráfico comparativo das entalpias de desidratação obtidos para os 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Sm, Tb, Ho, Yb e Y.

4.13 – Difratometria de Raios X pelo Método do Pó

A difração de raios x pelo método de pó é utilizada para a identificação de sólidos que, geralmente, são difíceis de se preparar na forma de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando este pó é colocado no porta amostra, um grande número de pequenos cristais é orientado em todas as direções possíveis. Desta forma, quando um feixe de raios X atravessa o material, um número significante

de partícula está orientada de tal modo que a condição de Bragg para reflexão de cada distância interplanar possível é obedecida **($n\lambda = 2dsen\ \theta$).**

A difração resultante de um sinal de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só para a identificação, mas também para o estudo de diversas propriedades de sua estrutura.

4.13.1 – Difratogramas de Raios X dos compostos

Os difratogramas de Raios X do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e dos compostos preparados são apresentados nas Figuras 88, 90, 92 e 93. É observado que os difratogramas referentes ao H-4ClBP e Na-4ClBP apresentam picos indicativos de cristalinidade, sendo mais evidenciado no ácido. A partir dos difratogramas dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos, observou-se a presença de um pico de difração nos compostos de La, Sm, Yb, Lu e Y, sugerindo indícios de cristalinidade. Por outro lado, os difratogramas de raios X dos demais compostos apresentaram características não cristalinas.

4.13.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons finamente focalizado é varrido sobre a amostra, as interações entre os elétrons deste feixe e o sólido em análise, gera uma variedade de sinais e cada um deles pode ser coletado e utilizado para modular a nitidez em uma tela de raios catódicos. O sinal refletido pela amostra não tem limitações de espessura **[71].**

Nas Figuras 89, 91 e 94 estão representadas fotomicrografias do ácido 4-clorobezalpirúvico e do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio.

A microscopia eletrônica de varredura do ácido, confirma a cristalinidade do composto indicando a formação de cristais prismáticos da ordem de 5 a 10

μm. A micrografia do 4-clorobenzalpiruvato de sódio apresentou partículas esféricas com distribuição dos grãos em torno de 10 μm e finalmente a micrografia eletrônica do 4-clorobenzalpiruvato de itérbio utilizado como representativo da série dos lantanídeos mostrou a formação de grãos amorfos com diferentes dimensões.

A partir dos difratograma de raios X do ácido 4-clorobenzalpirúvico, do 4-clorobenzalpiruvato de sódio e de alguns compostos, foram determinados as distâncias interplanares (d_{hkl}) pela conversão dos ângulos medidos (2θ), com base na Lei de Bragg ($2d\text{sen}\theta = n\lambda$), após avaliação das posições e intensidade das linhas nos respectivos difratogramas, atribuindo-se valor 100 para a mais intensa.

Nos difratogramas dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos, observou-se a presença de um pico de difração nos compostos envolvendo o La, Sm, Yb, Lu e Y, sugerindo indícios de formação de microcristais.

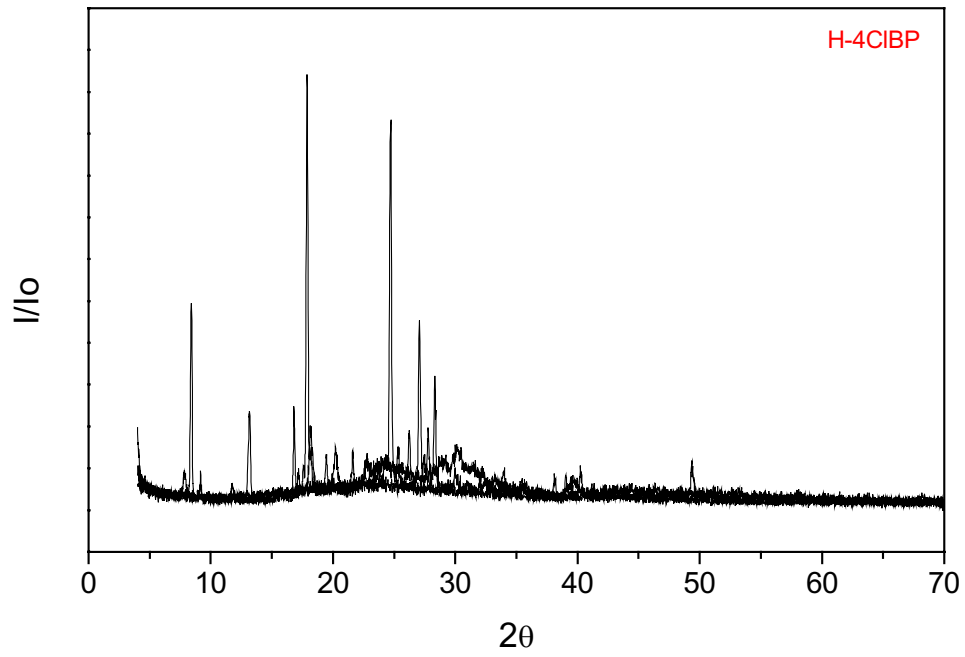


Figura 88: Difratogramas de raios X do ácido 4-clorobenzalpirúvico.

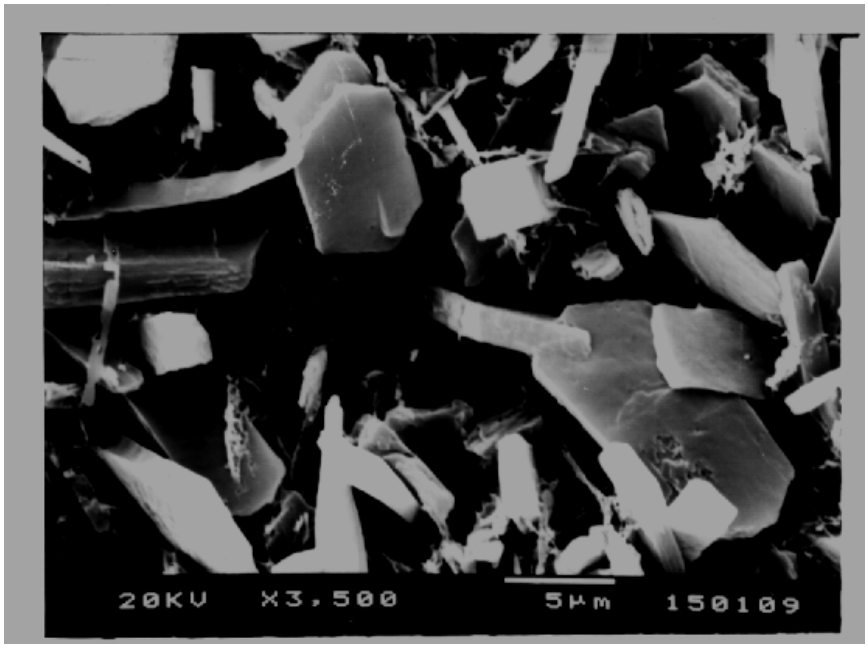


Figura 89: Microscopia Eletrônica de Varredura do ácido 4-clorobenzalpirúvico.

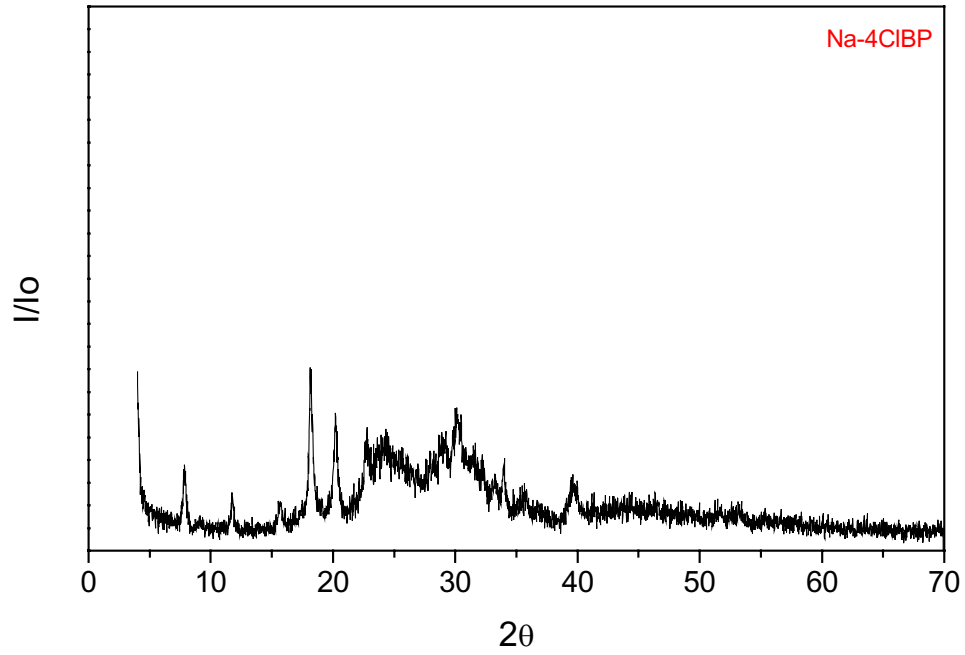


Figura 90: Difratogramas de raios X do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

