UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes

Guaratinguetá - SP

2017

Marcos Vinícius Dobies Návia

Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

Guaratinguetá - SP

2017

Návia, Marcos Vinícius Dobies
N325s Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes / Marcos Vinícius Dobies Návia – Guaratinguetá, 2017.
38 f. : il.
Bibliografia: f. 34-35

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

1. Íons metálicos. 2. Elementos químicos. 3. Análise espectral. I.Título

CDU 543.4

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"**.

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
Orientador/ UNESP-FEG

Prof. Dr. JOSÉ MARQUES LUIZ
UNESP-FEG

Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP-FEG

Novembro de 2017

DADOS CURRICULARES

MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

NASCIMENTO 10.10.1994 – São Paulo / SP

FILIAÇÃO Andréia Cristina da Cunha Dobies Návia

Evandro José Bomfim Návia

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

NAVIA, M. V. D. ; CAIRES, F. J. ; LUIZ, J. M. ; IONASHIRO, M. ; NUNES, R. S. . Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves. 9° Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - IX CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP. Apresentado na modalidade Pôster.

FERNANDES JUNIOR, W. ; NAVIA, M. V. D. ; CAIRES, F. J. ; LUIZ, J. M. ; IONASHIRO, M. ; NUNES, R. S. . Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de metais de transiição. 9° Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - IX CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP. Apresentado na modalidade Pôster.

Resumos publicados em anais de congressos

NAVIA, M. V. D. ; LUIZ, J. M. ; NUNES, R. S. . Estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves (La ao Gd). In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014, Guaratinguetá - SP.

Apresentações de Trabalho

NAVIA, M. V. D. ; CAIRES, F. J. ; LUIZ, J. M. ; IONASHIRO, M. ; NUNES, R. S. . Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves.. 2014. Apresentado na modalidade Oral.

Premiação

Prêmio Fundadores da ABRATEC pelo Trabalho: "Síntese, caracterização espectroscópica e estudo do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves". 2014.

Iniciação Científica

Preparação e caracterização de complexos do ácido nalidíxico com alguns dos cátions trivalentes de metais da série lantanídica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Bolsista da Pró Reitoria de Pesquisa – UNESP (08/2013 – 07/2014). Programa RENOVE (Processo 0109/008/13-PROPe/CDC).

Artigo aceito para publicação

Návia, M.V.D., Gálico, D.A., Caires, F.J., Luiz, J.M., Nunes, R.S. *Synthesis, thermal behavior, and spectroscopic study of the solid nalidixate of selected light trivalent lanthanides.* **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2018.

Aos meus pais e familiares, que me deram forças e condições para seguir com meus estudos e me incentivam a ir atrás de meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que me presenteou com o dom da vida, agraciou-me com inteligência e capacidade para enfrentar os desafios propostos e sair com grandes ensinamentos após passar por cada um deles.

Agradeço ao meu orientado, *Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes*, que me acolheu e me guiou durante toda a vida acadêmica, ensinando-me muito além do conteúdo de sala de aula, deixando lições de humanidade e caráter.

Aos meus pais, *Andréia* e *Evandro*, que me criaram com todo o carinho, amor e paciência, sempre me dando todo o suporte para alcançar meus objetivos, sendo exemplos para minha vida.

Aos meus familiares, por estarem ao meu lado me apoiando e me ajudando sempre na caminhada da vida.

À *Snow*, que desde o primeiro instante que à vi, me apaixonei e criei amor incondicional, sendo ela minha companheira e alegrando todos os meus dias.

“Hoje eu sei que intersomos, interconectados com tudo que existe. Somos um só corpo e uma só vida. Estamos em rede. Na rede de Indra, feita de raios luminosos e em cada intersecção uma joia recebendo e emitindo raios em todas as direções.

Hoje eu sei que somos corresponsáveis pela realidade em que vivemos, pelo mundo em que estamos e que não adianta reclamar, é preciso agir para transformar”.

Monja Coen

RESUMO

Dada a importância dos íons metálicos em sistemas biológicos, principalmente pela interação com drogas administradas para fins terapêuticos, os complexos metálicos tornaram-se um assunto de grande interesse de pesquisa. No presente trabalho foram sintetizados em solução aquosa os nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves. Os dados termoanalíticos permitiram estabelecer a estequiometria para os compostos, obtendo a fórmula geral $Ln(nal)_3.nH_2O$ (sendo Ln a representação dos íons lantanídeos (III), *nal* o ligante nalidixato e *n* é o número de moléculas de água de hidratação do composto), de tal forma que $n = 5$ para o Nd e La e $n = 6$ para o Ce, Pr e Sm. As curvas TG-DTA e TG/DTG dos compostos mostraram que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas. Os difratogramas de raios X, realizados pelo método de pó revelaram que os compostos apresentam baixa cristalinidade, o que se dá, provavelmente, pela rápida precipitação dos nalidixatos de lantanídeos (III). Os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugerem que os nalidixatos de lantanídeos (III) se interagem coordenando-se de forma bidentada-quelante.

PALAVRAS CHAVE: Ácido nalidíxico. Nalidixatos. Lantanídios trivalentes. Sínteses. Caracterizações. Comportamento térmico.

ABSTRACT

Due the metallic ions' importance into the biological system, principally through interaction with drug administered for therapeutic purposes, the metallic complexes have become a subject of great interest research. In this work the light trivalent lanthanide nalidixates were synthesized in aqueous solution. The thermoanalytical data allowed to establish the stoichiometry for the compounds, where the general formula is $Ln(nal)_3.nH_2O$ (where Ln is the representation of the lanthanide (III) ions, *nal* the nalidixate ligand and *n* is the number of water molecules of hydration). The TG-DTA and TG / DTG curves of the compounds showed the thermal decomposition of the compounds occurs in consecutive steps a/o overlapping. The X-ray diffractograms by the powder method revealed that the compounds exhibit low crystallinity, probably due to the quickly precipitation of the lanthanide (III) nalidixates. The absorption spectroscopy data in the infrared region suggest that the lanthanide (III) nalidixates interact by coordinating in a bidentate-chelating manner.

KEYWORDS: Nalidixic acid. Nalidixates. Trivalent lanthanides. Synthesis. Characterization. Thermal behavior.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11

2. JUSTIFICATIVA 12

3. OBJETIVO 12

4. EXPERIMENTAL 12

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 14

5.1. ANÁLISE TÉRMICA – TG-DTA E TG/DTG 14

5.1.1. Nalidixato de cério (III) 15

5.1.2. Nalidixato de praseodímio (III) 17

5.1.3. Nalidixato de lantânio, neodímio e samário (III) 18

5.2. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ – DRX 22

5.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS 26

5.5. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA - DR 28

6. CONCLUSÃO 31

REFERÊNCIAS 32

APÊNDICE A – Cálculo da estequiometria dos compostos sintetizados 34

APÊNDICE B – Cálculo para obtenção da quantidade de carbono (%) e hidrogênio (%) utilizando as curvas TG 35

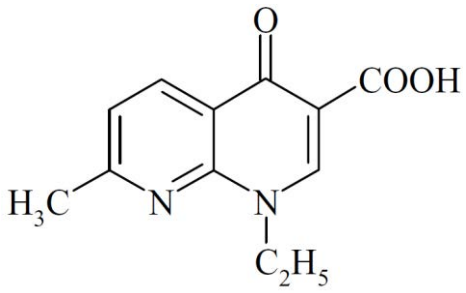
1. INTRODUÇÃO

O ácido nalidíxico (H*nal*) é um pó cristalino que pode se apresentar na coloração branca ou na coloração amarela pálida. É uma substância praticamente insolúvel em água, pouco solúvel em álcoois e em cetonas. Solúvel em soluções diluídas de hidróxidos e em diclorometano. Seu armazenamento deve ser feito em local fechado e protegido da luz (GOODMAN; GILMAN, 2005; MARTINDALE, 2002).

Interfere na replicação do DNA bacteriano, provavelmente inibindo a DNA girase (topoisomerase) e é ativo contra bactérias Gram-negativas. Organismos mais suscetíveis são inibidos por 16 μg/ml do princípio ativo. *Pseudomonas aeruginosa,* bactérias Gram-positivas e anaeróbicas, geralmente, não são suscetíveis à ação do ácido nalidíxico (GOODMAN; GILMAN, 2005; MARTINDALE, 2002).

O ácido nalidíxico é um antibacteriano 4-quinolona utilizado no tratamento de infecções do trato urinário inferior e no tratamento de shigellosis (disenteria bacteriana).

Figura 1: Fórmula estrutural do ácido nalidíxico (H*nal*).



