

LILIANE SPAZZAPAM LIMA

**Síntese, caracterização e estudo térmico dos succinatos de
lantanídeos(III) e de ítrio(III), no estado sólido**

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

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara

2013

LILIANE SPAZZAPAM LIMA

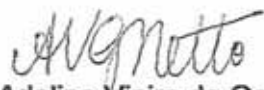
Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 22 de fevereiro de 2013

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Massao Ionashiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



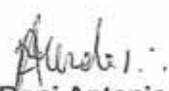
Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Lazaro Moscardini D'Assunção
Centro Universitário de Lavras – UNILAVRAS, Lavras - MG



Prof. Dr. Glimaldo Marino
Centro Universitário da Fundação Educacional de Guaxupé – CUFEG,
Guaxupé - MG



Prof. Dr. Roni Antonio Mendes
Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, Poços de Caldas - MG

Liliane Spazzapam Lima

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Liliane Spazzapam Lima
Filiação Álvaro Lima e Rosa Maria Spazzapam Lima
Nascimento 23/06/1983 - Araraquara/SP - Brasil
Carteira de Identidade 425114600 SSP - SP - 27/11/1996
CPF 318.303.028-41

Formação acadêmica/titulação

- 2009 - 2013** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese, caracterização e estudo térmico dos succinatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), no estado sólido, Ano de obtenção: 2013
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2007 - 2009** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Desenvolvimento de procedimento em fluxo com detecção espectrofotométrica para análise de bromoprida em medicamentos e/ou fluido biológico, Ano de obtenção: 2009
Orientadora: Helena Redigolo Pezza
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2002 - 2006** Graduação em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Orientadora: Helena Redigolo Pezza
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GOMES, D. J. C., GIGANTE, A. C., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalente lanthanides. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. v. 111, p. 349 – 355, 2013.
2. GIGANTE, A. C., GOMES, D. J. C., LIMA, L. S., CAIRES, F. J., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal analysis of solid-state lanthanide mandelates in CO₂ and N₂ atmospheres. Brazilian Journal of Thermal Analysis., v. 01, p. 01 - 7, 2012.
3. GOMES, D. J. C., CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GIGANTE, A. C., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal study of solid mandelate of some bivalent transition metal ions in CO₂ and N₂ atmospheres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., v. 111, p. 57 - 62, 2012.
4. GIGANTE, A. C., LIMA, L. S., TREU-FILHO, O., CAIRES, F. J., IONASHIRO, M., GOMES, D. J. C. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. Thermochimica Acta. , v. 536, p. 6 - 14, 2012.
5. IONASHIRO, E. Y., CAIRES, F. J., SIQUEIRA, A.B., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T. Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides

in air atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, v. 108, p. 1183 - 1188, 2012.

6. GOMES, D. J. C., CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GIGANTE, A. C., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta.* , v. 533, p. 16 - 21, 2012.

7. CARVALHO, C. T., CAIRES, F. J., LIMA, L. S., IONASHIRO, M. Thermal investigation of solid 2-methoxycinnamylidenepyruvate of some bivalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, v. 107, p. 863 - 868, 2012.

8. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., SIQUEIRA, A. B., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic data to investigate the oxamic acid, sodium oxamate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, v. 107, p. 335 - 344, 2011.

9. LIMA, L. S., CAIRES, F. J., CARVALHO, C. T., SIQUEIRA, A. B., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta.* , v. 501, p. 50 - 54, 2010.

10. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., GIAGIO, R. J., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta.* , v. 497, p. 35 - 40, 2010.

11. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta.* , v. 500, p. 6 - 12, 2010.

12. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres. *Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso).* , v. 35, p. 73 - 80, 2010.

13. LIMA, L. S., WEINERT, P., LEMOS, S. C., SEQUINEL, R., PEZZA, H. R., PEZZA, L. An environmentally friendly reflectometric method for ranitidine determination in pharmaceuticals and human urine. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* , v. 71, p. 1999 - 2004, 2009.

14. GASPARINI, F., WEINERT, P. L., LIMA, L. S., PEZZA, L., PEZZA, H. R. A simple and green analytical method for determination of formaldehyde. *Journal of the Brazilian Chemical Society.*, v. 19, p. 1531 - 1537, 2008.

15. GOTARDO, M. A., LIMA, L. S., SEQUINEL, R., RUFINO, J. L., PEZZA, L., PEZZA, H. R. A simple spectrophotometric method for the determination of methyl dopa using p-chloranil in the presence of hydrogen peroxide. *Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso).* , v. 33, p. 7 - 12, 2008.

Artigos aceitos para publicação

1. LIMA, L. S., CAIRES, F. J., GIGANTE, A. C., GOMES, D. J. C., SIQUEIRA, A. B., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of heavy trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta (Print).* , 2013.

2. GOMES, D. J. C., CAIRES, F. J., LIMA, L. S., GIGANTE, A. C., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of α -hydroxyisobutyric acid, sodium α -hydroxyisobutyrate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print).*, 2013.

DEDICATÓRIA

Ao meu marido José Renato,

Aos meus pais Rosa e Álvaro,

Às minhas irmãs Cristiane e Viviane,

Aos meus sobrinhos Gabriel, Matheus, Vitória e Giovane.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo e por ter colocado em minha vida pessoas maravilhosas como as que eu agradecerei aqui.

Aos meus queridos pais Álvaro e Rosa responsáveis pela educação e valores que até aqui me trouxeram e me acompanharão por toda a vida.

Às minhas irmãs Cristiane e Viviane por toda amizade, companheirismo desde sempre.

Aos meus sobrinhos Gabriel, Matheus, Vitória e Giovane por toda alegria que trouxeram para minha vida.

Aos meus cunhados Wander, Luciano e João Guilherme pelos momentos divertidos em família.

Aos meus sogros, José Flávio e Adailsa, por toda ajuda e carinho.

À D. Odete pelo amor de avó que me “empresta”.

Ao meu querido Orientador Massao, pessoa responsável por eu ter conquistado mais essa etapa em minha vida. Agradeço por toda confiança e ajuda. Existem pessoas que durante a nossa vida nos dão a mão, porém você me “pegou pelos braços”! Posso dizer, sem dúvidas, que você foi uma das pessoas que mais me ajudou na vida. Os conselhos e orientações que você dá a nós, seus alunos, (tanto na vida acadêmica quanto na vida pessoal) fazem com que crescamos como profissionais, cidadãos e seres humanos, e isso faz de você a ideal personificação da palavra ORIENTADOR. Agradeço cada conversa que tivemos, agradeço por nunca me julgar nas minhas escolhas, por ter me apoiado e respeitado mesmo quando não concordava com algumas delas. Agradeço por tudo e tenha certeza que você fez diferença em minha vida.

Ao “cabeção” Flávio por toda ajuda durante toda essa etapa em minha vida e pela amizade que aqui começou, mas que vou levar para sempre. Ah, quero deixar claro que para mim “cabeção” é sinônimo de amigo, de camarada, de pessoa com a qual a gente sabe que pode contar sempre, sem dúvida alguma. Obrigada acima de tudo por toda amizade.

Aos amigos Andréa, Danilo Cláudio, Adriano, Elias, Gilbert, Locatelli, Emanuel por toda ajuda, discussões construtivas e conversas animadas, que fazem do LATIG um excelente ambiente para se trabalhar e aprender.

À Sandrinha que fez a “ponte” que me trouxe a fazer parte do LATIG.

Ao pessoal da seção de Pós-graduação e biblioteca pelo atendimento sempre atencioso e eficiente.

A todos os funcionários do IQ.

À Capes, pela bolsa concedida.

Agradeço em especial meu querido marido José Renato por todo companheirismo, paciência, cumplicidade e amor dedicado a mim durante todos esses anos.

A todos Muito Obrigada!!!

Que eu me permita olhar, escutar e sonhar mais; falar menos; chorar menos.

Ver nos olhos de quem me vê a admiração que eles me têm e não a inveja que, prepotentemente, penso que têm.

Escutar com meus ouvidos atentos e minha boca estática, as palavras que se fazem gestos e os gestos que se fazem palavras.

Permitir sempre escutar aquilo que eu não tenho me permitido escutar.

Saber realizar os sonhos que nascem em mim e por mim, e comigo morrem por eu não os saber sonhos.

Então, que eu possa viver os sonhos possíveis e os impossíveis, aqueles que morrem e ressuscitam a cada novo fruto, a cada nova flor, a cada nova geada, a cada novo dia.

Que eu possa sonhar o ar, sonhar o mar, sonhar o amar, sonhar o amalgamar.

Que eu me permita o silêncio das formas, dos movimentos, do impossível, da imensidão de toda a profundidade.

Que eu possa substituir minhas palavras pelo toque, pelo sentir, pelo compreender, pelo segredo das coisas mais raras, pela oração mental (aquela que a alma cria e que só ela, ouve e só ela, alma, responde).

Que eu saiba dimensionar o calor, experimentar a forma, vislumbrar as curvas, desenhar as retas, e aprender o sabor da exuberância que se mostra nas pequenas manifestações da vida.

Que eu saiba reproduzir na alma a imagem que entra pelos meus olhos, fazendo-me parte suprema da natureza, criando-me e recriando-me a cada instante.

Que eu possa chorar menos de tristeza e mais de contentamentos.

Que meu choro não seja em vão, que em vão não sejam minhas dúvidas.

Que eu saiba perder meus caminhos, mas saiba recuperar meus destinos com dignidade.

Que eu não tenha medo de nada, principalmente de mim mesmo: Que eu não tenha medo de meus medos!

Que eu adormeça toda vez que for derramar lágrimas inúteis, e desperte com o coração cheio de esperanças.

Que eu faça de mim um homem sereno dentro de minha própria turbulência, sábio dentro de meus limites pequenos e inexatos, humilde diante de minhas grandezas tolas e ingênuas (que eu me mostre o quanto são pequenas minhas grandezas e quanto é valiosa minha pequenez).

Que eu me permita ser mãe, ser pai, e, se for preciso, ser órfão.

Permita-me ensinar o pouco que sei e aprender o muito que não sei, traduzir o que os mestres ensinaram e compreender a alegria com que os simples traduzem suas experiências; respeitar incondicionalmente o ser, o ser por si só, por mais nada que possa ter além de sua essência; auxiliar a solidão de quem chegou, render-me ao motivo de quem partiu e aceitar a saudade de quem ficou.

Que eu possa amar e ser amado.

Que eu possa amar mesmo sem ser amado, fazer gentilezas quando recebo carinhos, fazer carinhos mesmo quando não recebo gentilezas.

Que eu jamais fique só, mesmo quando eu me queira só.

Amém.

(Oração a mim mesmo – Oswaldo Antônio Begiato)

RESUMO

Foram sintetizados, no estado sólido, os compostos $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes (La ao Lu) e o ítrio(III) e o L representa o succinato ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$). Os compostos foram sintetizados por adição estequiométrica, sob agitação, do ligante nas respectivas soluções de cloretos ou nitratos de lantanídeos. A caracterização dos compostos foi realizada utilizando métodos como difratometria de raios X pelo método do pó, análise elementar, complexometria e as técnicas termoanalíticas como termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR). Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, cristalinidade, estequiometria dos compostos estudados. Também foi possível identificar os produtos gasosos liberados durante o aquecimento.

Palavras-chave: Lantanídeos. Succinatos. Comportamento térmico.

ABSTRACT

Solid-state $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds, where Ln stands for trivalent lanthanides (La to Lu) or yttrium(III) and L is succinate($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$), have been synthesized. The solid-state compounds were prepared by stoichiometric relation adding slowly, with continuous stirring the ligand solution to the respective metal chloride or nitrate solution. The characterization of the compounds was performed using X-ray powder diffractometry, elemental analysis, complexometry, simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry coupled to absorption spectroscopy in the region of infrared with Fourier transform (TG-FTIR). The results provided information about thermal behaviour, crystallinity, stoichiometry of the compounds studied. It was also possible to identify the gaseous products released during heating.

Keywords: Lanthanides. Succinate. Thermal behaviour

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura do ácido succínico.	21
Figura 2. Estrutura do ligante succinato.	22
Figura 3. Diferentes modos de ligação do succinato.	22
Figura 4. Perfil ilustrativo de uma curva TG.	24
Figura 5. Perfil de uma curva DTG.	24
Figura 6. Perfil ilustrativo de uma curva DTA.	25
Figura 7. Perfil ilustrativo de uma curva DSC.	26
Figura 8. Difrátogramas de raios X dos succinatos: (a) La, (b) Ce, (c) Eu, (d) Gd, (e) Tb, (f) Dy, (g) Tm, (h) Yb, (i) Lu e (j) Y.	38
Figura 9. Difrátogramas de raios X da primeira série com evidência de isomorfismo: (a) Pr, (b) Nd e (c) Sm.	39
Figura 10. Difrátogramas de raios X da segunda série com evidência de isomorfismo: (a) Ho e (b) Er.	39
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio hexahidratado.	41
Figura 12 a. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de lantânio.	42
Figura 12 b. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de cério.	42
Figura 12 c. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de praseodímio.	43
Figura 12 d. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de neodímio.	43
Figura 12 e. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de samário.	44
Figura 12 f. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de európio.	44
Figura 12 g. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de gadolínio.	45
Figura 12 h. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de térbio.	45

Figura 12 i. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de disprósio.....	46
Figura 12 j. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de hólmio.....	46
Figura 12 k. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de érbio.	47
Figura 12 l. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de túlio.	47
Figura 12 m. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de itérbio.	48
Figura 12 n. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de lutécio.....	48
Figura 12 o. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de ítrio.	49
Figura 13 a. Curvas TG-DTA do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0279 \text{ mg}$).....	53
Figura 13 b. Curvas TG-DTA do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,3772 \text{ mg}$).	54
Figura 13 c. Curvas TG-DTA do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,2812 \text{ mg}$).	56
Figura 13 d. Curvas TG-DTA do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9885 \text{ mg}$).	57
Figura 13 e. Curvas TG-DTA do composto $\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0684 \text{ mg}$).	58
Figura 13 f. Curvas TG-DTA do composto $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1891 \text{ mg}$).	60
Figura 13 g. Curvas TG-DTA do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,2186 \text{ mg}$).....	61
Figura 13 h. Curvas TG-DTA do composto $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1535 \text{ mg}$).	63
Figura 13 i. Curvas TG-DTA do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1453 \text{ mg}$).	64
Figura 13 j. Curvas TG-DTA do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0103 \text{ mg}$).	65
Figura 13 k. Curvas TG-DTA do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1262 \text{ mg}$).	66
Figura 13 l. Curvas TG-DTA do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0964 \text{ mg}$).....	67
Figura 13 m. Curvas TG-DTA do composto $\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0896 \text{ mg}$).	68
Figura 13 n. Curvas TG-DTA do composto $\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0286 \text{ mg}$). ...	70
Figura 13 o. Curvas TG-DTA do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0282 \text{ mg}$).....	71
Figura 14 a. Curvas TG/DTG do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	53
Figura 14 b. Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	55
Figura 14 c. Curvas TG/DTG do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	56
Figura 14 d. Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	58
Figura 14 e. Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	59

Figura 14 f. Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	61
Figura 14 g. Curvas TG/DTG do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	62
Figura 14 h. Curvas DSC do composto $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64
Figura 14 i. Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	65
Figura 14 j. Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	66
Figura 14 k. Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	67
Figura 14 l. Curvas TG/DTG do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	68
Figura 14 m. Curvas TG/DTG do composto $\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	69
Figura 14 n. Curvas TG/DTG do composto $\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	71
Figura 14 o. Curvas TG/DTG do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	72
Figura 15 a. MEV do succinato de samário aquecido até 300 °C; b. 360 °C. ..	73
Figura 16 a. Difrátogramas de raios X do composto de samário aquecido até 300 °C; b. 360 °C.	73
Figura 17 a. Curva DSC do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,042 mg).	74
Figura 17 b. Curva DSC do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,978 mg).	75
Figura 17 c. Curva DSC do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,960 mg).	75
Figura 17 d. Curva DSC do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,022 mg).	76
Figura 17 e. Curva DSC do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,022 mg).	76
Figura 17 f. Curva DSC do composto $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,000 mg).	77
Figura 17 g. Curva DSC do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,024 m).	77
Figura 17 h. Curva DSC do composto $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,002 mg).	78
Figura 17 i. Curva DSC do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,050 mg).	78
Figura 17 j. Curva DSC do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,044 mg).	79
Figura 17 k. Curva DSC do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 2,001 mg).	79
Figura 17 l. Curva DSC do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,969 mg).	80
Figura 17 m. Curva DSC do composto $\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,992 mg).	80
Figura 17 n. Curva DSC do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,954 mg).	81
Figura 17 o. Curva DSC do composto $\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 1,919 mg).	81
Figura 18 a. FTIR 3D da decomposição térmica do succinato de lutécio; b. espectro dos gases liberados nesse processo.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de estabilidade dos lantanídeos(III) e ítrio(III) com EDTA.	30
Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos compostos de succinato e na titulação complexométrica.	31
Tabela 3. Coloração dos compostos formados.	33
Tabela 4. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	36
Tabela 5. Dados espectroscópicos dos succinatos de sódio, lantanídeos e ítrio.	40
Tabela 6. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (%) e temperatura de pico observada para cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.	51
Tabela 7. Temperatura do pico (T_p) e entalpia (ΔH) de desidratação dos compostos.	82

LISTA DE ABREVIATURASE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
L	Litros
g	Grama
ΔT	Variação de temperatura
Δm	Variação de massa
μm	Micrômetro
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda
L	Succinato
mg	Miligrama
mL	Mililitro
Å	Angstron
μL	Microlitro
dQ/dt	Fluxo de calor
I/I_0	Transmitância
$\nu_{as} (COO^-)$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_{sim} (COO^-)$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
$\Delta \nu$	Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EGA	Análise de gases liberados
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
M	Lantanídeos e ítrio
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflectância total atenuada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Sumário

1. Introdução	18
1.1. Terras raras.....	18
1.2. Ácido succínico e succinato	20
1.3. Análise Térmica	23
1.3.1. Termogravimetria (TG)	23
1.3.2. Termogravimetria derivada (DTG)	24
1.3.3. Análise térmica diferencial (DTA).....	25
1.3.4. Caloria exploratória diferencial (DSC).....	25
1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	27
1.5. Difratomia de raios X	29
1.6. Complexometria com EDTA.....	29
2. Objetivos e metodologia.....	30
3. Parte Experimental.....	31
3.1. Reagentes.....	31
3.2. Preparo de soluções e síntese dos compostos.....	32
3.2.1. Preparo das soluções dos íons metálicos.....	32
3.2.2. Preparo dos succinatos metálicos	32
3.3. Análise dos compostos preparados	33
3.3.1. Complexometria.....	33
3.3.2. Difratomia de raios X	34
3.3.3. Análise térmica	34
3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	35
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Difrátogramas de raios X	37
4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	40
4.3. Análise térmica dos compostos.....	49
4.3.1. Curvas TG-DTA simultânea e TG/DTG	49
4.3.2. Curvas DSC	74
4.3.3. Análise dos gases liberados	82
5. Conclusão	84
Referências	85

1. Introdução

1.1. Terras raras

As terras raras são, de acordo com a IUPAC, um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos (Ln), elementos com número atômico entre 57 e 71, ou seja, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), aos quais se juntam o escândio (Sc, $Z = 21$) e o ítrio (Y, $Z = 39$), elementos que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes (LEIGH, 1990).

O termo “terras raras” foi assim designado dado à ocorrência desses elementos em óxidos ou “terras”, na nomenclatura arcaica, mistura de óxidos. Porém, hoje se sabe que sua ocorrência não é rara e sua abundância na litosfera é relativamente alta, com exceção do promécio que não ocorre na natureza. O cério (Ce), primeiro terra rara descoberto, é o mais abundante (44 ppm), enquanto o túlio (Tm), o menos abundante (0,5 ppm), ocorre com maior frequência que a prata (Ag, 0,07 ppm) e o bismuto (Bi, 0,008 ppm). (MARTINS; ISOLANI, 2005)

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

A química dos lantanídeos é predominantemente iônica e são encontrados predominantemente como cátions trivalentes. O ítrio apresenta-se também como cátion trivalente semelhante, e tem raio iônico próximo dos valores do Tb e Dy.

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

Pr_6O_{11} é um caso especial, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} entre Pr_2O_3 e o verdadeiro PrO_2 (ABRÃO, 1994).

Uma característica peculiar dos lantanídeos é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa dessa contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência (LEE, 1999).

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{+3} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{+3} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os lantanídeos são classificados, de acordo com os conceitos de Pearson, como ácidos duros, por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As camadas que participam das ligações dos elementos são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por adsorções e emissões ópticas) implica numa peculiaridade interessante dos íons de terras raras, relacionada com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção. Diferentemente dos metais de transição, os espectros dos terras raras trivalentes apresentam transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão, fato importantíssimo em aplicações tecnológicas que dependem da geração de imagens coloridas (SILVA, 2008).

Os lantanídeos apresentam várias aplicações industriais e biológicas. Na indústria do vidro o cério é um dos elementos mais empregados. Este é utilizado

como óxido a fim de oxidar o ferro presente no vidro (com exceção daqueles de alta qualidade óptica), deste modo o vidro que inicialmente era de coloração verde intensa (por causa do ferro) passa a ter uma coloração amarelo azulada. Para neutralizar este tom resultante é utilizado um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para coloração azul-violeta e Pr para cor verde (MARTINS; ISOLANI, 2005)

A luminescência é outra característica importante dos lantanídeos. Porém, como estes íons não absorvem tão bem a radiação, é necessário a adição de um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo que emite sua luminescência. Materiais muito luminescentes são chamados de fósforos e existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras que são utilizados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. Esses materiais também são usados em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios γ e elétrons) etc (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em sistemas biológicos os elementos terras raras tem sido extensivamente estudados devido às duas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. São usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

1.2. Ácido succínico e succinato

O ácido butanodióico ou ácido succínico, Figura 1, é um ácido dicarboxílico de cadeia alifática e que apresenta fórmula molecular $C_4H_6O_4$. Apresenta-se como um sólido branco, inodoro com ponto de fusão entre 185 – 187 °C e massa molar de 118,09 g mol⁻¹.

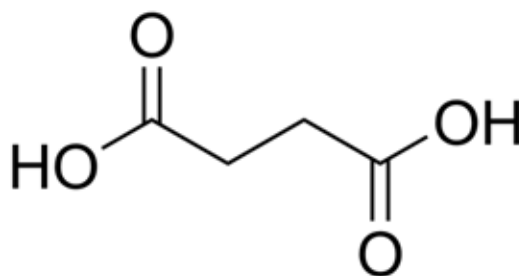


Figura 1. Estrutura do ácido succínico.

Os dicarboxilatos alifáticos apresentam boa liberdade conformacional, que se manifesta pelos vários modos de ligação produzindo uma ampla variedade de novas estruturas. De maneira geral os dicarboxilatos alifáticos exibem as seguintes características (RAO; NATARAJAN; VAIDHYANATHAN, 2004):

- modos de ligação monodentado e/ou bidentado;
- orientação cis-cis, trans-trans ou cis-trans;
- átomo de oxigênio tricoordenado;
- camadas de metal-oxigênio sustentado por pilares ou redes;
- geração de unidades de estruturas secundárias (sigla em inglês, SBUs), atuando como agentes de nivelamento de um lado a outro de seus carboxilatos.

Estas características proporcionam aos dicarboxilatos e espécies relacionadas um poderoso meio de se obter e desenvolver novas estruturas híbridas porosas e outras propriedades.

O ânion succinato, Figura 2, é um ligante bastante interessante devido apresentar diversos modos de ligação e de possuir diversos modos conformacionais oriundos de sua flexibilidade (GHOSHAL et al., 2004), que pode ser observado na Figura 3.

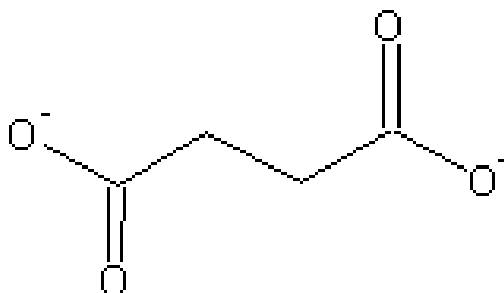


Figura 2. Estrutura do ligante succinato.

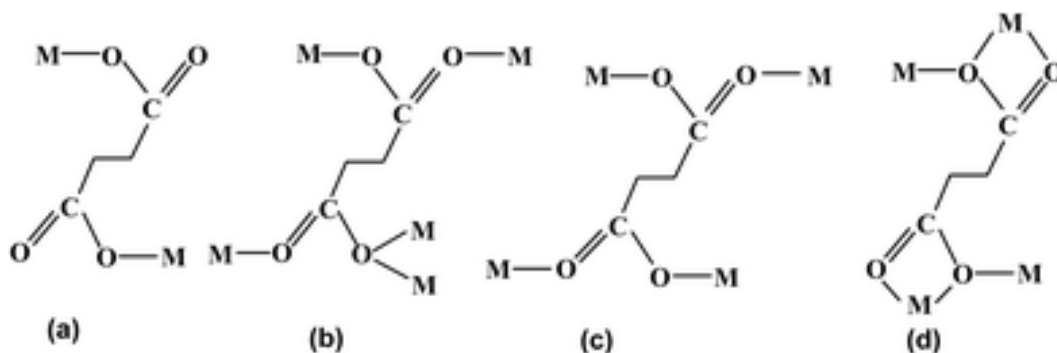


Figura 3. Diferentes modos de ligação do succinato.

Alguns trabalhos envolvendo a síntese e o estudo de alguns succinatos, no estado sólido, são descritos na literatura. Os trabalhos publicados referem-se ao estudo termogravimétrico de elementos terras raras, malonatos e succinatos de ítrio e escândio (AZIKOV; SEREBRENNIKOV, 1967), análise térmica dos succinatos de lantânio e cério (SEVOST'YANOV; DVORNIKOVA, 1971), decomposição térmica dos fumaratos e succinatos de gadolínio (SEVOST'YANOV; DVORNIKOVA, 1971) e itérbio (SEVOST'YANOV; DVORNIKOVA, 1972) e estudos térmicos dos succinatos de praseodímio(III) e disprosio(III) (KAUL; SHARMA, 1991), e tendo sido, todos esses trabalhos, realizados em atmosfera estática.

Outros dois trabalhos envolvem a determinação da entalpia padrão de formação e estudo termogravimétrico dos succinatos de lantânio, samário e hólmio (Panyushkin et al., 2003) e dos succinatos de neodímio e érbio (Shabanova et al.,

2005), porém poucas informações com respeito ao comportamento térmico desses compostos são exploradas.

1.3. Análise Térmica

Análise térmica é, por definição, o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto essa amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (ROUQUEROL, 2007). A análise térmica foi introduzida no Brasil, no início da década de 60, pelo Prof. Gilberto Giesbrecht em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Léa Barbieri e Wesley W. Wendlandt que publicaram uma série de artigos sobre a decomposição térmica dos selenatos e selenitos de terras raras (IONASHIRO, 2005).

Dentre as técnicas termoanalíticas mais difundidas podemos citar a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), detecção de gás desprendido (EGD), entre outras.

1.3.1. Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual massa de uma substância é medida como função da temperatura. As medidas são realizadas em uma termobalança que permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que esta é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais de uma termobalança moderna são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno.

A temperatura do forno e/ou da amostra é determinada por meio de um par termoeletrico, ou mais raramente, através de um termômetro de resistência. A localização do sensor de temperatura deve estar o mais próximo possível da amostra (IONASHIRO, 2005). A Figura 4 ilustra o perfil de uma curva TG.

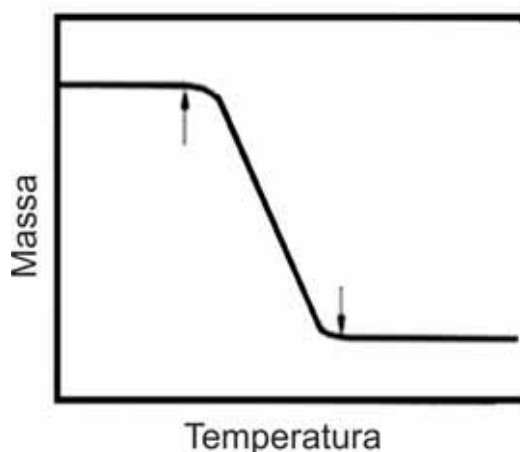


Figura 4. Perfil ilustrativo de uma curva TG.

1.3.2. Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada é a derivada primeira da curva TG, na qual os degraus obtidos nas curvas TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra (IONASHIRO, 2005). A Figura 5 ilustra o perfil de uma curva DTG.

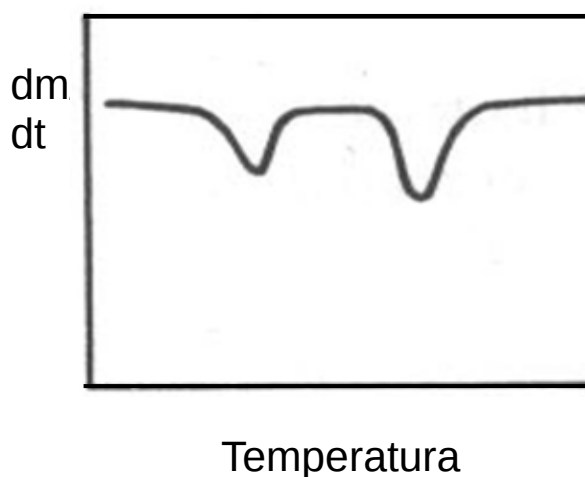


Figura 5. Perfil de uma curva DTG.