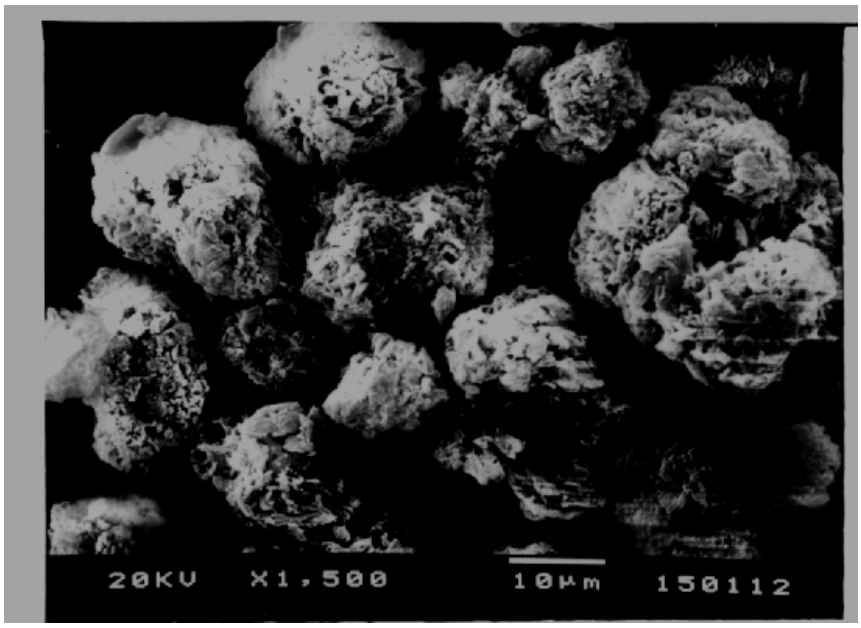


Figura 91: Microscopia Eletrônica de Varredura do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

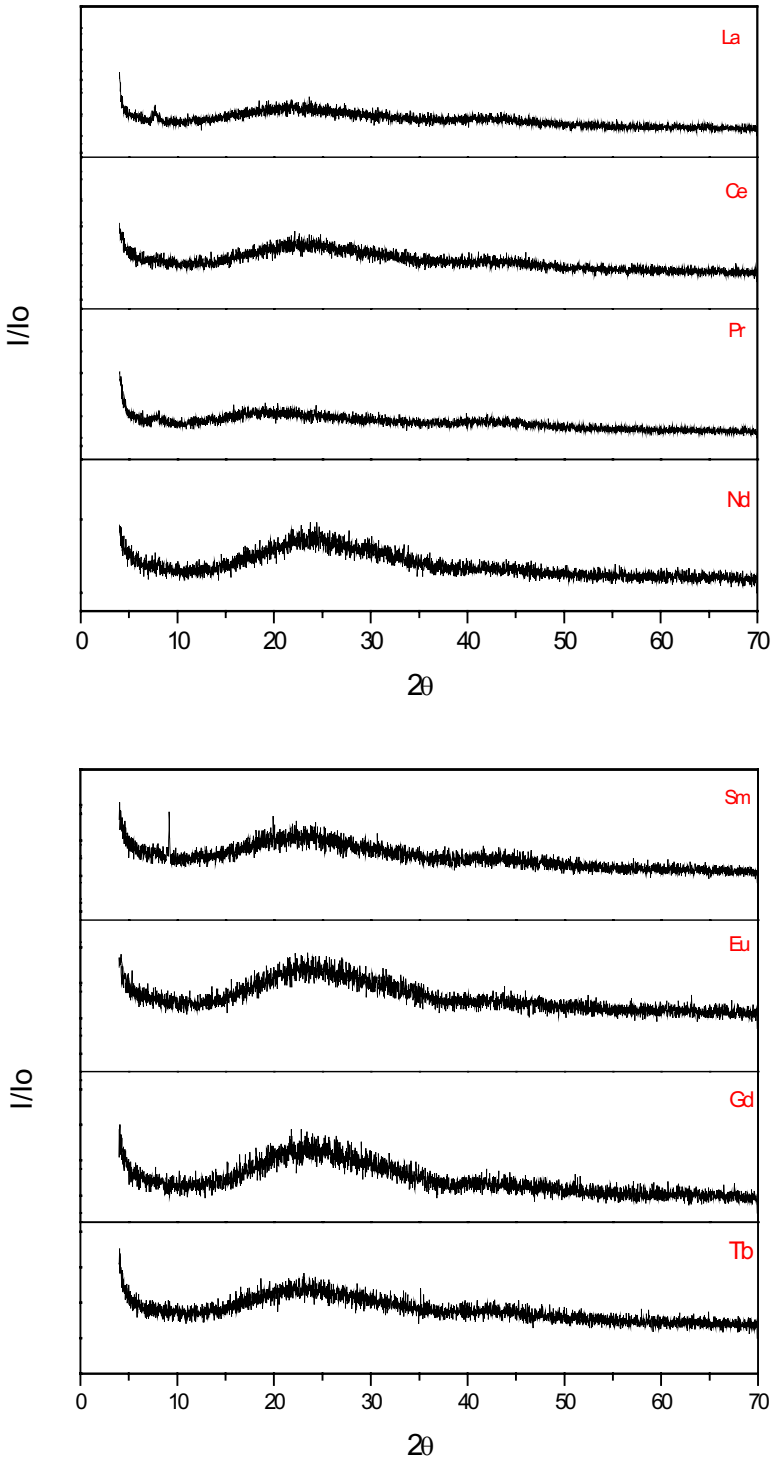


Figura 92: Difratogramas de raios - X dos 4-clorobenzalpiruvatos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb.

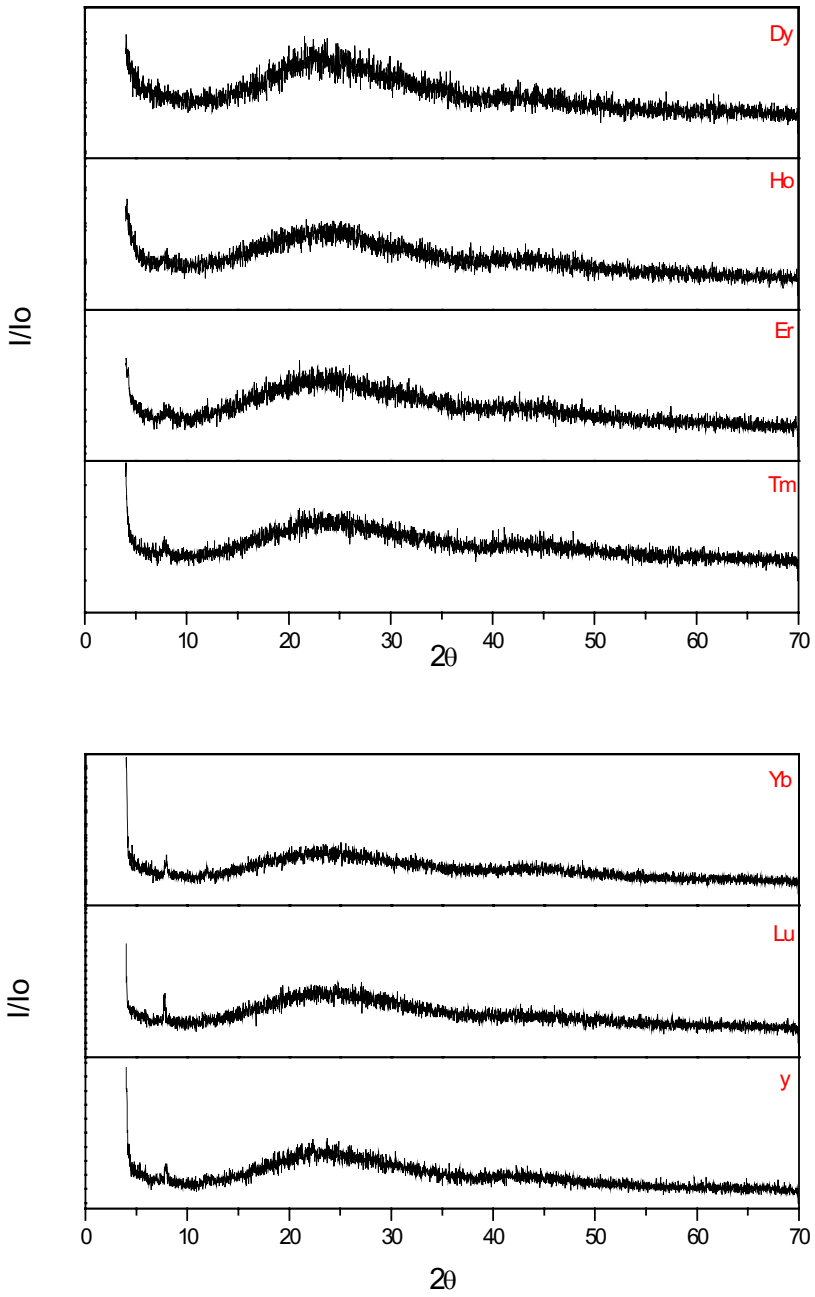


Figura 93: Difratogramas de raios - X dos 4-clorobenzalpiruvatos de Dy, Ho, Er, Tm Yb, Lu e Y.

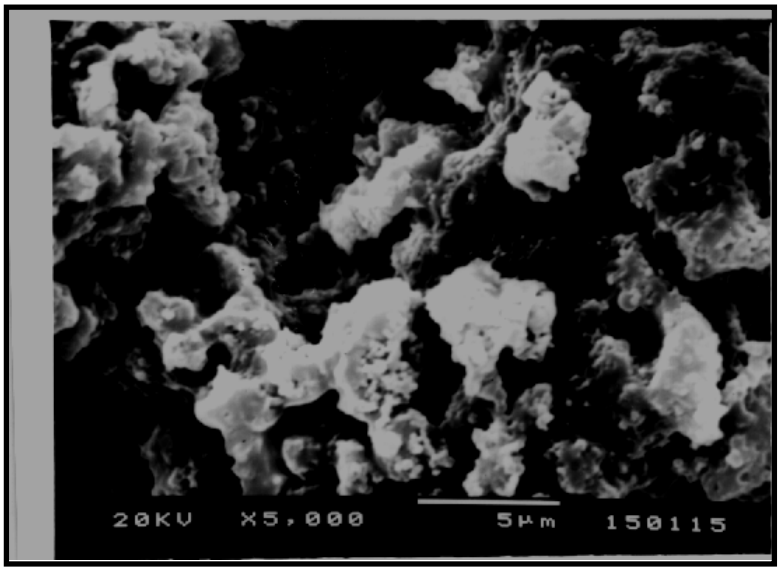


Figura 94: Microscopia Eletrônica de Varredura para o 4-clorobenzalpiruvato de itérbio.