Fonte: Produção do próprio autor

Os lantanídeos (Ln) são elementos quimicamente muito semelhantes entre si, sendo o estado de oxidação +3 o mais importante, porém, apresentam também os estados de oxidação +2 e +4 (ABRÃO, 1994).

Estudo da interação entre drogas e íons metálicos é uma importante e ativa área de pesquisa em química bioinorgânica. Sabe-se que a ação de muitas drogas é dependente do modo de sua coordenação com tais íons metálicos (CHAKRABARTI; DASGUPTA; BHATTACHARYYA, 2000).

As quinolonas pertencem a uma classe de agentes antibacterianos conhecidos a mais de 40 anos, e a presença de íons metálicos altera significantemente sua potencialidade contra bactérias susceptíveis. A interação de íons metálicos com diversas quinolonas vem sendo

amplamente discutida (EFTHIMIADOU et al., 2007; EFTHIMIADOU; KARALIOTA; PSOMAS, 2008; PSOMAS et al., 2006; TUREL, 2002). As quinolonas são classificadas em gerações baseadas em sua intervenção na atividade bacteriana e cada geração representa um aumento no espectro de atividade em comparação com a geração anterior (KING; MALONE; LILLEY, 2000).

2. JUSTIFICATIVA

Após pesquisas realizadas na literatura, verificou-se que grande parte dos estudos sobre os complexos de íons lantanídeos com o ácido nalidíxico estão voltados para o comportamento biológico, ou seja, suas atividades biológicas.

Entretanto, poucos estudos realizaram um tratamento sistemático do comportamento térmico destes compostos. Com isso em mente, preencher esta lacuna na literatura foi a maior fonte inspiradora para a escolha desta pesquisa.

3. OBJETIVO

Dada a importância dos íons metálicos nos sistemas biológicos, e a existência de poucos trabalhos que relatam os comportamentos térmicos dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes, este trabalho tem como objetivos a realização das sínteses, os estudos espectroscópicos e a caracterização do comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves (La ao Sm, exceto Pm).

4. EXPERIMENTAL

O ácido nalidíxico com 99% de pureza (Sigma Aldrich) foi utilizado para a preparação de solução aquosa de nalidixato de sódio (Na*nal*) 0,10 mol L^{-1} pela dissolução do H*nal* com solução diluída de hidróxido de sódio. O valor do pH da solução de Na*nal* foi ajustado para próximo de 8,0 pela adição de soluções diluídas de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio.

Os cloretos de lantanídeos foram preparados a partir dos óxidos correspondentes pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado (exceto o cério, obtido na forma de nitrato e pesado diretamente para o preparo da solução). As soluções resultantes foram evaporadas até próximo a secura total, para eliminação do excesso de HCl. Os resíduos foram então dissolvidos com água destilada e diluídos para se obter soluções com concentrações de 0,10 mol L^{-1}, cujo valor do pH foi corrigido para próximo de 5,0 com a adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio e/ou ácido clorídrico, quando necessário.

Os nalidixatos de lantanídeos no estado sólido foram obtidos pela mistura da solução de Na*nal* com as soluções de cloretos de lantanídeos. Essa mistura foi feita de forma lenta, com aquecimento até quase fervura e em contínua agitação durante todo o processo. Quando as precipitações eram consideradas finalizadas, as soluções permaneciam em descanso na bancada até retornarem à temperatura ambiente.

Após o resfriamento, a solução sobrenadante foi retirada por sucção. Em seguida, foi acrescentada mais água deionizada aos compostos, realizando um novo ciclo de aquecimento e resfriamento em geladeira. Esse processo foi repetido algumas vezes, com o objetivo de limpeza do precipitado.

Os precipitados foram lavados com água deionizada e filtrados, utilizando-se papel de filtro Whatman n°40. Testes qualitativos com $AgNO_3$ foram realizados para verificar a eliminação total dos íons cloretos. Em seguida foram colocados em estufa de circulação forçada de ar à 50 °C durante 12h para secagem e, posteriormente, mantidos em dessecador, sob a ação do cloreto de cálcio anidro.

As curvas simultâneas TG-DTA foram obtidas no termoanalisador modelo SDT 2960 da TA Instruments, no Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito do Instituto de Química de Araraquara (UNESP). O sistema se baseia em um comparador de massa horizontal com capacidade de 200 mg e precisão de 0,1 μg e forno que proporciona aquecimento uniforme e controlado até 1500 °C, cujo limite superior de temperatura é alcançado de forma consistente sem comprometer a vida útil do forno. Um anel de refrigeração facilita a entrada direta do gás de purga de maneira a promover o rápido resfriamento entre um experimento e outro. Dispõe-se de um sistema de termopares controlados pelo software Thermal Solutions da TA Instruments. As calibrações recomendadas pelo fabricante foram realizadas e verificadas através de uma curva TG-DTA de oxalato de cálcio.

As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura entre 30 e 1.000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, em atmosfera dinâmica de ar seco com vazão 100 ml min^{-1}, utilizados suportes de amostra de α-alumina de capacidade de 70 μL e massas de amostra da ordem de 7 mg.

A cristalinidade dos nalidixatos de lantanídeos foi verificada através da difractometria de raios X (método de pó), utilizando-se o equipamento difratômetro Siemens D-5000, do Instituto de Química de Araraquara, e as análises foram realizadas pelo Grupo de Físico-Química de Materiais. Utilizou-se tubo de cobre, submetido a 20 kV, corrente de 20 mA, com

radiação CuKα (λ = 1.541 Å). As amostras foram colocadas em suportes de vidro próprios do equipamento e expostas à radiação no intervalo de angulação de 5° a 70°.

Os espectros de infravermelhos com reflectância total atenuada do H*nal*, Na*nal* e de seus compostos foram obtidos com o uso do espectrofotômetro Spectrum 100 ATR FTIR da Perkin–Elmer, com resolução de 4 cm^{-1}, na região compreendida de 4.000 – 650 cm^{-1}. Os ensaios foram realizados na UNESP, campus de Guaratinguetá, no Departamento de Física e Química - Laboratório de Processamento de Materiais a Plasma.

Os espectros de infravermelho próximo (NIR) foram coletados utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific Antaris II, na região de 10.000 – 4.000 cm^{-1}. Os resultados foram obtidos no Laboratório de Materiais Funcionais no Instituto de Química da UNICAMP.

Os espectros de reflectância difusa (DR) foram adquiridos utilizando o espectrofotômetro Varian Cary 5000, na região compreendida de 200 – 1.000 nm, com resolução espectral de 0,5 nm. Estes ensaios também foram realizados no Laboratório de Materiais Funcionais no Instituto de Química da UNICAMP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISE TÉRMICA – TG-DTA E TG/DTG

As curvas TG-DTA simultâneas dos nalidixatos de lantanídeos (III) revelaram que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas e exibem as perdas de massa em duas (Ce), quatro (Pr) e cinco (La, Nd e Sm) etapas, com seus respectivos eventos térmicos presentes na curva DTA. Entretanto, as curvas TG/DTG indicam que as perdas de massa ocorrem em mais etapas, evidenciando processos bem mais complexos do que os observados nas curvas TG.

Os resultados termoanalíticos são apresentados na Tabela 1. Com esses dados é possível estabelecer uma estequiometria para os compostos, a qual está em concordância com a fórmula geral $Ln(nal)_3.nH_2O$, onde Ln representa os íons trivalentes de lantanídeos, *nal* representa o ligante nalidixato e *n* o número de águas de hidratação do composto.