1.3.3. Análise térmica diferencial (DTA)

Análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e o material referência termicamente inerte é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com o material de referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os dois primeiros termopares fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro é utilizado para registrar a temperatura do forno (seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos) e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substância ativa presente na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa. A Figura 6 ilustra o perfil de uma curva DTA.

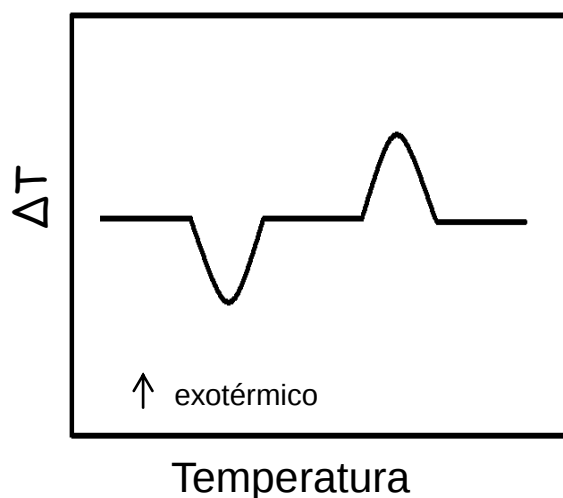


Figura 6. Perfil ilustrativo de uma curva DTA.

1.3.4. Caloria exploratória diferencial (DSC)

A caloria exploratória diferencial é a técnica na qual a diferença de energia entre a amostra e o material referência termicamente inerte é medida como função da temperatura. As medidas de DSC são feitas em um calorímetro. A Figura 7 ilustra o perfil de uma curva DSC.

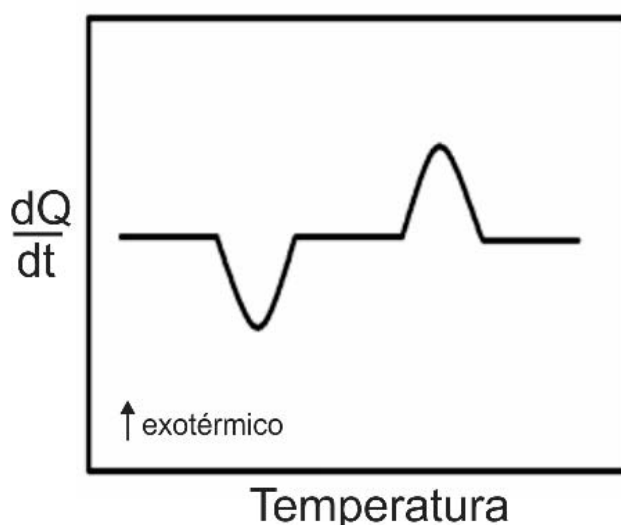


Figura 7. Perfil ilustrativo de uma curva DSC.

Através das técnicas DTA e DSC os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação-redução podem ser acompanhadas. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos (picos para baixo), enquanto cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (picos para cima).

As técnicas DSC e DTA fornecem informações semelhantes, mas possuem vantagens e desvantagens uma em relação à outra. A curva DTA não fornece informações quantitativas sobre os processos exotérmicos ou endotérmicos, mas possui a vantagem de ser utilizada em altas temperaturas (2400 °C). Na DSC a variação de entalpia que ocorre nas transformações da amostra durante o aquecimento pode ser medida quantitativamente. Uma desvantagem da DSC em relação à DTA é que, nesta técnica, o intervalo de temperatura é relativamente baixo, no máximo até 750 °C e usando cadinho de alumínio o máximo de temperatura é 600 °C (IONASHIRO, 2005).

1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho consiste na investigação da interação entre a radiação infravermelha e a matéria. Quando uma substância é exposta a radiações de infravermelho, a quantidade de radiação absorvida é diferente para cada componente, por isso é uma das técnicas mais utilizadas na identificação da função química.

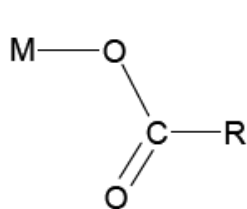
No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e das microondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Na química de coordenação essa 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 frequência (4000 – 600 cm^{-1}) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região, obtêm-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante, enquanto que na região de média frequência, as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem às vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido (NAKAMOTO, 1997). A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações em frequência e intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas (DEACON; PHILLIPS, 1980).

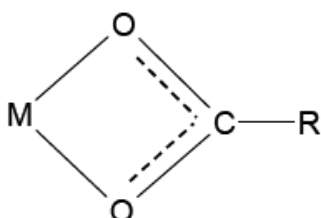
Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O–H e C=O. As vibrações de estiramento O-H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} (dímero). Devido à formação de ligação de hidrogênio forte os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado

sólido e líquido, isto faz com que a ligação C=O enfraqueça, provocando absorção em frequências mais baixas do que as observadas em monômeros.

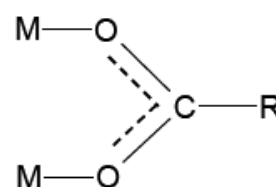
Quando os ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem, e são substituídas por duas bandas referentes ao grupo carboxilato. O íon carboxilato (COO^-) dá origem a duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{assim}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_{sim}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . As formas mais comuns de coordenação do íon carboxilato ao metal são (NAKAMOTO, 1997; DEACON; PHILLIPS, 1980):



I



II



III

onde

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

Por meio de estudos de espectroscopia na região do infravermelho, determinação estrutural por difração de raios X de muitos compostos de acetatos e trifluoroacetatos e considerando o valor de Δ como a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], chegaram-se as seguintes conclusões: valores de Δ muito maiores do que os observados em compostos iônicos do mesmo ligante são indicativos de coordenação unidentado (estrutura I); valores de Δ bastante inferiores àqueles referentes aos compostos de natureza iônica é indicativo de que o grupo carboxilato atua de forma quelante e/ou ponte; valores de Δ muito pequenos geralmente indicam que o grupo carboxilato atua como quelante – bidentado (estrutura II) ou uma combinação de quelante e ponte (estruturas II e III) se não houver ligações curtas de metal-metal (DEACON; PHILLIPS, 1980).

1.5. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é uma técnica espectroscópica que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Por difratometria de raios X de múltiplos cristais pode-se analisar a estrutura de monocristais, heteroestruturas epitaxiais e filmes finos quanto à perfeição, uniformidade e propriedades de interfaces, mapeamento do espaço recíproco etc (KLUG; ALEXANDER, 1974; SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após, a colisão como elétron, muda sua trajetória mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Portanto, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

As condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) (KLUG; ALEXANDER, 1974; SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades atômicas ou eletrônicas, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (KLUG; ALEXANDER, 1974; SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

1.6. Complexometria com EDTA

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica (SILLÉN; MARTELL, 1964). Isso devido às elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, Tabela 1, são

associadas à capacidade do ligante agir como um quelato hexadentado, o qual formam complexos octaédricos com vários íons.

Tabela 1. Constantes de estabilidade dos lantanídeos(III) e ítrio(III) com EDTA.

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

2. Objetivos e metodologia

Os objetivos do presente trabalho foram sintetizar e caracterizar os succinatos de lantanídeos(III), exceto o promécio, e de ítrio(III) no estado sólido. Esses compostos deverão ser investigados utilizando-se métodos convencionais, análise elementar, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho, termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR).

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no preparo dos succinatos de lantanídeos foram de grau analítico, com pureza maior que 99% e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados nas sínteses dos compostos de succinato e na titulação complexométrica.

Reagentes	Procedência
Acetato de amônio	MERCK
EDTA (sal dissódico)	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK
Succinato de sódio	Sigma-Aldrich
HCl	J. T. BAKER
NaOH	MERCK
La ₂ O ₃	MERCK
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich Chem. Co
Pr ₆ O ₁₁	Sigma
Nd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Eu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Gd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Tb ₄ O ₇	Aldrich Chem. Co
Dy ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Ho ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Er ₂ O ₃	Sigma
Tm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Yb ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
Lu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co
YCl ₃ ·9H ₂ O	Aldrich Chem. Co

3.2. Preparo de soluções e síntese dos compostos

3.2.1. Preparo das soluções dos íons metálicos

Os cloretos metálicos foram preparados a partir dos óxidos metálicos correspondentes (com exceção do cério e ítrio, que foram preparados a partir do nitrato e cloreto, respectivamente) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporadas, até próximo à secura, a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os resíduos remanescentes foram dissolvidos em água destilada, transferidos para balão volumétricos e diluídos de modo a obter soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os pHs das soluções foram ajustados em aproximadamente 5 utilizando solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções aquosa de nitrato de cério(III) e de cloreto de ítrio(III) foram preparadas por pesagem direta dos respectivos sais.

3.2.2. Preparo dos succinatos metálicos

Às soluções quentes dos metais foi adicionada lentamente e sob constante agitação, solução do ligante ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em ligeiro excesso, até precipitação quantitativa dos íons metálicos. Os precipitados foram lavados com água destilada até eliminação dos íons cloretos ou nitratos, filtrados em papel de filtro Whatman nº 42, secos e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio. Os compostos apresentaram cores características dos metais como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Coloração dos compostos formados.

Composto	Cor
Lantânio	Branca
Cério	Amarela
Praseodímio	Verde
Neodímio	Lilás
Samário	Branca
Európio	Branca
Gadolínio	Branca
Térbio	Branca
Disprósio	Branca
Hólmio	Amarela
Érbio	Rosa
Túlio	Branca
Itérbio	Branca
Lutécio	Branca
Ítrio	Branca

3.3. Análise dos compostos preparados

3.3.1. Complexometria

O teor total dos íons metálicos nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA dissódico, conforme a técnica descrita por Ionashiro e Colaboradores (IONASHIRO; GRANER; ZUANON, 1983).

Foi calcinado 0,1 g (pesado com precisão de 0,1 mg) dos compostos em uma mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béquer de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos dissolvidos em água destilada e transferidos para balão volumétrico de 50 mL. Alíquotas de 5mL foram tituladas, em triplicata, com auxílio de uma bureta de pistão com precisão de $2,5 \times 10^{-3}$ mL, utilizando solução de EDTA dissódico $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ como agente complexante, solução sólida de alaranjado de

xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador e solução de acetato de amônio 2 mol L^{-1} para tamponar o meio.

3.3.2. Difractometria de raios X

O grau de cristalinidade dos compostos foi verificado, utilizando-se o difratômetro Rigaku RINT 2000, com anodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.3.3. Análise térmica

3.3.3.1. Termogravimetria e Análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

As curvas TG-DTA foram obtidas no equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960. Este sistema é constituído de um comparador de massas horizontal com capacidade máxima de 2000 mg, precisão de $\pm 1\%$ e sensibilidade de $0,1 \text{ }\mu\text{g}$, forno capaz de operar no intervalo de temperatura de 25 a 1500°C e um sistema de termopares controlados por um programa computacional Thermal Solutions da TA Instruments, versão 4.2E. As calibrações recomendadas foram realizadas e comparadas com uma curva TG-DTA de padrão oxalato de cálcio.

A análise das amostras foi realizada no intervalo de 30 a 1000°C , numa razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} . Foi utilizado como suporte de amostra cadinhos de α -alumina ($70 \text{ }\mu\text{L}$) e a massa pesada de amostra foi da ordem de 7mg.

3.3.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no analisador DSC Q10 da TA Instruments. Esse sistema opera de temperatura ambiente a 725°C e é controlado pelo programa computacional Thermal Solutions da TA Instruments, versão 4.2E. O suporte da amostra e o cadinho referência utilizados foram alumínio com tampa perfurada, ambos colocados sobre um sensor térmico metálico responsável pela medida de fluxo de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra.

A análise das amostras foi realizada no intervalo de 30 a 600 °C, numa razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 50 mL min⁻¹. A massa pesada da amostra foi da ordem de 2 mg.

3.3.3.3. Análise dos gases liberados

Os experimentos de TG-DSC/FTIR foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DSC, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer. A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de 225 °C. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 250 °C. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4 cm⁻¹, na região compreendida entre 4000 – 600 cm⁻¹, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com janela de Ge.

4. Resultados e Discussão

Os dados analíticos e termoanalíticos, apresentados na Tabela 4, obtidos, respectivamente, através da análise elementar, da titulometria de complexação com EDTA e das curvas TG permitiram determinar o número de moléculas de água de hidratação, o teor do metal e do ligante dos compostos, uma vez que a decomposição térmica desses, em atmosfera de ar, produz um resíduo de estequiometria conhecida.

Tabela 4. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	Óxido de lantanídeo (%)			L (perda) (%)		H ₂ O (%)		C (%)		H (%)		Resíduo Final
	Calc.	TG	EDTA	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	A.E.	Calc.	A.E.	
$\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45,50	45,24	45,90	41,92	41,83	12,58	12,93	20,12	20,42	3,10	2,80	La_2O_3
$\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47,91	47,76	47,75	39,55	39,48	12,54	12,76	20,06	20,41	3,09	3,34	CeO_2
$\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48,49	48,38	48,59	41,24	41,52	10,27	10,10	20,53	20,35	2,88	2,81	Pr_6O_{11}
$\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,54	47,56	47,93	42,29	42,14	10,17	10,30	20,33	20,49	2,85	2,50	Nd_2O_3
$\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47,18	47,48	47,43	40,63	40,43	12,19	12,09	19,50	20,01	3,01	2,78	Sm_2O_3
$\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48,60	48,45	48,84	41,45	41,35	9,95	10,20	19,90	19,40	2,79	3,00	Eu_2O_3
$\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48,15	47,94	48,65	39,89	40,22	11,96	11,84	19,16	19,32	2,95	2,80	Gd_2O_3
$\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50,64	50,71	51,24	39,60	39,57	9,76	9,72	19,52	19,18	2,74	2,81	Tb_4O_7
$\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	49,45	49,54	49,04	39,81	39,63	10,74	10,83	19,11	19,36	2,81	2,90	Dy_2O_3
$\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50,37	50,50	50,02	40,02	39,81	9,61	9,69	19,21	19,30	2,69	2,55	Ho_2O_3
$\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	50,08	50,37	50,67	39,30	38,93	10,62	10,70	18,87	18,50	2,78	2,95	Er_2O_3
$\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	50,30	50,36	50,61	39,13	38,95	10,57	10,69	18,79	18,53	2,76	2,61	Tm_2O_3
$\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	48,56	48,71	48,03	37,01	36,69	14,43	14,60	17,76	17,64	3,11	3,25	Yb_2O_3
$\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	47,74	47,83	47,29	36,01	36,11	16,25	16,06	17,32	17,65	3,28	3,15	Lu_2O_3
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	37,19	36,92	37,45	49,45	49,57	13,36	13,51	23,74	23,82	3,49	3,14	Y_2O_3

Ln: lantanídeos; L: succinato.

A estequiometria dos compostos foi determinada conforme demonstrado no Esquema 1, a partir dos dados obtidos da curva TG e está de acordo com a fórmula geral $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os lantanídeos, L o ligante succinato e $n = 4$ (Pr, Nd, Eu, Tb, Ho), 4,5 (Dy, Er, Tm, Y), 5 (La, Ce, Sm, Gd), 6,5 (Yb) ou 7,5 (Lu).

Cálculo da fórmula mínima, com dados da Tabela 4:

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{12,93 \%}{18,02} = \frac{0,7142}{0,2777} = 2,5 \times 2 = 5,0$$

$$\text{Ligante} = \frac{41,89 \%}{100,08} = \frac{0,4549}{0,2777} = 1,5 \times 2 = 3,0$$

$$\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3 = \frac{45,24 \%}{162,91} = \frac{0,2777}{0,2777} = 1,0 \times 2 = 2,0$$



Esquema 1. Cálculo para determinação da estequiometria do succinato de lantânio(III)

4.1. Difractogramas de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó mostram que todos os compostos foram obtidos com baixa cristalinidade, Figura 8, e com evidência de formação de duas séries isomórficas, uma para os compostos de praseodímio, neodímio e samário, Figura 9, e outra para os compostos de hólmio e érbio, Figura 10.

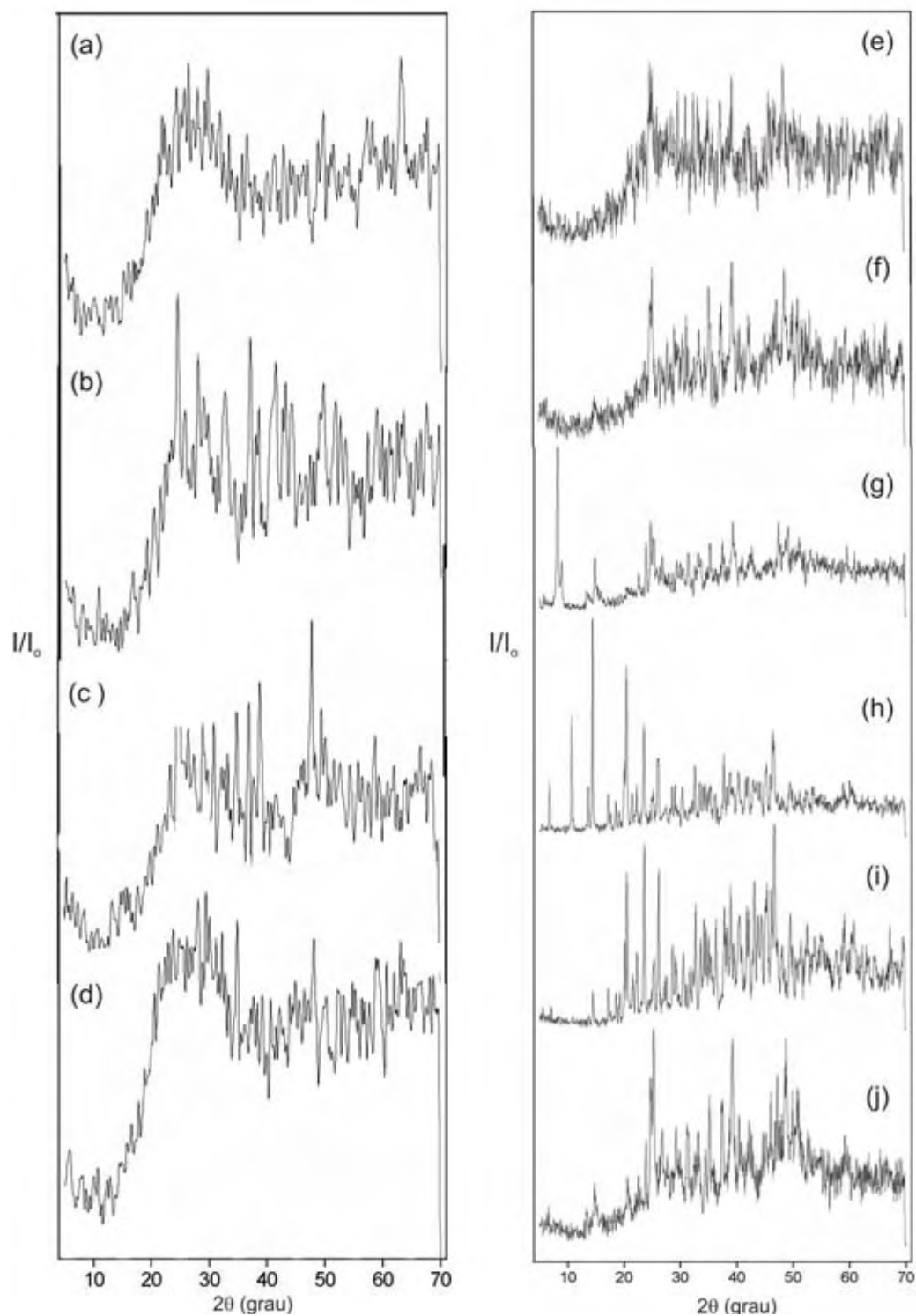


Figura 8. Difratogramas de raios X dos succinatos: (a) La, (b) Ce, (c) Eu, (d) Gd, (e) Tb, (f) Dy, (g) Tm, (h) Yb, (i) Lu e (j) Y.

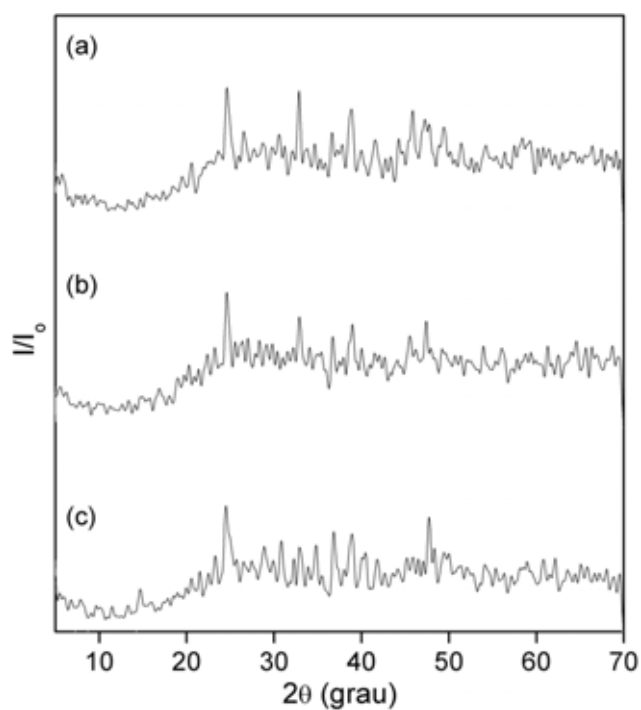


Figura 9. Difratomogramas de raios X da primeira série com evidência de isomorfismo: (a) Pr, (b) Nd e (c) Sm.

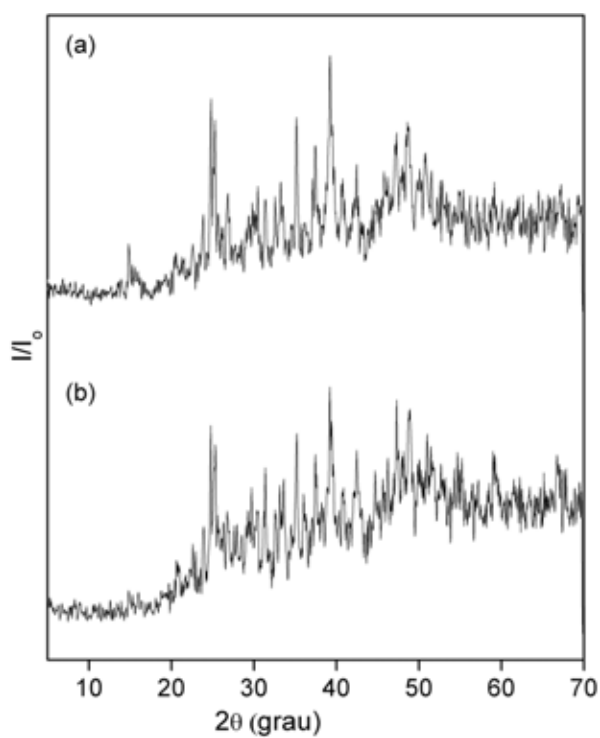


Figura 10. Difratomogramas de raios X da segunda série com evidência de isomorfismo: (a) Ho e (b) Er.

A diferença no grau de cristalinidade dos compostos deve-se à agitação e/ou à velocidade de adição da solução do ligante na solução do metal que não foi rigorosamente controlada, como já observada para outros compostos (CAIRES et al., 2009), ou também à diferença de solubilidade dos compostos sintetizados.

4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os dados espectroscópicos obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho dos succinatos de sódio, de lantanídeos e de ítrio estão apresentados na Tabela 5. O estudo foi focado principalmente no intervalo de $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ devido a esta região ser potencialmente mais informativa na tentativa de atribuir os sítios de coordenação.

Tabela 5. Dados espectroscópicos dos succinatos de sódio, lantanídeos e ítrio.

Compostos	$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\nu (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{sim}})$
$\text{Na}_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3360/3255 m	1535 f	1401 m	134
$\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3370 m	1601/1528 f	1423 m	178/105
$\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3378 m	1603/1530 f	1426 m	177/104
$\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3303 m	1575/1519 f	1433/1405 m	142/114
$\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3304 m	1576/1520 f	1433/1405 m	143/115
$\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3300 m	1580/1524 f	1434/1406 m	146/118
$\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3305 m	1582/1531 f	1434/1407 m	148/124
$\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3298 m	1581/1523 f	1435/1407 m	146/116
$\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3300 m	1583 f /1528 m	1435/1408 m	148/120
$\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	3297 m	1583 f /1528 m	1435/1408 m	148/120
$\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3298 m	1584 f /1529 m	1435/1408 m	149/121
$\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	3294 m	1586 f /1528 m	1435/1409 m	151/119
$\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	3299 m	1588 f /1531 m	1436/1410 m	152/121
$\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	3228 m	1568/1541 f	1452/1402 m	116/139
$\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	3223 m	1572/1540 f	1453/1409 m	119/131
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	3299 m	1587 s /1536 m	1436/1409 m	151/127

No espectro de $\text{Na}_2\text{L}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Figura 11, há uma forte banda em 1535 cm^{-1} e uma banda de média intensidade localizada em 1401 cm^{-1} atribuídas ao modo de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

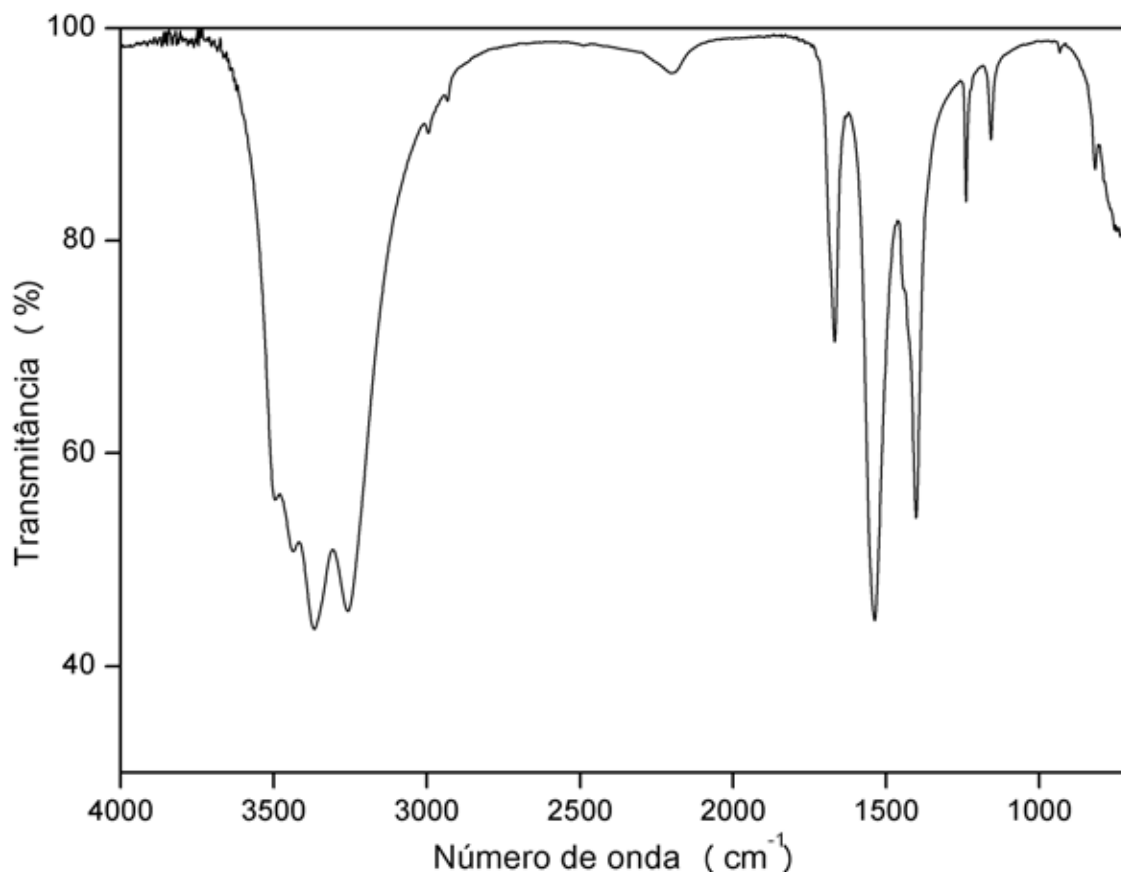


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de sódio hexahidratado.

Para todos os compostos, os espectros de absorção na região do infravermelho, Figuras 12 a – o, mostram duas bandas correspondentes ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato, isso sugere que o ligante está coordenado aos centros metálicos de diferentes formas. Com base nos valores calculados, o $\Delta\nu$ para esses compostos sugerem que os lantanídeos estão ligados ao grupo carboxilato por ligação unidentada e/ou bidentada em ponte e/ou bidentada quelante (DEACON; PHILLIPS, 1980).