Tabela 20: Valores de I/I_o e d_{hkl} calculados a partir dos ângulos 2θ obtidos pelos difratogramas de raios X do ácido 4-clorobenzalpirúvico e do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

COMPOSTOS					
4ClBP - H			**4ClBP - Na**		
I/Io	**2θ**	**d_{hkl} (Å)**	**I/Io**	**2θ**	**d_{hkl} (Å)**
48	8,59	10,28	45	7,85	11,00
23	13,13	7,00	33	11,81	7,49
24	16,75	5,29	100	18,35	4,83
100	17,90	4,95	73	20,22	4,39
13	19,66	4,51			
14	21,68	4,10			
90	24,87	3,58			
15	25,42	3,50			
19	26,30	3,39			
44	27,06	3,29			
19	27,77	3,21			
32	28,33	3,15			
10	40,38	2,23			
12	49,38	1,84			

Tabela 21: Valores de I/I_o e d_{hkl} calculados a partir dos ângulos 2θ obtidos pelos difratogramas de raios x dos compostos Ln $(4ClBP)_3$. nH_2O.

COMPOSTOS	**I/Io**	**2θ**	**d_{hkl} (Å)**
La$(4ClBP)_3$. nH_2O	100	7,85	11,33
Sm$(4ClBP)_3$. nH_2O	100	9,11	9,75
Yb$(4ClBP)_3$. nH_2O	100	8,02	11,00
Lu$(4ClBP)_3$. nH_2O	100	7,68	11,50
Y$(4ClBP)_3$. nH_2O	100	7,85	11,33

ESTUDO TERMOANALÍTICO UTILIZANDO TÉCNICA SIMULTÂNEA - TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA) DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE LANTANÍDEOS E ÍTRIO EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.

4.14 – Curvas TG/DTA dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio.

Como já mencionado, as curvas TG e DTG obtidas até 900 ^{o} C, mostraram que os resíduos finais desses compostos, exceção dos 4-clorobenzalpiruvatos de Ce, Yb, Lu e Y, não foram concordantes com a formação dos respectivos óxidos. Com a aquisição do sistema termoanalítico capaz de operar até temperatura de 1400 ^{o} C, curvas TG/DTA desses compostos também foram obtidas com esse equipamento, a fim de avaliar a estabilidade térmica.

As curvas TG/DTA foram obtidas em um sistema simultâneo SDT 2960 da TA Intruments, utilizando razão de aquecimento de 20 ^{o} C min $^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 100 mL min $^{-1}$, cadinho de α – alumina para a amostra e referência e massa de aproximadamente 7 mg. As Figuras 95 e 96 mostram as curvas TG e DTA dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio.

As curvas termogravimétricas dos compostos apresentaram grande similaridade. Observou-se de um modo geral quatro etapas de perdas de massa. A primeira etapa relativa a um processo de desidratação, seguida por duas etapas consecutivas com formação dos oxicloretos de lantanídeos como intermediários. A última etapa é caracterizada por uma etapa lenta com a liberação de gás Cl_2 e formação dos respectivos resíduos. O gás cloro foi identificado através de teste qualitativo utilizando papel de filtro contendo amido iodetado.

Os resultados obtidos mostraram que a estabilidade térmica dos oxicloretos diminui com o aumento do número atômico na série dos lantanídeos. Tal fato já foi observado em diversos trabalhos anteriores **[57,58,59].**

O comportamento da curva TG do 4-clorobenzalpiruvato de cério para a segunda etapa de perda de massa, apresenta-se diferente dos demais, em função do processo oxidativo do Ce^{3+} a Ce^{4+}.

As curvas DTA de todos os compostos apresentaram um pico endotérmico referente a liberação de água seguido por dois picos exotérmicos indicando concordância com as etapas de decomposição térmica observada na termogravimetria.

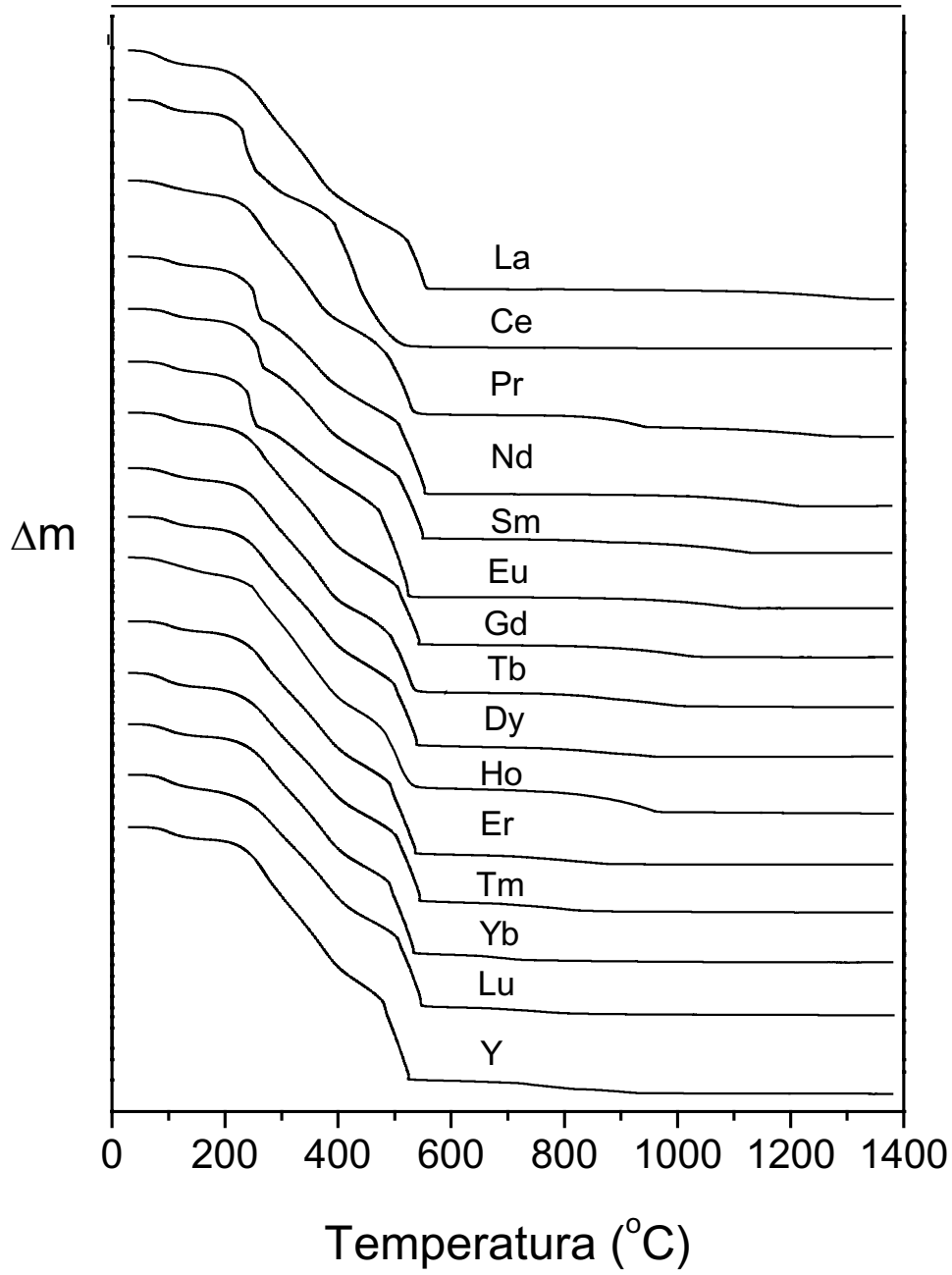


Figura 95: Curvas termogravimétricas dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos e de ítrio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 20 º C min^{-1} , cadinho de α-Al_2O_3 e massa da ordem de 7 mg.

