

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 17/05/2019.

ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

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

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

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

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Massao Ionashiro
Coorientador: Flávio Junior Caires

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

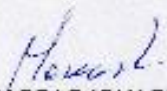
TÍTULO DA TESE: "Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos picolinatos de lantanídeos no estado Sólido"

AUTOR: ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO NASCIMENTO

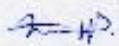
ORIENTADOR: MASSAO IONASHIRO

COORIENTADOR: FLAVIO JUNIOR CAIRES

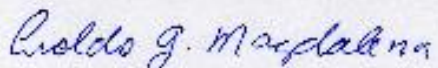
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO

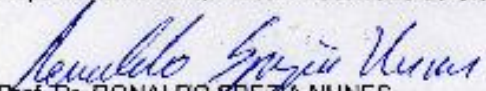
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. FABIOLA MANHAS VERBI PEREIRA

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. AROLD GERALDO MAGDALENA

Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP - Guaratinguetá


Prof. Dr. LINCOLN CARLOS SILVA DE OLIVEIRA

Departamento de Química / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS - Mato Grosso do Sul

Araraquara, 17 de dezembro de 2018

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

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

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

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

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

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

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- 1. NASCIMENTO, A.L.C.S.**; PARKES, G.M.B. ; ASHTON, G.P. ; FERNANDES, R.P. ; TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; IONASHIRO, M. ; CAIRES, F.J. . Thermal analysis in oxidative and pyrolysis conditions of alkaline earth metals picolinate using the techniques: TG-DSC, DSC, MWTGA, HSM and EGA (TG-DSC-FTIR and HSM-MS). JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, v. 135, p. 67-75, 2018.
- 2. NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO ; EKAWA, BRUNO ; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES ; IONASHIRO, MASSAO ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR .** Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) transition metals isonicotinate complexes: Thermal behavior in N₂ and air atmospheres and spectroscopic characterization. THERMOCHIMICA ACTA, v. 666, p. 156-165, 2018.
- 3. NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES ; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES ; MOURA, ANIELE ; GAGLIERI, CAROLINE ; VALLIM, GUSTAVO BRUNELLI ; NASCIMENTO, LUIZ CARLOS ; MENDES, RONI ANTÔNIO ; IONASHIRO, MASSAO ; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR .** Thermal, spectroscopic and antimicrobial activity characterization of some norfloxacin complexes. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, v. 132, p. 1077-1088, 2018.

4. CAMPOS, FRANCISCO X. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; COLMAN, T.A.D. ; GÁLICO, D.A. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, ADRIANO B. ; IONASHIRO, MASSAO . Thermal behavior, Spectroscopic studies and Free radical scavenging potential of some mefenamate trivalent lanthanides (Sm, Eu, Gd, Tb and Dy). THERMOCHIMICA ACTA, v. 651, p. 73/0040-6031, 2017.
5. CAIRES, F. J. ; NUNES, W. D. G. ; GABLIERI, C. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; TEIXEIRA, J. A. ; ZANGARO, G. A. C. ; TREU-FILHO, O. ; IONASHIRO, M. . Thermoanalytical, spectroscopic and DFT studies of heavy trivalent lanthanides and yttrium (III) with oxamate as ligand. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 22, p. 1/1980-5373, 2017.
6. **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; TEIXEIRA, J. A. ; NUNES, W. D. G. ; GOMES, D. J. C. ; GAGLIERI, C. ; TREU-FILHO, O. ; PIVATTO, M. ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior of glycolic acid, sodium glycolate and its compounds with some bivalent transition metal ions in the solid state. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, v. 130, p. 1463-1472, 2017.
7. TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; FERNANDES, R.P. ; **DO NASCIMENTO, A.L.C.S.** ; CAIRES, F.J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions and characterization of some metal p-aminobenzoate compounds using TG-DTA, EGA and DSC-photovisual system. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, v. 128, p. 261-267, 2017.
8. CAMPOS, FRANCISCO X. ; **NASCIMENTO, ANDRÉ L. C. S.** ; COLMAN, TIAGO A. D. ; GÁLICO, DIOGO A. ; TREU-FILHO, OSWALDO ; CAIRES, FLÁVIO J. ; SIQUEIRA, ADRIANO B. ; IONASHIRO, MASSAO . Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 123, p. 91-103, 2016.
9. **DO NASCIMENTO, A.L.C.S.**; TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; CAMPOS, F.X. ; TREU-FILHO, O. ; CAIRES, F.J. ; IONASHIRO, M. . Thermal behavior, spectroscopic study and evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis of picolinic acid, sodium picolinate and its light trivalent lanthanide complexes in solid state.. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print), v. 119, p. 242-250, 2016.
10. NUNES, W. D. G. ; TEIXEIRA, J. A. ; **DO NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; CAIRES, F. J. ; IONASHIRO, E. Y. ; IONASHIRO, M. . A comparative study on thermal behavior of solid-state light trivalent lanthanide isonicotinates in dynamic dry air and nitrogen atmospheres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 125, p. 397-405, 2016.
11. TEIXEIRA, J. A. ; NUNES, W. D. G. ; **NASCIMENTO, A. L. C. S.** ; COLMAN, T.A.D. ; GÁLICO, D.A. ; IONASHIRO, M. . Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, v. 121, p. 267-274, 2016.
12. TEIXEIRA, J.A. ; NUNES, W.D.G. ; COLMAN, T.A.D. ; **DO NASCIMENTO,**

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

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

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

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

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

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

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

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

ARTIGOS SUBMETIDOS

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

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

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

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

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

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

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

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

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

3. CAMPOS, F. X.; **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; TEIXEIRA, J. A.; NUNES, W. D. G.; CAIRES, F. J.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, M.
Thermal behavior and characterization of trivalent europium mefenamate complex in air atmosphere In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia - GO.