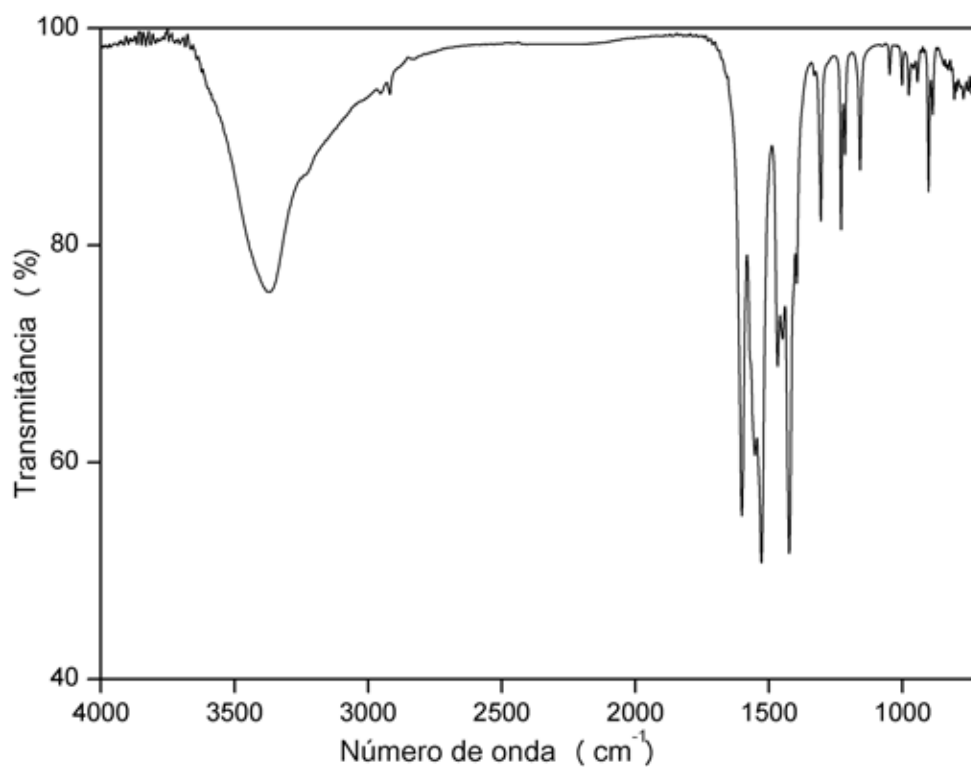


Figura 12 a. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de lantânio.

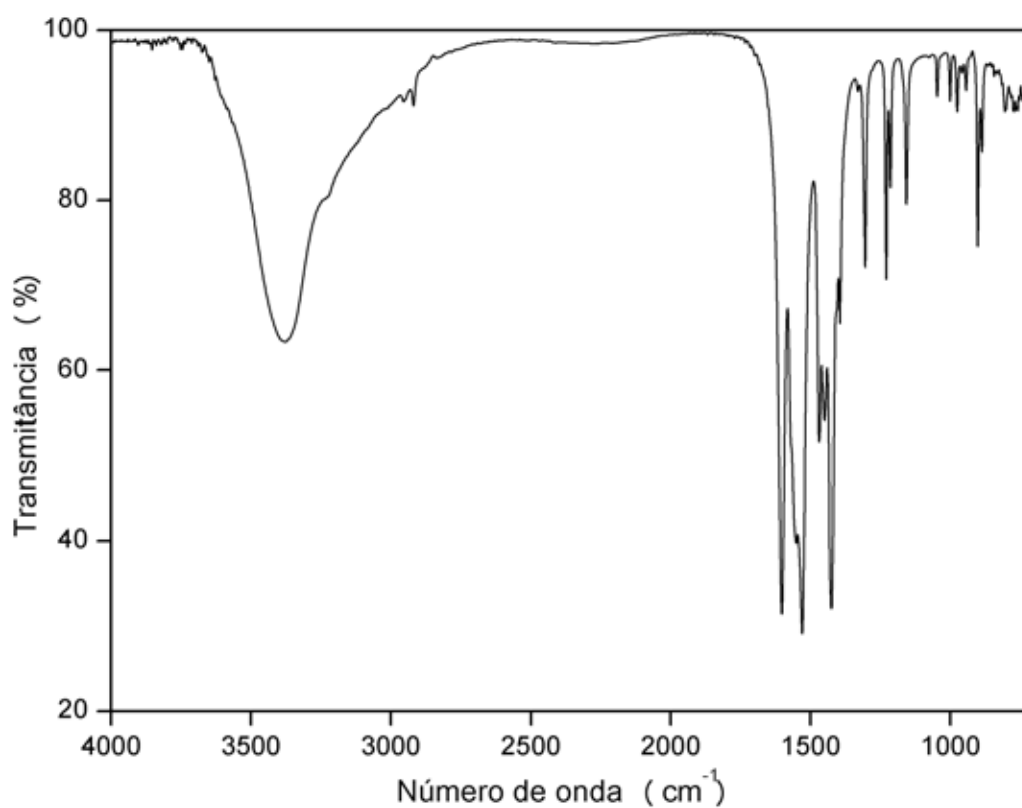


Figura 12 b. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de cério.

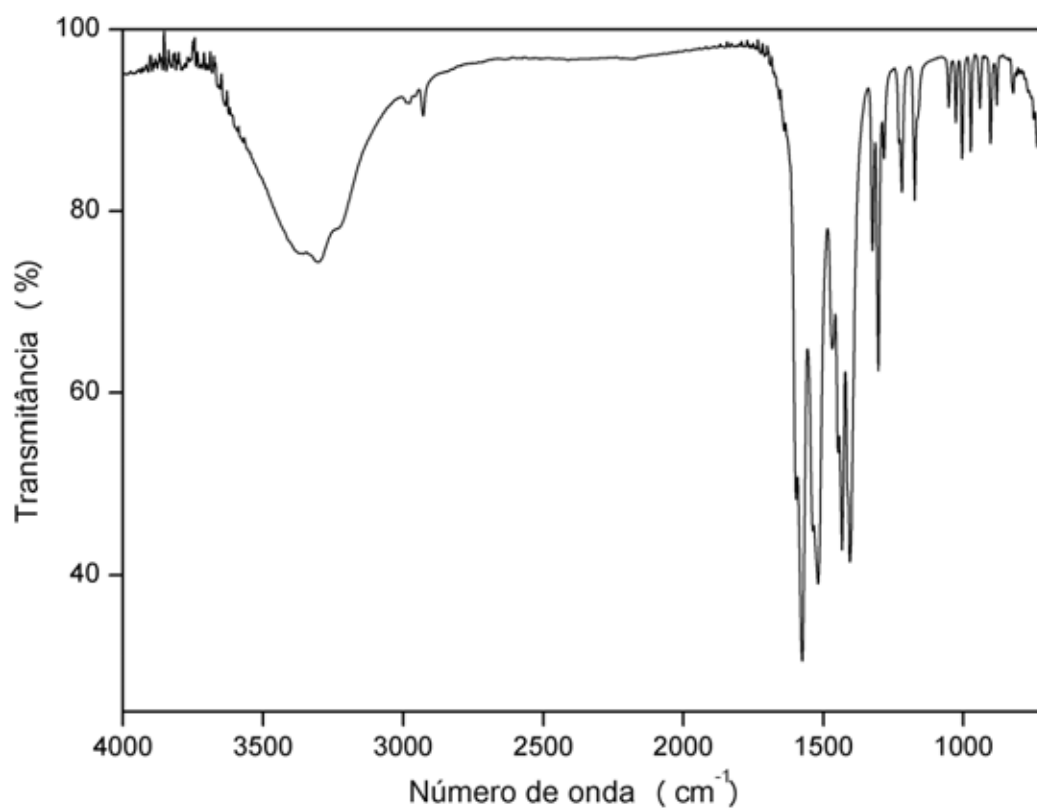


Figura 12 c. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de praseodímio.

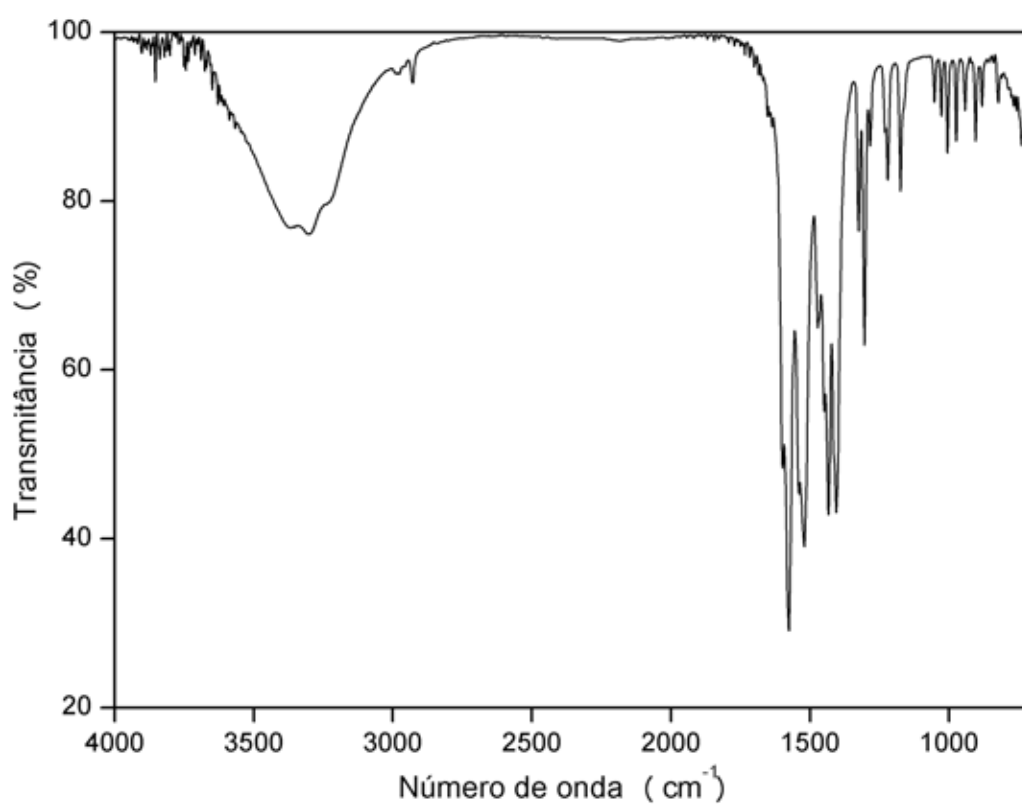


Figura 12 d. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de neodímio.

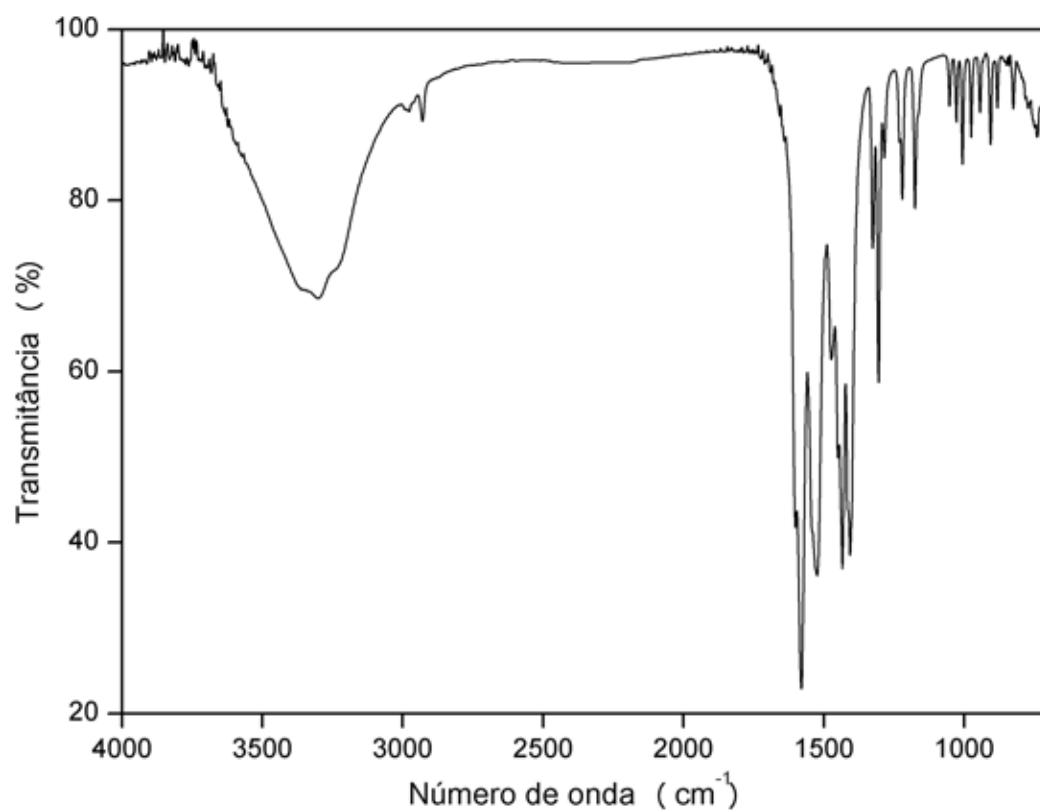


Figura 12 e. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de samário.

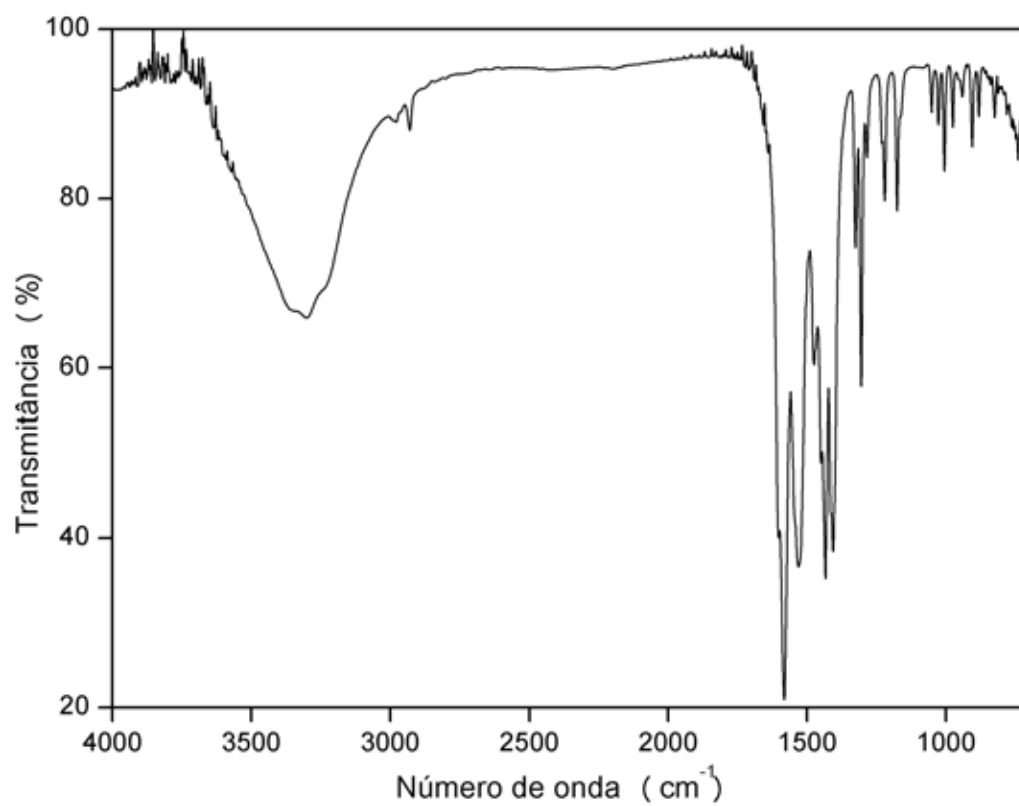


Figura 12 f. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de európio.

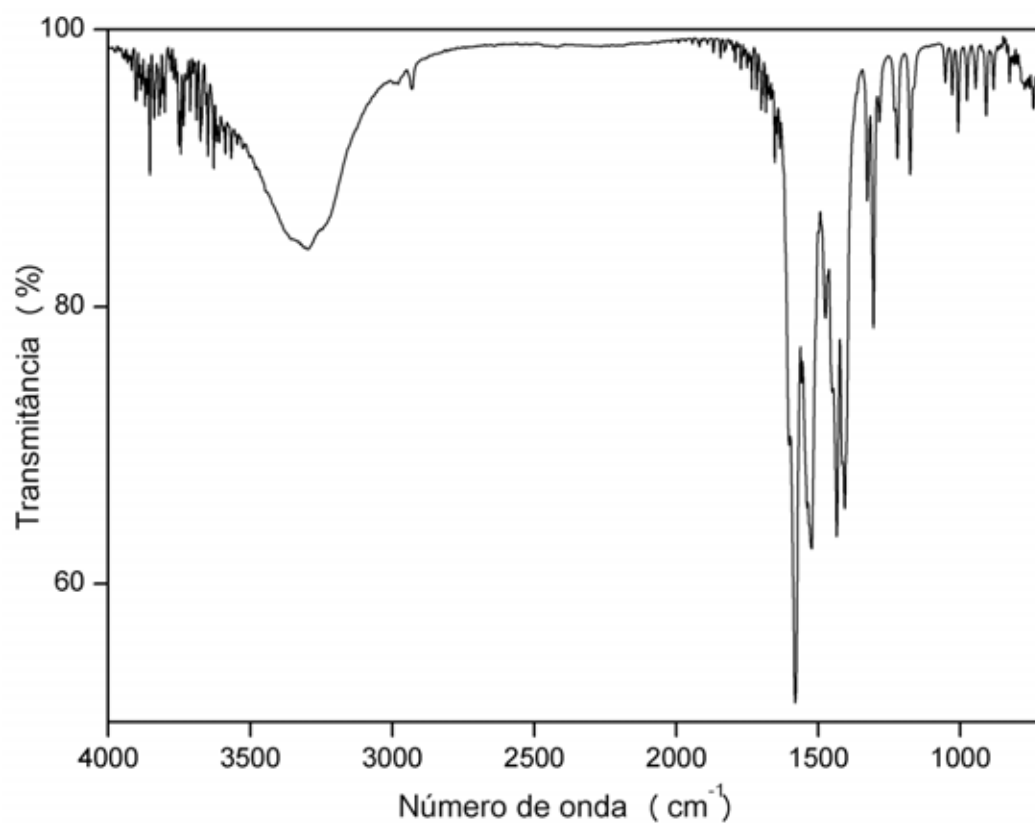


Figura 12 g. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de gadolínio.

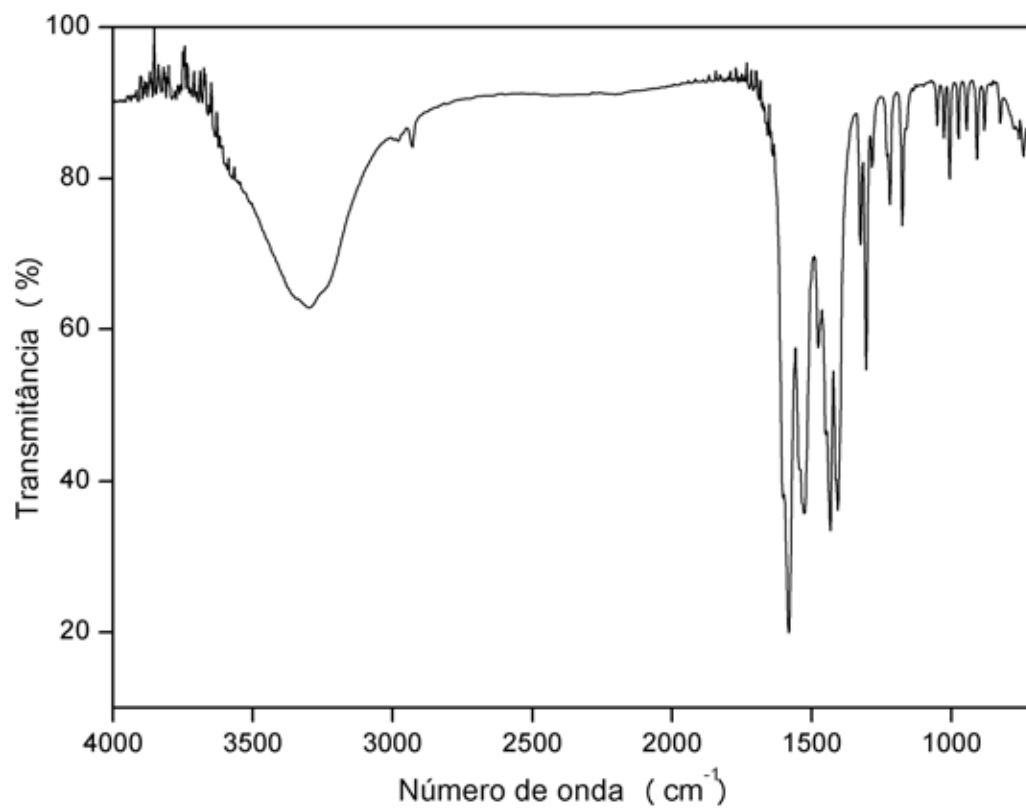


Figura 12 h. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de térbio.

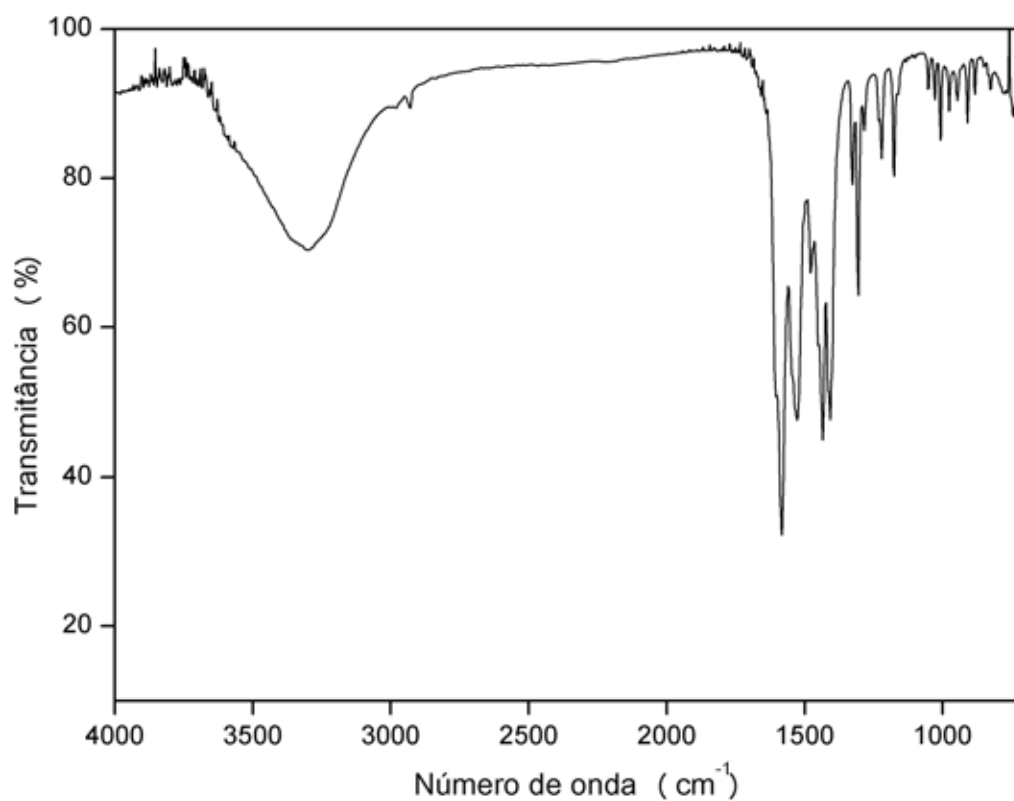


Figura 12 i. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de disprósio.

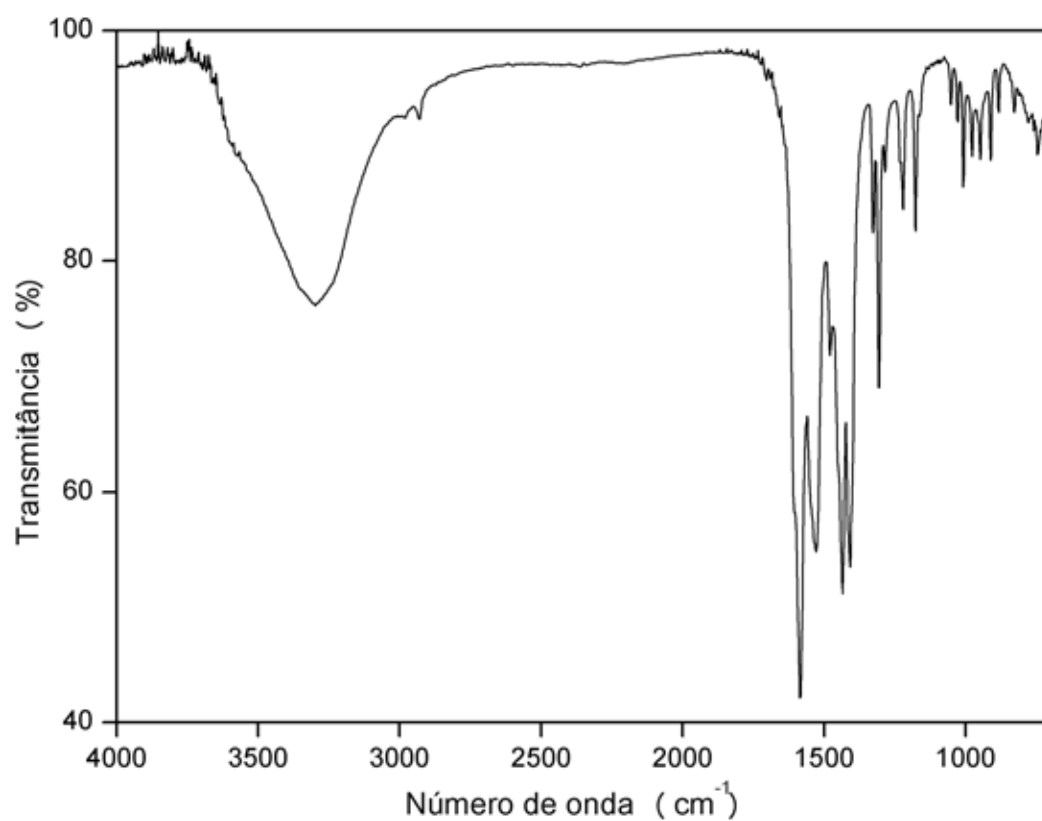


Figura 12 j. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de hólmio.

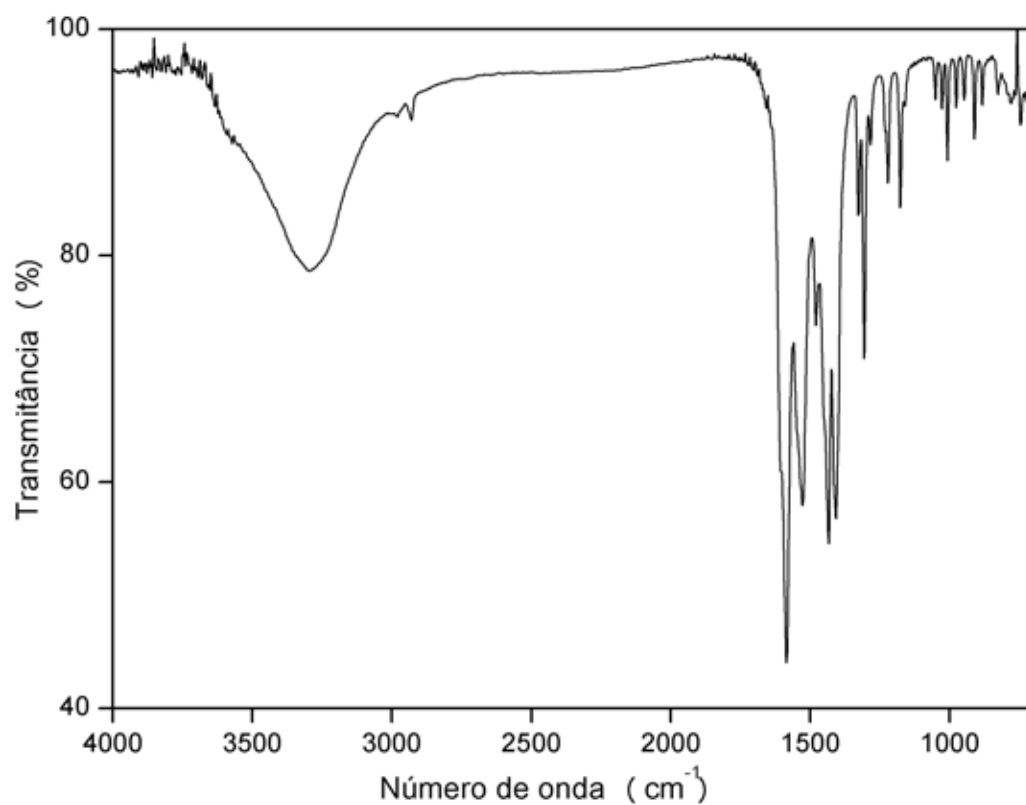


Figura 12 k. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de érbio.