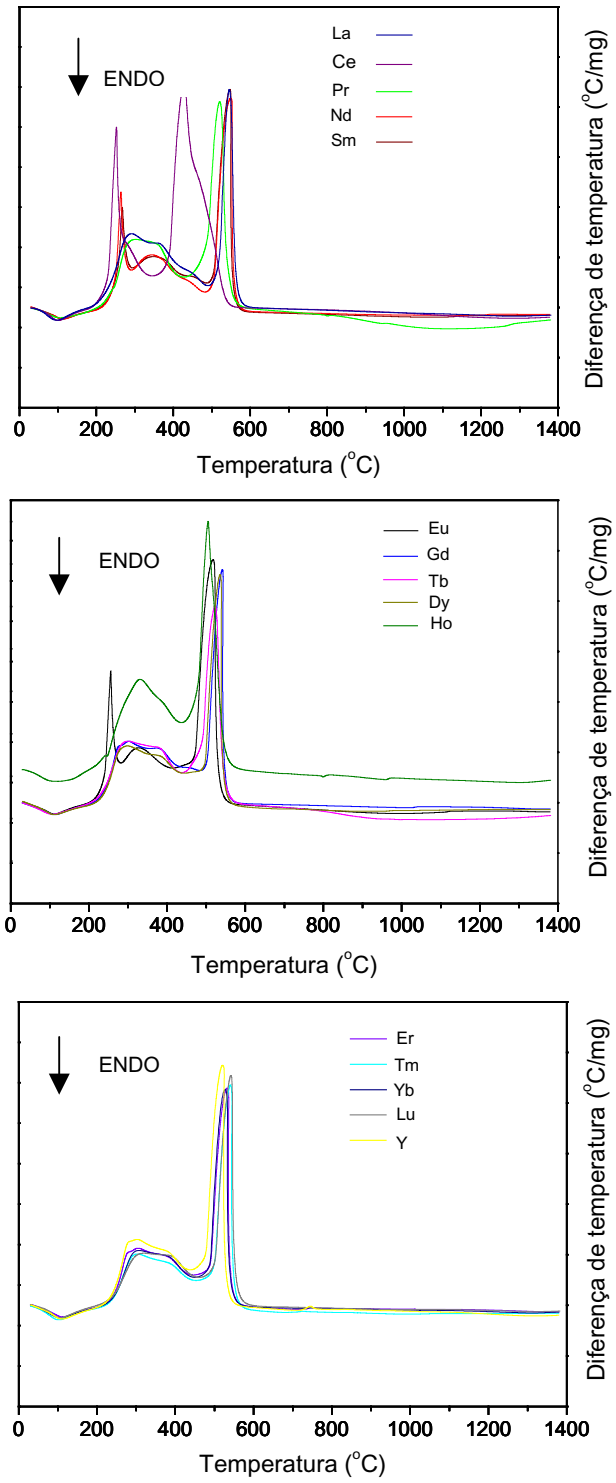


Figura 96: Curvas DTA dos 4-clorobenzalpiruvatos dos lantanídeos e de ítrio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético, fluxo de 100 mL min^{-1}, razão de aquecimento de 20 ° C min^{-1} , cadinho de α-Al_2O_3 e massa da ordem de 7 mg.

A Figura 97 apresenta uma correlação entre a temperatura inicial e final de decomposição térmica dos oxicloretos de lantanídeos e ítrio, formados como intermediários. É observado uma diminuição na estabilidade térmica desses intermediários com o aumento do número atômico.

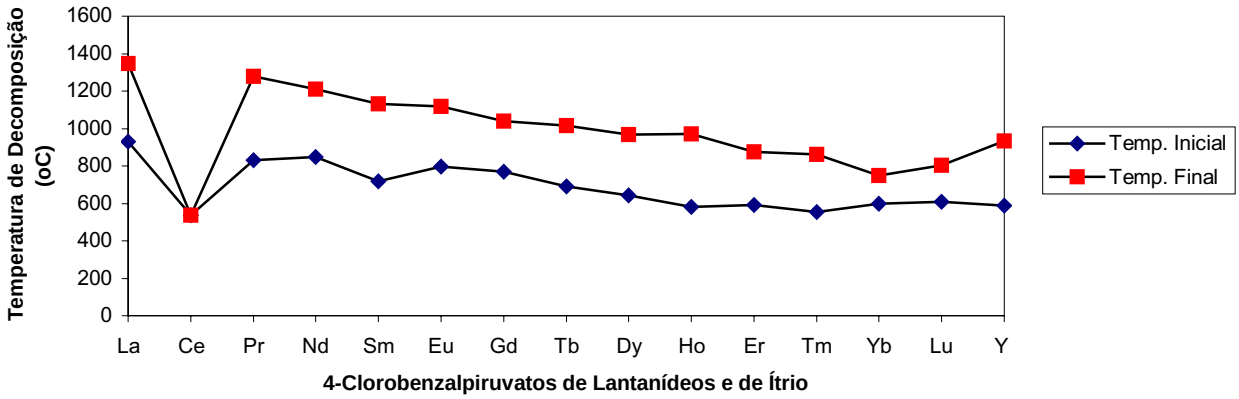


Figura 97: Gráfico comparativos da temperatura inicial e final da decomposição dos oxicloretos.

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA NÃO ISOTÉRMICA DE DESIDRATAÇÃO DOS 4-CLOROBENZALPIRUVATOS DE ITÉRBIO, LUTÉCIO E ÍTRIO.

4.15 - Avaliação da Cinética não isotérmica de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y.

4.15.1 - **Métodos cinéticos**

A termogravimetria tem sido largamente utilizada na avaliação cinética das reações de decomposição térmica de vários materiais como polímeros, catalisadores, compostos orgânicos, inorgânicos e fármacos **[77,78,79].**

A decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complicado, não havendo, portanto, uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, seguem-se duas linhas de tratamentos teóricos da decomposição. As análises cinéticas podem ser realizadas através de dois tratamentos teóricos denominados Isotérmicos e Não-Isotérmico ou Dinâmico.

Alguns autores mostram vantagens inerentes a cinética não isotérmica, entre as quais são citadas:

a) A necessidade de poucos dados;
b) A cinética pode ser calculada sobre uma faixa completa de temperatura de forma contínua;
c) Utilização de uma única amostra.

Por outro lado, uma desvantagem observada no método dinâmico comparado ao isotérmico está relacionado a não determinação dos mecanismos de reações e dessa forma os parâmetros obtidos como energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação são incertos.

Um dos métodos utilizados para evitar a obtenção dos falsos parâmetros é observar um processo a diferentes razões de aquecimento. Se os parâmetros cinéticos estimados pela análise das curvas a diferentes razões de aquecimento coincidirem, os resultados são confiáveis. Outra técnica é utilizar dois ou mais métodos cinéticos e comparar os resultados obtidos. Um terceiro caminho é usar um método baseado sobre uma equação cinética fundamental, tal como o método de Ozawa **[81].**

O tratamento matemático das equações cinéticas faz uso dos seguintes métodos: a) Diferencial; b) Integral e c) Aproximado. Nesse sentido, em 1966, Flynn e Wall **[72]**, desenvolveram um método cinético que utiliza curvas TG dinâmicas a várias razões de aquecimento com o método integral sendo utilizado como tratamento matemático. Toop **[73]** em 1971, usou valores de energia de ativação, calculados por meio do método de Flynn e Wall, para desenvolver uma correlação que permitisse estimar o tempo de vida de um composto em função da temperatura de exposição do mesmo. Em 1980, Blaine **[74]** relatou a fusão dos métodos de Flynn/Wall e Toop na forma de um software desenvolvido pela Dupont Instruments que permitia tratar rapidamente os dados obtidos por termogravimetria.

A seguir é mostrado um breve detalhamento matemático para uma melhor compreensão do funcionamento do método cinético proposto por Flynn, Wall and Toop **[72,73].**

Supondo-se a seguinte reação de decomposição térmica no estado sólido,

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)} \qquad (01)$$

A velocidade desta reação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C).K \qquad (02)$$

$$K = \frac{\partial C}{\partial t.f(C)} \qquad (03)$$

onde: C = Fração relacionada a decomposição do composto no tempo t;

t = Tempo de reação;

K = Constante dependente da temperatura absoluta **K.**

De acordo com a equação de Arrhenius,

$$K = A.e^{-E/(R.T)} \qquad (04)$$

A = Fator de frequência ou pré-exponencial;

E = Energia de Ativação;

R = Constante dos gases.

Supondo uma razão de aquecimento (β) linear, tem-se:

$$T = To + \beta.t \qquad (05)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \beta \qquad (06)$$

Substituindo (03) em (04), tem-se:

$$\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial t.f(\mathrm{C})} = A.e^{-E/(R.T)} \qquad (07)$$

Substituindo (06) em (07) segue-se:

$$\frac{\partial \mathrm{C}}{\partial t} = \left[\frac{A}{\beta}\right].f(\mathrm{C}).e^{-E/(R.T)} \qquad (08)$$

Supondo:

$A, E, f(\mathrm{C}) \cong g(T)$ e $A, E \neq h[f(\mathrm{C})]$

Neste ponto, podem-se separar as variáveis e integrar-se a equação (08), obtendo-se:

$$F(\mathrm{C}) = \int_0^C \frac{\partial \mathrm{C}}{f\mathrm{C}} = \left[\frac{A}{\beta}\right] \int_{To}^{T} e^{-E/(R.T).\partial T} \qquad (09)$$

$$F(\mathrm{C}) = \left[\frac{A.E}{\beta.R}\right] \cdot \left[\frac{e^{-E/(R.T)}}{E/(R.T)} + \int_{-\infty}^{-E/(R.T)} \frac{e^{E/(R.T)}}{E/R.T} \partial(E/R.T)\right] \qquad (10)$$

$$F(\mathrm{C}) = \left[\frac{A.E}{\beta.R}\right] \cdot P(E/R.T) \qquad (11)$$

Aplicando-se a propriedade logarítmica a ambos os lados da equação 11, teremos:

$$LogF(\mathrm{C}) = \log(A.E/R) - \log\beta + \log P(E/RT) \qquad (12)$$

Para:

$$E/RT \geq 20, \log P(E/RT)$$

pode ser calculado pela equação:

$$\log P(E/R.T) \cong -2{,}315 - 0{,}457\left[\frac{E}{R.T}\right] \qquad (13)$$

então, voltando-se à equação 12, temos:

$$\log F(C) \cong \log\left[\frac{A.E}{R}\right] - \log\beta - 2{,}315 - 0{,}457.\left[\frac{E}{R.T}\right] \qquad (14)$$

Diferenciando-se a equação (14) a um grau de conversão constante tem-se:

$$\frac{\partial \log\beta}{\partial 1/T} \cong -\left[\frac{0{,}457}{R}\right].E \qquad (15)$$

Substituindo-se o valor de R (1,987 cal. mol $^{-1}$.K^{-1}), tem-se, finalmente:

$$E \cong -4{,}35\frac{\partial \log\beta}{\partial 1/T} \qquad (16)$$

Pode-se, portanto, calcular a energia de ativação referente à decomposição térmica dos compostos a partir da inclinação da curva do logarítmo da razão de aquecimento (β) em função do recíproco da temperatura (1/T), eq. (16).

