

FLÁVIO JUNIOR CAIRES

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

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

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

Araraquara, 2014

Flávio Junior Caires

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome Flávio Junior Caires
Filiação José Manuel Caires e Dorcilia Lima Caires
Nascimento 03/02/1985 - Paranapuã/SP - Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2011 - 2014** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos oxamatos de lantanídeos no estado sólido. Ano de obtenção: 2014
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- 2009 - 2011** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de succinatos de alguns metais de transição bivalente, no estado sólido, Ano de obtenção: 2011
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2005 - 2008** Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese eletroquímica de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e funcionalização da superfície com 3-aminopropiltetoxissilano (APTS)
Orientador: Miguel Jafellicci Júnior
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
-

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. GIGANTE, A. C.; **CAIRES, F. J.**; GOMES, D. J. C.; Lima, L. S.; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; Ionashiro, M. Spectroscopic study and thermal behavior of trivalent lanthanides and yttrium(III) chelates of EDTA using TG-DSC, FTIR, and TG-DSC coupled to FTIR. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.115, p.127-135, 2014.
2. SILVA, R. C.; **CAIRES, F. J.**; GOMES, D. J. C.; COLMAN, T. A. D.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, and thermal study of solid-state alkaline earth metal mandelates, except beryllium and radium. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.11, p. 217 - 221, 2014.
3. GOMES, D. J. C.; **CAIRES, F. J.**; SILVA, R. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, thermal and spectroscopic studies of solid glycolate of light trivalent lanthanides, except promethium. Thermochemica Acta (Print), v. 587, p. 33-41, 2014.
4. FERRARETTO, A. C.; NUNES, R. S.; LUIZ, J. M.; **CAIRES, F. J.**; Treu-Filho, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, thermal behavior, and DFT calculation of solid 1,4-bis(3-carboxy-3-oxoprop-1-enyl) benzene of some trivalent lanthanides. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.118, p. 499 - 509, 2014.
5. COLMAN, T. A. D.; GOMES, D. J. C.; **CAIRES, F. J.**; FILHO, O. T.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate, in the solid state. Thermochemica Acta (Print), v.591, p.111-118, 2014.

6. ALMEIDA, C. F.; ANDRADE, R. C.; AGUIAR, L. W.; **CAIRES, F. J.**; FALCÃO, E. A.; CARVALHO, C. T., Thermal and spectroscopic study of the lanthanide 2-aminoterephthalate compounds in the solid state. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.117, p. 251-258, 2014.
7. NASCIMENTO, A. L. C. S.; **CAIRES, F. J.**; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 575, p. 212-218, 2014.
8. **CAIRES, F. J.**; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal investigation and infrared evolved gas analysis of solid trivalent lanthanide and yttrium α -hydroxyisobutyrate in N₂ and CO₂ atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print)*, v.107, p. 313-322, 2014.
9. LIMA, L. S.; **CAIRES, F. J.**; GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state compounds of heavy trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta (Print)*, v.557, p. 31-36, 2013.
10. DAMETTO, P. R.; AMBROZINI, B., **CAIRES, F. J.**; FRANZINI, V. P.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of folates with some bivalent transition metals ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, p. 161-166, 2013.
11. SILVA, R. C.; **CAIRES, F. J.**; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of alkaline earth glycolate, except beryllium and radium. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 573, p. 170-174, 2013.
12. GOMES, D. J. C.; **CAIRES, F. J.**; LIMA, L. S.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal study of solid mandelate of some bivalent transition metal ions in CO₂ and N₂ atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.111, p. 57 - 62, 2013.
13. **CAIRES, F. J.**; GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal behavior and spectroscopic study of trivalent lanthanide and yttrium(III) α -hydroxyisobutyrate, in solid state. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 569, p. 8-16, 2013.
14. **CAIRES, F. J.**, LIMA, L. S., GOMES, D. J. C., GIGANTE, A. C., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 349 - 355, 2013.
15. **CAIRES, F. J.**, GOMES, D.J.C., GIGANTE, A. C., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Thermal behavior of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 2, p. 12 - 16, 2013.
16. GOMES, D.J.C., **CAIRES, F.J.**, LIMA, L.S., GIGANTE, A.C., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of α -hydroxyisobutyric acid, sodium α -hydroxyisobutyrate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 564, p. 7 - 12, 2013.
17. GIGANTE, A. C., GOMES, D. J. C., LIMA, L. S., **CAIRES, F. J.**, IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal analysis of solid-state lanthanide mandelates in CO₂ and N₂ atmospheres. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 1, p. 1 - 7, 2012.
18. GIGANTE, A.C., GOMES, D.J.C., LIMA, L.S., **CAIRES, F.J.**, TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 536, p. 6 - 14, 2012.
19. **CAIRES, F. J.**, LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., SIQUEIRA, A. B., TREU-FILHO, OSWALDO, IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic data to investigate the oxamic acid, sodium oxamate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, p. 335 - 344, 2012.