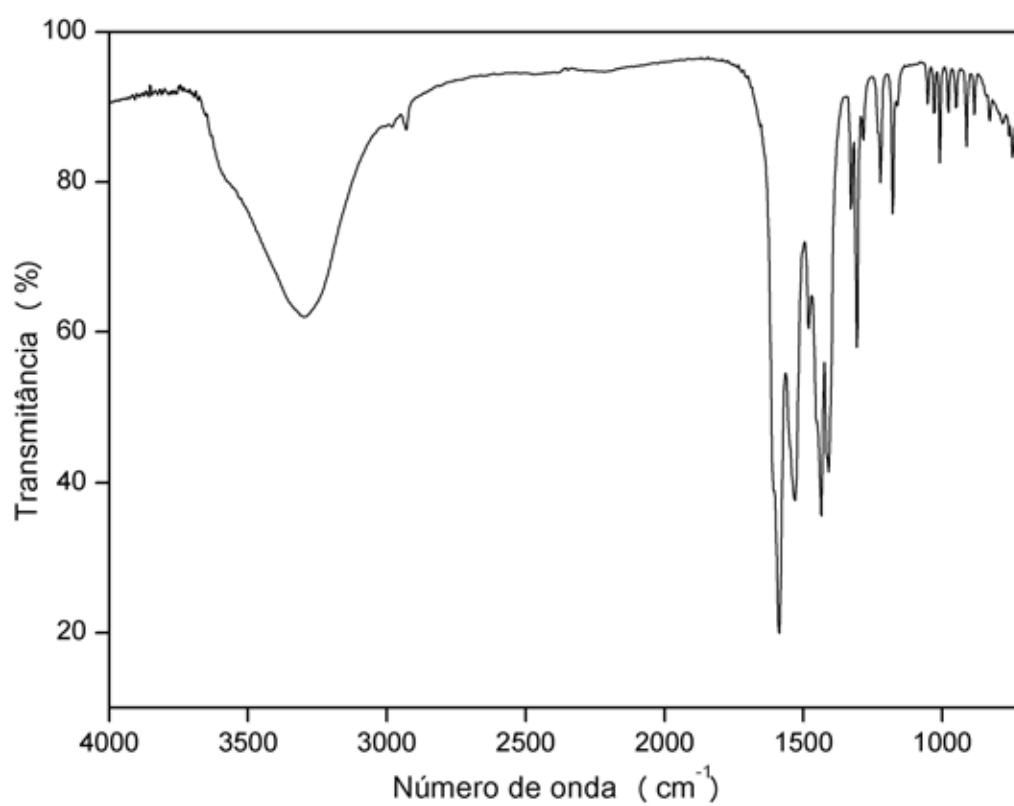


Figura 12 l. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de túlio.

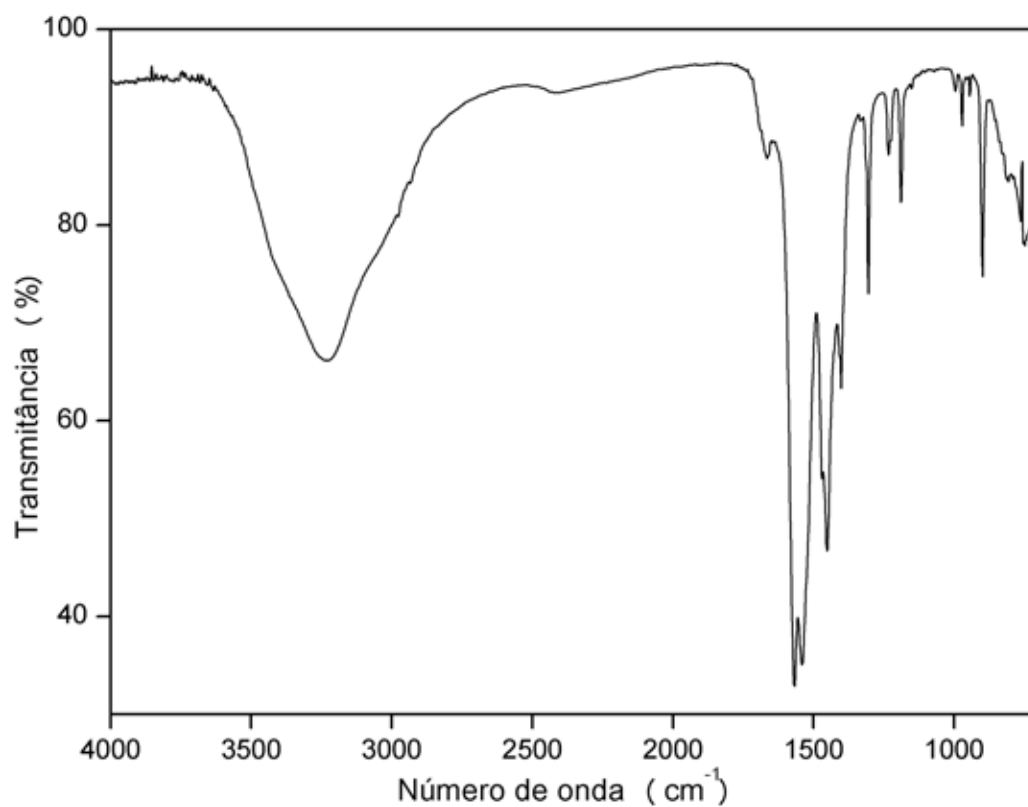


Figura 12 m. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de itérbio.

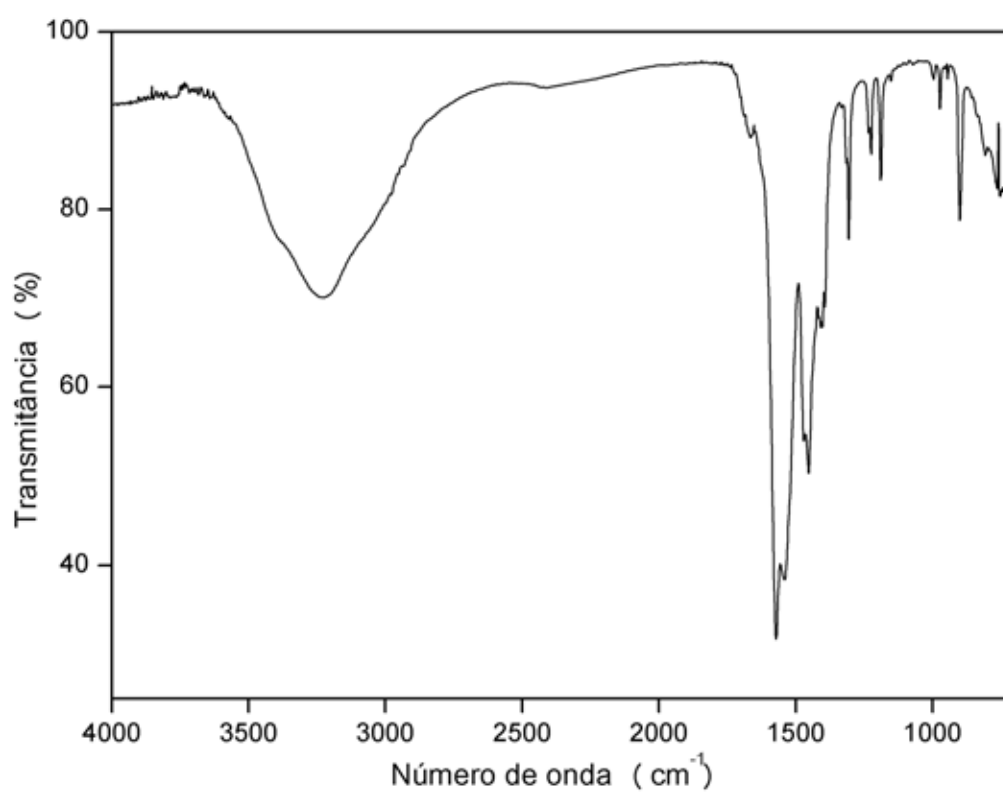


Figura 12 n. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de lutécio.

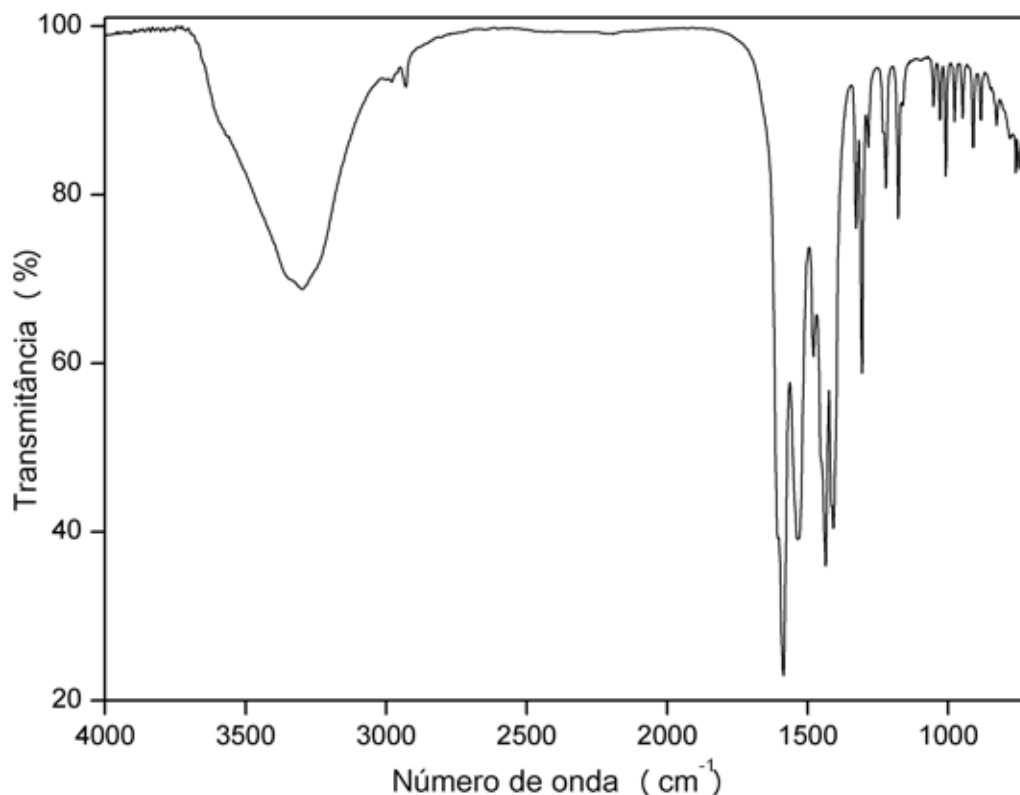


Figura 12 o. Espectro de absorção na região do infravermelho do succinato de ítrio.

4.3. Análise térmica dos compostos

4.3.1. Curvas TG-DTA simultânea e TG/DTG

As curvas TG-DTA e TG/DTG mostram que as decomposições térmicas dos compostos ocorrem em etapas consecutivas e/ou sobrepostas. A estabilidade dos compostos anidros (I) e a temperatura final de decomposição (II) obtida pela curva TG dependem da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

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

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

As curvas TG-DTA simultânea e TG/DTG são apresentadas nas Figuras 13 a – o e 14 a – o, respectivamente. As curvas TG-DTA mostram perdas de massa em duas (Ce), três (Yb, Lu), quatro (La, Eu, Gd, Tb – Tm, Y), cinco (Pr, Sm) e seis (Nd) etapas consecutivas e/ou sobrepostas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas de massa ou devido a eventos físicos; já as curvas TG/DTG mostram que as perdas de massa ocorrem em mais etapas, evidenciando que os processos são bem mais complexos que os observados nas

curvas TG. Os detalhes dos eventos térmicos (perdas de massa, intervalos de temperatura e temperaturas de pico) são apresentados na Tabela 6. As discussões acerca da decomposição dos compostos foram feitas baseadas nas curvas TG-DTA.

Tabela 6. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (%) e temperatura de pico observada para cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Compostos		Etapas						Fenômeno físico
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta	Sexta	
La ₂ L ₃ ·5H ₂ O	θ (°C)	30 - 190	365 - 450	450 - 525	525 - 800	-	-	-
	Δm (%)	12,93	7,64	19,31	14,88	-	-	-
	pico (°C)	165 (↓)	-	490 (↑)	730 (↑)	-	-	-
Ce ₂ L ₃ ·5H ₂ O	θ (°C)	30 - 170	340 - 415	-	-	-	-	-
	Δm (%)	12,76	39,48	-	-	-	-	-
	pico (°C)	155 (↓)	415 (↑)	-	-	-	-	-
Pr ₂ L ₃ ·4H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	180 - 230	365 - 430	430 - 475	475 - 680	-	-
	Δm (%)	5,00	5,10	7,90	27,69	5,93	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	210 (↓)	385 (↓)	465 (↑)	-	-	-
Nd ₂ L ₃ ·4H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	180 - 230	365 - 425	425 - 475	475 - 580	580 - 670	-
	Δm (%)	5,10	5,20	8,10	21,07	7,70	5,27	-
	pico (°C)	80 (↓)	220 (↓)	380 (↓)/410 (↑)	460 (↑)	545 (↑)	650 (↓)	-
Sm ₂ L ₃ ·5H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	165 - 225	375 - 435	435 - 470	470 - 670	-	-
	Δm (%)	7,30	4,79	8,51	25,0	6,92	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	215 (↓)	400 (↓)	470 (↑)	565 (↑)	-	320 (↑)
Eu ₂ L ₃ ·4H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	160 - 220	340 - 430	430 - 690	-	-	-
	Δm (%)	5,20	5,00	32,69	8,66	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	210 (↓)	420 (↑)	-	-	-	320 (↑)
Gd ₂ L ₃ ·5H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	155 - 220	390 - 485	485 - 720	-	-	-
	Δm (%)	7,10	4,74	33,29	6,93	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	210 (↓)	420 (↓)/ 480 (↑)	585 (↑)	-	-	325 (↑)
Tb ₂ L ₃ ·4H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	150 - 205	390 - 490	490 - 700	-	-	-
	Δm (%)	4,70	4,86	37,24	2,33	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	200 (↓)	480 (↑)	-	-	-	310 (↑)
Dy ₂ L ₃ ·4,5H ₂ O	θ (°C)	30 - 100	150 - 200	390 - 490	490 - 730	-	-	-
	Δm (%)	6,03	4,80	35,46	5,31	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	190 (↓)	435, 480 (↑)	-	-	-	310 (↑)
Ho ₂ L ₃ ·4H ₂ O	θ (°C)	30 - 105	125 - 190	390 - 490	490 - 800	-	-	-
	Δm (%)	4,94	4,75	35,46	4,35	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	180 (↓)	435, 480 (↑)	-	-	-	-
Er ₂ L ₃ ·4,5H ₂ O	θ (°C)	30 - 105	125 - 180	390 - 490	490 - 745	-	-	-
	Δm (%)	5,90	4,80	35,97	2,96	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	175 (↓)	475 (↑)	-	-	-	-
Tm ₂ L ₃ ·4,5H ₂ O	θ (°C)	30 - 110	120 - 175	360 - 475	475 - 800	-	-	-
	Δm (%)	5,89	4,80	29,90	9,05	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	165 (↓)	460 (↑)	-	-	-	-

	θ (°C)	60 - 110	110 - 170	390 - 495	-	-	-	-
$\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	Δm (%)	5,90	8,70	36,69	-	-	-	345 (↑)
	pico (°C)	100 (↓)	150 (↓)	485 (↑)	-	-	-	-
	θ (°C)	50 - 110	110 - 170	355 - 495	-	-	-	-
$\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	Δm (%)	7,74	8,42	36,01	-	-	-	-
	pico (°C)	100 (↓)	145 (↓)	490 (↑)	-	-	-	-
	θ (°C)	30 - 110	135 - 190	370 - 490	490 - 700	-	-	-
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	Δm (%)	7,38	6,13	41,94	7,63	-	-	-
	pico (°C)	80 (↓)	180 (↓)	480 (↑)	-	-	-	-

L: succinato; ↓: endotérmico; ↑: exotérmico

Succinato de lantânio. As curvas TG-DTA e TG/DTG do succinato de lantânio são apresentadas na Figura 13 a e 14 a. A primeira perda de massa até 190 °C, correspondendo a um pico endotérmico em 165 °C é devido desidratação com perda de 5 H₂O (Calc. = 12,58 %; TG = 12,93 %). Depois da desidratação o composto anidro é estável até 365 °C e a partir desta temperatura, a decomposição térmica ocorre em três etapas entre 365 – 450, 450 – 525 e 525 – 800 °C, com perdas de 7,64, 19,31 e 14,88 %, respectivamente, correspondendo a picos exotérmicos em 490 e 730 °C atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Nenhum evento térmico correspondente a primeira perda de massa do composto anidro é observado na curva DTA e isso é, provavelmente, devido ao calor envolvido nessa etapa ser insuficiente para produzir um evento térmico ou estarem ocorrendo nessa etapa reações endo e exotérmica não resultando saldo de calor.

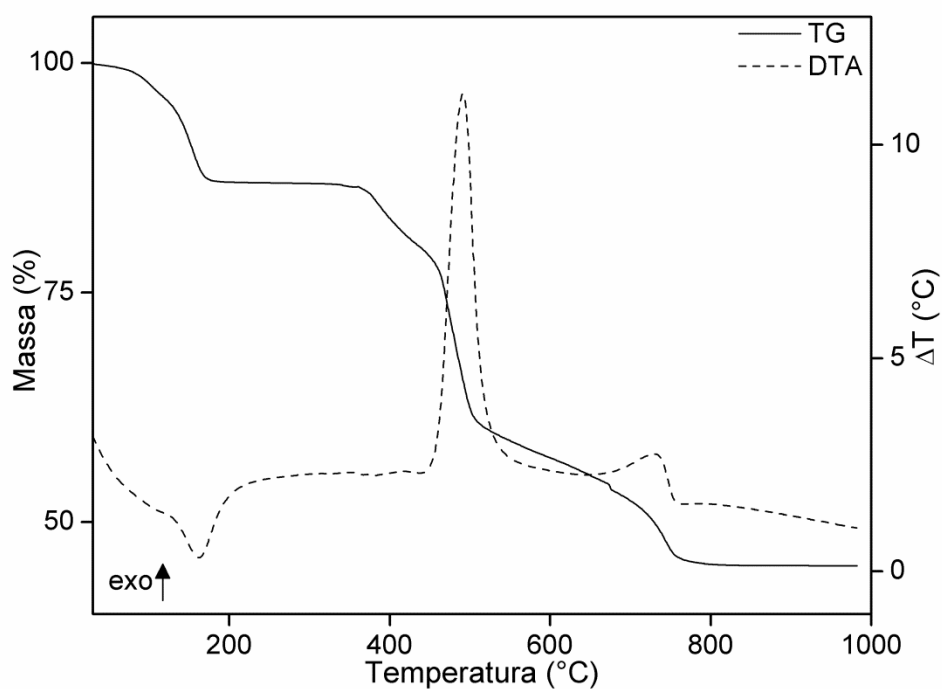


Figura 13 a. Curvas TG-DTA do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0279 mg).

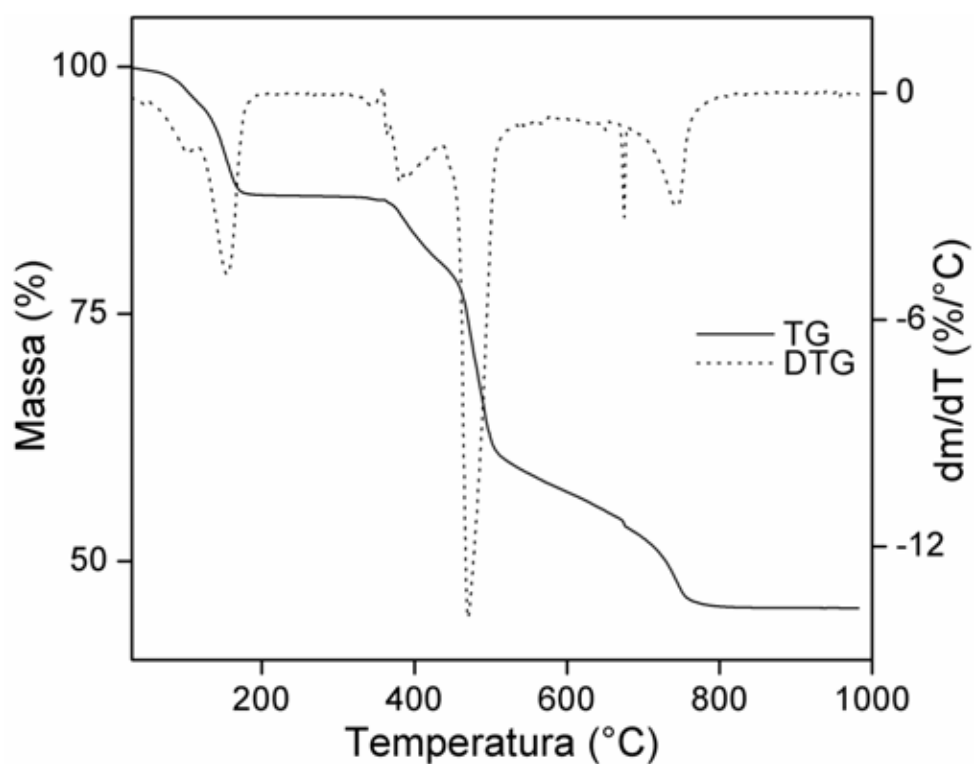


Figura 14 a. Curvas TG/DTG do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A perda de massa total até 800 $^{\circ}\text{C}$ está em concordância com a formação de La_2O_3 como resíduo final (Calc. = 54,50 %, TG = 54,76 %).

Succinato de cério. As curvas TG-DTA e TG/DTG do succinato de cério são apresentadas nas Figuras 13 b e 14 b. A primeira perda de massa até 170 °C, correspondendo a um endotérmico em 155 °C é devido desidratação com perda de 5 H₂O (Calc. = 12,54 %; TG = 12,76 %). O composto anidro é estável até 340 °C e a partir dessa temperatura a decomposição térmica ocorre em uma única etapa até 415 °C correspondendo a um pico exotérmico nessa mesma temperatura atribuído a oxidação do Ce(III) ao Ce(IV), juntamente com a oxidação da matéria orgânica. A menor estabilidade térmica do composto de cério já foi observada para outros compostos de cério (LOCATELLI et al., 2007; CARVALHO et al., 2009).

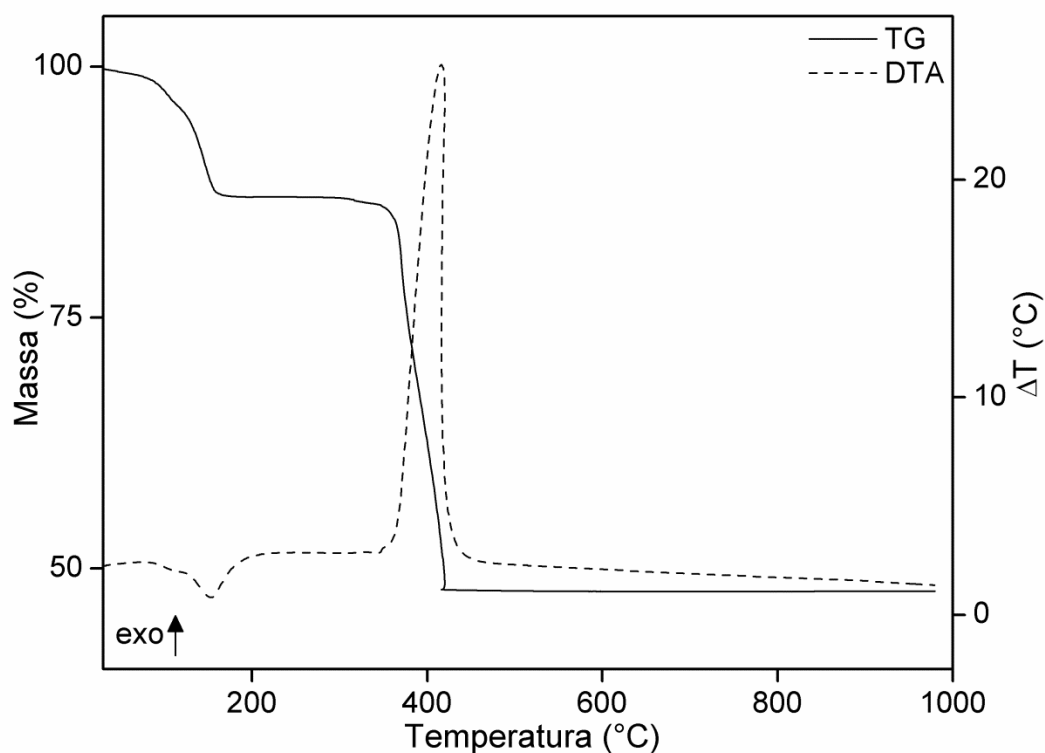


Figura 13 b. Curvas TG-DTA do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,3772$ mg).

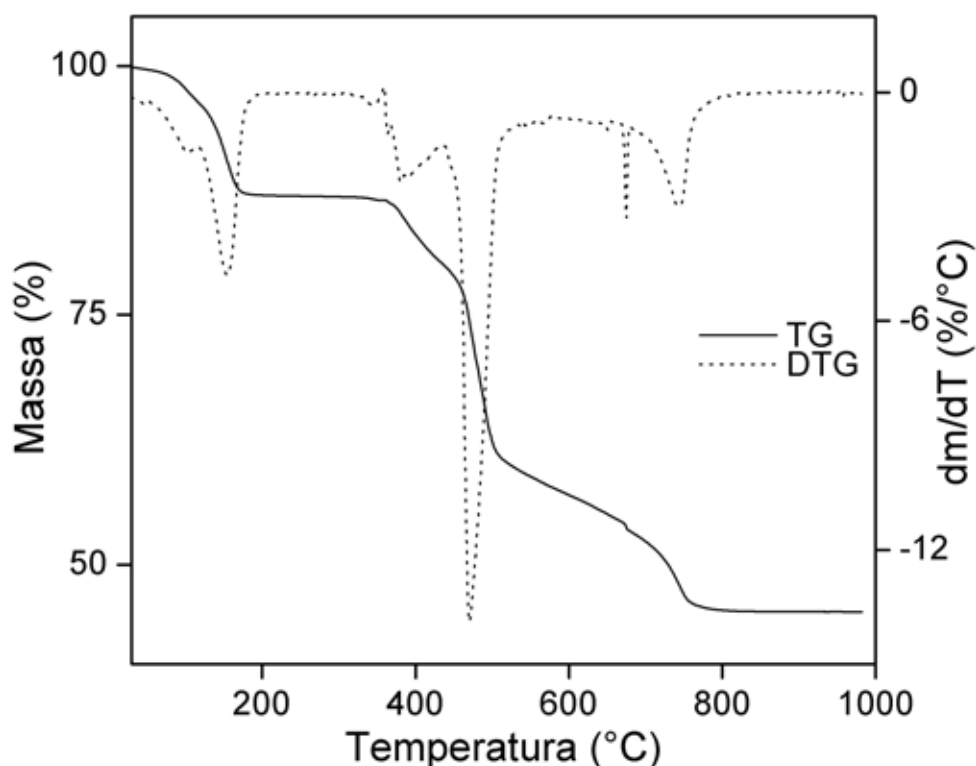


Figura 14 b. Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

A perda de massa total até 415 °C está em concordância com a formação de CeO_2 como resíduo final (Calc. = 52,09 %, TG = 52,24 %).

Succinato de neodímio. As curvas TG-DTA e TG/DTG do succinato de neodímio são apresentadas nas Figuras 13 c e 14c. As duas primeiras perdas de massa nos intervalos entre 30 – 100 e 180 – 230 °C, correspondendo a picos endotérmicos em 80 e 220 °C, são devido às desidratações com perdas de 2 H_2O em cada etapa (Calc. = 5,15 %, TG = 5,10 e 5,20 %, respectivamente). O composto anidro é estável até 365 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 365 – 425, 425 – 475, 475 – 580 e 580 – 670 °C, com perdas de 8,10, 21,07, 7,70 e 5,27 %, respectivamente, correspondendo a picos endotérmicos em 380 e 650 °C e exotérmicos em 410, 460 e 545 °C, atribuídos a decomposição térmica e/ou oxidação dos produtos desprendidos durante a decomposição térmica.

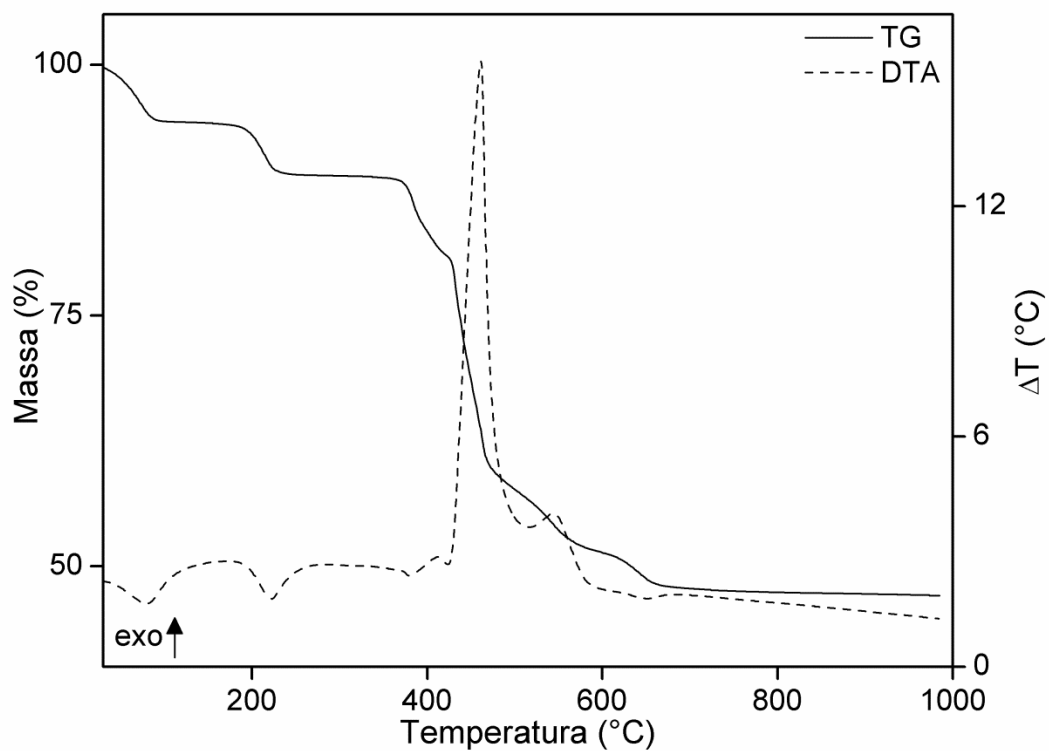


Figura 13 c. Curvas TG-DTA do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,2812 \text{ mg}$).