Toop **[73]** postulou uma relação entre a energia de ativação e o tempo de vida estimado:

$$\ln t_f = \frac{E}{R.T_f} + \ln\left[\frac{E}{\beta.R}.P\left[\frac{E}{R.T_c}\right]\right] \qquad (17)$$

onde: t_f Tempo de vida estimado;

β Razão de aquecimento;

E Energia de ativação;

T_f Temperatura de exposição para decomposição do sistema;

R Constante dos gases

T_c Temperatura de perda de massa igual a 10 % [= f(β)]

Rearranjando a equação (17), pode-se calcular a temperatura máxima de trabalho (T_f) para um dado tempo de vida (t_f).

$$T_f = \frac{E/R}{\ln t_f - \ln\left[\frac{E}{\beta.R}.P\left[\frac{E}{R.T_c}\right]\right]} \qquad (18)$$

O gráfico de tal equação permite visualizar que para uma pequena diminuição na temperatura de exposição, ocorre um aumento drástico no tempo de vida do material.

4.15.2 - Estudo cinético da etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y.

Com o objetivo de avaliar a cinética de desidratação, as curvas termogravimétricas dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y representativos da série dos lantanídeos foram obtidas em um sistema TG/DTA simultâneo SDT 2960 da TA Instruments utilizando diferentes razões de aquecimento (2,5; 5,0 e 10,0 ^{o} C min $^{-1}$), atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 100 mL min $^{-1}$, cadinho de alumina e massa de aproximadamente 7 mg. O estudo cinético foi realizado na primeira etapa de perda de massa, referente a desidratação dos compostos. Na Figura 98 estão representadas as curvas TG com indicação da etapa de desidratação dos compostos, na qual o estudo cinético foi realizado.

Na avaliação da cinética de desidratação dos compostos foram utilizados os seguintes percentuais de conversões: 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70%.

A Figura 98 apresenta as curvas termogravimétricas com os intervalos de temperaturas utilizados na avaliação cinética da etapa de desidratação.

a) Curvas Termograviméticas dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y.

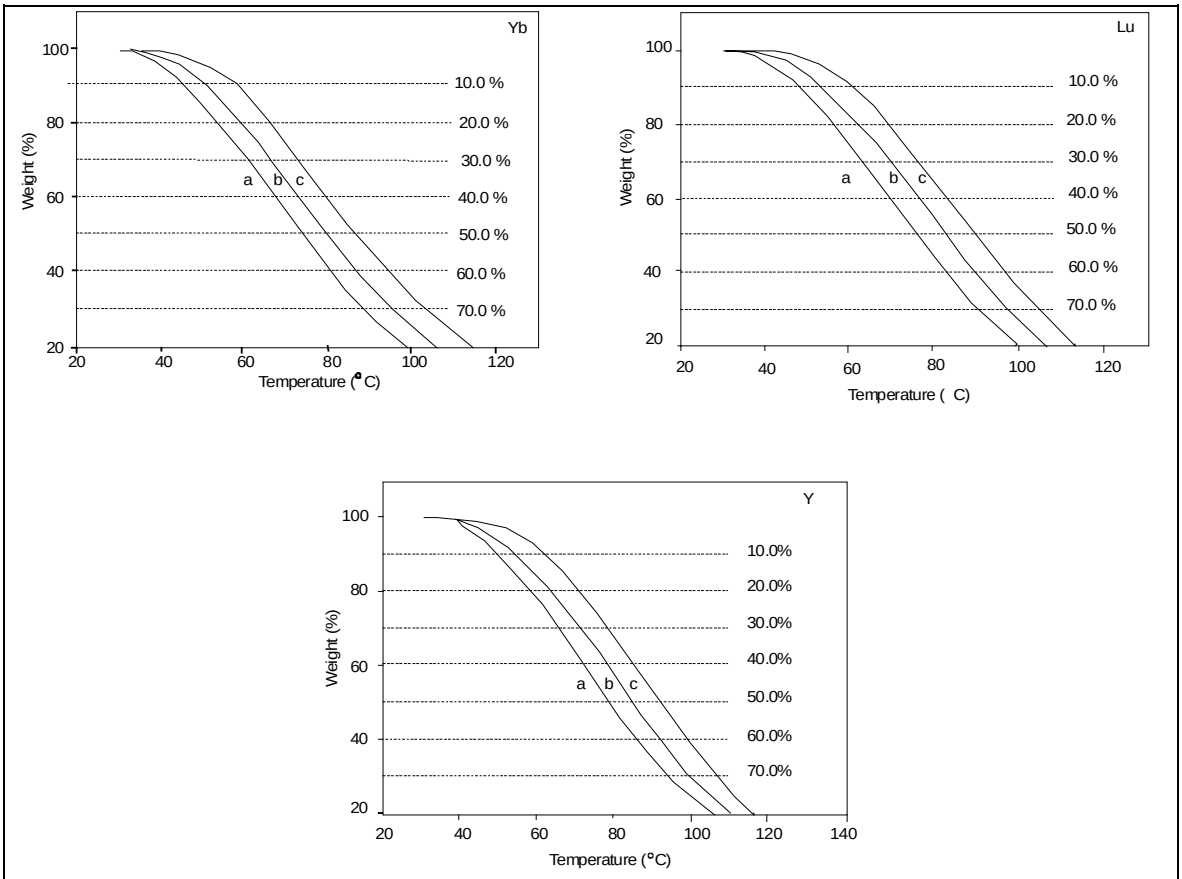


Figura 98: Curvas termogravimétricas dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio; a = 2.5º C min $^{-1}$; b = 5 º C min $^{-1}$ e c = 10 º C min $^{-1}$.

b) Avaliação da energia de ativação da etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y.

A Figura 99 apresenta os gráficos do logarítimo da razão de aquecimento versus a temperatura recíproca dos compostos para os diferentes percentuais de conversões utilizados.

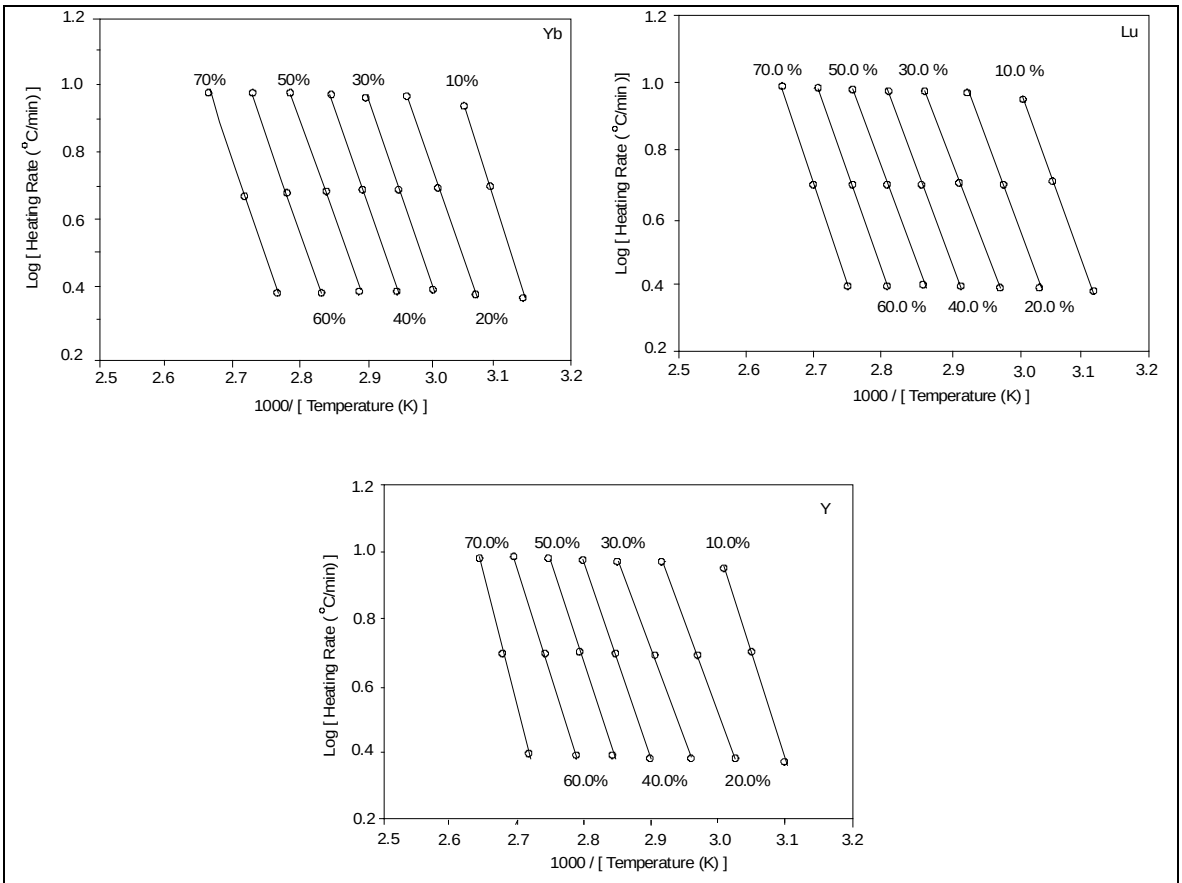


Figura 99: Curvas para determinação da energia de ativação dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio.

O comportamento paralelo das curvas e a linearidade observada demonstrou uma cinética de primeira ordem para o evento relacionado a desidratação dos compostos. Considerando o percentual de conversão de 10%

obteve-se as seguintes energias de ativação: 103,60; 96,56 e 97,19 kJ mol $^{-1}$ para os 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio, respectivamente.

c) Tempo de vida dos compostos em função da temperatura

A partir da combinação dos métodos de Flynn e Wall **[72]** e Toop **[73]** é possível estimar-se o tempo necessário para a desidratação dos compostos em função da temperatura. Considerando as temperaturas de 31 e 101 º C, verificou-se que o tempo de vida obtido para os compostos de itérbio, lutécio e ítrio foi de 23; 26 e 31 minutos e 0,6; 1,3 e 1,4 s, respectivamente.