Tabela 1: Dados termoanalíticos dos compostos obtidos

Compostos	ΔL / %		H_2O / %		Ln (óxido) / %		
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Resíduo
La(*nal*)$_3$.5,0H_2O	72,59	72,32	9,76	10,54	17,65	17,19	La_2O_3
Ce(*nal*)$_3$.6,0H_2O	70,25	69,44	11,48	11,77	18,27	18,79	CeO_2
Pr(*nal*)$_3$. 6,0H_2O	70,94	70,88	11,47	11,04	18,06	18,07	Pr_6O_{11}
Nd(*nal*)$_3$. 5,0H_2O	72,16	72,11	9,71	9,88	18,13	17,96	Nd_2O_3
Sm(*nal*)$_3$.6,0H_2O	70,33	70,95	11,35	11,34	18,31	17,70	Sm_2O_3

L= ligante, íons nalidixatos

Fonte: Produção do próprio autor

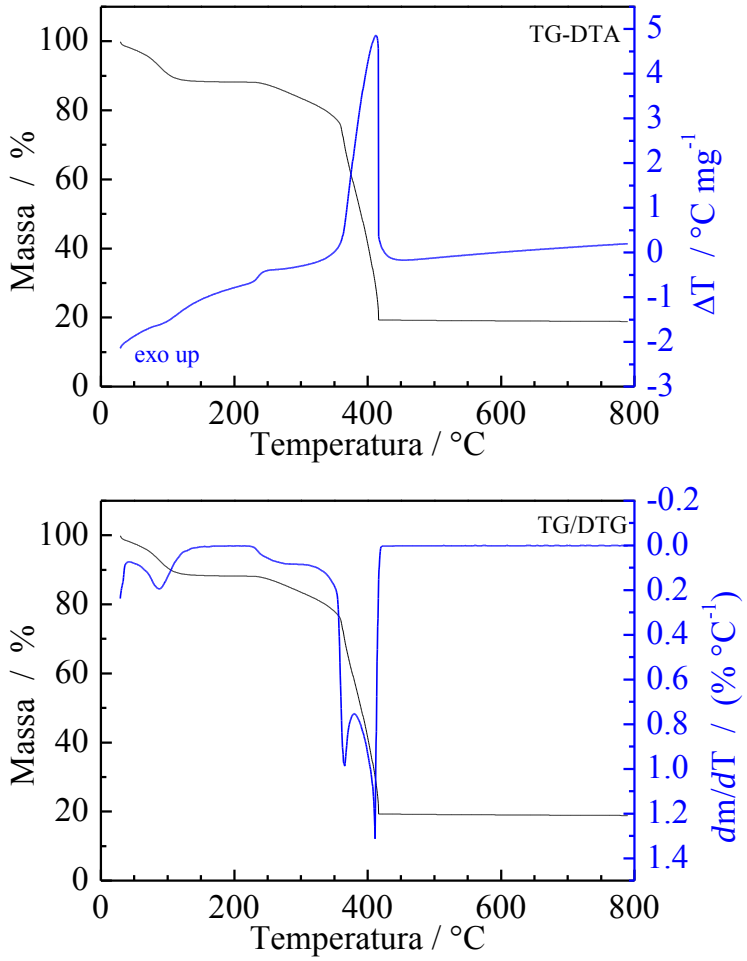
O comportamento térmico dos nalidixatos de lantanídeos (III) é dependente da natureza do íon metálico e sua discussão será feita com base nas perdas de massa observadas nas curvas TG-DTA.

5.1.1. Nalidixato de cério (III)

O composto de cério foi obtido na forma hexa-hidratada. A decomposição térmica deste composto exibe duas perdas de massa, sendo que a primeira etapa de perda de massa ocorre entre a temperatura inicial do experimento e 189 °C, com pico endotérmico correspondente em 89 °C na curva DTA, está relacionada à desidratação, com a perda de 6 moléculas de água em um único estágio (**Calc.:** 11,48%; **TG:** 11,77%).

O composto anidro é estável até 215 °C como pode ser observado na Figura 2 e, acima desta temperatura, a sua decomposição térmica acontece em uma única etapa relacionada a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica durante a decomposição térmica em 245 e 413 °C.

Figura 2 – Curvas TG-DTA e TG/DTG do composto Ce(*nal*)$_3$.6,0H$_2$O (m = 5,5890 mg).



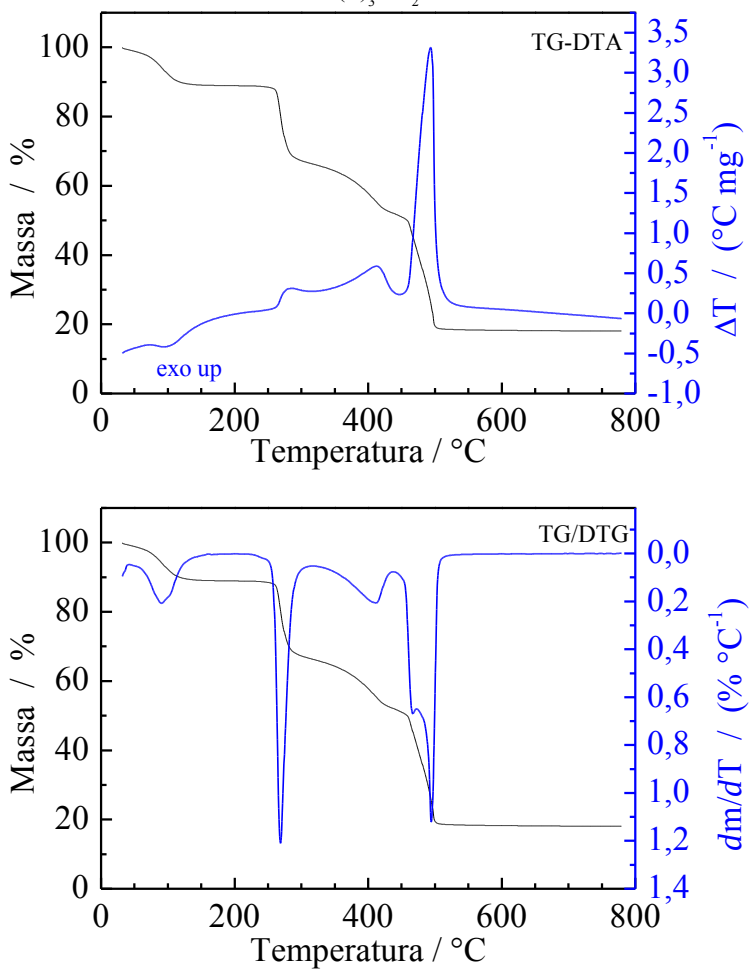
Fonte: Produção do próprio autor

A perda de massa total para este composto (**Calc.:** 70,25%; **TG:** 69,44%) termina em 435 °C e está em concordância com a formação do óxido de Ce(IV) (CeO_2) (GIGANTE et al., 2012) como resíduo final (**Calc.:** 18,27%; **TG:** 18,79%). A curva TG-DTG revela, principalmente, que a última perda de massa ocorre em duas ou mais etapas concomitantes, evidenciando, deste modo, processos de decomposição bem mais complexos do que os observados na curva TG-DTA.

5.1.2. Nalidixato de praseodímio (III)

As curvas TG-DTA e TG/DTG do nalidixato de praseodímio, são apresentadas na Figura 3 e exibem perdas de massas em quatro etapas.

Figura 3 – Curvas TG-DTA e TG/DTG do composto Pr(*nal*)$_3$.6,0H$_2$O (m = 5,5186 mg).



Fonte: Produção do próprio autor

A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 32 e 184 °C, correspondente a um pico endotérmico em 94 °C, está relacionada à desidratação, com perda de 6,0 H_2O em um único estágio (**Calc.:** 11,47%; **TG:** 11,04%).

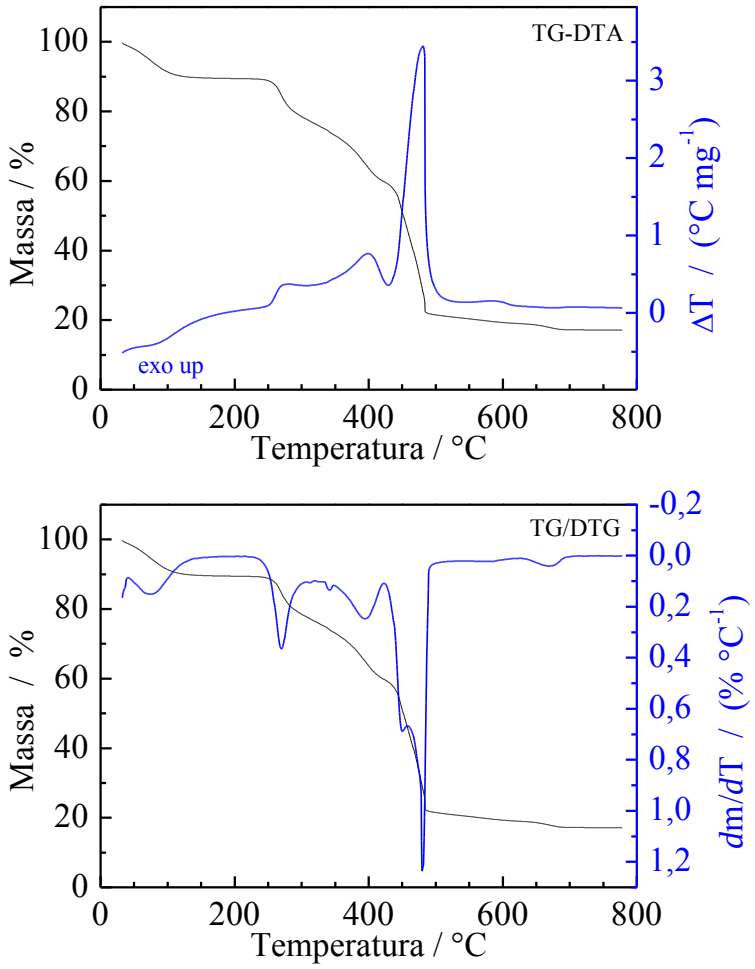
O composto anidro é estável até 245 °C e acima desta temperatura a sua decomposição térmica acontece em quatro etapas relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica durante a decomposição térmica.