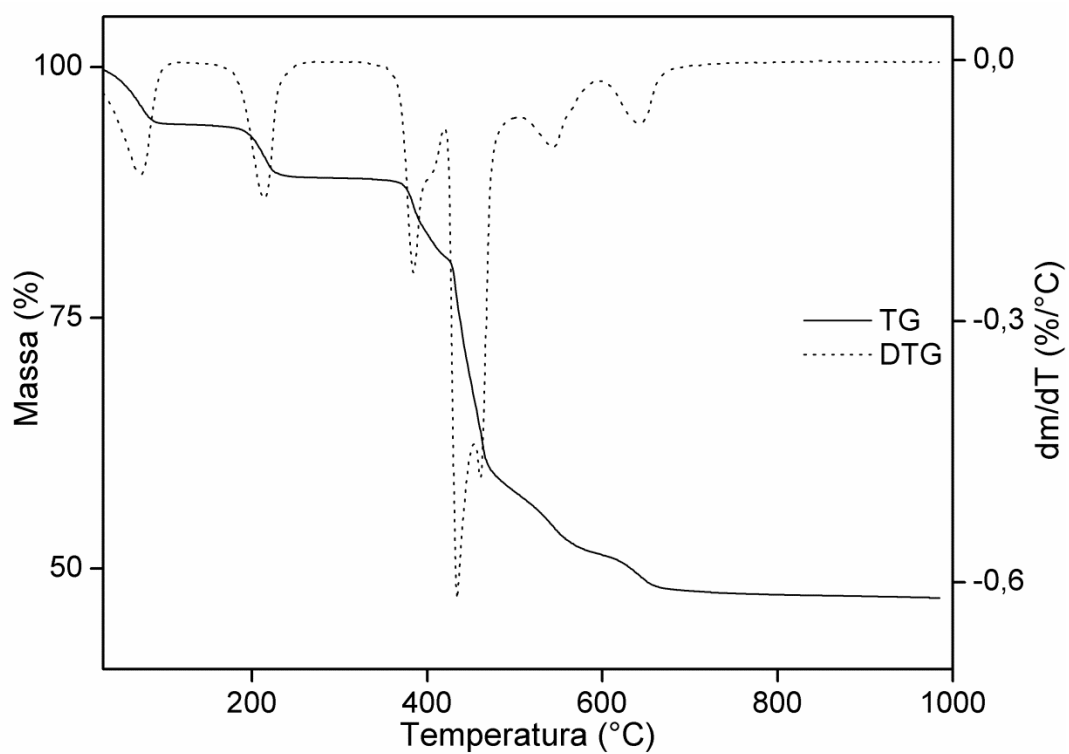


Figura 14 c. Curvas TG/DTG do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A perda de massa total até 670 °C está em concordância com a formação de Nd_2O_3 , como resíduo final (Calc. = 52,46 %; TG = 52,44 %).

Succinatos de praseodímio e samário. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos succinatos de praseodímio e samário são apresentadas nas Figuras 13 e – d e 14 e – d, respectivamente. As duas primeiras perdas de massa entre 30 – 100 °C (Pr e Sm) e 180 – 230 °C (Pr) ou 165 – 225 °C (Sm), correspondendo aos picos endotérmicos em 80 °C (Pr e Sm) e 210 °C (Pr) ou 215 °C (Sm), são devido a desidratação com perda de 2 H_2O em cada etapa (Pr) (Calc. = 5,14 %, TG = 5,00 e 5,10 %) ou 3 e 2 H_2O (Sm) (Calc. = 7,31 e 4,88 %; TG = 7,30 e 4,79 %, respectivamente).

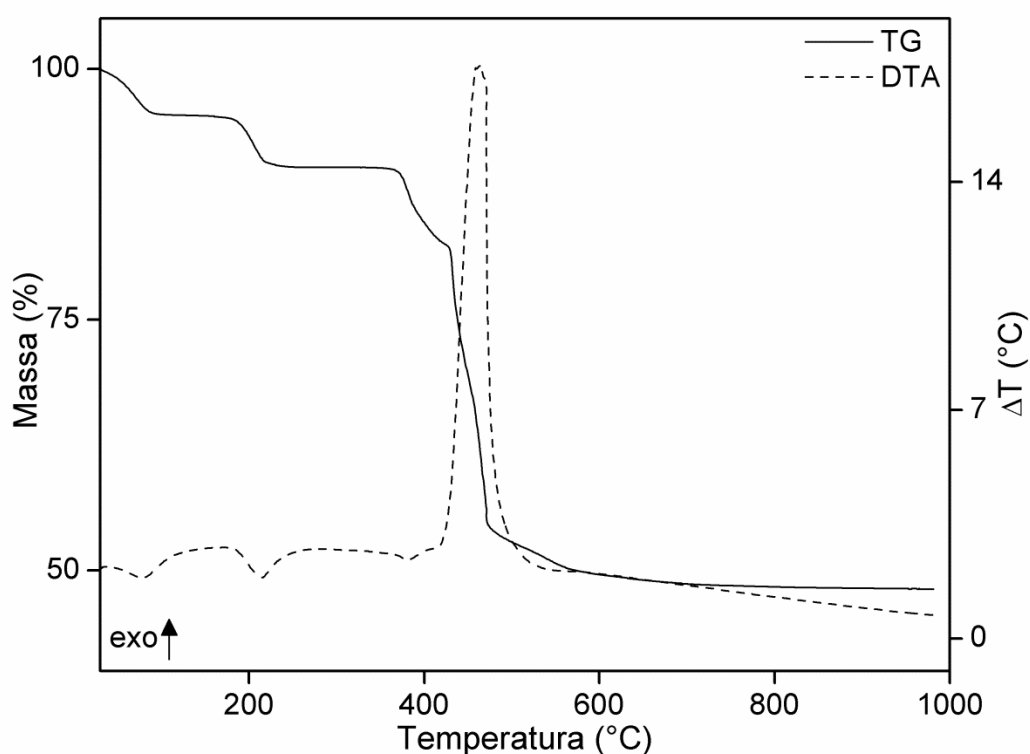


Figura 13 d. Curvas TG-DTA do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 6,9885$ mg).

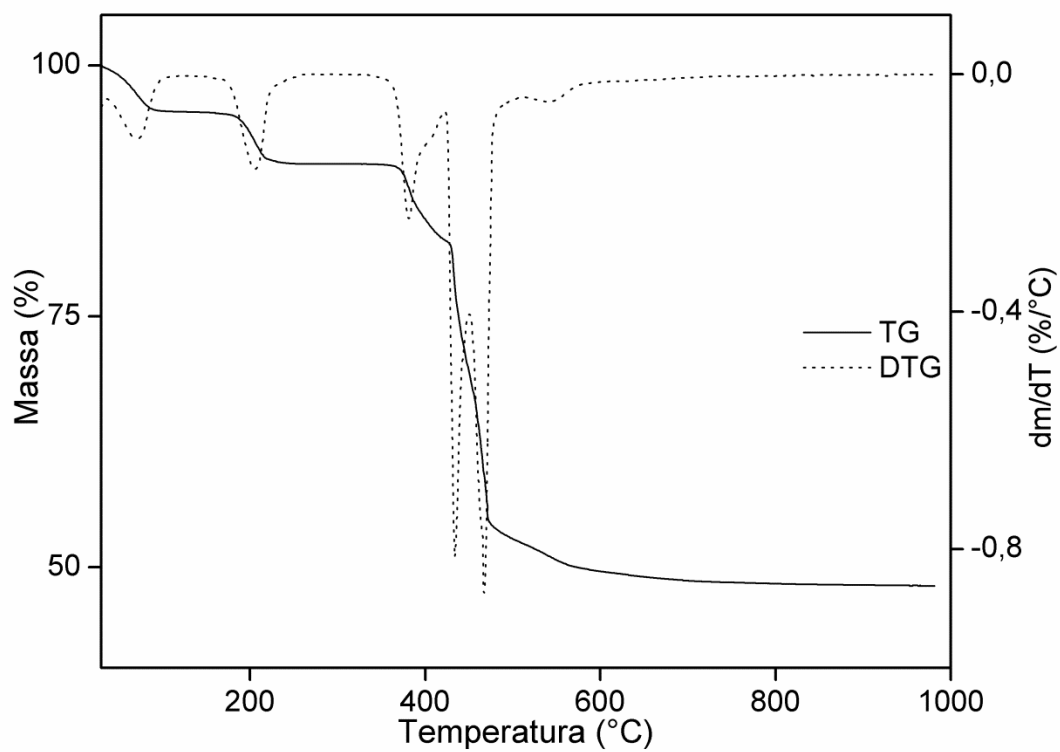


Figura 14 d. Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

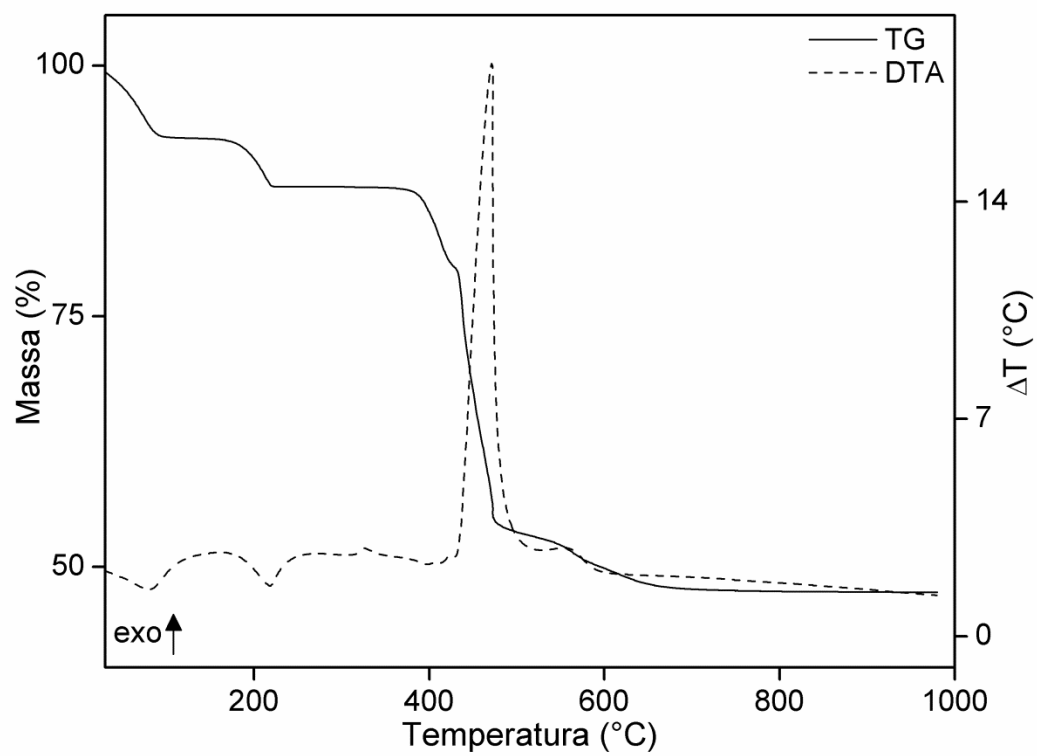


Figura 13 e. Curvas TG-DTA do composto $\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0684 \text{ mg}$).

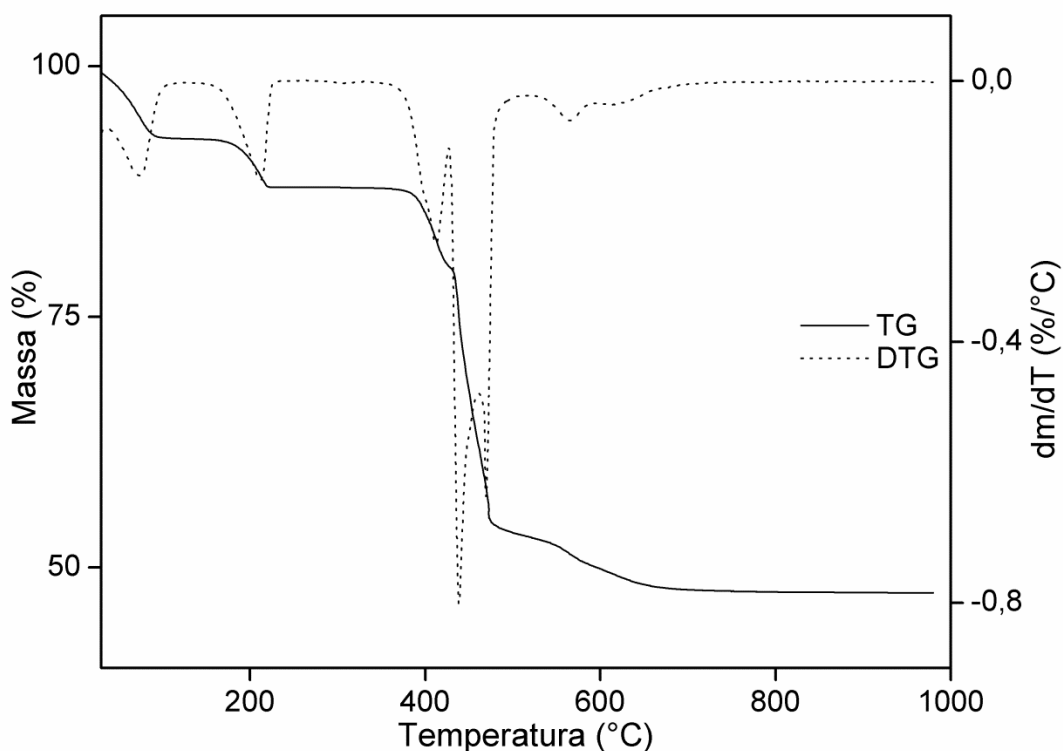


Figura 14 e. Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Os compostos anidros são estáveis até 365 °C (Pr) e 375 °C (Sm) e acima dessas temperaturas as decomposições térmicas ocorrem em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas entre 365 – 430, 430 – 475 e 475 – 680 °C (Pr) ou 375 – 435, 435 – 470 e 470 – 670 °C (Sm), com perdas de 7,90, 27,69, 5,93 % (Pr) e 8,51, 25,0 e 6,92 % (Sm), respectivamente. Em correspondência com as perdas de massa nas curvas TG, a curva DTA mostrou picos endotérmicos 385 °C (Pr) e 400 °C (Sm) e picos exotérmicos em 465 °C (Pr) ou 470 e 565 °C (Sm), que são atribuídos a decomposição térmica e oxidação de produtos desprendidos durante a decomposição térmica.

A total perda de massa até 680 °C (Pr) e 670 °C (Sm) está em concordância com a formação de Pr_6O_{11} (Calc. = 51,51 %; TG = 51,62 %) e Sm_2O_3 (Calc. = 52,82 %; TG = 52,52 %), como resíduos finais.

Succinatos de európio e gadolínio. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos succinatos de európio e gadolínio são apresentadas nas Figuras 13 f – g e 14 f – g, respectivamente. As duas primeiras perdas de massa entre 30 – 100 °C (Eu e Gd) e 160 – 220 °C (Eu) ou 155 – 220 °C (Gd), correspondendo aos picos endotérmicos em 80 e 210 °C (Eu e Gd), são devido às desidratações com perdas de 2 H₂O em cada etapa (Eu) (Calc. = 4,98 %; TG = 5,20 e 5,00 %) ou 3 e 2 H₂O (Gd) (Calc. = 7,18 e 4,78 %; TG = 7,10 e 4,74 %), respectivamente.

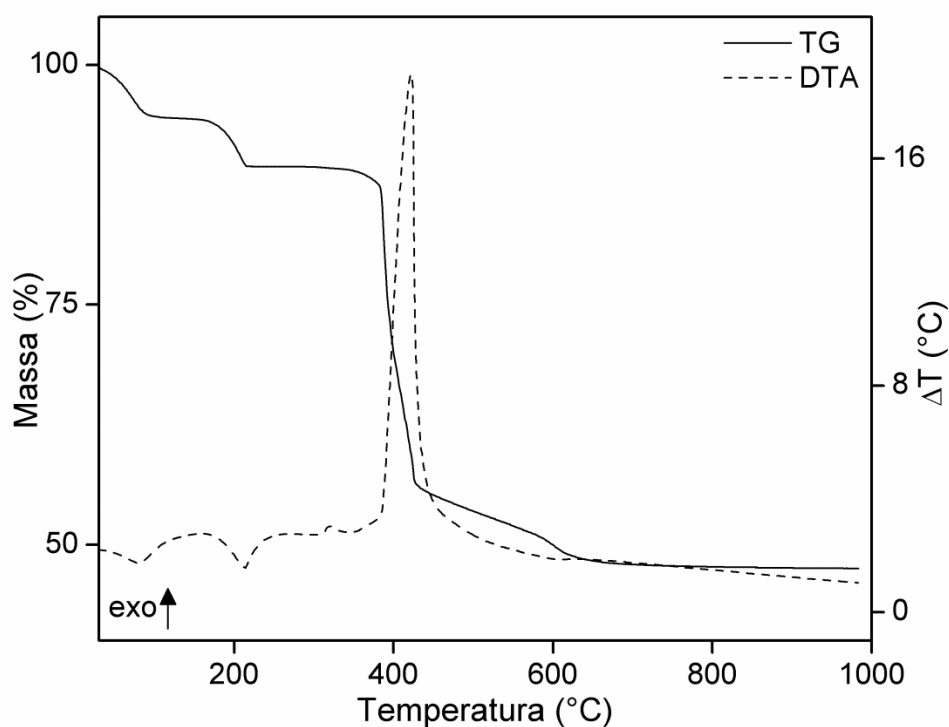


Figura 13 f. Curvas TG-DTA do composto Eu₂L₃·4H₂O (m = 7,1891 mg).

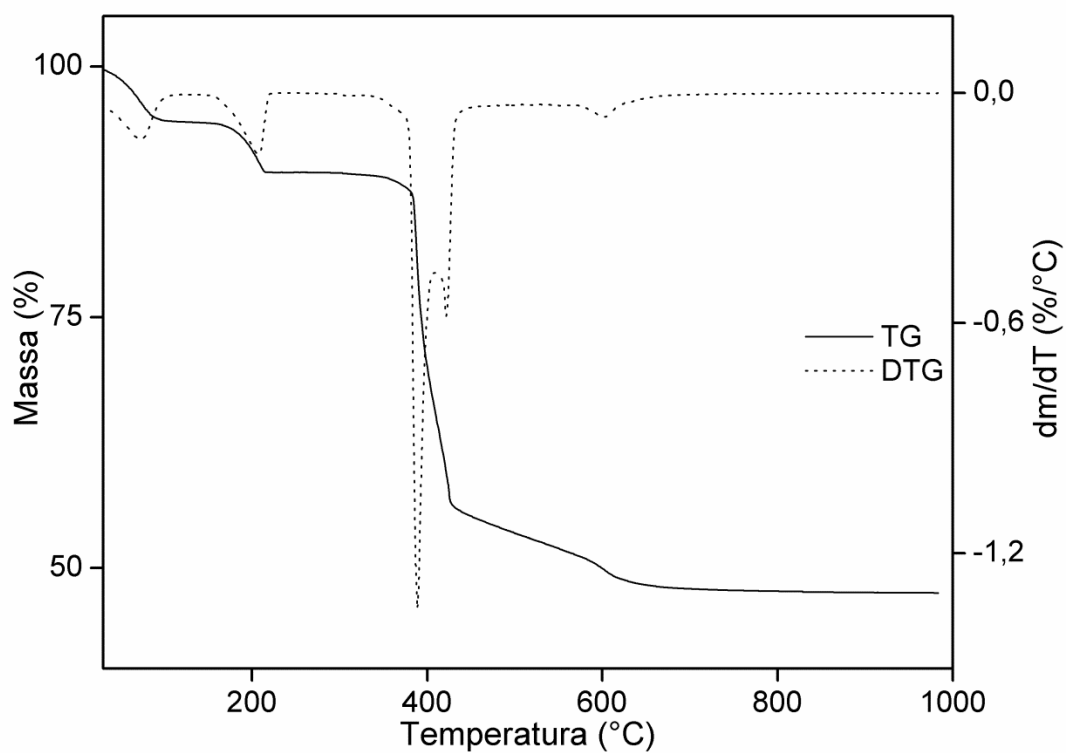


Figura 14 f. Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

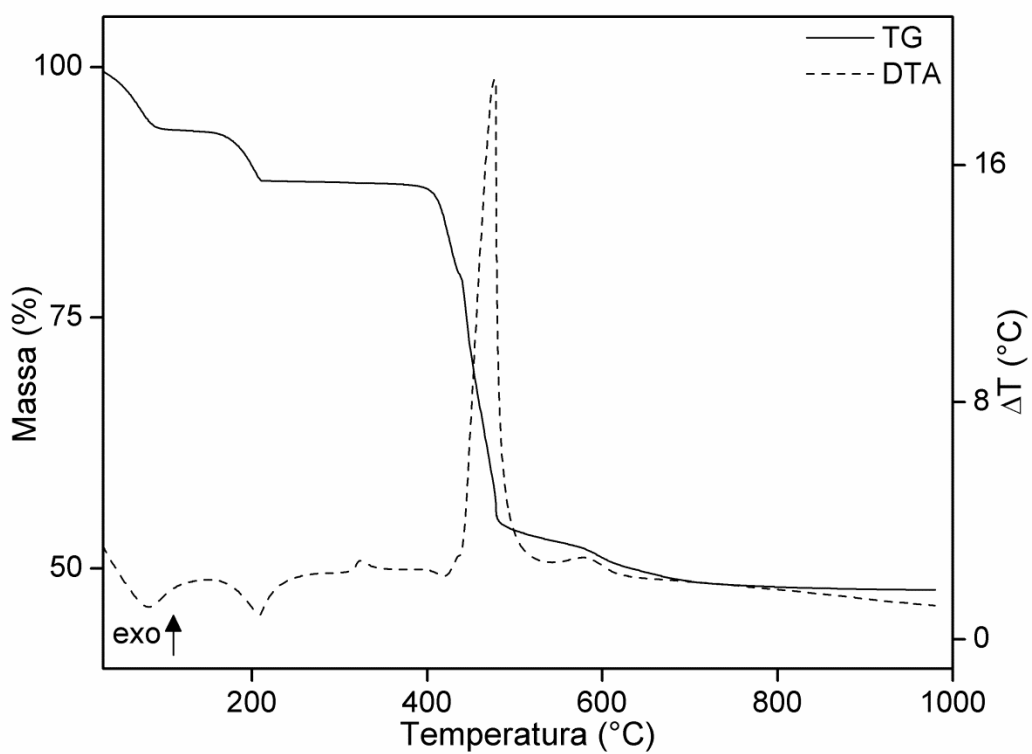


Figura 13 g. Curvas TG-DTA do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,2186 mg).

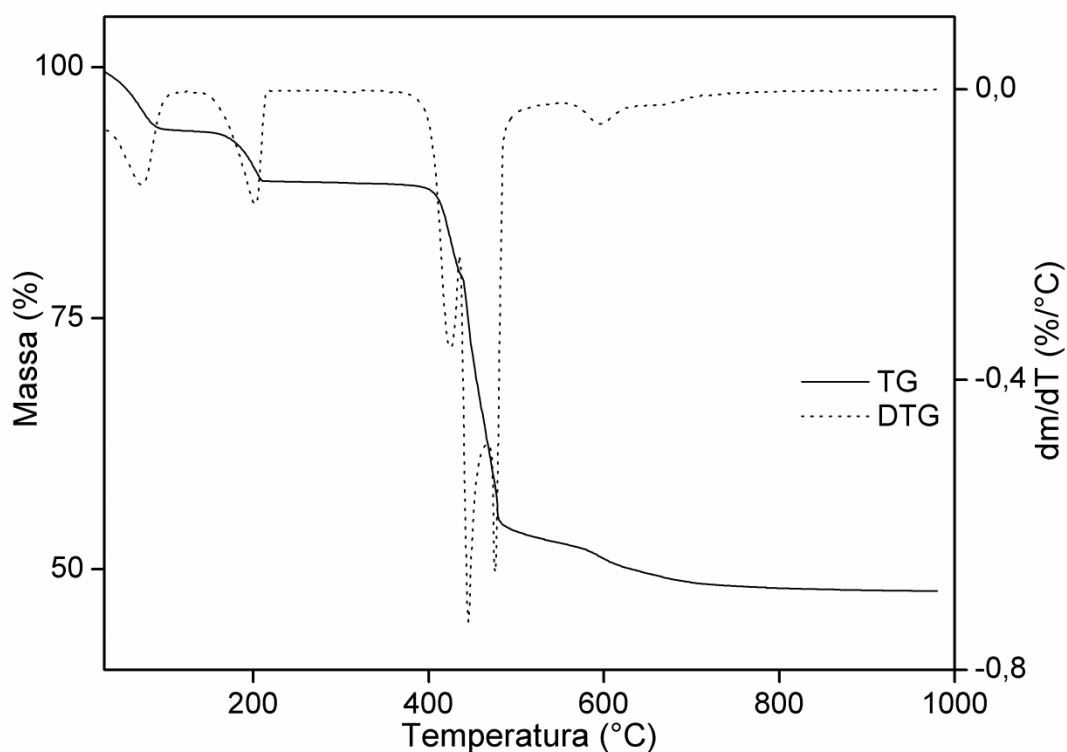


Figura 14 g. Curvas TG/DTG do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Os compostos anidros são estáveis até 340 °C (Eu) e 390 °C (Gd) e acima dessas temperaturas, a perda de massa ocorre em duas etapas consecutivas entre 340 – 430 °C e 430 – 690 °C (Eu) ou 390 – 485 °C e 485 – 720 °C (Gd), com perdas de 32,69 e 8,66 % (Eu) ou 33,29 e 6,93 % (Gd), respectivamente. Em correspondência as perdas de massa nas curvas TG, a curva DTA mostra um pico endotérmico em 420 °C (Gd) atribuído a decomposição térmica e picos exotérmicos em 420 °C (Eu) ou 480 e 585 °C (Gd) atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica.

A perda de massa total até 690 °C (Eu) e 720 °C (Gd) estão de acordo com a formação de Eu_2O_3 (Calc. = 51,40 %, TG = 51,55 %) e Gd_2O_3 (Calc. = 51,85 %, TG = 52,06 %), como resíduos finais.

Succinatos de térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e ítrio. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos succinatos de térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e ítrio são apresentadas nas Figuras 13 h – m e 14 h – m, respectivamente. A primeira (até 110 °C) e a segunda (até 205 °C) perda de massa, correspondente aos picos endotérmicos em 80 °C (Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Y) e 165 °C (Tm) ou 175 °C (Er) ou 180 °C (Ho, Y) ou 190 °C (Dy) ou 200 °C (Tb), é devido a desidratação com perda de 2 e 2 H₂O (Tb, Ho) ou 2,5 e 2 H₂O (Dy, Er, Tm, Y), respectivamente. As altas temperaturas das segundas perdas de massa sugerem que as últimas duas moléculas são de água coordenada.

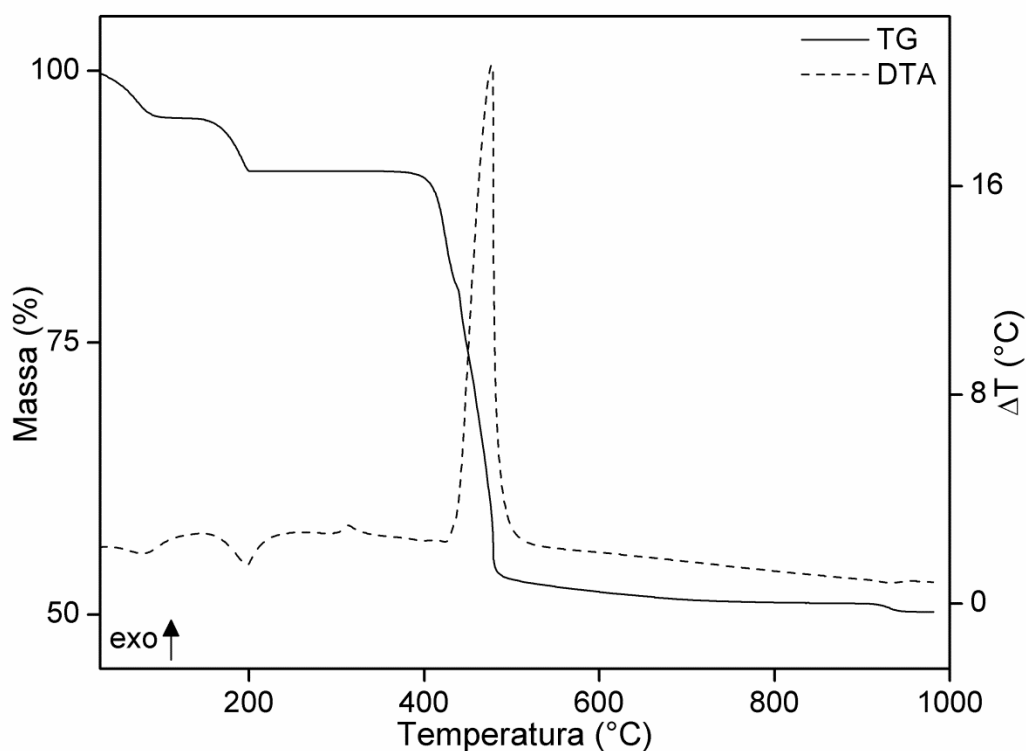


Figura 13 h. Curvas TG-DTA do composto Tb₂L₃·4H₂O (m = 7,1535 mg).