20. IONASHIRO, E. Y., **CAIRES, F. J.**, SIQUEIRA, A. B., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T. Thermal behaviour of fumaric acid, sodium fumarate and its compounds with light trivalent lanthanides in air atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 108, p. 1183 - 1188, 2012.
21. GOMES, D.J.C., **CAIRES, F.J.**, LIMA, L.S., GIGANTE, A.C., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 533, p. 16 - 21, 2012.
22. CARVALHO, C. T., **CAIRES, F. J.**, LIMA, L. S., IONASHIRO, M. Thermal investigation of solid 2-methoxycinnamylidenepyruvate of some bivalent transition metal ions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 107, p. 863 - 868, 2012.
23. ALVES, F. S., BEMBO, L. H., **CAIRES, F. J.**, IONASHIRO, E. Y. Thermoanalytical study of heavier trivalent lanthanides fumarates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 113, p. 739 - 744, 2012.
24. DAMETTO, P. R., **CAIRES, J. F.**, AMBROZINI, B., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of light trivalent lanthanides folates on solid state. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 105, p. 831 - 836, 2011.
25. NUNES, R. S., BANNACH, G., LUIZ, J. M., **CAIRES, F. J.**, CARVALHO, C.T., IONASHIRO, M. THERMAL STUDIES ON SOLID 1,4-BIS(3-CARBOXY-3-OXO-PROP-1-ENYL) BENZENE OF LIGHTER TRIVALENT LANTHANIDES. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 525 - 529, 2011.
26. LOCATELLI, J. R., CARVALHO, C. T., **CAIRES, F. J.**, IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of heavy trivalent lanthanide malonates. *Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso)*, v. 35, p. 93 - 100, 2010.
27. LIMA, L.S., **CAIRES, F.J.**, CARVALHO, C.T., SIQUEIRA, A.B., IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 501, p. 50 - 54, 2010.
28. CAIRES, F. J., LIMA, L.S., CARVALHO, C.T., GIAGIO, R.J., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 497, p. 35 - 40, 2010.
29. **CAIRES, F.J.**, LIMA, L.S., CARVALHO, C.T., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 500, p. 6 - 12, 2010.
30. **CAIRES, CF. J.**, LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transitions metal ions in dynamic N₂ and CO₂ atmospheres. *Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso)*, v. 35, p. 73, 2010.

Artigos aceitos para publicação

1. ANDRADE, R. C.; ALMEIDA, C. F., SIQUEIRA, A. B.; TREU-FILHO, O., **CAIRES, F. J.**; CARVALHO, C. T. Thermal and spectroscopic study of the 3,4-(methylenedioxy)cinnamate compounds of transition metals in the solid state. *Thermochimica Acta (Print)*, 2014.

Livros publicados

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.

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster/ Paineis no(a) **CBQ - 50º Congresso Brasileiro de Química**, 2010. (Congresso), ESTUDOS DE COMPATIBILIDADE ENTRE BROMOPRIDA E ALGUNS EXCIPIENTES USANDO TG E DSC.
2. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria**, 2010. (Congresso), SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS OXAMATOS DE Mn(II) E Ni(II).
3. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas**, 2009. (Encontro) ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SUCCINATOS DE Ni(II) E Zn(II).
4. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS**, 2009. (Encontro) INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS MALONATOS DE CO(II) E ZN(II).
5. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XLIX Congresso Brasileiro de Química**, 2009. (Congresso) SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MALONATO DE COBALTO (II) NO ESTADO SÓLIDO.
6. **Workshop 2009**, 2009. (Outra)
7. Apresentação de Poster / Paineis no(a) **XX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 2008. (Congresso) SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄).
8. **SP-PET**, 2008. (Encontro)
9. **XXXVII Semana da Química**, 2007. (Congresso)
10. **VI Sudeste PET**, 2006. (Encontro)
11. **XXV ENEQUI - Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2006. (Encontro)
12. **SP-PET**, 2006. (Encontro)
13. **XXXVI Semana da Química**, 2006. (Congresso)
14. **III Evento de Educação em Química**, 2005. (Congresso)