A perda de massa total acontece até 524 °C (**Calc.:** 70,94%; **TG:** 70,88%) e está em concordância com a formação do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) como resíduo final (**Calc.:** 18,06; **TG:** 18,07%).

5.1.3. Nalidixato de lantânio, neodímio e samário (III)

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos nalidixatos de lantânio, neodímio e samário (III) são apresentadas respectivamente nas Figuras 4, 5 e 6 e exibem perdas de massa em cinco etapas. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 32 e 196 °C (La), 28 e 191 °C (Nd) e 25 e 229 °C (Sm), correspondente a um pico endotérmico em 86 °C (La), 89 °C (Nd) e 77 °C (Sm). Está relacionada à desidratação, com perda de 5,0 H_2O (La e Nd) e 6,0 H_2O (Sm) em um único estágio (**Calc.:** 9,76% (La), 9,71% (Nd) e 11,35% (Sm); **TG:** 10,54% (La), 9,88% (Nd) e 11,34% (Sm)).

Figura 4 – Curvas TG-DTA e TG/DTG do composto La(*nal*)$_3$.5,0H_2O (m = 5,4845 mg).

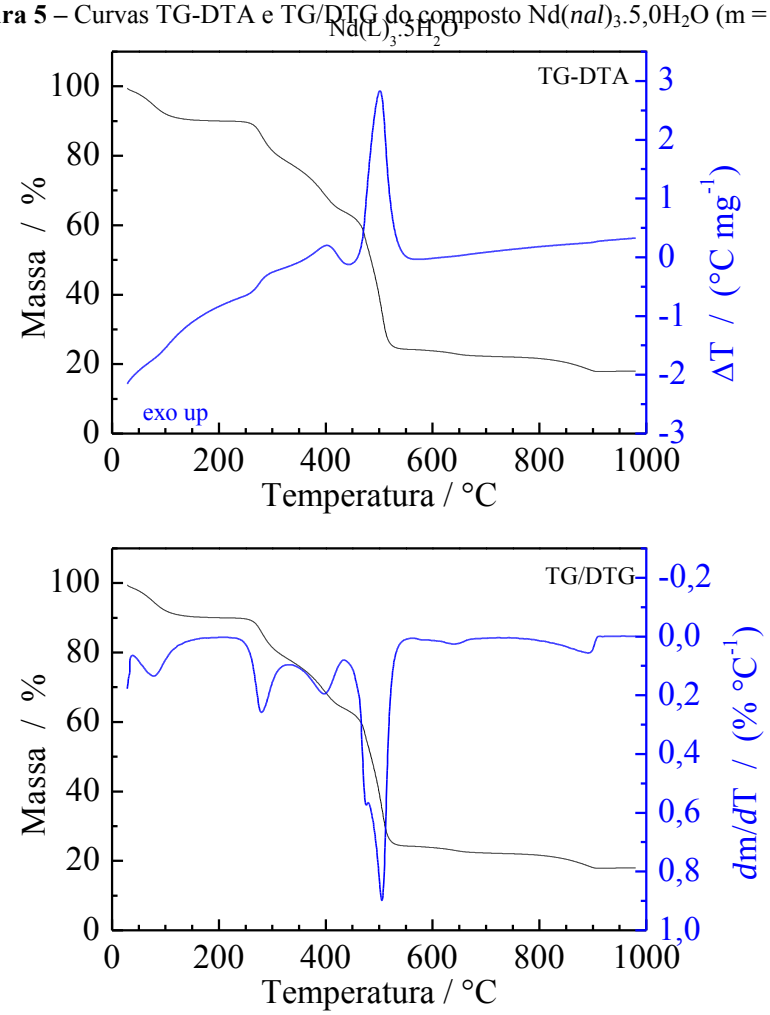


Fonte: Produção do próprio autor

Os compostos anidros são estáveis até 235 °C (La, Nd e Sm) e acima desta temperatura a sua decomposição térmica ocorrem em quatro etapas relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica durante a decomposição térmica. Das quatro etapas acima descritas, apenas o último evento para estes compostos não apresenta sinal na curva DTA. A última etapa de perda de massa ocorre de forma lenta, com uma quantidade de

matéria muito pequena e o calor envolvido não é suficiente para promover um evento térmico visível na curva DTA.

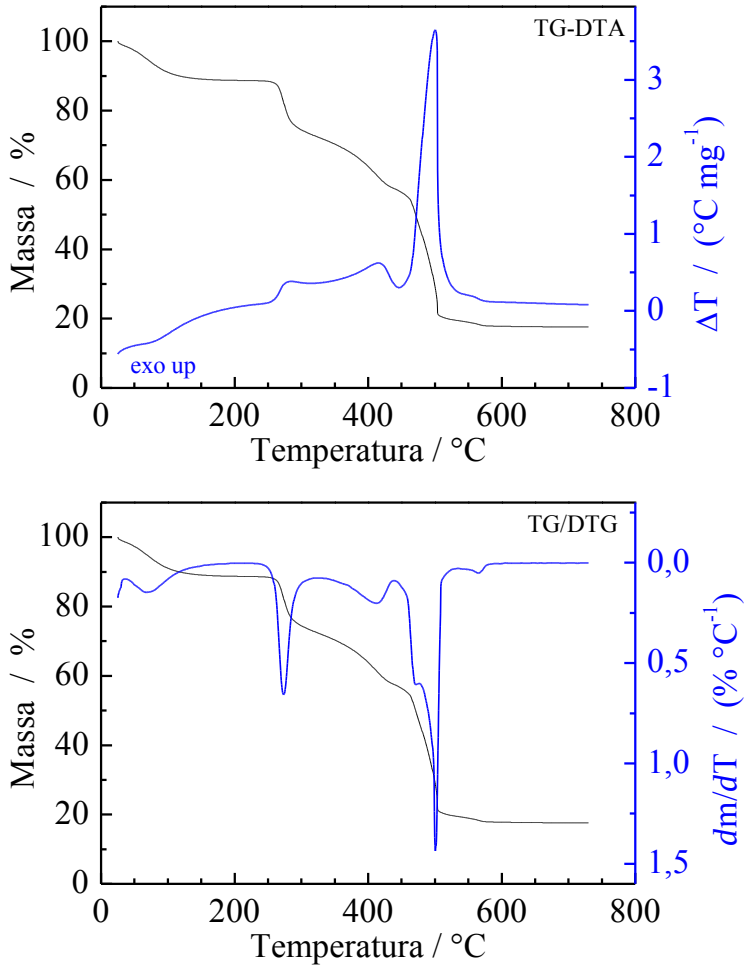
Figura 5 – Curvas TG-DTA e TG/DTG do composto Nd(*nal*)$_3$.5,0H_2O (m = 5,4766 mg).



Fonte: Produção do próprio autor

A perda de massa total acontece em 778 °C (La), 943 °C (Nd) e 730 °C (Sm) (**Calc.:** 72,59% (La), 72,16% (Nd), e 70,33% (Sm); **TG:** 72,32% (La), 72,11% (Nd), e 70,95% (Sm)) e está em concordância com a formação do óxido de lantânio (La_2O_3), neodímio (Nd_2O_3) e samário (Sm_2O_3) como resíduos finais (**Calc.:** 17,65% (La), 18,13% (Nd), e 18,31% (Sm); **TG:** 17,19% (La), 17,96% (Nd) e 17,70% (Sm)). Os intervalos de temperatura, perdas de massa e temperaturas de pico observadas para os compostos estão apresentados na Tabela 2.

Figura 6 – Curvas TG-DTA e TG/DTG do composto Sm(*nal*)$_3$.6,0H_2O (m = 5,4252 mg).