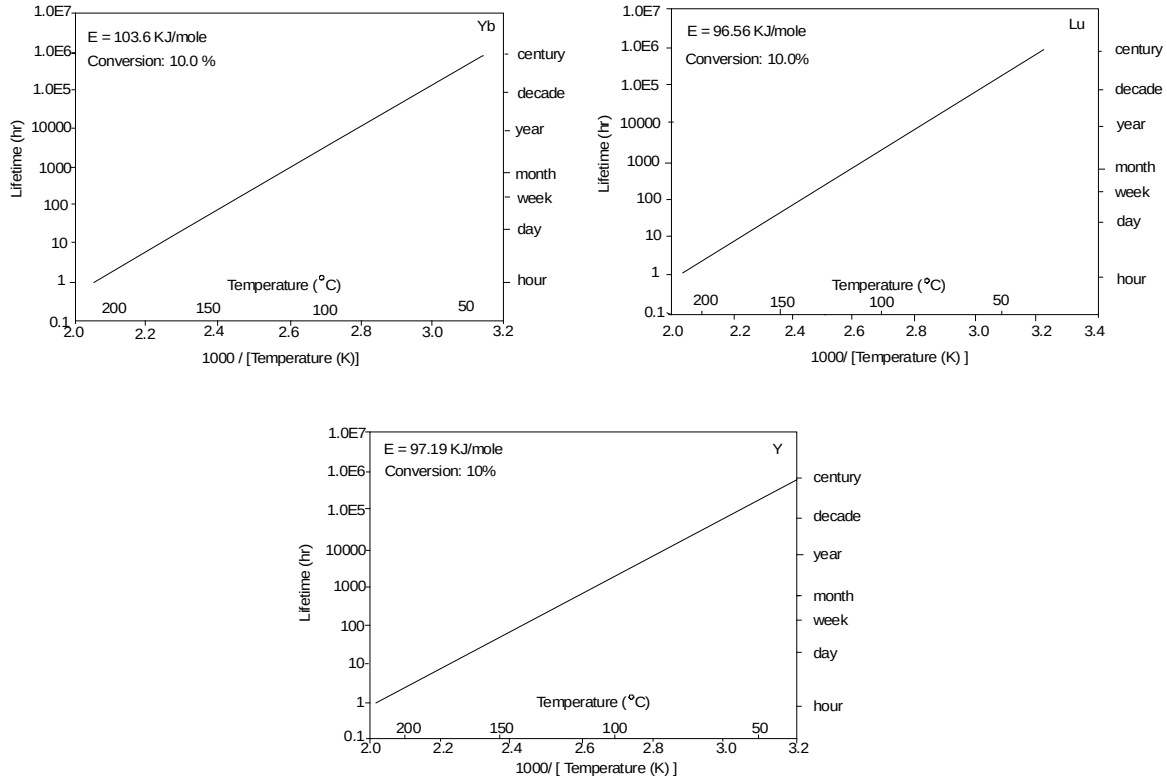


Figura 100: Tempo de vida em função da temperatura para a etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y.

5 – CONCLUSÕES

De acordo com as freqüências de estiramento obtidas a partir do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante e dos compostos sintetizados, verificou-se a provável participação da carbonila cetônica na coordenação com o metal, uma vez que ocorreu um deslocamento de 22 a 31 cm^{-1}, quando comparado à frequência de estiramento da carbonila do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

Os resultados obtidos pela Análise Elementar para os 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e ítrio apresentaram concordâncias com relação aos valores teórico calculados. Para o 4-clorobenzalpiruvato de sódio a variação observada em torno de 3% para menos no teor de carbono é devido a presença de Na_2CO_3, o que comprometeu o percentual de carbono total obtido pela análise elementar.

As curvas termogravimétricas dos compostos obtidos em atmosfera dinâmica de ar sintético apresentaram similaridades, com variação apenas na última etapa de perda de massa. Tais variações foram relativas à decomposição térmica dos oxicloretos formados como intermediários.

Para o 4-clorobenzalpiruvato de cério o comportamento da segunda etapa de decomposição térmica observada na curva termogravimétrica é diferente dos demais compostos avaliados em função do processo de oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+}, caracterizado por um processo exotérmico. Essa liberação de calor provoca a aceleração na decomposição térmica do composto com consequente formação do CeO_2 como resíduo final. Esse fato já foi observado em outros trabalhos realizados anteriormente envolvendo diferentes ligantes com terras raras.

A formação de oxi ou dioxicarbonato ($Ln_2O_2CO_3$), como intermediário, na decomposição térmica dos compostos de lantanídeos envolvendo o DMBP e o 4-MeO-BP não foi observado durante a decomposição térmica dos compostos estudados nesse trabalho em atmosfera de ar sintético.

Por outro lado, a formação de oxicloretos como resíduo, porém, sem nenhuma indicação de intermediário do tipo mencionado anteriormente, estaria indubitavelmente relacionado a influência do grupo cloro presente no anel benzênico do 4-clorobenzalpiruvato de sódio.

A avaliação dos resíduos finais dos 4-clorobenzalpiruvatos dos Lantanídeos e ítrio obtidos pela termogravimetria mostrou-se diferente dos compostos já estudados envolvendo alguns derivados dos benzalpiruvatos, cinamalpiruvatos e cinamatos. Para os 4-clorobenzalpiruvato de lantanídeos e de ítrio, o resíduo final foi influenciado pela presença do substituinte cloro no anel benzênico.

Os resíduos das terras céricas (La, Pr, Nd e Sm), além do Eu e Gd, com exceção do composto de cério, foram identificados como oxicloretos através da difração de raios X . Nesse caso, a presença de cloreto foi identificado através de teste qualitativo utilizando solução 0,1 mol L^{-1} de $AgNO_3$. A microanálise por EDX também permitiu identificar o Ln, O e Cl, para os respectivos compostos.

Para os compostos de Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, o teste qualitativo não foi eficiente na identificação devido a baixa concentração do íon cloreto presente em solução. A microanálise por EDX permitiu a identificação do cloro, sugerindo a formação dos oxicloretos nos 4-clorobenzalpiruvatos de Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

Observou-se pelos espectros EDX, que as raias referentes ao cloro diminuiram a medida que a série dos Lantanídeos foi percorrida. No entanto, não foram observados picos indicativos de cloro para os resíduos obtidos a partir da decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de Yb, Lu e Y, provavelmente devido a menor estabilidade térmica desse intermediário. Apenas após a obtenção das imagens “Dot mapping” foi possível identificar a presença de cloro nesses compostos.

Para os compostos de Tb e Lu, obtiveram-se resíduos a 700 e 600 ^{o} C, respectivamente utilizando-se as mesmas condições analíticas. As análises por EDX indicaram a presença de cloro em ambos os resíduos. Posteriormente com o aquecimento observou-se que para o resíduo do 4-clorobenzalpiruvato de térbio, o cloreto permanece presente, sendo a presença do cloro confirmado por EDX.

O comportamento das curvas TG e DTG obtidas em atmosfera dinâmica de CO_2 apresentaram similaridades entre todos os compostos. Para a etapa de desidratação, a temperatura final foi superior ao verificado no estudo realizado em atmosfera de ar sintético.

As curvas DSC obtidas em atmosfera de CO_2 indicaram um pico exotérmico, proveniente provavelmente de um rearranjo estrutural.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos oxicloretos formados durante a decomposição térmica dos 4-clorobenzalpiruvatos de lantanídeos e de ítrio foram obtidas curvas TG/DTA em um equipamento simultâneo SDT, o qual possibilitou aquecimento até 1400 ^{o} C. As curvas TG indicaram uma diminuição na estabilidade térmica dos oxicloretos formados como intermediários, com o aumento do número atômico dos íons lantanídeos. Tal fato foi observado em pesquisas anteriores envolvendo ligantes contendo cloro como substituinte, tais como, o ácido 2,6-diclorobenzóico, o 3-clorobenzoato de sódio e o 5-cloro-2-nitrobenzoato de sódio.

A difratometria de Raios X pelo método do pó mostrou que todos os compostos apresentam estrutura não cristalina.

O estudo cinético, realizado para a etapa de desidratação dos 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e itrio indicou através dos gráficos obtidos, que o método Flynn e Wall é adequado para ser utilizado uma vez que os gráficos do logarítimo da razão de aquecimento (β) versus a temperatura recíproca (1/T) dos compostos apresentaram um comportamento paralelo e linear. Tal comportamento, demonstra uma cinética de primeira ordem para o evento estudado.

Considerando o percentual de conversão de 10% obteve-se as seguintes energias de ativação: 103,60; 96,56 e 97,19 kJ mol $^{-1}$ para os 4-clorobenzalpiruvatos de itérbio, lutécio e ítrio, respectivamente. Os valores obtidos das energias de ativação no referido evento sugerem que a água está interagindo de forma semelhante nos compostos avaliados.

O tempo de vida obtido para os compostos de itérbio, lutécio e ítrio nas temperaturas de 31 e 101 ^{o} C, foi de 23; 26 e 31 minutos e 0,6; 1,3 e 1,4 s, respectivamente.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] COOPER, A J. L., GINOS, J. Z., MEISTER, A . Synthesis and properties of the α - keto acids. *Chem. Ver .,* v. 83, n. 3, p. 321 - 358, 1983.

[2] STECHER, E. D., INCORVIA, M. J., KERBEN, B., LAVINE, D., OEN, M., SUHL, E. Synthesis and stereochemistry of arylidenepyruvic acids and derived trans - α - bromocinnamic acids. *J. Org. Chem.,* v. 38, n. 26, p. 4453 - 4457, 1973.