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

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

.1 **NASCIMENTO, A. L. C. S.**; COLMAN, T. A. D.; NUNES, W. D. G.; TEIXEIRA, J. A.; CAMPOS, F. X.; CAIRES, F. J.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M.
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NICOTONATOS DE ALGUNS ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES EM ATMOSFERA SECA DE CO₂ E N₂
In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

EPÍGRAFE

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

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

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

ABSTRACT

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

SUMÁRIO

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

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ácido Picolínico

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

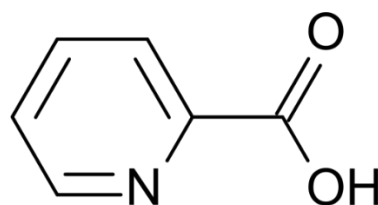


Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido picolínico (**fonte:** próprio autor)

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

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

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

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

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

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

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

1.2 Terras raras (TR)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3 Análise Térmica

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

Tabela 1. Algumas aplicações em química das técnicas termooanalíticas.

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

Fonte: (referência [28]).

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

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

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

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

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

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

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

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

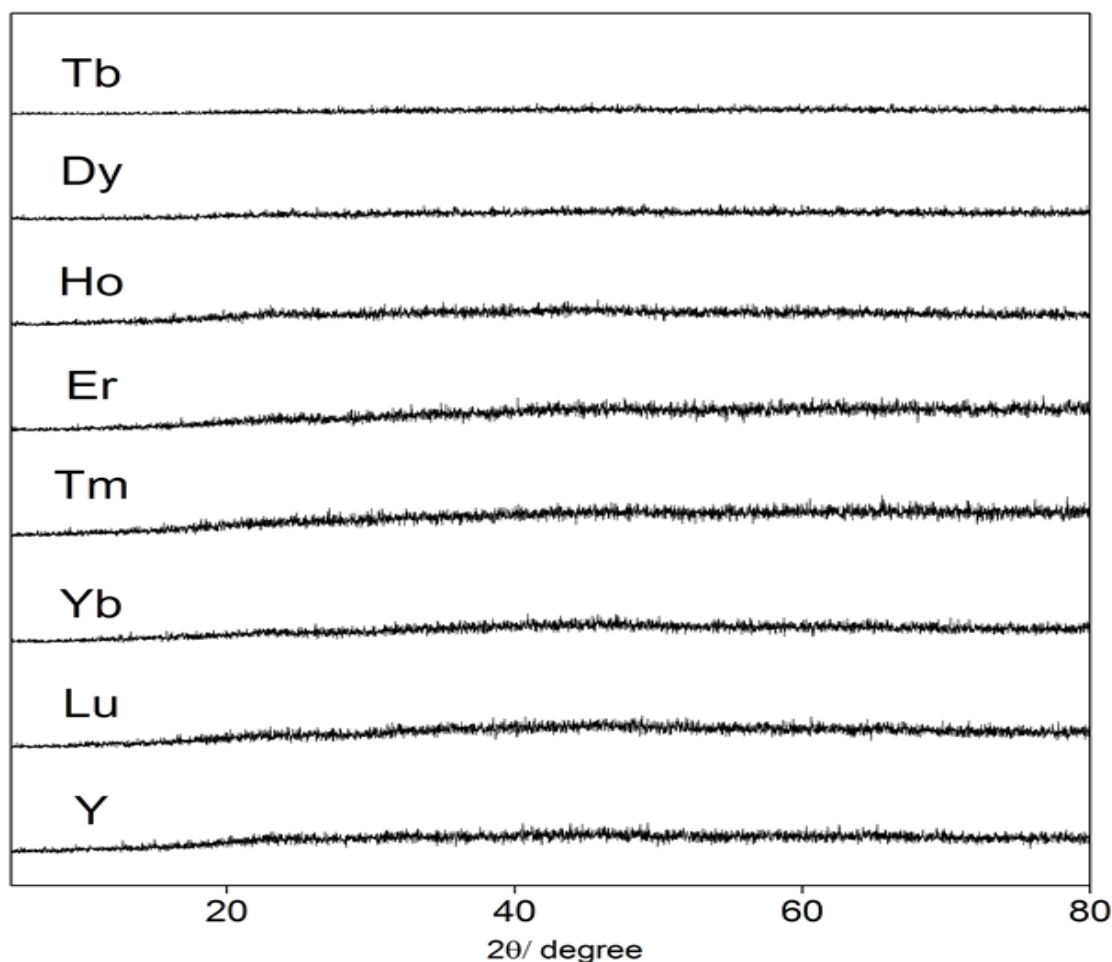


Figura 47- Difratoograma de raios X dos picolinos de lantanídeos trivalentes pesados.

5 CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6 REFERÊNCIAS

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

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

p.1797-1799, 1996.

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

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

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