FLÁVIO JUNIOR CAIRES

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

Araraquara, 17 de outubro de 2014.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof. Dr. JOSÉ ANCHIETA GOMES NETO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara


Prof. Dr. GLIMALDO MARINO
Centro Universitário da Fundação Educacional de Guaxupé / UNIFEG /
Guaxupé - MG


Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES
Universidade Federal de Alfenas / UNIFAL / Alfenas – MG


Prof. Dr. LAZARO MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO
Centro Universitário de Lavras / UNILAVRAS / Lavras – MG

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José e Dorcilia, à minha esposa Maiara, às minhas irmãs Carina e Gislei e as minhas sobrinhas Julia e Lais pelo amor, dedicação, incentivo e muito mais ...

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Massao Ionashiro pela confiança, amizade, pelos ensinamentos de química e da vida e pelos excelentes momentos vividos ao seu lado no LATIG.

Ao amigo Adriano pela motivação inicial para entrar no LATIG, incentivos, ensinamentos e amizade.

Ao amigo Claudio por todo apoio dado no LATIG, ensinamentos e amizade.

Ao amigo Gilbert por todo apoio dado durante o Doutorado, confiança e amizade.

Ao amigo Danilão pela grande parceria e pelo aprendizado.

À amiga Liliane pela ajuda, pelas discussões e ensinamentos.

Aos amigos Elias, Roni, Toni, Locatelli, Tiago, Francisco, Andréa, André, pelas excelentes discussões que muito contribuíram para o meu aprendizado.

Ao Oswaldo pela realização dos cálculos teóricos.

Aos amigos Welington, Rafael, Wilmo, Renata e a família Francisco pela amizade e carinho.

Aos meus sogros, Iracidio e Silvia por toda ajuda e carinho.

Aos técnicos do Instituto de Química, principalmente ao Ricardo pelas análises de DRX, pela ajuda e atenção.

Ao pessoal da Pós-graduação, em especial a Wennia, Célia e a Sandra, pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente e atenciosa.

Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

EPÍGRAFE

“... Agora o que desejo é que você aprenda a dançar. Lição de Zaratustra, que dizia que para se aprender a pensar é preciso primeiro aprender a dançar. Quem dança com as ideias descobre que pensar é alegria. Se pensar lhe dá tristeza é porque você só sabe marchar, como soldados em ordem unida. Saltar sobre o vazio, pular de pico em pico. Não ter medo da queda. Foi assim que se construiu a ciência: não pela prudência dos que marcham, mas pela ousadia dos que sonham. Todo conhecimento começa com o sonho. O conhecimento nada mais é que a aventura pelo mar desconhecido, em busca da terra sonhada. Mas sonhar é coisa que não se ensina. Brota das profundezas do corpo, como a água brota das profundezas da terra. Como Mestre só posso então lhe dizer uma coisa: “Conte-me os seus sonhos, para que sonhemos juntos!”

(A Alegria de ensinar - Rubem Alves)

“Nós não temos a chance de fazer muitas coisas, e cada um deve ser realmente excelente. Porque está é a nossa vida. A vida é breve, e então você morre, sabe? E Todos nós escolhemos o que fazer com as nossas vidas. Então é melhor que seja muito bom. É melhor valer a pena.”