[3] REIMER, M. A Study of benzalpyruvic acid and its esters. I. The action of sunlight on crystalline methyl benzalpyruvate. *J. Am. Chem. Soc.,* v.46, p. 783 - 790, 1924.

[4] REIMER, M. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. *J. Am. Chem. Soc.,* v.48, p. 2455 - 2462, 1926.

[5] REIMER, M., HOWARD, M. Addition reaction of unsaturated alpha - ketonic*. J. Am. Chem. Soc.,* v. 50, p. 2506 - 2512, 1928.

[6] REIMER, M., KAMERLING, H.H. Addition reactions of unsaturated alpha-ketonic acids.III. *J. Am. Chem. Soc.,* v.55, p.4643 - 4649, 1933.

[7] REIMER, M., CHASE, E. Addition reaction of unsaturated alpha - ketonic acids. V. *J. Am. Chem. Soc.,* v. 60, p. 2469 - 2471, 1938.

[8] REIMER, M., TOBIN, E. Addition reactions of unsaturated alpha - ketonic acids. VI. *J. Am. Chem. Soc.,* v. 62, p. 2515 - 2520, 1940.

[9] REIMER, M., MORRISON A . L. Addition reactions of alpha - ketonic acids. VII. J. *Am. Chem. Soc.,* v. 63, p. 236 - 240, 1941.

[10] DATTA, A. K., DANIELS, T. C. Antitubercular activity of some aromatics Aldehyde and ketone derivatives.*J. Pharm. Sci.,* v. 52 n.9, p.905 - 906, 1963.

[11] KIDWAI, M. M., KHAN, N. H. A new synthesis of Dl-alpha, gamma-diamino acids. *Indian J. Chem.,* v.19B, n.9, p. 802-803, 1980.

[12] MAYER, W., RUDOLPH, H., CLEUR, E. Ammonium-salts of alpha-keto carboxylic acids – a group of new photoinitiators. *Angew. Makromol. Chem.,* v.93 n. 1, p. 83 - 95, 1981.

[13] CLAISEN, L., CLAPAREDE, A . Ueber eine neue bildungsweise der cinnamylameisensaure. *Bericht.,* v. 13, p. 2472 - 2473, 1881.

[14] ERLENMEYER, E. Ueber die entstehyng und umwandlung der cinnamoylameisen saure. *Bericht.,* v. 36, p. 2527 - 2530, 1903.

[15] MELIOS, C. B*. Sobre a determinação do ácido pirúvico em meios biológicos através da interação - aldeídos aromáticos - piruvatos*. Araraquara: FFCL/UNESP, 1973. Tese (Doutorado em FFCL). p.466.

[16] DELSIN, A . M., *Ácidos benzalpirúvicos: preparação e propriedades. Interação com íons metálicos*. Araraquara: IQ/UNESP. 1980. Monografia, p. 26.

[17] TORRES, V. R., *Interação de ions metálicos com o 2 - cloro - 4 - dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrio em solução aquosa.* Araraquara: IQ/UNESP, 1984. Dissertação (Mestrado em Química), p. 176.

[18] MELIOS, C. B. *Sistemas binários e ternários, envolvendo o cobre (II) e benzalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa*. Araraquara: IQ/UNESP, 1987. Tese (Livre Docência em Química), p. 256.

[19] DINIZ, R. E. O ., *Complexos metálicos dos 4 - dimetilaminobenzalpiruvato e 2 – cloro-4 - dimetilaminobenzalpiruvato. Sistemas binários. Equilíbrio em solução aquosa* . Araraquara: IQ/UNESP, 1987. Dissertação (Mestrado em Química), p. 108.

[20] FERTONANI, F. L., *Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo Cu (II), íons de metais alcalino-terrosos e benzalpiruvatos, em solução aquosa*. Araraquara: IQ/UNESP, 1988. Dissertação (Mestrado em Química), p. 114.

[21] REDIGOLO, H., *Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo íons metálicos e o 4 - metoxibenzalpiruvato em solução aquosa"*. Araraquara: IQ/UNESP. 1989. Dissertação (Mestrado em Química), p. 116.

[22] MARQUES, R. N., *Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa "*. Araraquara: IQ/UNESP. 1993. Monografia, p. 65.

[23] SIQUEIRA, O . S*., "Interação entre íons metálicos e α - cetoácidos insaturados aromáticos. Equilíbrios em solução aquosa"* . Araraquara: IQ/UNESP. 1995. Tese (Doutorado em Química), p. 155.

[24] MARQUES, R. N*., "Estabilidade termodinâmica de sistemas binários envolvendo 4-metilbenzalpiruvato ou 4- isopropilbenzalpiruvato e íons metálicos em solução aquosa"*. Araraquara: IQ/UNESP. 1996.

Dissertação (Mestrado em Química), p. 125.

[25] PEREIRA, N. C. S., *Ácido 4 – dimetilaminocinamalpiruvato: Síntese, caracterização e interação com íons metálicos. Equilíbrios em solução aquosa.* Araraquara: IQ/UNESP, 1996. Tese (Doutorado em Química), p. 298.

[26] MELIOS, C. B., TORRES, V. R., MOTA, M. H. A., TOGNOLLI, J. O. , MOLINA, M. Spectrophotometric study o f binary and ternary-systems involving metal-ions and benzylidenepyruvates- Equilibria in aqueous-solutions. *Analyst*, v. 109, p. 386 – 389, 1984.

[27] SIQUEIRA, O . S., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M., MORAES, M. de, MOLINA, M. Complexation of some trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvate in aqueous solution. *J. Alloys Compd.,* v. 225, p. 267 - 270, 1995.

[28] PEREIRA, N. C. S., MELIOS, C. B., MARQUES, R. N., SIQUEIRA, O . S., MORAES, M. de, MOLINA, M., IONASHIRO, M. 4-Dimethylaminocinnamylidenepyruvic acid: Synthesis, characterization and complexation with trivalent lanthanides, yttrium (III), scandium (III), thorium (IV) and uranium (VI) in aqueous solution. *J. Alloys Compd.,* v. 249, p. 94 - 98, 1997.

[29] MARQUES, R. N., MELIOS, C. B., PEREIRA, N. C. S., SIQUEIRA, O . S., MORAES, M. de, MOLINA, M., IONASHIRO, M. Complexation of some
trivalent lanthanides, scandium (III) and thorium (IV) by benzylidenepyruvates in aqueous solution. *J. Alloys Compd.,* v. 249, p. 102 - 105, 1997.

[30] MOSCARDINI, L. A., IONASHIRO, M., RASERA, D. E., GIOLITO, I.,
Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides And yttrium in CO_2 atmosphere. *Thermochim. Acta*, v. 219, p. 225-233, 1993.

[31] MELIOS, C. B., IONASHIRO, M., REDIGOLO, H., MYANO, M. H. Complexation of trivalent lanthanides and other metal – ions by 4-methoxibenzylidenepyruvate, in aqueous-solution. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* v. 28 (suppl.), p. 291 – 294, 1991

[32] C. B., A . M. DELSIN, TOGNOLLI, J. O, MOLINA, M. Preliminary note protonation constants of p-substituted benzylidenepyruvic acids *Eclética. Quim.,* v. 6, p.51 – 54, 1981.

[33] MELIOS, C. B., CAMPOS, J. T. MAZZEU, S. M. A. C., CAMPOS, L.
MOLINA, M. J, TOGNOLLI, O. Complexation of trivalent lanthanides and yttrium by benzylidenepyruvates in aqueous-solution. *Inorg. Chem. Acta*, v. 139 (1-2), p. 163-164, 1987.
p. 163 –164, 1987.

[34] SIQUEIRA, O. S., MELIOS, C. B., REDIGOLO, H., IONASHIRO, M. E. M.
MOLINA., Complexation of metal ions by 4-chlorobenzylidenepyruvate In aqueous solution. *Química Nova,* v.14, n. 4, supl., p. 70-73, 1991.

[35] SIQUEIRA, O. S., Interação de íons metálicos com benzalpiruvatos e cinamalpiruvatos. Equilíbrio em solução aquosa. Araraquara: IQ/UNESP, 1995. Tese (Doutorado em Química), p. 200.

[36] MIYANO, M. H., MELIOS, C. B., RIBEIRO, C. A ., REDIGOLO, H., IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminobenzylidenepyruvateand trivalent lanthanides and yttrium. *Thermochim. Acta.,* v. 221, p. 53 - 62, 1993.

[37] OLIVEIRA, L. C. S., MELIOS, C. B., CRESPI, M. S., RIBEIRO , C. A ., IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4 - methoxybenzylidenepyruvate and trivalent lanthanides and yttrium. *Thermochim. Acta.,* v. 219, p. 215 – 224, 1993.

[38] RASERA, D. E., OLIVEIRA, L. C. S., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M. The preparation and thermal decomposition of some metal compounds of 4 - dimethylaminobenzylidenepyruvate in the solid state. *Thermochim. Acta.,* v. 250, p. 151 - 163, 1995.

[39] OLIVEIRA, L. C. S., RASERA, D. E SIQUEIRA, O . S., MATOS, J. R., MELIOS, C. B., IONASHIRO,M. Preparation and thermal decomposition of Solid State Compounds of 4 - Methoxybenzylidenepyruvate with alkali earth metals, except beryllium and radium. *Thermochim. Acta.,* v. 275, p. 269 - 278, 1996.

[40] OLIVEIRA, L.C.S. RASERA, D. E., OLIVEIRA, J. D. S., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles, *Anais. Assoc. Bras. Quim.,* v. 47, n. 1, p. 75 - 80, 1998.