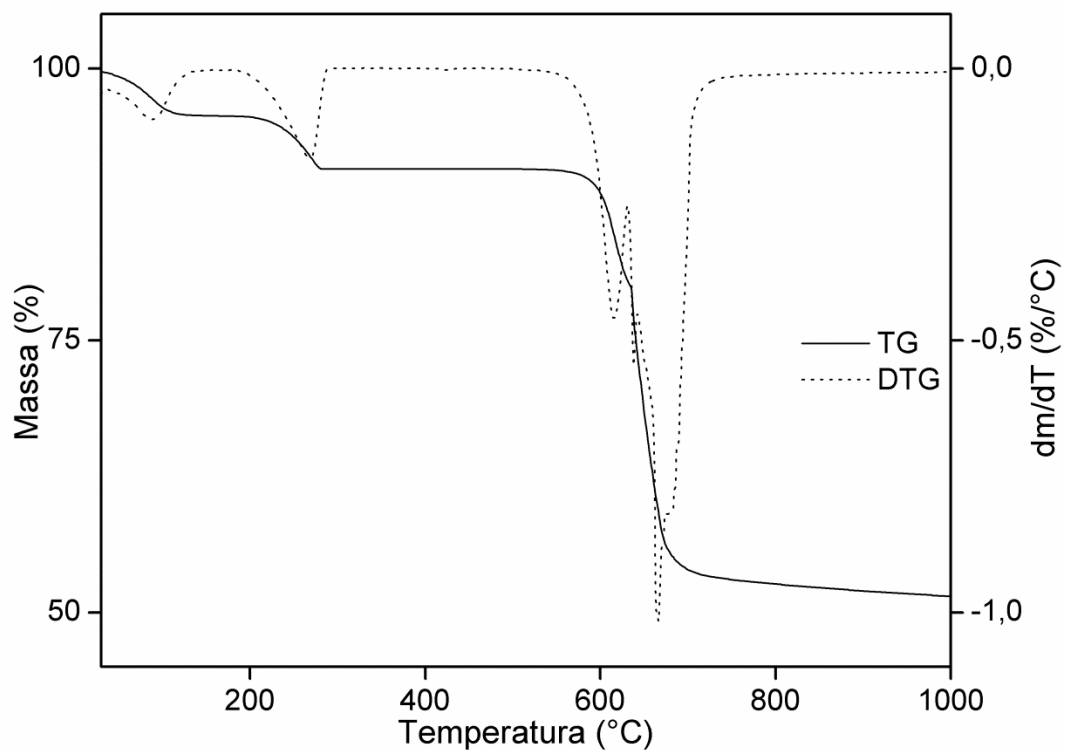


Figura 14 h. Curvas DSC do composto $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

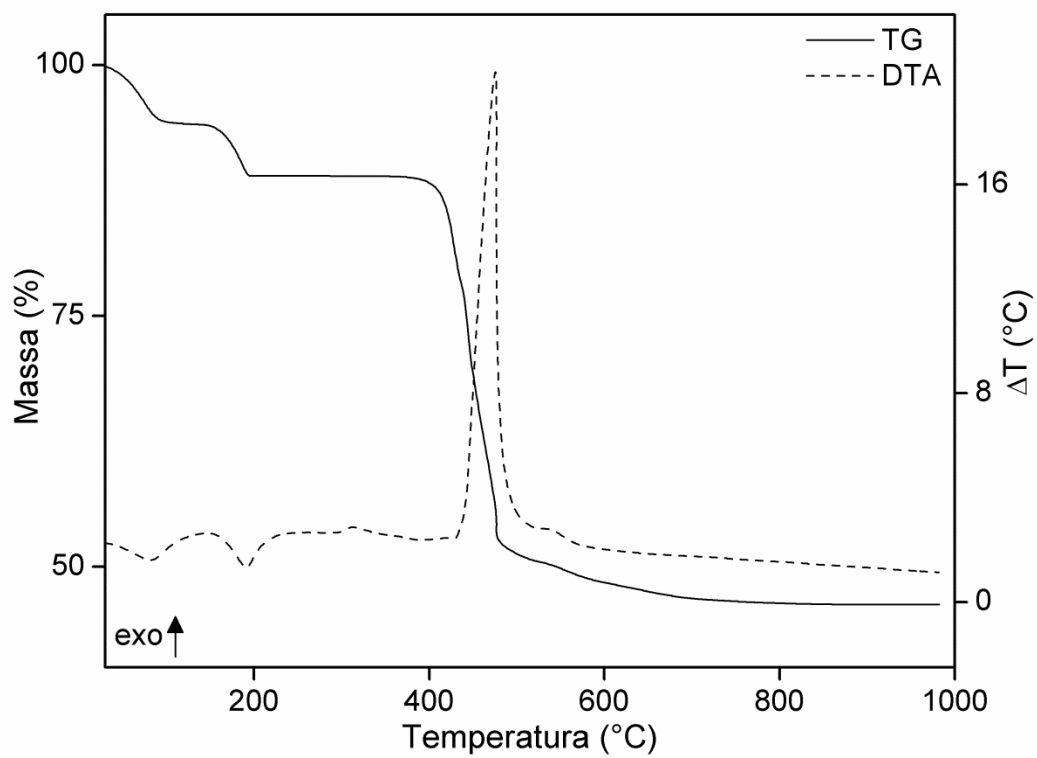


Figura 13 i. Curvas TG-DTA do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1453 \text{ mg}$).

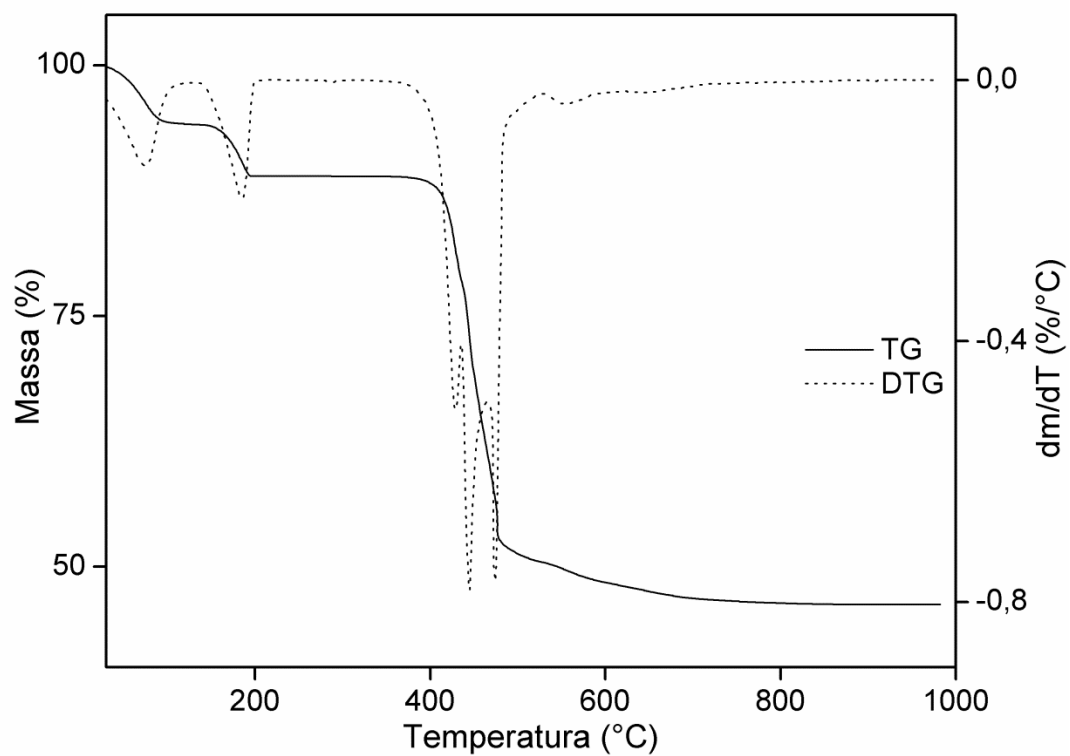


Figura 14 i. Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

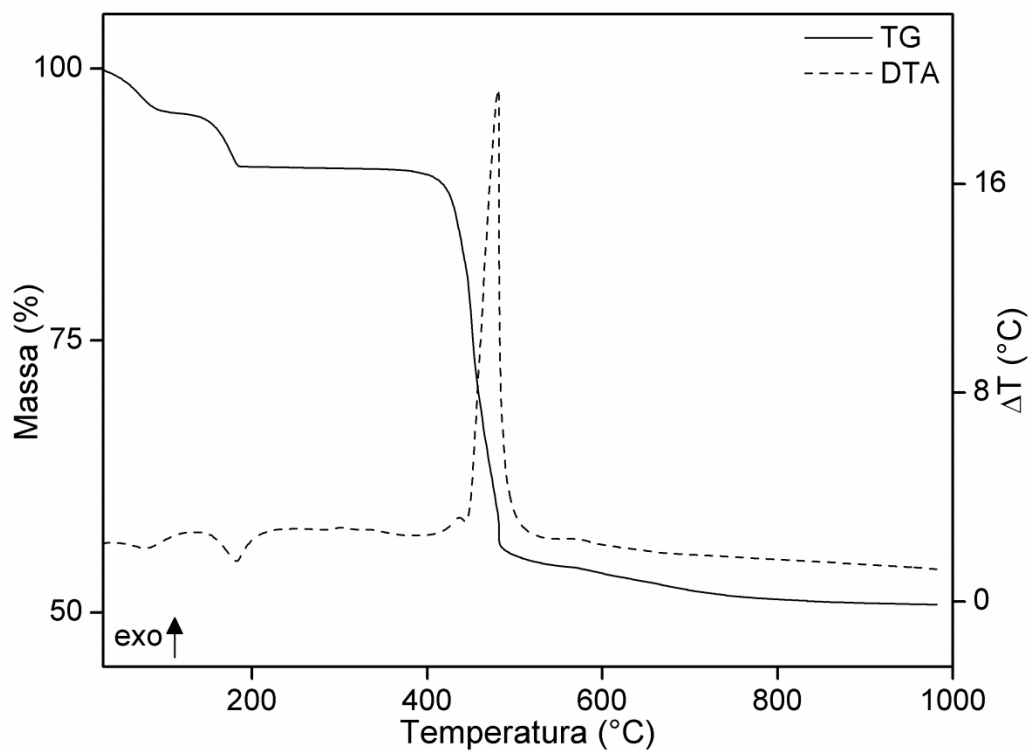


Figura 13 j. Curvas TG-DTA do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0103 \text{ mg}$).

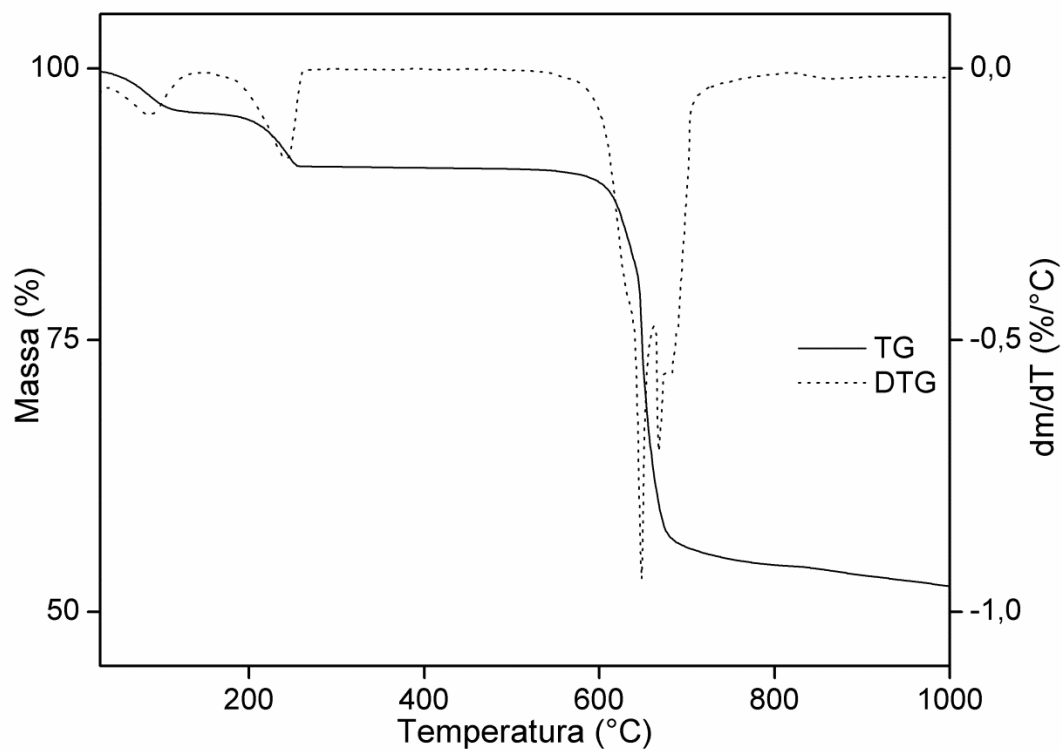


Figura 14 j. Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

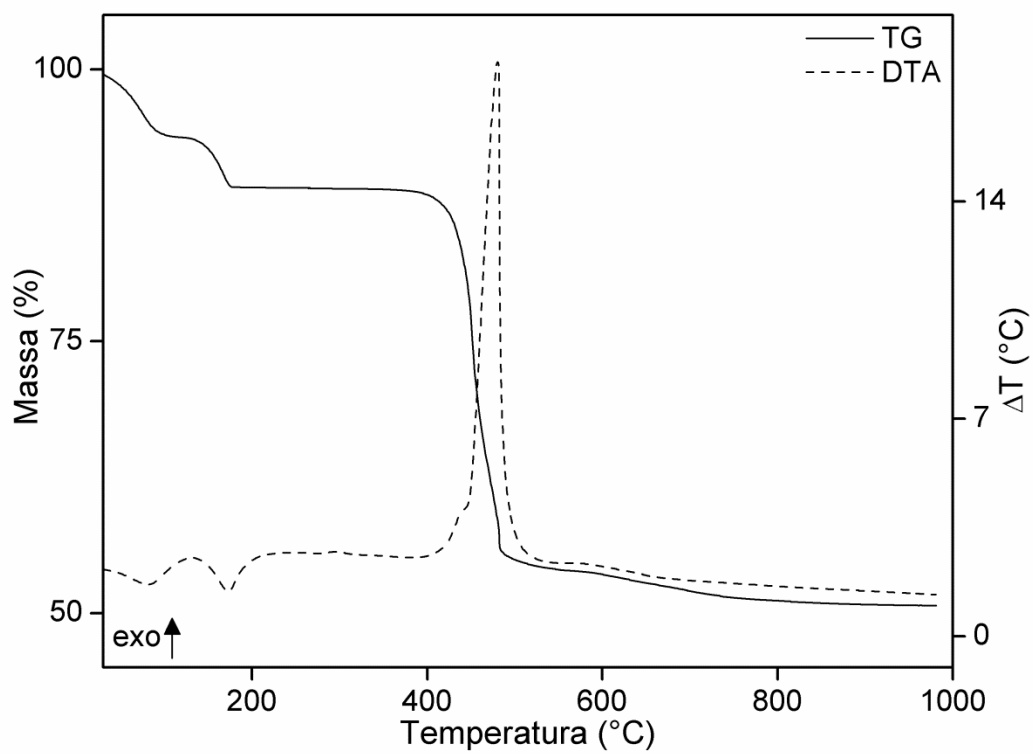


Figura 13 k. Curvas TG-DTA do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,1262 \text{ mg}$).

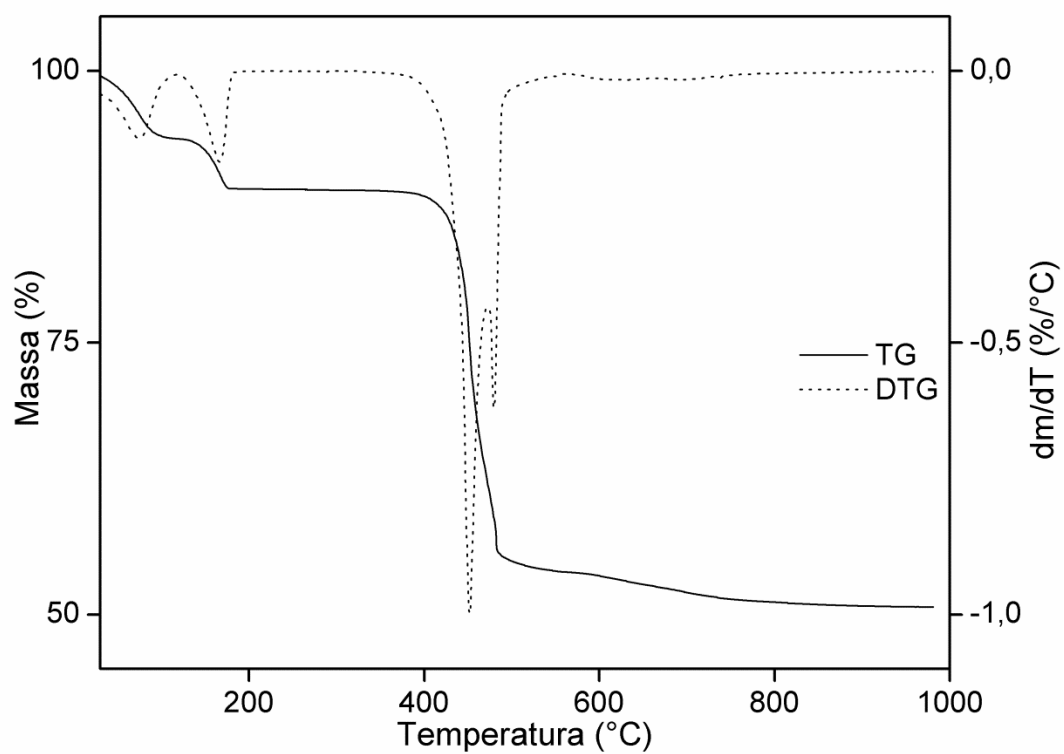


Figura 14 k. Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

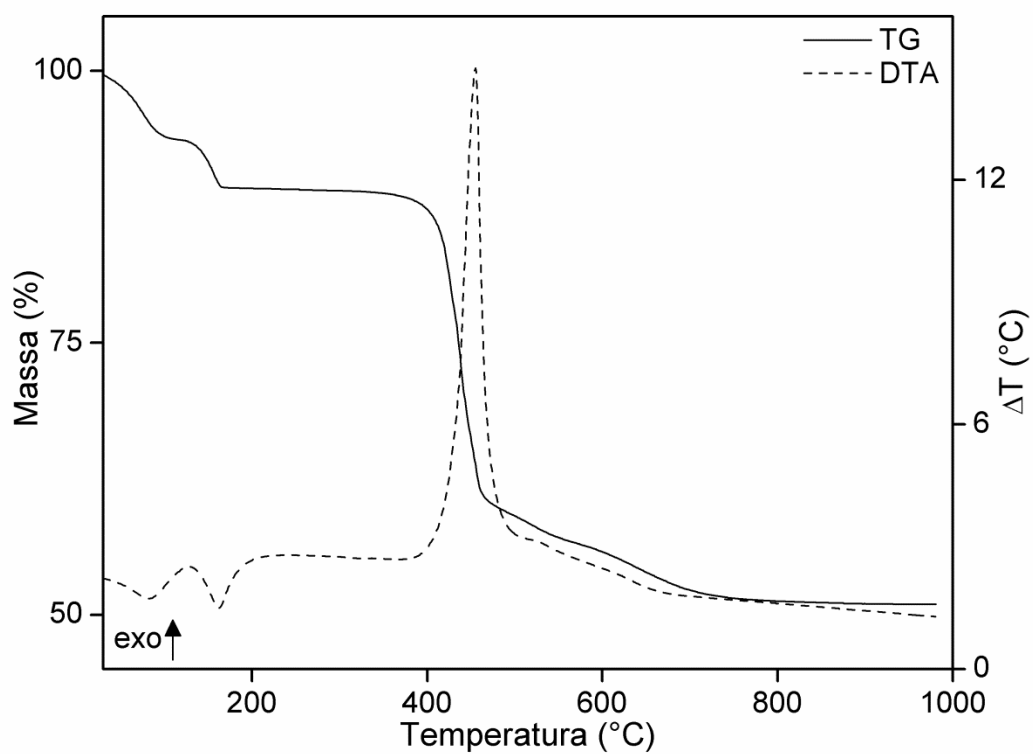


Figura 13 l. Curvas TG-DTA do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (m = 7,0964 mg).

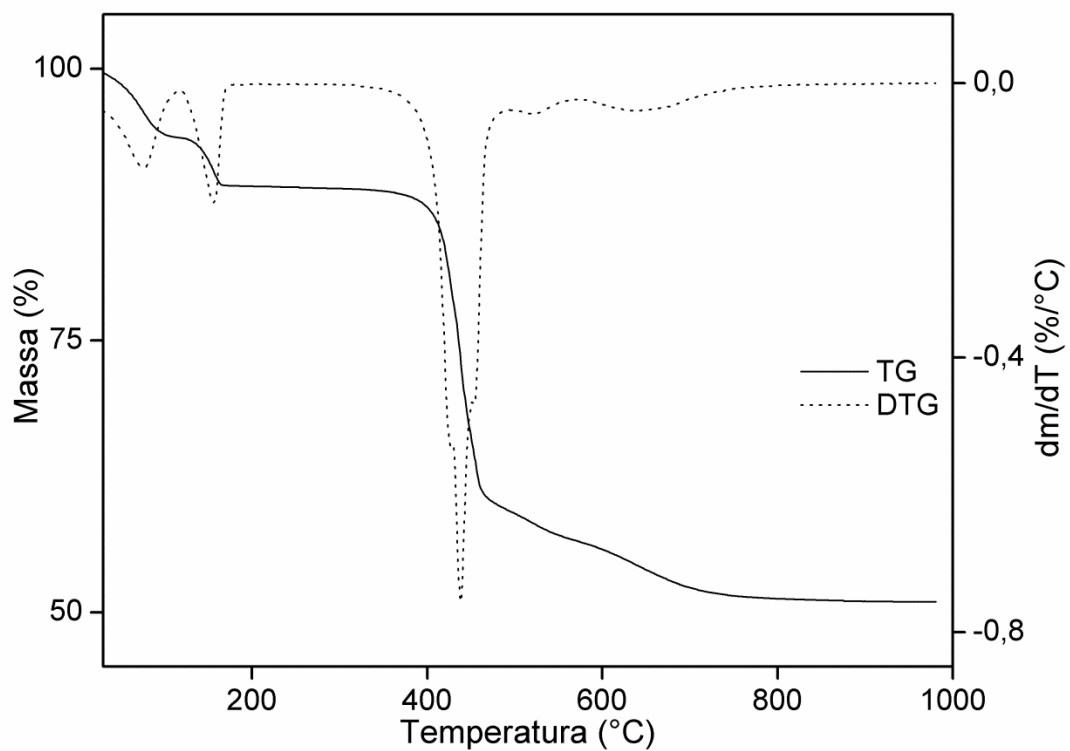


Figura 14 I. Curvas TG/DTG do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

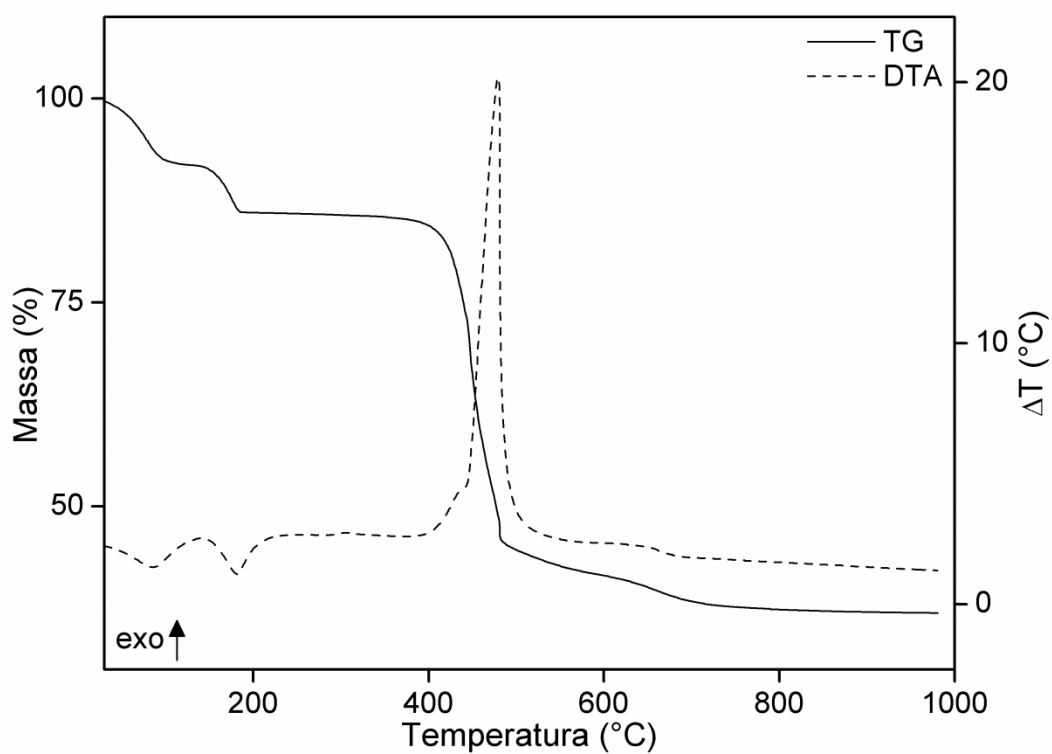


Figura 13 m. Curvas TG-DTA do composto $\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0896 \text{ mg}$).

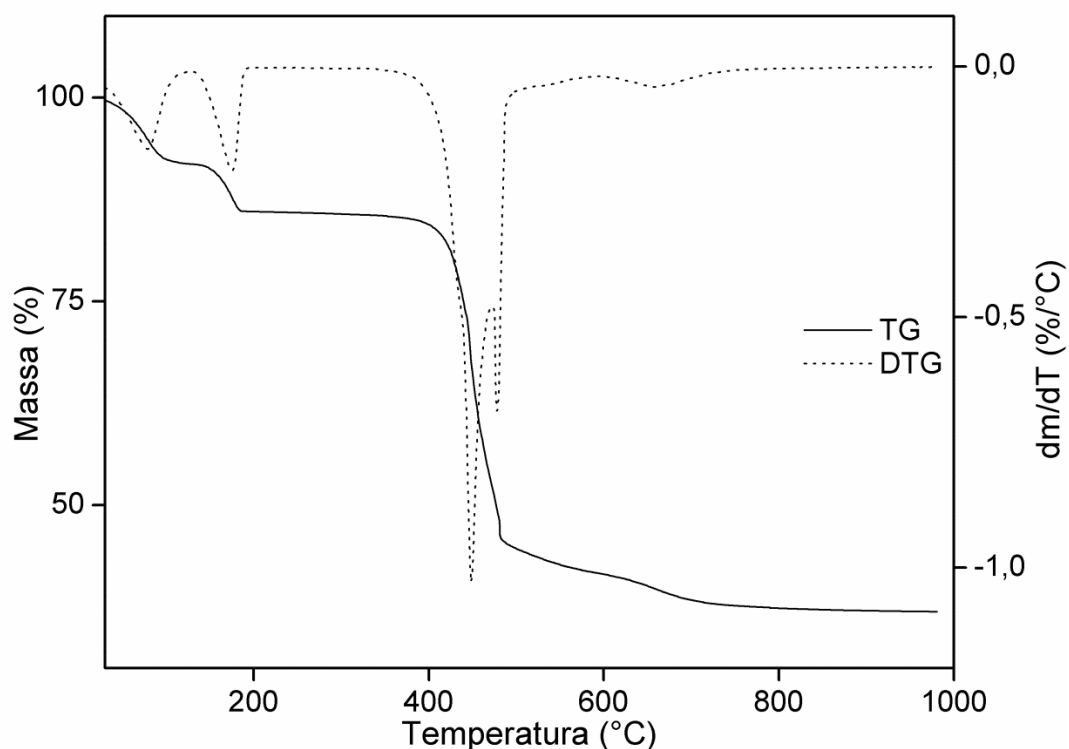


Figura 14 m. Curvas TG/DTG do composto $Y_2L_3 \cdot 4,5H_2O$.

Depois da desidratação, as decomposições térmicas dos compostos anidros ocorrem em duas etapas. A primeira etapa, entre 390 – 490°C (Tb, Dy, Ho, Er) ou 365 – 475 °C (Tm) ou 370 – 490 °C (Y) ocorre através de um processo rápido com grande perda de massa, correspondente a picos exotérmicos em 435 e 480 °C (Dy, Ho) ou 460 °C (Tm) ou 475 °C (Er) ou 480 °C (Tb, Y) atribuídos à oxidação da matéria orgânica. O resíduo final nessa etapa é uma mistura de resíduo carbonáceo e um derivado de carbonato. A última perda de massa, entre 490 – 700 °C (Tb, Y) ou 490 – 730 °C (Dy) ou 490 – 800 °C (Ho) ou 490 – 745 °C (Er) ou 475 – 800 °C (Tm) ocorre através de um processo lento e é atribuída a oxidação do resíduo carbonáceo seguida da decomposição térmica do derivado de carbonato, sem originar qualquer evento térmico na curva DTA. Teste com solução de ácido clorídrico e amostra aquecida até a temperatura indicada pela curva TG-DTA confirmou a formação de resíduos carbonizados junto com derivado de carbonato.