(Steve Jobs)

“Não há nada de brilhante em encolher-se para que as outras pessoas não se sintam inseguras em torno de você. E à medida que deixamos a nossa própria luz brilhar, inconscientemente damos às outras pessoas permissão para fazer o mesmo”

(Nelson Mandela)

“As Pessoas mais felizes não têm as melhores Coisas. Elas sabem fazer o melhor das Oportunidades que aparecem em seus caminhos”

(Clarice Lispector)

Resumo

Foram sintetizados, no estado sólido, os compostos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes (La ao Lu) e o ítrio(III) e o L representa o oxamato ($\text{NH}_2\text{COCO}_2^-$). Os compostos foram sintetizados por adição do ácido oxâmico em excesso do carbonato básico de lantanídeos e ítrio, sob agitação e aquecimento. A caracterização dos compostos foi realizada utilizando técnicas como difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria e as técnicas termoanalíticas como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC) e termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR). Também foram realizados cálculos teóricos para a elaboração de modelos estruturais mais prováveis e energeticamente favoráveis dos compostos sintetizados e a partir dessas estruturas foram gerados os espectros teóricos de infravermelho, para isso foram aplicados métodos da Teoria do Funcional de Densidade Eletrônica (DFT). Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, estequiometria dos compostos estudados, cristalinidade, sítios de coordenação e também foi possível identificar os principais produtos gasosos liberados durante o aquecimento.

Palavras-chave: Lantanídeos, Oxamato, Comportamento térmico.

Abstract

Solid-state $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds, where Ln stands for trivalent lanthanides (La to Lu) or yttrium(III) and L is oxamate ($\text{NH}_2\text{COCO}_2^-$), have been synthesized. The compounds were synthesized by addition of oxamic acid to the basic carbonate of yttrium and lanthanides in excess, under stirring and heating. The characterization of the compounds was performed using X-ray powder diffractometry, complexometry and thermoanalytical techniques such as simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC) and thermogravimetry coupled to absorption spectroscopy in the region of infrared with Fourier transform (TG-FTIR). Theoretical calculations were also performed to elaborate more probable and energetically favorable structural models of the synthesized compounds and from these structures the theoretical infrared spectra were generated, with the application of methods of Functional Theory of Electron Density (DFT). The results provided information about thermal behaviour, crystallinity, stoichiometry, coordination sites and could also identify the main gaseous products released during heating of the compounds studied

Keywords: lanthanides; oxamate; thermal behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do ácido oxâmico.....	21
Figura 2 - Estrutura do oxamato de (a) praseodímio e (b) hólmio.....	23
Figura 3 - Os modos mais comuns de coordenação do grupo carboxilato.	28
Figura 4 - Esquema geral de síntese dos oxamatos de lantanídeos e ítrio trivalentes.	33
Figura 5 - TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.....	35
Figura 6 - Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.	36
Figura 7 - Comparações das curvas TG.....	41
Figura 8 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG dos oxamatos (a) La (m = 7,035 mg), (b) Nd (m = 7,015 mg) e (c) Sm (m = 7,091 mg).	42
Figura 9 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG do oxamato de cério (m = 7,037 mg).	46
Figura 10 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG do oxamato de praseodímio (m = 7,088 mg).....	48
Figura 11 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Eu (m = 7,152 mg) e (b) Gd (m = 7,038 mg).....	50
Figura 12 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de Tb (m = 7,020 mg).....	53
Figura 13 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de Dy (m = 7,025 mg).	55
Figura 14 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Ho (m = 7,014 mg) e (b) Y (m = 7,078 mg).....	57
Figura 15 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Er (m = 7,071 mg), (b) Tm (m = 7,022 mg) e (c) Yb (m = 7,104).	60
Figura 16 - Curvas TG-DSC e TG/DTG do oxamato de Lu (m = 7,096 mg).	64
Figura 17 - Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do oxamato de La.	69
Figura 18 - Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do oxamato de Tm.	70
Figura 19 – Propostas de estruturas teóricas em 3D do La(L) ₃	72
Figura 20 - Propostas de estruturas teóricas em 3D do Y(L) ₃	73
Figura 21 - Espectros de IV do (a) ácido oxâmico, (b) oxamato de sódio e dos oxamatos de lantanídeos e ítrio: (c) La, (c*) La teórico, (d) Ce, (e) Pr, (f) Nd, (g) Sm,	

(h) Eu, (i) GdL3, (j) Tb, (l) Dy, (m) Ho, (n) Er, (o) Tm, (p) Yb, (q) Lu, (r) Y e (r*) Y
teórico.....75