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 2: Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (%) e temperaturas de pico observadas para cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Compostos		Evento				
		1º	2º	3º	4º	5º
$La(nal)_3.5,0\ H_2O$	θ / °C	32-196	196-302	302-425	425-540	540-778
	T_{Pico} / °C	86*	272**	399**	481**	-----
	Δm/ %	10,54	11,16	18,73	38,99	3,44
$Ce(nal)_3.6,0\ H_2O$	θ / °C	30-189	189-451			
	T_{Pico} / °C	89*	412**			
	Δm/ %	11,77	69,44			
$Pr(nal)_3.6,0H_2O$	θ / °C	32-184	184-309	309-427	427-559	
	T_{Pico} / °C	94*	286**	412**	493**	
	Δm/ %	11,04	22,24	13,77	34,88	
$Nd(nal)_3.5,0H_2O$	θ / °C	28-191	191-321	321-423	423-567	567-980
	T_{Pico} / °C	89*	260**	402**	501**	-----
	Δm/ %	9,88	11,11	14,04	40,74	6,22
$Sm(nal)_3.6,0H_2O$	θ / °C	25-229	229-302	302-431	431-520	520-636
	T_{Pico} / °C	76*	284**	415**	500**	-----
	Δm/ %	11,34	14,40	15,98	38,34	2,22

nal = nalidixato; (*) evento endotérmico; (**) evento exotérmico.

Fonte: Produção do próprio autor

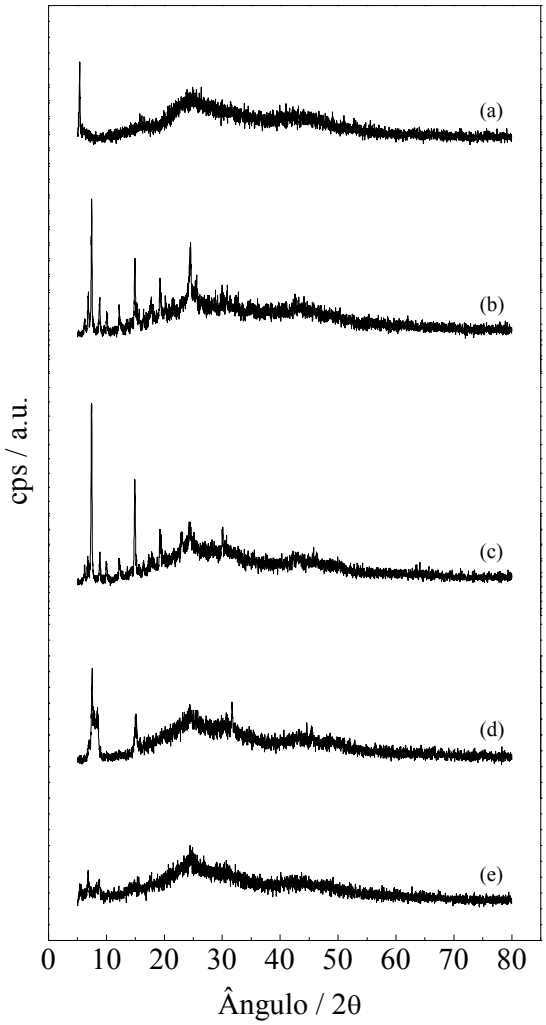
5.2. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ – DRX

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó são apresentados na Figura 7. Apesar de os difratogramas revelarem que os compostos foram obtidos com baixa cristalinidade, foi verificada a evidência de formação de isomorfismo, sendo separados em duas séries:

1 – Compostos de cério, praseodímio e neodímio;

2 – Compostos de lantânio e samário.

Figura 7 – Difratogramas de raios X em pó dos nalidixatos de lantanídeos: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd e (e) Sm.



Fonte: Produção do próprio autor

Os difratogramas de raios X revelaram também que a cristalinidade dos nalidixatos de lantanídeos diminui conforme a seguinte ordem:

$$Pr > Ce > Nd > Sm = La$$

A diferença no grau de cristalinidade destes compostos se deve provavelmente à solubilidade de cada composto, já que não foi controlada a velocidade de mistura das soluções do ligante e dos respectivos íons trivalentes e nem a velocidade de evaporação das soluções

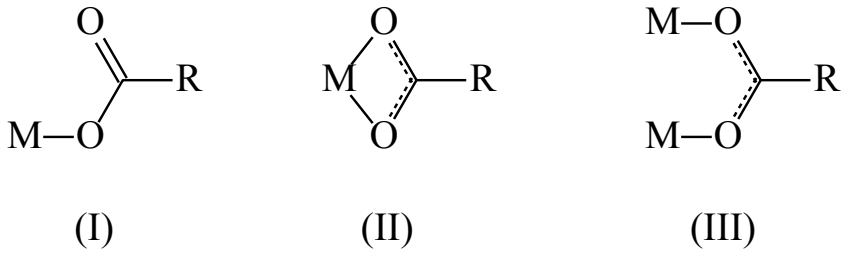
.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO – FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho de ácidos carboxílicos apresentam como característica principal os modos de vibração do grupo O–H e C=O. As vibrações de estiramento O–H ocorrem na região de 3.570 a 3.500 cm^{-1} (monômero) e de 3.300 a 2.500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração do estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1.760 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 ocorra somente a vibração de estiramento assimétrico da ligação C=O causando absorção em frequências mais baixas, pois a ligação de hidrogênio, somada à ressonância, diminui a energia de ligação (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2006).

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_{as}), observada entre 1.650 e 1.550 cm^{-1}, e a outra menos intensa, que é observada em torno de 1.400 cm^{-1}, referente ao estiramento simétrico (ν_s) (DEACON; HUBER; PHILLIPS, 1985; DEACON; PHILLIPS, 1980). O íon carboxilato pode se coordenar ao metal de três modos diferentes, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Possíveis modos de coordenação do metal com o íon carboxilato. (I) Coordenação unidentada; (II) Coordenação bidentada–quelante; (III) Coordenação bidentada em ponte.



(I) (II) (III)

Fonte: Adaptado de DEACON; PHILLIPS, 1980

Com estudos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho de muitos compostos de acetatos e trifluoacetatos, e a determinação estrutural por difração de raios X e

ainda, considerando o valor de Δν como a diferença entre a frequência de estiramentos assimétricos e simétricos do íon carboxilato [$\nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-)$], Deacon e colaboradores (DEACON; HUBER; PHILLIPS, 1985; DEACON; PHILLIPS, 1980) concluíram que, para a estrutura I (unidentada), os valores de Δν são muito maiores que os observados para os compostos iônicos do mesmo ligante; quando os valores de Δν são significativamente inferiores aos observados para os compostos iônicos é necessário avaliar o $\nu_{as}(COO^-)$:

- Para a estrutura II, bidentada–quelante, o composto sintetizado apresenta $\nu_{as}(COO^-)$ menor do que o do composto iônico;
- Já para os valores de $\nu_{as}(COO^-)$ maiores do que o composto iônico, o composto sintetizado apresentará a estrutura III, bidentada em ponte, como modo de coordenação.

Os dados espectroscópicos obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho para o H*nal*, Na*nal* e dos compostos com os íons lantanídeos (III) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados espectroscópicos do ácido nalidíxico, nalidixato de sódio, e dos nalidixatos de lantanídeos (III).

Compostos	ν(OH) cm^{-1}	ν(C=O)[a] cm^{-1}	ν(C=O)[b] cm^{-1}	$\nu_{as}(COO^-)$[c] cm^{-1}	$\nu_s(COO^-)$[d] cm^{-1}	$\Delta\nu(COO^-)$[e] cm^{-1}
H*nal*	3423/3416/3408	1707s	1614s	------	------	------
Na*nal*·H_2O	3066-2871	------	1621	1583 s	1343	240
La(*nal*)$_3$·$5H_2O$	3393	------	1614	1568 s	1346	222
Ce(*nal*)$_3$·$6H_2O$	3398	------	1614	1566 s	1346	220
Pr(*nal*)$_3$·$6H_2O$	3405	------	1615	1567 s	1346	221
Nd(*nal*)$_3$·$5H_2O$	3375	------	1615	1564 s	1345	219
Sm(*nal*)$_3$·$6H_2O$	3393	------	1615	1567 s	1346	221

nal: nalidixato; s: forte. (a) ν(C=O) grupo carboxílico; (b) ν(C=O) grupo cetona; (c) $\nu_{as}(COO^-)$, frequência de estiramento do carboxílico assimétrico; (d) $\nu_s(COO^-)$, frequência de estiramento do carboxílico simétrico; (e) Δν, diferença de frequências entre $\nu_{as}(COO^-)$ e $\nu_s(COO^-)$.
Fonte: Produção do próprio autor

O estudo foi realizado no intervalo entre 3.500 e 1.100 cm^{-1}, pois esta região é capaz de apresentar as informações necessárias para a atribuição dos sitos de coordenação. O ânion carboxilato apresenta duas bandas de absorção na região supracitada. As absorções ocorrem

na região entre 1.650 e 1.550 cm^{-1} e em aproximadamente 1.400 cm^{-1}, sendo referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_s), respectivamente.