A perda de massa total até 700 °C (Tb, Y), 730 °C (Dy), 745°C (Er) ou 800 °C (Ho, Tm) está em concordância com a formação de Tb_4O_7 (Calc. = 49,36 %, TG = 49,29 %), Dy_2O_3 (Calc. = 50,55 %, TG = 50,46 %), Ho_2O_3 (Calc. = 49,63 %, TG = 49,50 %), Er_2O_3 (Calc. = 49,92 %, TG = 49,63 %), Tm_2O_3 (Calc. = 49,70 %, TG = 49,64 %) e Y_2O_3 (Calc. = 62,81 %, TG = 63,08 %), como resíduos finais.

Succinatos de itérbio e lutécio. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos succinatos de itérbio e lutécio são apresentadas nas Figuras 13 n – o e 14 n – o. As duas primeiras perdas de massa entre 60 – 110 °C (Yb) ou 50 – 110 °C (Lu) e 110 – 170 (Yb, Lu), correspondente a picos endotérmicos em 100 °C (Yb, Lu) e 150 °C (Yb) ou 145 °C (Lu) são devido às desidratações com perdas de 2,5 e 4 H_2O (Yb) ou 3,5 e 4 H_2O (Lu), com perdas de 5,90 e 8,70 % (Yb) ou 7,74 e 8,42 % (Lu), respectivamente.

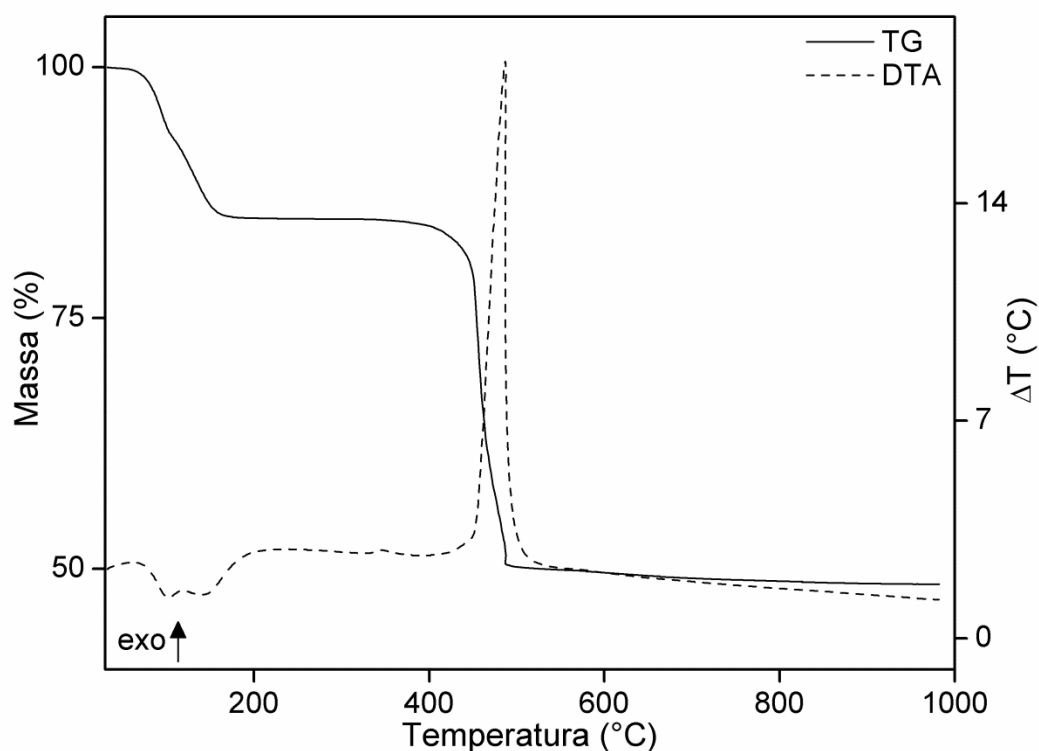


Figura 13 n. Curvas TG-DTA do composto $Yb_2L_3 \cdot 6,5H_2O$ ($m = 7,0286$ mg).

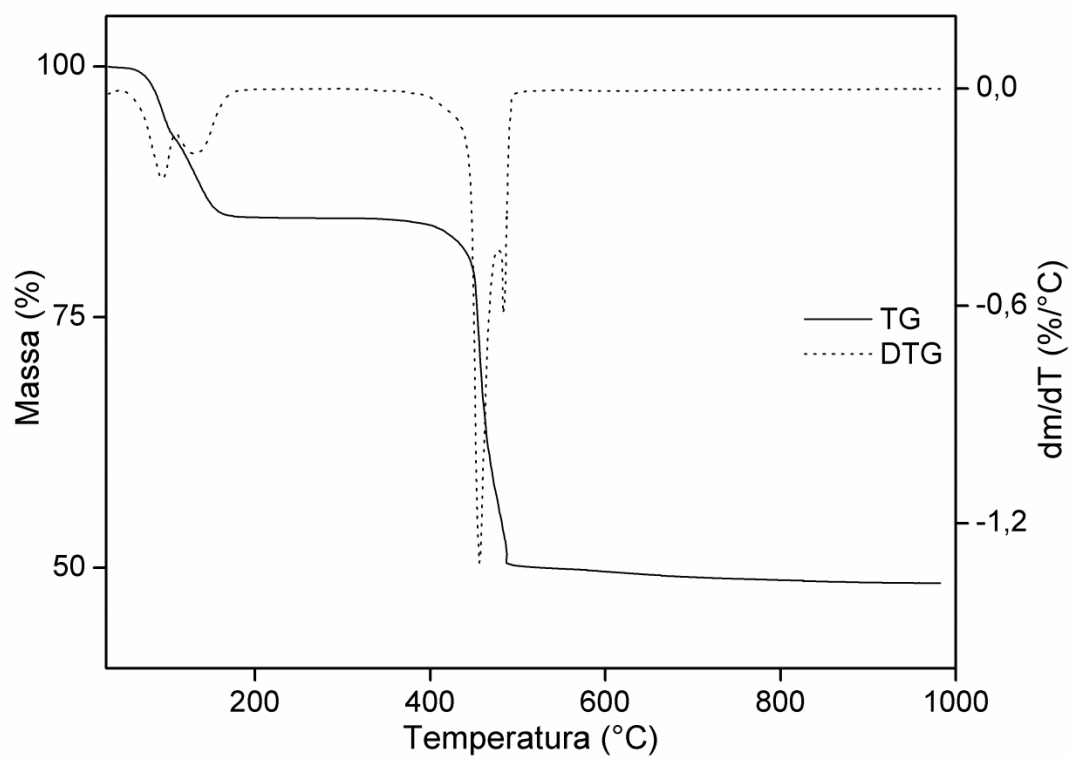


Figura 14 n. Curvas TG/DTG do composto $\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

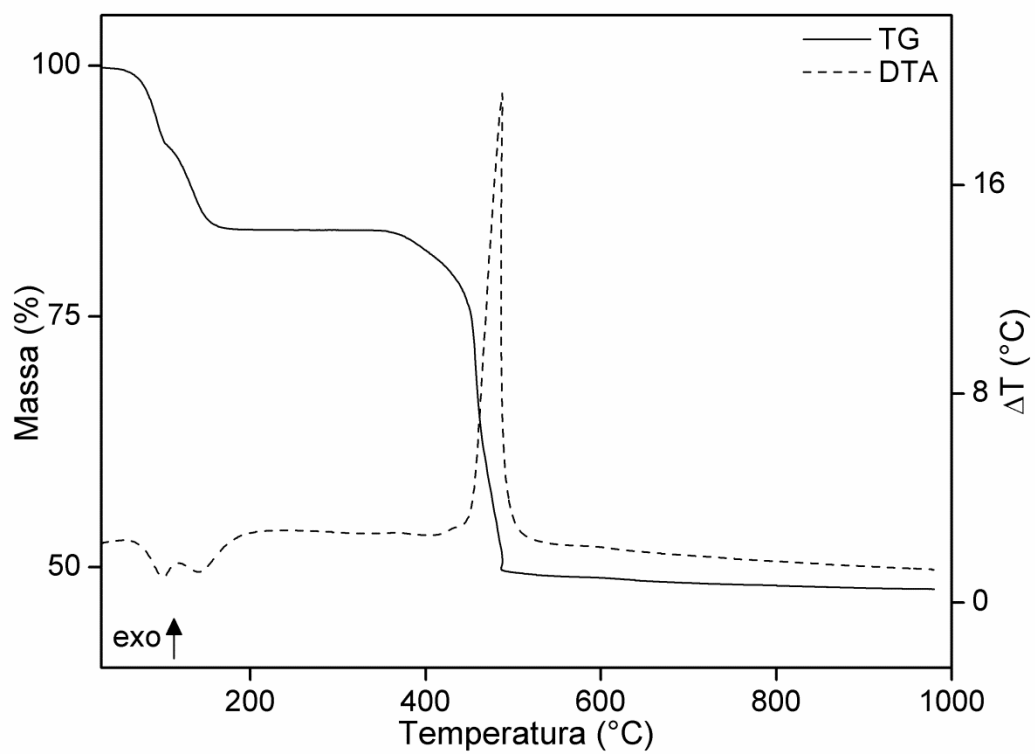


Figura 13 o. Curvas TG-DTA do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,0282 \text{ mg}$).

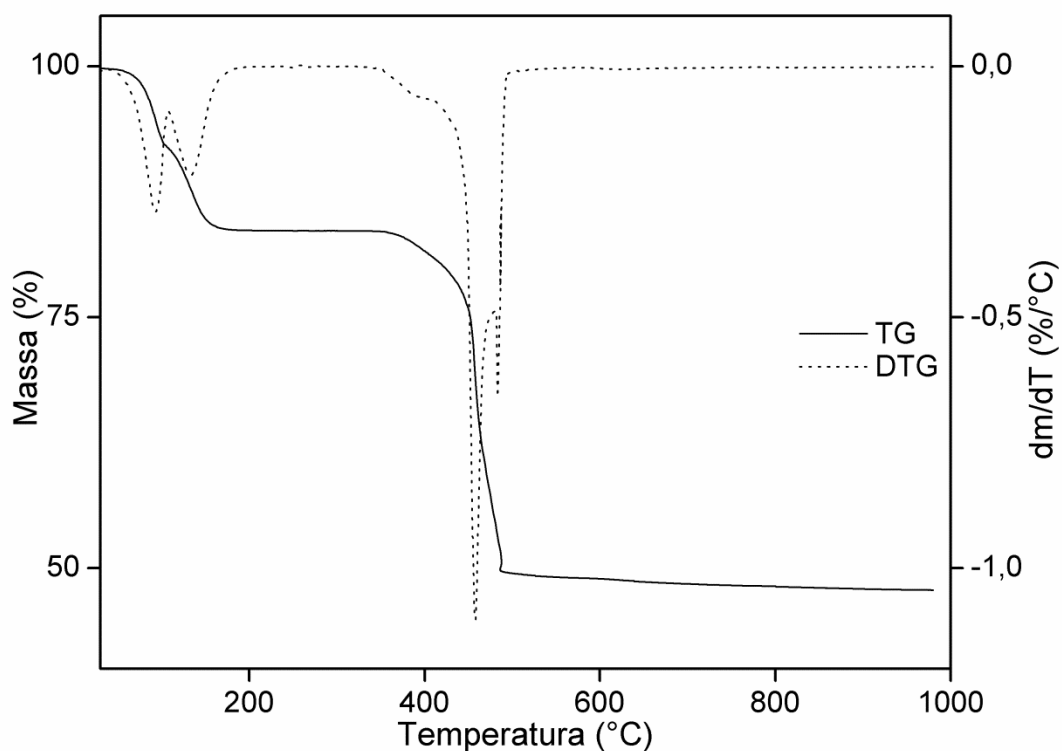


Figura 14 o. Curvas TG/DTG do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$.

As decomposições dos compostos anidros ocorrem em uma única etapa, entre 390 – 495 °C (Yb) ou 355 – 495 °C (Lu), com perdas de 36, 69 % (Yb) ou 36,01 % (Lu), respectivamente, correspondentes a um grande pico exotérmico atribuído a oxidação da matéria orgânica. Os perfis das curvas TG-DTA, nesta etapa, sugere que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão.

A perda de massa total até 495 °C (Yb, Lu) está em concordância com a formação de Yb_2O_3 (Calc. = 51,44 %, TG = 51,29 %) e Lu_2O_3 (Calc. = 52,26 %, TG = 52,17 %), como resíduos finais.

As curvas DTA dos compostos de samário, európio, térbio, disprósio e itérbio apresentam um pequeno pico exotérmico em 320 °C (Sm, Eu), 325 °C (Gd), 310 °C (Tb, Dy) e 345 °C (Yb), sem correspondentes perdas de massa na curva TG, são atribuídos ao processo de cristalização, o qual pode ser confirmado pelo MEV e difratograma de raios X, representados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

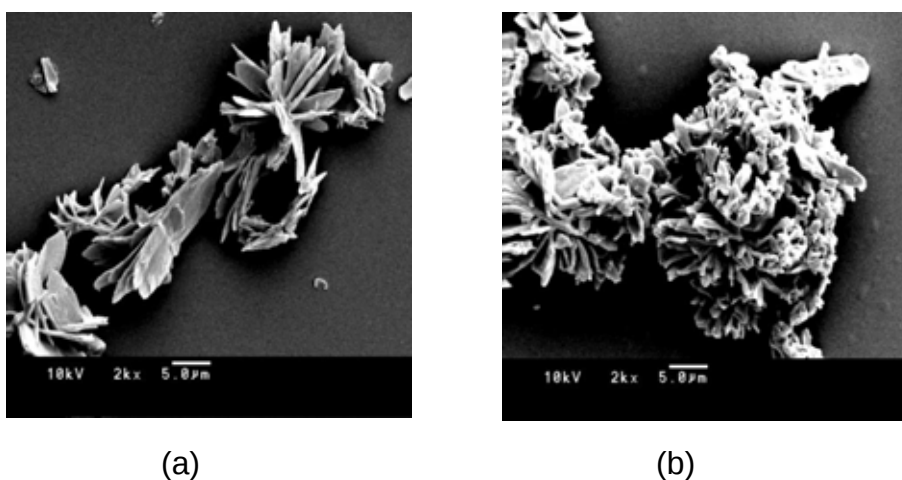


Figura 15 a. MEV do succinato de samário aquecido até 300 °C; b. 360 °C.

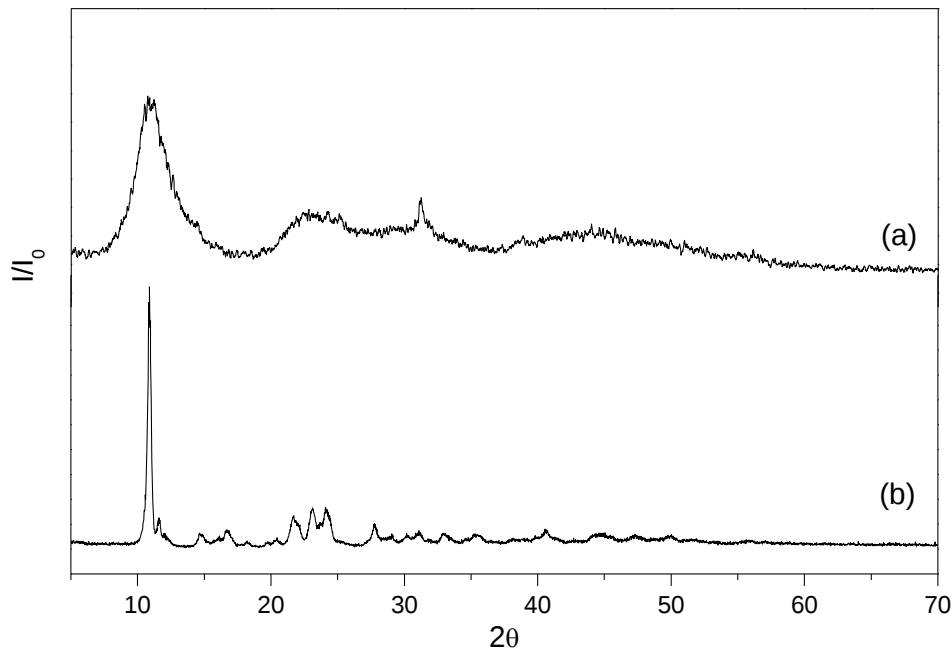


Figura 16 a. Difratogramas de raios X do composto de samário aquecido até 300 °C; b. 360 °C.

4.3.2. Curvas DSC

As curvas DSC dos compostos são apresentadas nas Figuras 17 a – o. Essas curvas mostram picos endo e exotérmicos que concordam com os eventos térmicos observados nas curvas DTA. A Tabela 7 apresenta as temperaturas dos picos endotérmicos atribuídos às desidratações de cada um dos compostos com os respectivos valores de entalpia de desidratação.

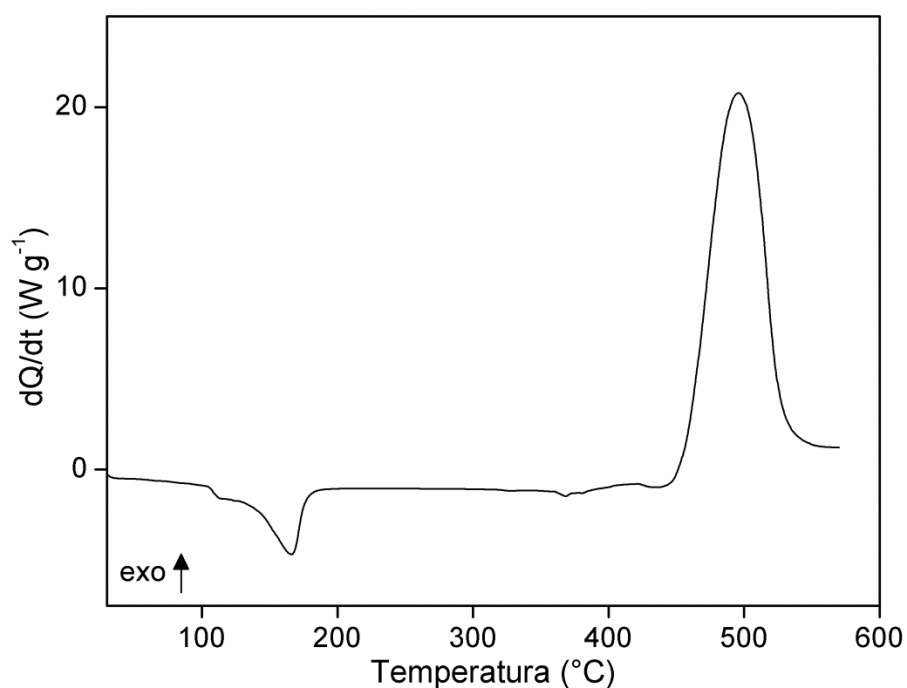


Figura 17 a. Curva DSC do composto $\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,042$ mg).

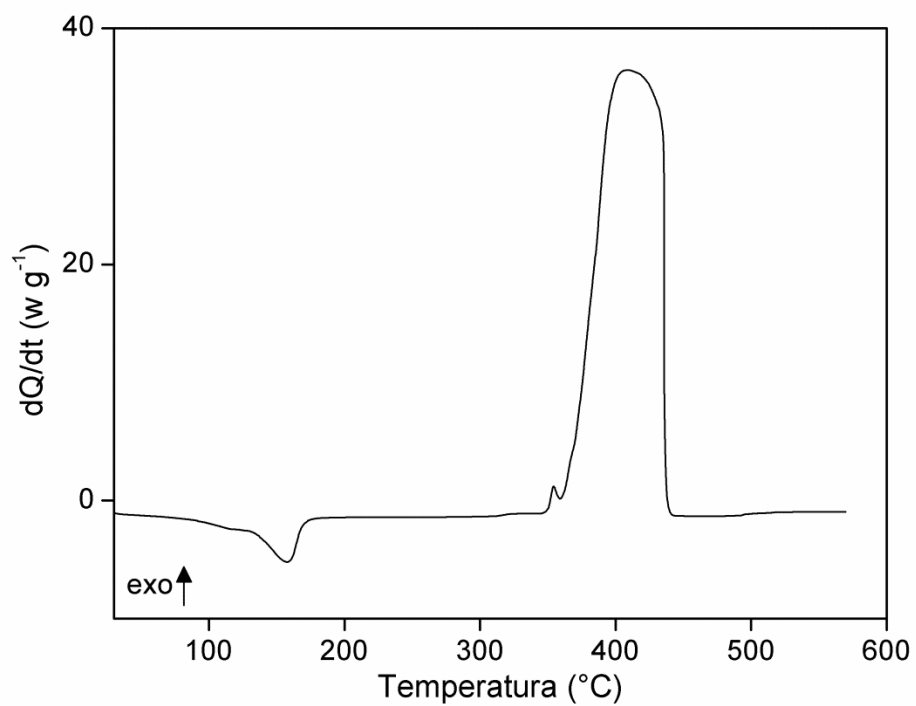


Figura 17 b. Curva DSC do composto $\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,978 \text{ mg}$).

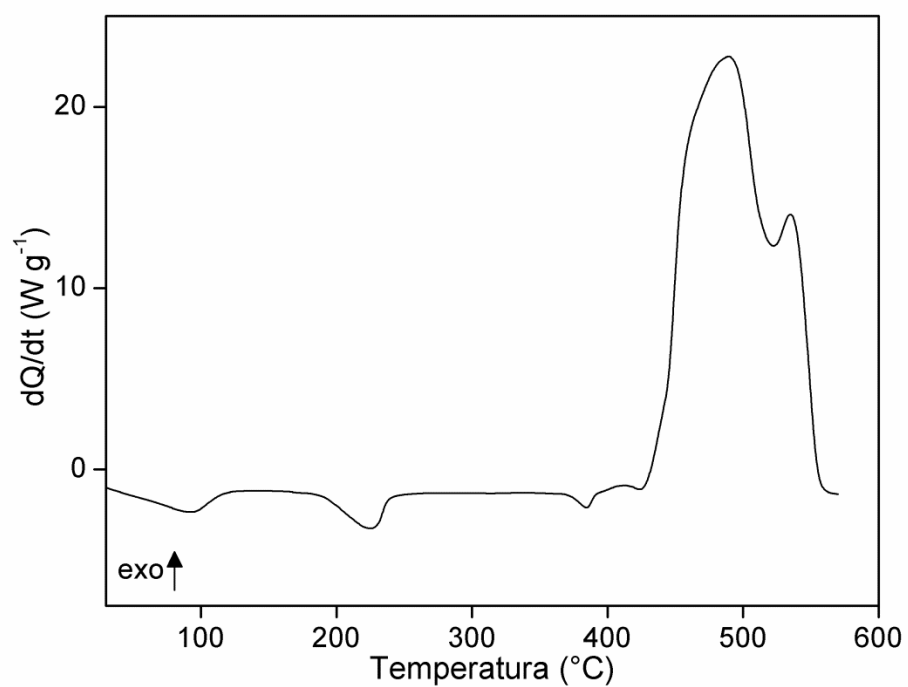


Figura 17 c. Curva DSC do composto $\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,960 \text{ mg}$).

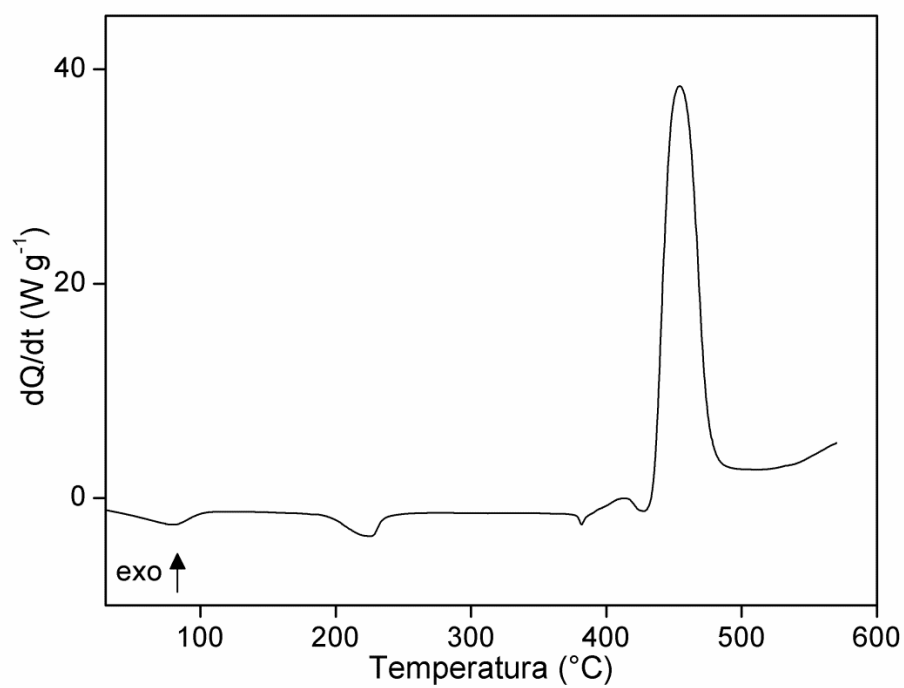


Figura 17 d. Curva DSC do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,022 \text{ mg}$).

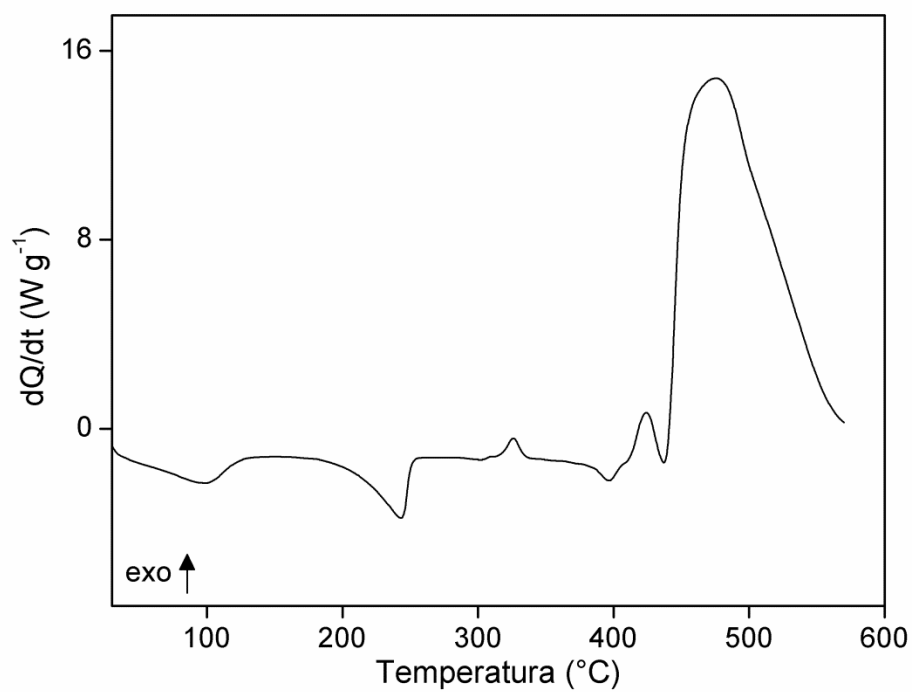


Figura 17 e. Curva DSC do composto $\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,022 \text{ mg}$).

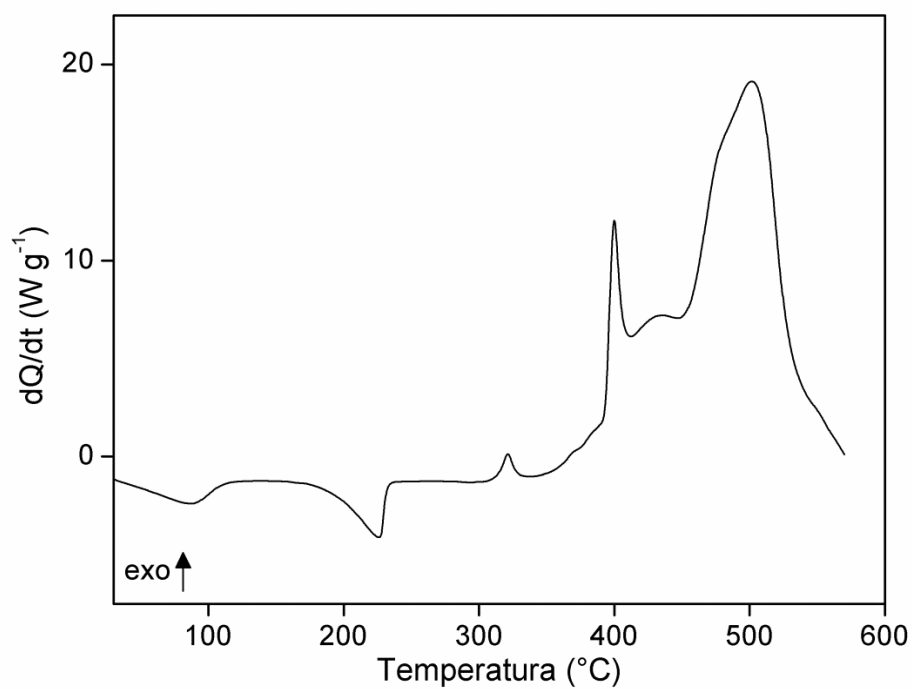


Figura 17 f. Curva DSC do composto $\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,000 \text{ mg}$).