[41] MIYANO, M. H. *Estudo termoanalítico dos 4 - dimetilaminobenzalpiruvatos De lantanídeos (III) e ítrio (III) em diferentes atmosferas*. São Paulo:

IQ/USP, 1996. Tese (Doutorado em Ciências), p. 158.

[42] RASERA, D. E. *Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 4 - dimetilaminobenzalpiruvatos de Th (IV), Fe (III), Fe (II), Co (II), Ni (II),Zn (II) e de Ag (I) no estado sólido*. Araraquara: IQ/UNESP, 1997. Tese (Doutorado em Química), p. 108.

[43] LELES, M. I. G., MELIOS, C. B., D' ASSUNÇÃO, L. M., IONASHIRO, M. Preparation and thermal behaviour of mixture of basic carbonate and 4 – dimethylaminocinnamylidenepyruvate with lanthanides (III) and yttrium (III) in the solid state. *Eclética. Quím.,* v. 24, p. 29 - 44, 1999.

[44] OLIVEIRA, J. D. S., LELES, M. I. G., D'ASSUNÇÃO, L. M., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M. Thermal behaviour studies of solid state lanthanides (III) and yttrium (III) compounds of cinnamylidenepyruvic acid in an atmosphere of air. *J. Braz. Chem. Soc.,* v. 10, n. 3, p. 209 - 213, 1999.

[45] CARVALHO FILHO, M. A. S., IONASHIRO, M. Thermal behaviour study of solid state compounds of manganese (II), zinc (II) and lead (II) with cinnamic acid. *Eclética. Quím.,* v. 23, p. 9 - 16, 1998.

[46] CHIARETTO, A. G. Z., CARVALHO FILHO, M. A. S., FERNANDES, N. S., IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state cinnamates of alkali earth metals, except beryllium and radium. *Eclética. Quím.,* v. 23, p. 91 - 98, 1998.

[47] SCHNITZLER, E., *Síntese, caracterização e estudo do comportamento Térmico dos 4 – dimetilaminocinamalpiruvatos dos metais alcalinos - terrosos (exceto berílio e rádio) de chumbo (II) e de alguns metais de transição no estado sólido*. Araraquara: IQ/UNESP, 1998. Tese (Doutorado em Química), p. 135.

[48] COSTA, W., *Preparação, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 4-metoxibenzalpiruvatos, 4 - dimetilaminobenzalpiruvatos,* 4- *dimetilaminocinamalpiruvatos, cinamalpiruvatos de alumínio, gálio, índio e escândio*. Araraquara: IQ/UNESP. 1998. Tese (Doutorado em Química), p. 108.

[49] MENDES, R. A ., CARVALHO FILHO, M. A . S., FERNANDES, N. S., D'ASSUNÇÃO, L. M., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M. Preparation, characterization and thermal behaviour studies of solid state compounds of 4 – chlorobenzylidenepyruvate with Mn (II), Fe (II), Co (II) and Ni (II). *Anais Assoc. Bras. Quim.,* v. 47 n. 4, p. 329 - 332,

1998.

[50] MENDES, R. A ., CARVALHO FILHO, M. A . S., FERNANDES, N. S., MELIOS, C. B., IONASHIRO, M. A thermal analysis study of solid state compounds of 4-chlorobenzylidenepyruvate with Cu (II), Zn (II) and Pb (II). *Anais Assoc. Bras. Quim.,* v. 48 (4), p. 212 - 215, 1999.

[51] MENDES, R. A ., *Preparação, caracterização e estudo do comportamento Térmico dos 4 - Clorobenzalpiruvatos de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Pb (II)*. Araraquara: IQ/UNESP. 1999. Dissertação (Mestrado em Química), p. 91.

[52] CARVALHO FILHO, M. A . S., FERNANDES, N. S., LELES, M. I. G., MENDES, R. A ., IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state cinnamates of lighter trivalent lanthanides. *J. Therm. Anal. Calorim.,* v. 59, p. 669-674, 2000.

[53] FERNANDES, N. S., CARVALHO FILHO, M. A. S., MELIOS, C. B. IONASHIRO, M. Solid – state compounds of 4 - Chlorobenzylidenepyruvate with lanthanides – Preparation and thermal studies. *J. Therm. Anal. Calorim*., v. 59, p.663-668, 2000.

[54] LELES, M. I. G., SCHNITZLER, E., CARVALHO FILHO, M. A . S., FERNANDES, N. S., MELIOS, C. B. IONASHIRO, M. Preparation and thermal decomposition of solid state compounds of 4-dimethylaminocinnamylidenepyruvate with trivalent lanthanides and yttrium. *Anais. Assoc. Bras. Quim.,* v. 48 (1), p. 37 - 42, 1999.

[55] IONASHIRO, M., GRANER, C. A . F., ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. *Eclética Quím.,* v. 8, p. 29 - 32, 1983.

[56] MIYANO, M. H., NARIMATSU, L. E. S., WANDERMUREN, M. N., MATOS, J. R. Resultados de análise elementar associados a termogravimetria. *Anais Assoc. Bras. Quim., v.* 45 n. 4, p. 185 - 190, 1996.

[57] BRZYSKA, W., SWITA, E. Thermal decomposition of rare earth element Complexes with 2,6 - dichlorobenzoic acid. *Thermochim. Acta.,* v. 255 p. 191 - 200, 1995.

[58] BRZYKA, W., SWITA, E. Studies on thermal decomposition of 3 - chlorobenzoates of rare earth elements in air atmosphere. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 32 p. 1005 - 1013, 1987.

[59] BRZYSKA, W., KURPIEL - GORGOL, R., DABKOWSKA, M. Thermal decomposition of scandium (III) benzoate, p - methylbenzoate,

p - methoxybenzoate, p - nitrobenzoate and p - chlorobenzoate in air and nitrogen atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.,* v. 29 p. 1299 - 1307, 1984.

[60] ALENCAR, F. L*., Compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos com trifenilfosfinóxido*, São Paulo: IQ/USP, 1996. Tese (Doutorado em Ciências), p. 156.

[61] STUCCHI, E. B. *Efeitos de ânions não coordenantes em complexos de íons lantanídicos e hexametilfosforamida*, São Paulo: IQ/USP, 1979. Tese (Doutorado em Ciências), p. 100.

[62] NAKAMOTO, K., *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds"*, , 4ª ed. New York: Wiley, p. 231-233, 1986.

[63] DEACON, G. B., PHILLIPS, R. J., Relationships between the carbon and oxigen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.,* v. 33, p. 227-250, 1980.

[64] GOLDSTEIN, J. L., *Scanning electron microscopy an x – Ray Microanalysis – A textbook for biologist, materials scientists and geologists*, New York: Plenum Press, 1994.

[65] FERENC, w., BOCIAN, B., Spectrochemical and thermal behaviour of the 5 -chloro- 2- nitrobenzoates rare earth elements**.** *J. Therm. Anal. Calorim.,* v. 52, p. 543 - 552, 1998.

[66] LYLE, S. L., RAHMAN, M. M., Complexometric titration of yttrium and the lanthanos. I. A. comparison of direct methods. *Talanta,* v. 10, n.11, p. 1177-1182, 1963.

[67] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. e MORRIL, T. C*., Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos,* 3ª ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.

[68] BASSET, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H. and MENDHAN, J.
VOGEL-*Análise Química Quantitativa*, 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1986.

[69] WENDLANDT, W. W., *Thermal Analysis*. vol. 19, 3ª ed. New York: John Willey & Sons, 1986.

[70] SKOOG, D. A., LEARY, J. J*. Principles of instrumental analysis*, 4 ª ed.
New York: Saunders College Publishing, 1992.

[71] GEORG, W., RUDOLF, R., "Thermal analysis, terms, methods, Applications", Germany, 1987.

[72] FLYNN, J. H., WALL, W. A. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polym. Lett*, v. 4, p. 323 – 326; 1966.

[73] TOOP, D. T., Use of thermogravimetric analysis as a rapid screening tests for large numbers of experimental insulations. *IEEE Trans. Elec. Insc*., v. 2, p.2, 1971.

[74] BLAINE, R. L., Du Pont Thermal Analysis Application Brief TA 84, 1980. (Catálogo)

[75] NAKANI, B. S., HANCOCK, R. D., Effect of non - coordinated changed groups on the stability of complexes in aqueous solutions. The stability of complexes of 2, 3 – dihydroxynaphthalene – 6 - sulfonic acid. *J. Coord. Chem.* v. 13, p. 143 - 151, 1984.

[76] HANCOCK, R. D., MARTELL, A. E., Ligand Design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chem. Rev*., v. 89, p. 1875 – 1914, 1989.

[77] FERNANDES, V. J., ARAUJO, A. S. and FERNANDES, G. J. T. TG study Of the kinetic parameters of regeneration of coked HZSM – 5 Zeolite. *J. Therm. Anal. Calorim.,* v. 59, p.663-668, 2000.

[78] ANDY HOR, T. S., PHANG, L.T. Substituted metal carbonyls. Part XVII. Thermal decarbonylation and chelation of $M(CO)_5$ (η^1 – dppf) and $Fe(CO)_4$ (η^1 – dppf) [where M = Cr , Mo, W; dppf = $(Ph_2PC_5H_4)_2Fe$]. *Thermochim. Acta.,* v. 178, p. 287-293, 1991.

[79] FERNANDES, V. J., ARAUJO, A . S. Kinetic study of H – Y zeolite regeneration by thermogravimetry. *Thermochim. Acta.,* v. 59, p.663-668, 2000.

[80] FERENC, w., BOCIAN, B., Thermal stability of 4 – chloro – 3– nitro-and 5 -chloro-2-nitrobenzoates of rare earth elements. *J. Therm. Anal. Calorim.,* v. 55, p. 671 - 680, 1999.

[81] OZAWA, T., A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn*., v. 38, p. 1881- 1885, 1965.