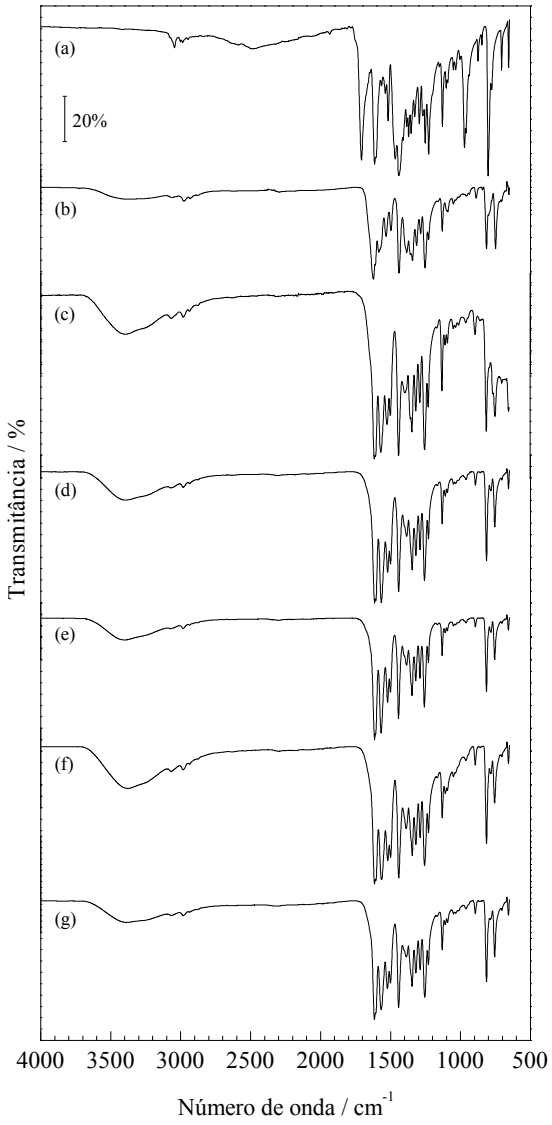
O espectro de infravermelho do H*nal* apresenta uma pequena banda em 3.416 cm^{-1} e esta banda pode ser atribuída a vibração de estiramento do OH do grupo carboxílico. O espectro de FTIR apresenta também duas fortes absorções em 1.706 cm^{-1} devido a vibração do estiramento assimétrico (ν_{as} (COO–)) do grupo carboxílico e em 1.615 cm^{-1} atribuída ν(C=O) do grupo cetona no anel piridina.

Como pode ser observado na Figura 9, o Na*nal* apresenta uma banda de forte intensidade em 1.622 cm^{-1} e uma banda de média intensidade em 1.440 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico ($\nu_{as}(COO^-)$) e simétrico ($\nu_s(COO^-)$) do grupo carboxilato, resultando em $\Delta\nu$ [($\nu_{as}(COO^-)$) – ($\nu_s(COO^-)$)] igual a 182.

Para todos os compostos sintetizados, os espectros de absorção na região do infravermelho, Figura 9, apresentam bandas de forte e média intensidades para os estiramentos assimétrico ($\nu_{as}(COO^-)$) e simétrico ($\nu_s(COO^-)$) dos grupos carboxilatos, respectivamente.

De acordo com a literatura (DEACON; HUBER; PHILLIPS, 1985; DEACON; PHILLIPS, 1980), valores de $\Delta\nu$ menores do que o obtido para o sal de sódio sugerem que a coordenação do metal com o ligante pode ter sido realizada através do grupo carboxilato do ligante, de modo bidentado-quelante, bidentado em ponte ou com as duas formas concomitantemente, dando origem a complexos poliméricos (BABIJ; MONDRY, 2011; BABIJ; STARYNOWICZ; MONDRY, 2011).

Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos nalidixatos de lantanídeos (III): (a) La(*nal*)$_3$.5,0H$_2$O, (b) Ce(*nal*)$_3$.6,0H$_2$O, (c) Pr(*nal*)$_3$.6,0H$_2$O, (d) Nd(*nal*)$_3$.5,0H$_2$O e (e) Sm(*nal*)$_3$.5,0H$_2$O.



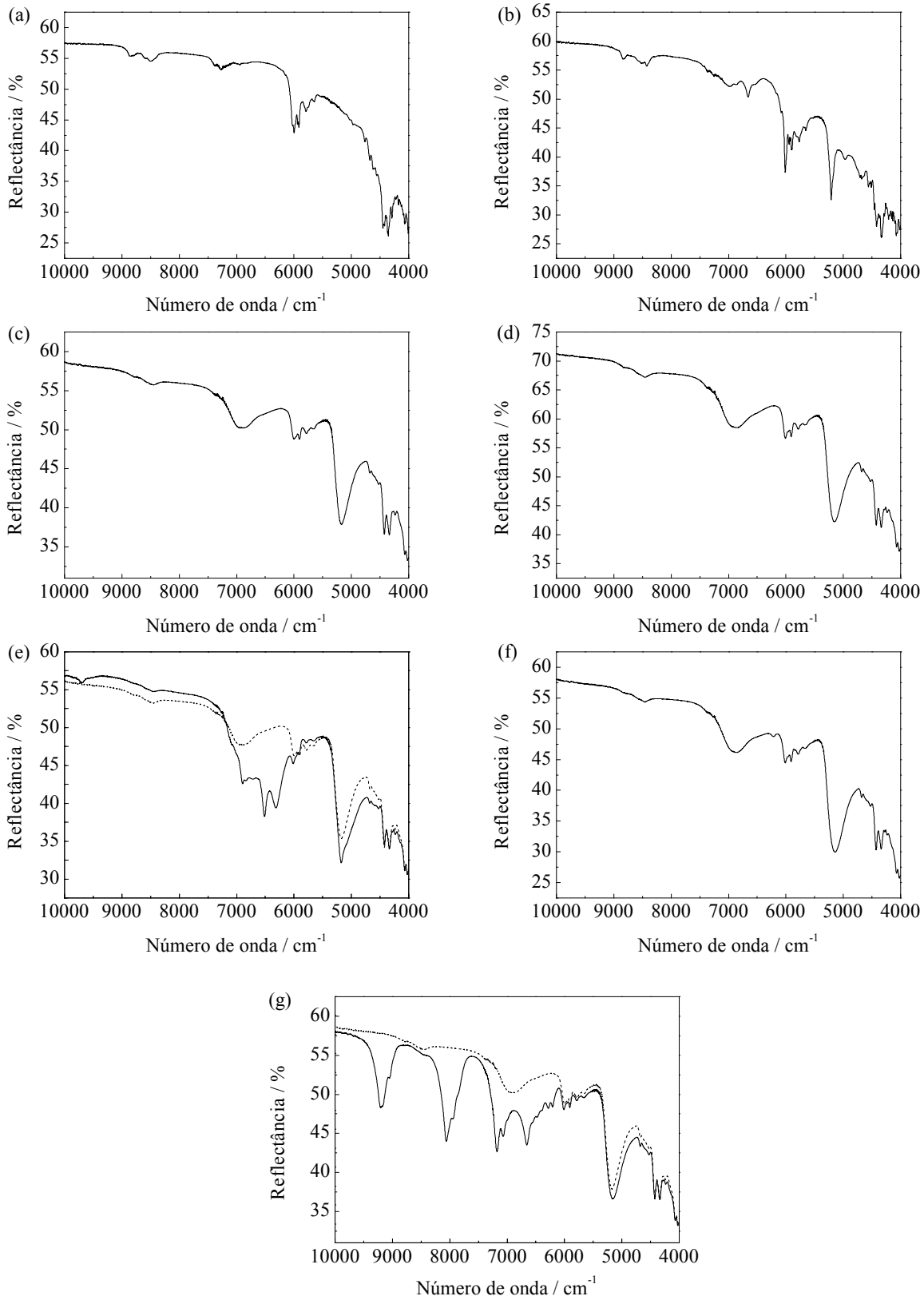
Fonte: Produção do próprio autor

Portanto, com base nesses resultados, os nalidixatos de lantanídeos trivalentes apresentam valores de $\Delta\nu$ e de $\nu_{as}(COO^-)$ menores do que o obtido para o nalidixato de sódio (Tabela 2), sendo admitido dessa forma, o modo de coordenação bidentado-quelante para os compostos obtidos.