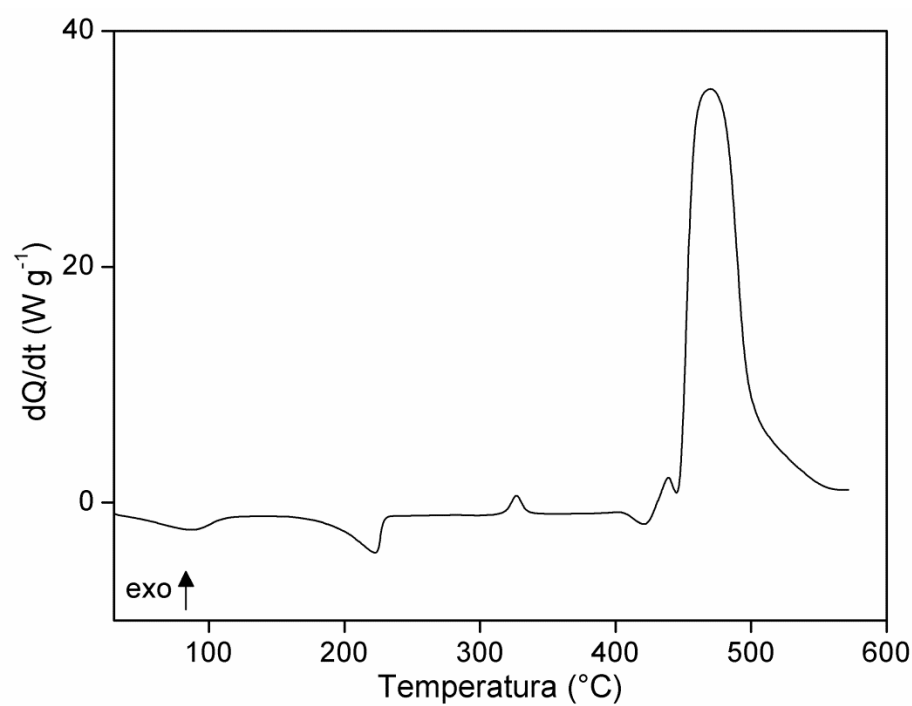


Figura 17 g. Curva DSC do composto $\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,024 \text{ m}$).

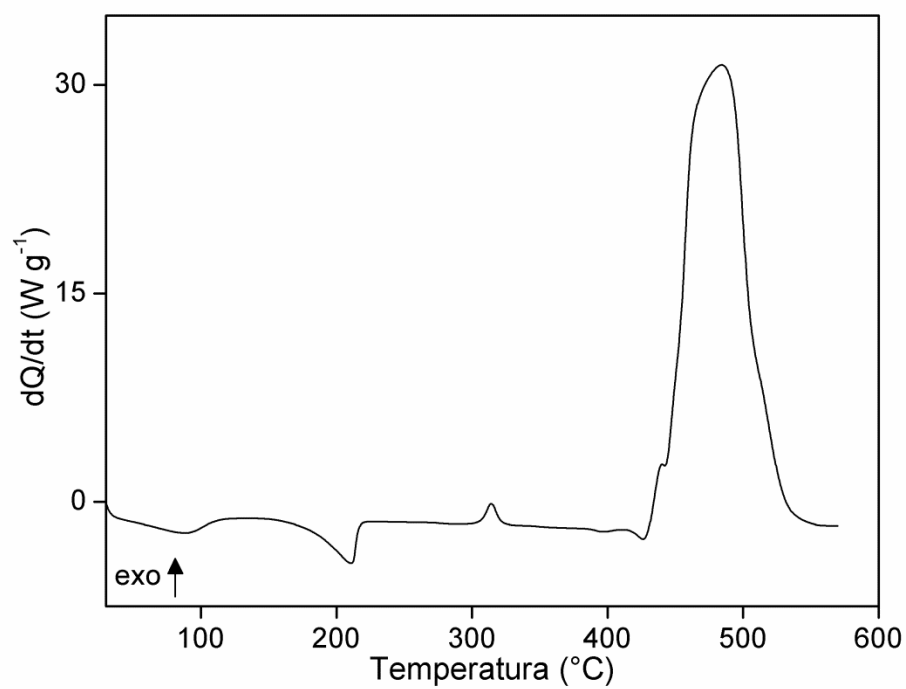


Figura 17 h. Curva DSC do composto $\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,002 \text{ mg}$).

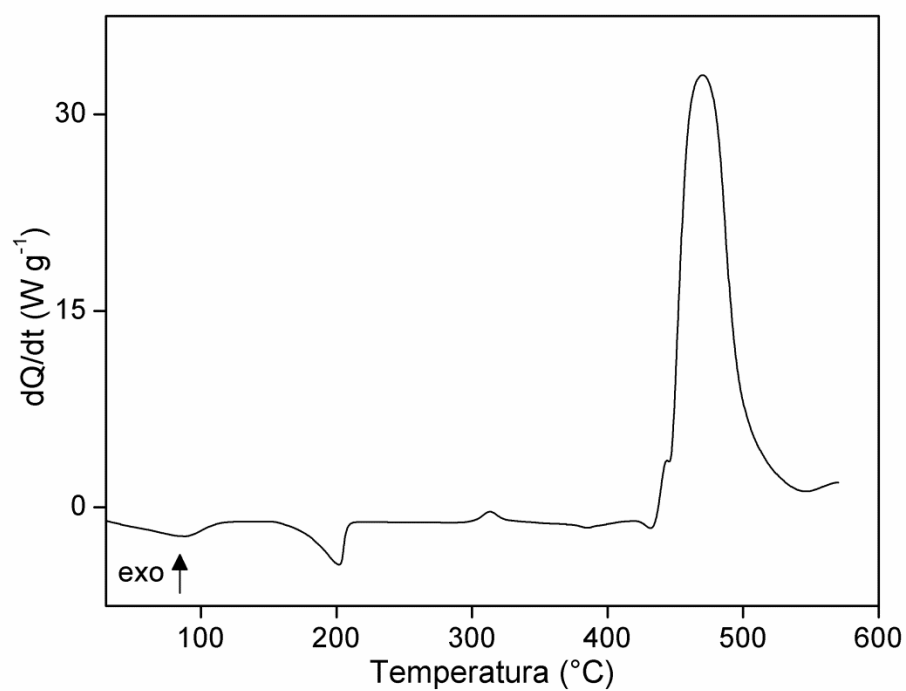


Figura 17 i. Curva DSC do composto $\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,050 \text{ mg}$).

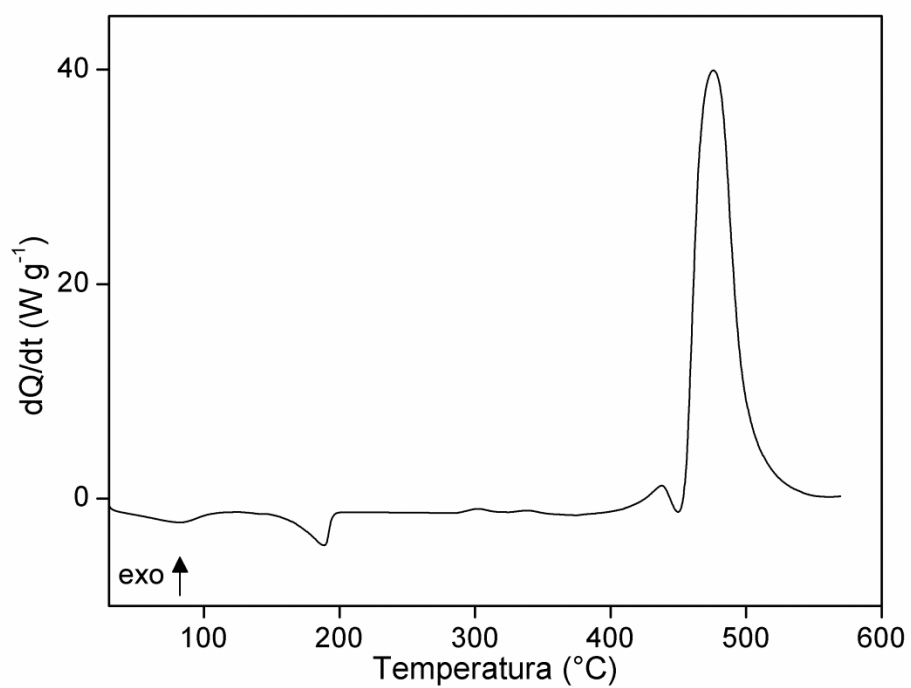


Figura 17 j. Curva DSC do composto $\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,044 \text{ mg}$).

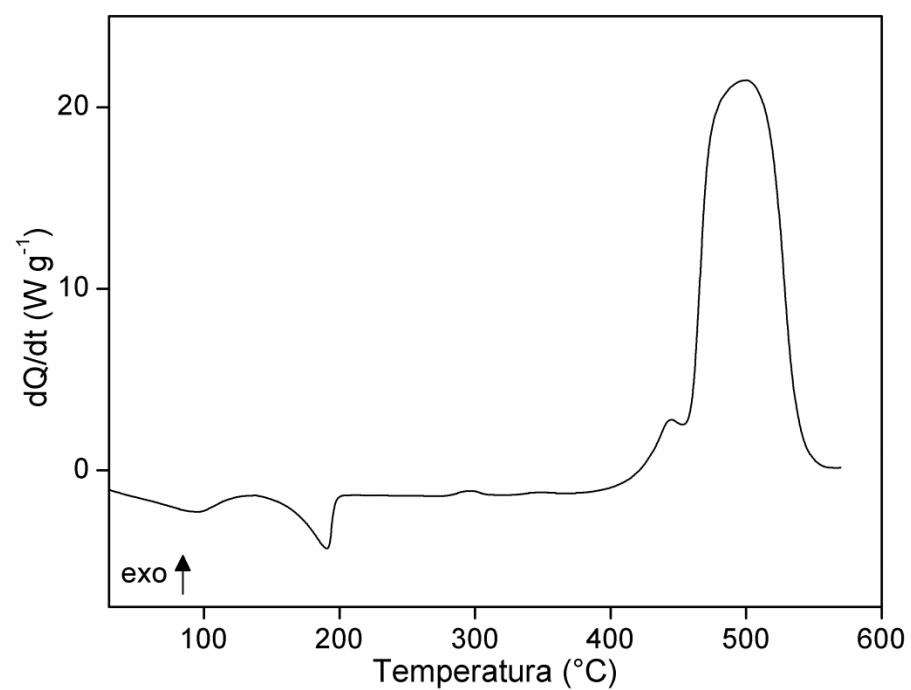


Figura 17 k. Curva DSC do composto $\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,001 \text{ mg}$).

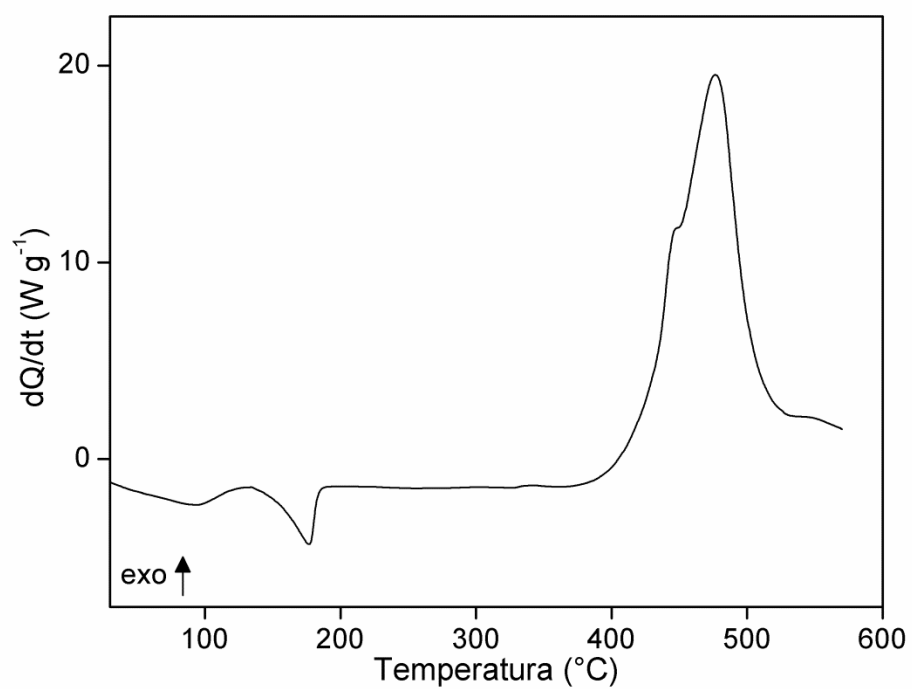


Figura 17 l. Curva DSC do composto $\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,969 \text{ mg}$).

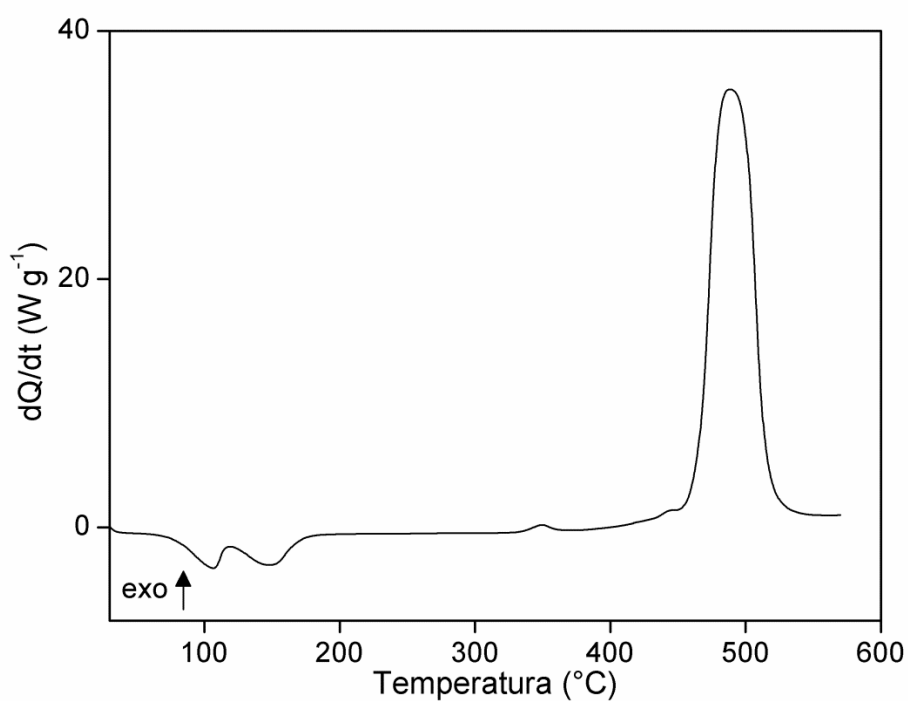


Figura 17 m. Curva DSC do composto $\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,992 \text{ mg}$).

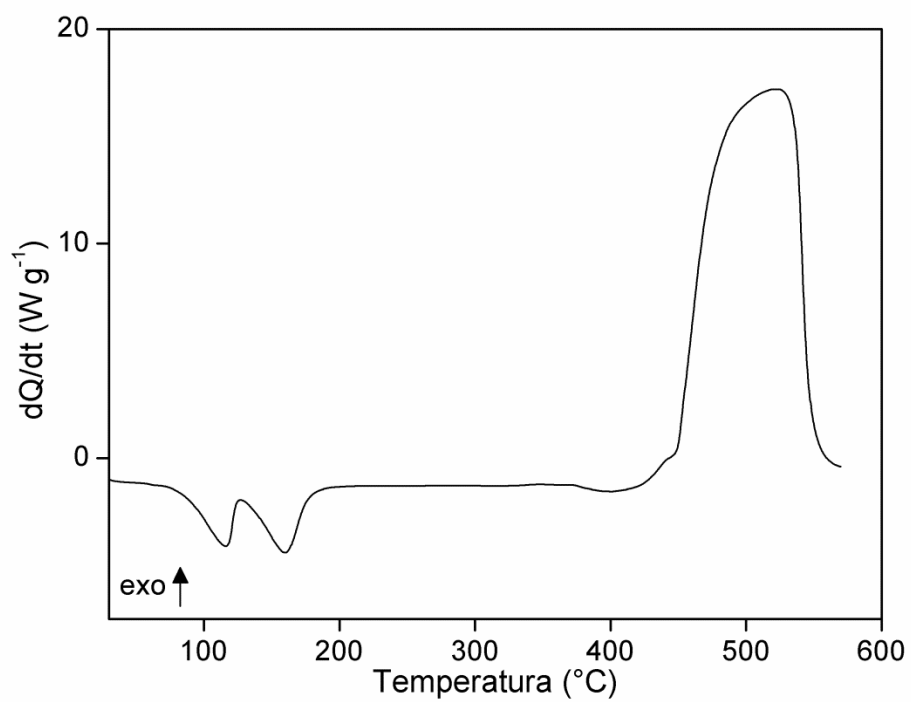


Figura 17 n. Curva DSC do composto $\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,954 \text{ mg}$).

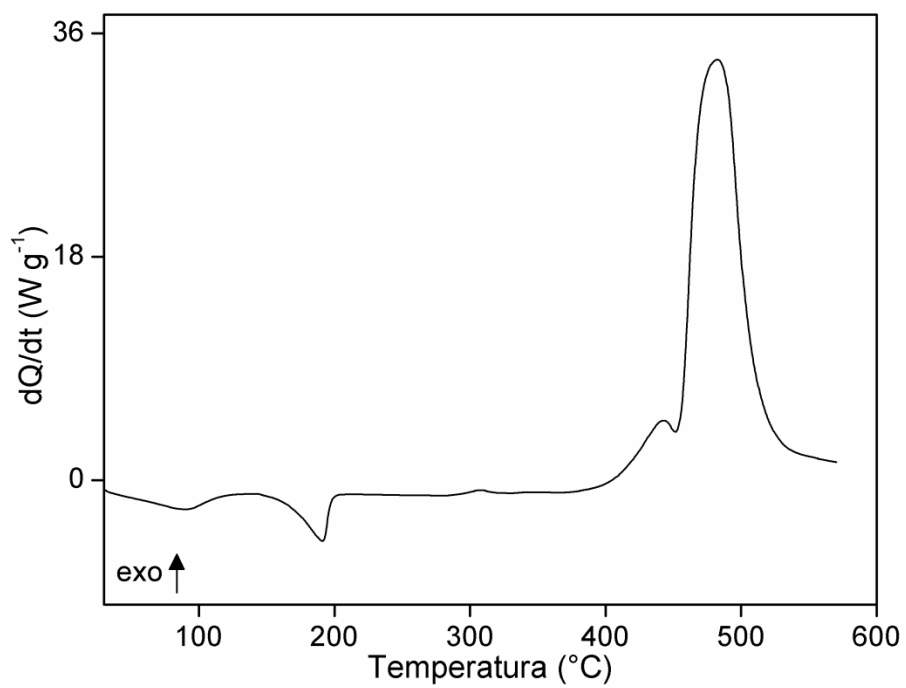


Figura 17 o. Curva DSC do composto $\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ ($m = 1,919 \text{ mg}$).

Tabela 7. Temperatura do pico (T_p) e entalpia (ΔH) de desidratação dos compostos.

Compostos	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{La}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	166	135,1
$\text{Ce}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	158	135,3
$\text{Pr}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	94/227	37,7/100,4
$\text{Nd}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	97 / 234	60,8 / 121,4
$\text{Sm}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	101 / 244	70,0 / 146,3
$\text{Eu}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90 / 226	67,5 / 149,8
$\text{Gd}_2\text{L}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	92 / 233	66,3 / 153,4
$\text{Tb}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90 / 211	57,7 / 131,8
$\text{Dy}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	90 / 202	59,5 / 133,5
$\text{Ho}_2\text{L}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	84 / 189	56,1 / 112,1
$\text{Er}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	96 / 191	57,5 / 138,6
$\text{Tm}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	95 / 177	63,4 / 136,8
$\text{Yb}_2\text{L}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	105 / 151	101,4 / 124,5
$\text{Lu}_2\text{L}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	115 / 160	128,2 / 165,5
$\text{Y}_2\text{L}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	92 / 191	65,8 / 132,9

Para todos os compostos, os eventos térmicos acima de 400 °C foram devido à decomposição e/ou oxidação da matéria orgânica. O pequeno pico exotérmico observado em 325 °C (Sm, Eu, Gd), 314 °C (Tb), 313 °C (Dy), 301 °C (Ho), 295 °C (Er), 348 °C (Yb) e 300 °C (Y) são devido a cristalização, e está em concordância com o observado nas curvas DTA para os compostos de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Yb e os valores de entalpia de cristalização encontrados foram 18,6, 24,4, 29,4, 24,9, 17,3, 9,4, 8,4, 17,7 e 9,2 kJ mol⁻¹, respectivamente.

4.3.3. Análise dos gases liberados

Os produtos gasosos desprendidos durante a decomposição térmica dos compostos foram monitorados por FTIR e foi identificado dióxido de carbono como principal produto devido à descarboxilação e oxidação da matéria orgânica, além de metano, de monóxido de carbono e água. O espectro de infravermelho dos produtos gasosos desprendidos durante a decomposição térmica do succinatos lutécio, como representativo de todos os compostos, é apresentado na Figura 18.

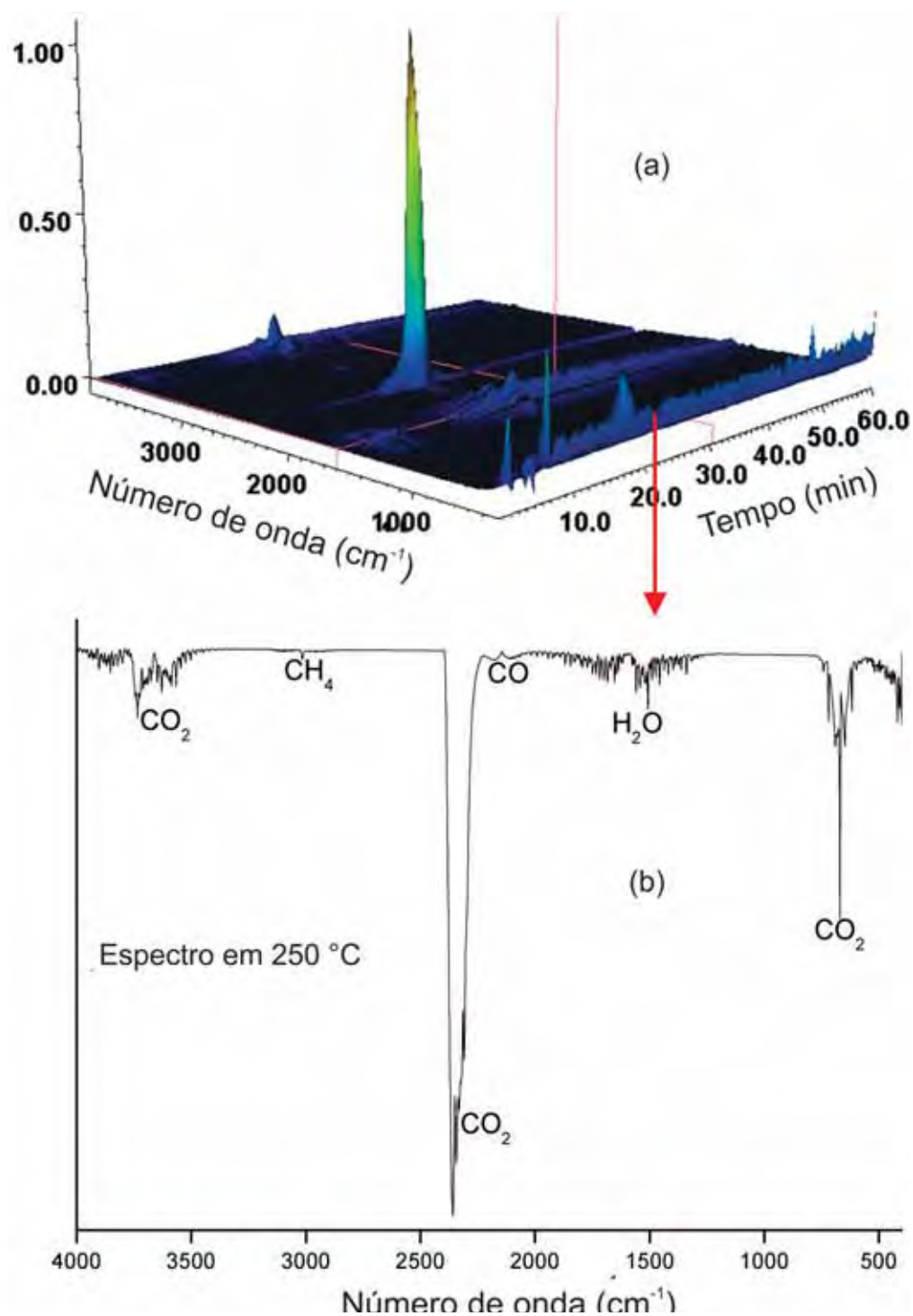


Figura 18 a. FTIR 3D da decomposição térmica do succinato de lutécio; b. espectro dos gases liberados nesse processo.

5. Conclusão

Os resultados termoanalíticos e complexométricos permitiram estabelecer a fórmula geral para os compostos: $\text{Ln}_2\text{L}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os lantanídeos, L o ligante succinato e $n = 4$ (Pr, Nd, Eu, Tb, Ho), 4,5 (Dy, Er, Tm, Y), 5 (La, Ce, Sm, Gd), 6,5 (Yb) ou 7,5 (Lu).

A estabilidade dos compostos anidros (I) e a temperatura final de decomposição (II) obtida pela curva TG dependem da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

(I) $\text{Ce} \cong \text{Eu} < \text{Lu} < \text{Tm} < \text{La} \cong \text{Pr} \cong \text{Nd} < \text{Y} < \text{Sm} < \text{Gd} \cong \text{Tb} \cong \text{Dy} \cong \text{Ho} \cong \text{Er} \cong \text{Yb}$

(II) $\text{Ce} < \text{Yb} \cong \text{Lu} < \text{Nd} \cong \text{Sm} < \text{Pr} < \text{Eu} < \text{Tb} \cong \text{Y} < \text{Gd} < \text{Dy} < \text{Er} < \text{La} \cong \text{Ho} \cong \text{Tm}$

As curvas TG-DTA e TG/DTG mostraram que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas.

Os difratogramas de raios X mostraram que todos os compostos sintetizados foram obtidos com baixa cristalinidade, com evidência de formação de duas séries isomórficas, uma para os compostos de praseodímio, neodímio e samário e outra para os compostos de hólmio e érbio.

Os dados espectroscópicos sugerem que o succinato está coordenado de modo bidentado em ponte e/ou quelante em relação ao lantânio e cério e de modo unidentado e/ou bidentado em ponte e/ou bidentado quelante em relação aos demais.

A decomposição térmica dos succinatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) ocorre com liberação, principalmente, de dióxido de carbono devido a descarboxilação e oxidação da matéria orgânica, além de metano, monóxido de carbono e água.

Referências

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p.
- ALLINGER, N. L. et al. **Química orgânica**. Barcelona: Reverté, 1976. 984 p.
- AZIKOV, B. S.; SEREBRENNIKOV, V. V. Thermogravimetric study of Thermolysis of rare earth elements, yttrium, and scandium malonates and succinates. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 12, n. 2, p. 445-449, 1967.
- CAIRES, F. J. et al. Thermal behavior of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1/2, p. 35-40, 2010.
- CARVALHO, C. T. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid 2-methoxycinnamylidenepyruvate of light trivalent lanthanides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1313-1319, 2009.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- GHOSHAL, D. et al. Polymeric networks of copper(II) using succinate and aromatic N-N donor ligands: synthesis, crystal structure, magnetic behavior and the effect of weak interactions on their crystal packing. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 1687-1695, 2004.
- IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.
- IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON NETTO, J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.
- KAUL, M. L.; SHARMA, R. M. Thermal studies on praseodymium(III) and dysprosium(III) succinates. **Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Sect. A**, v. 61, n. 2, p. 163-172, 1991.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 452 p.

LEIGH, G. **Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations 1990 (International Union of Pure and Applied Chemistry) issued by the commission on the nomenclature inorganic chemistry.** London: Blackwell Scientific Publications, 1990. 289 p.

LIMA, L. S. et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. **Thermochimica Acta**, v. 501, n. 1/2, p. 50-54, 2010.

LOCATELLI, J. R. et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of yttrium and lanthanide benzoates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, n. 3, p. 737-746, 2007.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.** 5th ed. New York: John Wiley, 1997. 432 p.

PANYUSHKIN, V. T. et al. Standard enthalpies of formation of hydrated and anhydrous succinates of some rare-earth elements. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1005-1009, 2003.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal carboxylates with open architectures. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 12, p. 1466-1496, 2004.

ROUQUEROL, J.; WADSON, I.; HAINES, P. J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. **Handbook of thermal analysis and calorimetry.** Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, cap. 2, p. 21-62.

SEVOST'YANOV, V. P.; DVORNIKOVA, L. M. Thermal analysis of lanthanum and cerium succinates. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 16, n. 7, p. 1812-1816, 1971a.

SEVOST'YANOV, V. P.; DVORNIKOVA, L. M. Thermal decomposition of gadolinium fumarate and succinate. **Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya**, v. 14, n. 12, p. 1771-1773, 1971b.

SEVOST'YANOV, V. P.; DVORNIKOVA, L. M. Thermal decomposition of ytterbium fumarate and succinate. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 17, n. 11, p. 2884-2887, 1972.

SHABANOVA, I. V. et al. Standard enthalpies of formation of neodymium(III) and erbium(III) succinates and malates. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1171-1172, 2005.

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

SILVA, A. A. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios de tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{+3} ou Tb^{+3}** . 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Plenum Press, 1998. 271 p.