5.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIRS

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) do Na*nal*, do ligante e dos compostos de lantanídeos trivalentes forneceram informações sobre as combinações das bandas dos compostos e estão apresentados na Figura 10.

Figura 10: Espectro de infravermelho próximo do (a) H*nal* (b) Na*nal*·H_2O, (c) La(*nal*)$_3$·5,0H_2O, (d) Ce(*nal*)$_3$·6,0H_2O, (e) Pr(*nal*)$_3$·6,0H_2O, (f) Nd(*nal*)$_3$·5,0H_2O e (g) Sm(*nal*)$_3$·6,0H_2O. As linhas pontilhadas em (e) e (g) referem-se ao espectro do complexo de lantânio, para evidenciar a transição f-f.



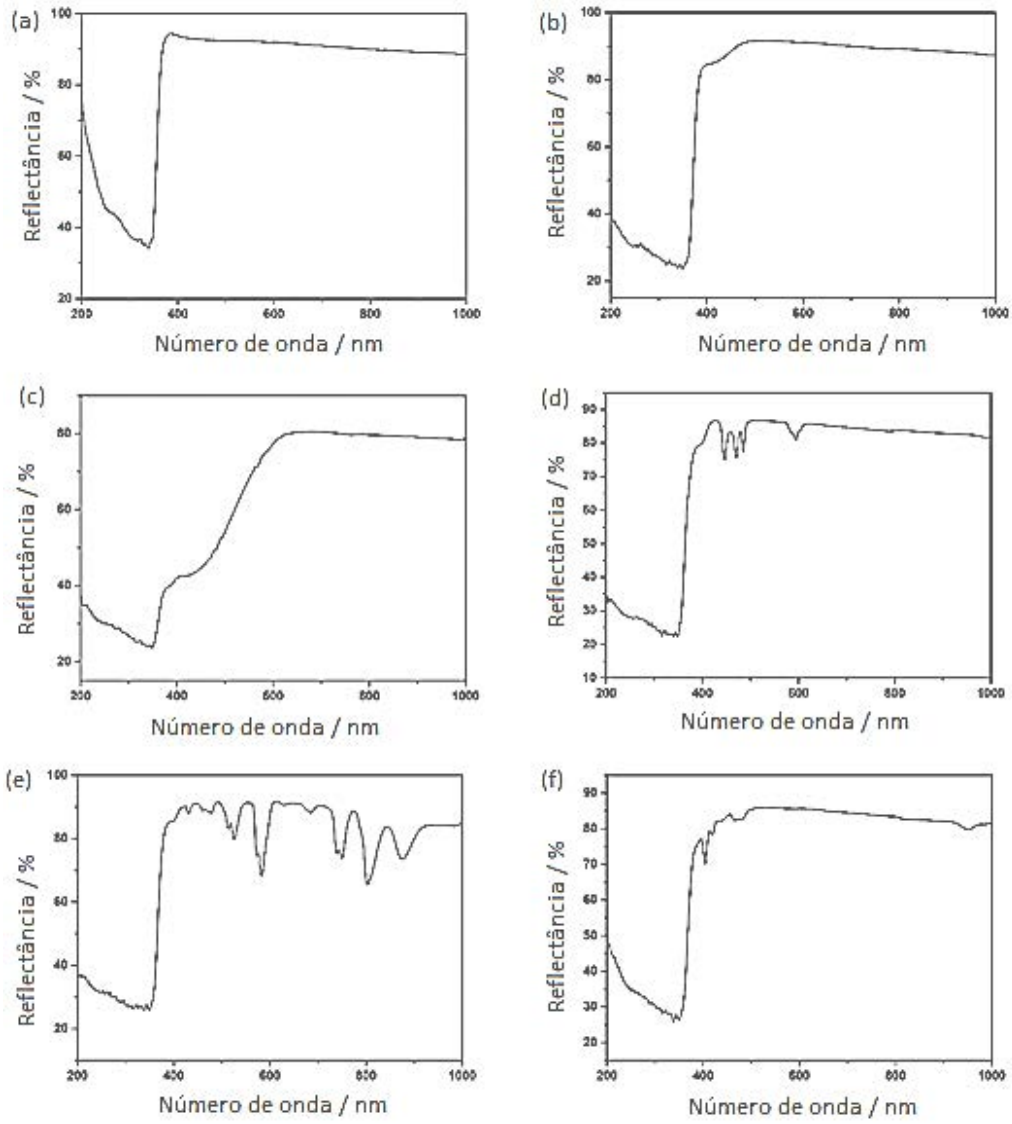
Fonte: Produção do próprio autor

Bandas características de água (~ 6.900 e 5.130 cm^{-1}) apareceram apenas nos espectros dos complexos, em concordância com os resultados do TG-DSC. Bandas características do ácido carboxílico (~ 6.655 e 5.210 cm^{-1}) apenas aparecem na forma ácida, confirmando a total desprotonação e a ausência de contaminação ácida no sal de sódio e nos complexos.

5.5. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA – DR

As transições eletrônicas dos complexos foram estudadas nas regiões do ultravioleta, infravermelho próximo e visível. Os espectros de reflectância difusa (200-1.000 nm) do ligante na forma ácida e dos complexos são mostrados na Figura 11.

Figura 11. Espectro da reflectância difusa de (a) H*nal*, (b) La(*nal*)$_3$·5.5H_2O, (c) Ce(*nal*)$_3$·6H_2O, (d) Pr(*nal*)$_3$·6H_2O, (e) Nd(*nal*)$_3$·5H_2O e (f) Sm(*nal*)$_3$·6H_2O.



Fonte: Produção do próprio autor

O espectro do H*nal* (Fig. 11a) exibiu uma ampla banda intra-ligante (IL) na região do UV e do visível (200 - 380 nm). Após a coordenação com os íons Ln^{3+}, uma banda menos intensa apareceu na região 380 - 480 nm, devido às mudanças no ambiente químico. Em adição, o espectro do Pr^{3+}, Nd^{3+} e Sm^{3+} também mostraram a típica banda de absorção devido à transição *4f-4f*d o estado fundamental ao estado excitado dos íons Ln^{3+}, no espectro visível.

O complexo de lantânio não apresentou transição eletrônica nessa região, uma vez que a sua estrutura eletrônica possui os orbitais preenchidos, portanto, são necessárias altas energias para a promoção de um elétron a partir desses orbitais.

O íon Ce^{3+} apresentou bandas características na região do UV relacionadas às transições 4*f*-5*d*, mas raramente aparece em complexos, devido à sobreposição das bandas dos ligantes. Além disso, uma banda ampla e intensa aparece na faixa espectral de 400 - 635 nm do complexo Ce^{3+}, provavelmente devido a uma banda de transferência de carga do metal para o ligante (VOGLER; KUNKELY, 2006).

Os espectros de absorção do complexo de praseodímio apresentaram picos correspondentes às transições do estado fundamental $^3H_4$ para os estados excitados. As bandas de absorção características também foram observadas nos espectros do complexo de neodímio dentro desta faixa espectral devido a transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ para os estados excitados. O espectro do complexo de samário apresenta picos correspondentes às transições do estado fundamental $^6H_{5/2}$ aos estados excitados.

Os espectros NIR dos complexos de praseodímio e samário também exibiram bandas que foram atribuídas a transições f-f. Estes picos são apresentados na Tabela 4 com a atribuição das respectivas transições.

Tabela 4: Bandas de absorção das transições *f-f* nas regiões do visível e do infravermelho próximo dos complexos de praseodímio, neodímio e samário.

Compostos	Número de onda / cm^{-1}	Comprimento de onda / nm	Atribuições
$Pr(nal)_3 \cdot 6H_2O$	22422	446	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$
	21231	471	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$
	20661	484	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$
	17036, 16835, 16556	587, 594, 604	$^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$
	9704	1031	$^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$
	6898	1450	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$
	6503	1538	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$
	5174	1933	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_2{}^*$
	21231	471	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_1, {}^1I_6$
$Nd(nal)_3 \cdot 5H_2O$	23310	429	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$
	21739	460	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$
	21186	472	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}, {}^2D_{3/2}, {}^2P_{3/2}$
	20877	479	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$
	19531	512	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$
	19011	526	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}{}^*$
	17182	582	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}{}^*, {}^2G_{7/2}$
	15923	628	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$
	14620	684	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$
	13569, 13458,13315	737, 743, 751	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^2S_{3/2}$
	12438	804	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}{}^*, {}^2H_{9/2}{}^*$
	11429	875	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$
$Sm(nal)_3 \cdot 6H_2O$	24814	403	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2} + {}^4F_{7/2}$
	23923	418	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{9/2} + {}^4P_{5/2}$
	22727	440	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{9/2} + {}^4I_{15/2}$
	22173	451	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$
	21551	464	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$
	21053	475	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
	20833	480	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2} + {}^4I_{9/2}$
	20080	498	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$
	18903	529	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$
	17857	560	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$
	10526	950	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$
	9181	1089	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$
	8057	1241	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$
	7173	1394	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$
	6653	1503	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}{}^*$
	6481	1543	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$
	6281	1592	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}{}^*$

Fonte: Produção do próprio autor

6. CONCLUSÃO

Suportados pelos dados termogravimétricos, de análise elementar, e dos resultados das titulações complexométricas, uma fórmula geral $Ln(nal)_3.nH_2O$ pode ser estabelecida, onde Ln representa os íons lantanídeos (III), *nal* representa o ligante nalidixato e *n* é o número de moléculas de água de hidratação do composto, sendo que $n = 5$ para o Nd e La; $n = 6$ para o Ce, Pr e Sm.

As curvas TG mostraram que as desidratações ocorrem em uma única etapa e que os complexos anidros são estáveis entre 224 °C (Ce) e 238 °C (Sm), que é a menor e maior temperaturas entre os compostos. As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações ainda não reportadas na literatura sobre o comportamento térmico e a decomposição térmica destes complexos. A análise térmica também foi importante para demonstrar o efeito do raio iônico dos íons lantanídeos na temperatura de desidratação e na estabilidade térmica dos compostos.

A estabilidade térmica dos compostos hidratados (i) e dos compostos anidros (ii), bem como sua temperatura final de decomposição térmica (iii) apresentada pelas curvas TG-DTA dependem da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

(i) Sm > La > Nd > Ce > Pr

(ii) Ce > Nd > Pr > La = Sm

(iii) Nd > La > Sm > Pr > Ce

As curvas TG-DTA simultâneas e TG/DTG dos nalidixatos de lantanídeos revelam que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas.

A difractometria de raios X mostrou que os complexos foram obtidos com baixo grau de cristalinidade. As caracterizações espectroscópicas forneceram informações sobre o modo de coordenação do ligante aos íons lantanídeos trivalentes, sugerindo que o ligante (íon nalidixato) se coordena de forma bidentada (bidentada quelante) apenas pelo grupo carboxílico. A similaridade entre os espectros de todos os compostos sugere que eles estejam coordenados de maneira semelhante.

Os espectros eletrônicos indicam que houve mudança de ambiente químico depois da coordenação e fornece informações sobre as transições 4f-4f para os íons Pr (III), Nd (III) e Sm (III).

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

BABIJ, M.; MONDRY, A. Synthesis, structure and spectroscopic studies of europium complex with S(+)-mandelic acid. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 12, p. 1188–1191, dez. 2011.

BABIJ, M.; STARYNOWICZ, P.; MONDRY, A. Structural and spectroscopic studies of neodymium complexes with S(+)-mandelic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 1006, n. 1–3, p. 672–677, dez. 2011.

CHAKRABARTI, S.; DASGUPTA, D.; BHATTACHARYYA, D. Role of mg2+ in chromomycin a3 - DNA interaction: a molecular modeling study. **Journal of Biological Physics**, v. 26, n. 3, p. 203–18, set. 2000.

DEACON, G. B.; HUBER, F.; PHILLIPS, R. J. Diagnosis of the nature of carboxylate coordination from the direction of shifts of carbonoxygen stretching frequencies. **Inorganica Chimica Acta**, v. 104, n. 1, p. 41–45, 1985.

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, p. 227–250, 1980.

EFTHIMIADOU, E. K. et al. Structure and biological properties of the copper(II) complex with the quinolone antibacterial drug N-propyl-norfloxacin and 2,2???-bipyridine. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, n. 1, p. 64–73, 2007.

EFTHIMIADOU, E. K.; KARALIOTA, A.; PSOMAS, G. Mononuclear metal complexes of the second-generation quinolone antibacterial agent enrofloxacin: Synthesis, structure, antibacterial activity and interaction with DNA. **Polyhedron**, v. 27, n. 6, p. 1729–1738, 2008.

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

GOODMAN, L. S.; GILMAN, A. G. **As bases farmacológicas da terapêutica**. 10ª ed. ed. Rio de Janeiro - RJ: McGraw-Hill, 2005.

KING, D. E.; MALONE, R.; LILLEY, S. H. New classification and update on the quinolone antibiotics. **American Family Physician**, v. 61, n. 1, p. 2741–2748, 2000.

MARTINDALE, W. **Martindale: The complete drug reference**. 33 ed. ed. [s.l.] Pharmaceutical Press, 2002.

PSOMAS, G. et al. Synthesis, structure and biological activity of copper(II) complexes with oxolinic acid. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, n. 11, p. 1764–1773, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2006.

TUREL, I. The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 232, n. 1–2, p. 27–47, out. 2002.

VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 12, p. 4130–4138, 2006.

APÊNDICE A – Cálculo da estequiometria dos compostos sintetizados

A estequiometria dos compostos sintetizados foi determinada a partir dos dados obtidos na curva TG (Tabela 1).

Os cálculos feitos seguem o exemplo do realizado para o La, demonstrado a seguir:

$La(nal)_3.nH_2O$ ➔ $La(nal)_3$ = 89,3% da massa

5,484 mg – 832,6g/mol

0,5888 mg – x x = 89,39g/mol n = x/18,02g = 4,96 ~ 5,0

Portanto, a fórmula molecular do composto é: $La(nal)_3.5{,}0\ H_2O$ – 922,7g/mol

Total:	922,7g/mol	– 100%	
Hidratação:	90,10g/mol	– x	x = 9,76%
½ La_2O_3:	162,899g/mol	– y	y = 17,65%
Δ*nal*:	669,79g/mol	– z	z = 72,59%

APÊNDICE B – Cálculo para obtenção da quantidade de carbono (%) e hidrogênio (%) utilizando as curvas TG

1 – Para os compostos que formam como resíduo final da decomposição térmica os óxidos do tipo Ln_2O_3.

$La(nal)_3.5{,}0H_2O$	$\rightarrow$	½ La_2O_3	+	$5{,}0H_2O$	+	Δnal
922,77 g		162,91 g		90,10 g		669,76 g

Para o nalidixato de lantânio, a porcentagem de carbono é:

Δnal	Carbono	
669,76 g	432,36 g	$\%C_{calc} = 46{,}85\ \%$
72,58 %	$\%C_{TG}$	$\%C_{TG} = 46{,}68\ \%$

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

$\Delta nal + H_2O$	Hidrogênio	
759,86 g	43,43 g	$\%H_{calc} = 4{,}71\ \%$
82,34 %	$\%H_{TG}$	$\%H_{TG} = 4{,}79\ \%$

2 – Para o composto de cério com formação de resíduo final de CeO_2.

$Ce(nal)_3.6{,}0H_2O$	$\rightarrow$	CeO_2	+	$6{,}0H_2O$	+	Δnal
941,94 g		172,12 g		108,12 g		661,70 g

Para o nalidixato de cério, a porcentagem de carbono é:

Δnal	Carbono	
661,70 g	432,36 g	$\%C_{calc} = 45{,}90\ \%$
69,44 %	$\%C_{TG}$	$\%C_{TG} = 45{,}37\ \%$

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

$\Delta nal + H_2O$	Hidrogênio	
769,82 g	45,45 g	$\%H_{calc} = 4{,}83\ \%$
81,21 %	$\%H_{TG}$	$\%H_{TG} = 4{,}79\ \%$

3 – Para o composto de praseodímio com formação de resíduo final de Pr_6O_{11}.

$Pr(nal)_3.6{,}0H_2O$	$\rightarrow$	$^1/_6\ Pr_6O_{11}$	+	$6{,}0H_2O$	+	Δnal
942,73 g		170,24 g		108,12 g		664,37 g

Para o nalidixato de cério, a porcentagem de carbono é:

Δnal	Carbono	
664,37 g	432,36 g	$\%C_{calc} = 45{,}86\ \%$
70,88 %	$\%C_{TG}$	$\%C_{TG} = 46{,}13\ \%$

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

$\Delta nal + H_2O$	Hidrogênio	
772,49 g	45,45 g	$\%H_{calc} = 4{,}82\ \%$
81,92 %	$\%H_{TG}$	$\%H_{TG} = 4{,}82\ \%$