Figura 22 - Difrátogramas de raios X dos oxamatos: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e)
Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (l) Er, (m) Tm, (n) Yb, (o) Lu e (p) Y.87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas aplicações em química das técnicas termoanalíticas.....	24
Tabela 2. Principais reagentes e procedência.....	31
Tabela 3. Dados analíticos e termoanalíticos dos compostos de $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	39
Tabela 4 - Faixa de temperatura (θ), temperaturas de pico (T_p) e perdas de massa (Δm) para cada etapa das curvas TG-DSC.....	66
Tabela 5 - Parâmetros geométricos teóricos dos compostos de lantânio e ítrio.	74
Tabela 6 - Principais frequências de IV experimentais e teóricas dos compostos de $\text{La}(\text{L})_3$ e $\text{Y}(\text{L})_3$, como representativo de todos os compostos.....	84
Tabela 7 - Frequências de absorção na região do IV associadas ao modo de estiramento do grupo carboxilato e ao grupo amida.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

L	Oxamato
°C	Graus Celsius
g	Grama
cm	Centímetro
λ	Comprimento de onda
mg	Miligrama
mL	Mililitro
Å	Angstron
dQ/dt	Fluxo de calor
vas (COO ⁻)	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
vs (COO ⁻)	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
Δv	Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato
Δm	Variação de massa
ΔT	Variação de temperatura
TG	Termogravimetria
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EGA	Análise de gases liberados
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
Ln	Lantanídeos
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
ATR	Reflectância total atenuada
IV	Infravermelho

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1. Terras raras (TR)	18
1.2. Ácido oxâmico	20
1.3. Análise térmica	23
1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	26
2. Objetivos	30
3. Parte Experimental	31
3.1. Reagentes.....	31
3.2. Síntese dos compostos	31
3.2.1. Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos.....	31
3.2.2. Avaliação da rota de síntese	32
3.2.2.1. Via sal	32
3.2.2.2. Via carbonato básico	32
3.3. Análise dos compostos preparados	33
3.3.1. Complexometria	33
3.3.2. Difratomia de raios X pelo método do pó	34
3.3.4. Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DSC)	35
3.3.5. Análise dos gases liberados	35
3.3.6. Espectroscopia na região do infravermelho	36
3.3.7. Estratégia computacional	36
4. Resultados e discussão	38
4.2. Análise térmica dos compostos.....	40
4.2.1. Compostos de lantânio(III), neodímio(III), samário(III)	42
4.2.2. Composto de cério(III)	46
4.2.3. Composto de praseodímio(III)	48
4.2.4. Composto de európio(III) e gadolínio(III).....	50
4.2.5. Composto de térbio	53
4.2.6. Compostos de disprósio	55
4.2.7. Compostos de Hólmio e ítrio.....	57
4.2.8. Compostos de érbio, túlio e itérbio.....	60
4.2.9. Composto de Lutécio.....	64
4.3. Análise dos gases liberados (EGA).....	69
4.4. Modelagem molecular e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	72
4.5. Difrátogramas de raios X.....	86
5. Conclusão.....	88

Referências.....89

1. Introdução

1.1. 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 (LEIGH, 1990).

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

As propriedades físico-químicas dos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d 6s (LEE, 1999; MARTINS; ISOLANI, 2005).

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 (ABRÃO, 1994).

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 (ABRÃO, 1994).

Uma característica peculiar das TR é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa dessa contração é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência (LEE, 1999). Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{+3} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{+3} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (MARTINS; ISOLANI, 2005).

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 (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As camadas que participam das ligações dos elementos são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por 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 (SILVA, 2008).

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

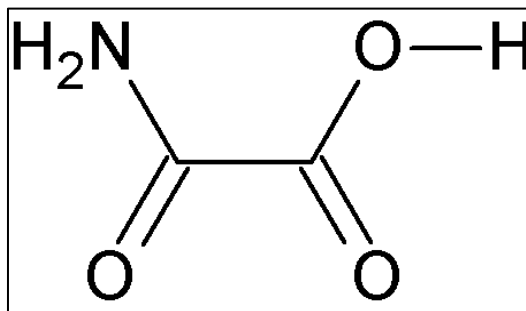
óptica), deste modo o vidro que inicialmente era de coloração verde intensa (por causa do ferro) passa a ter uma coloração amarelo azulada. Para neutralizar este tom resultante é utilizado um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para coloração azul-violeta e Pr para cor verde (MARTINS; ISOLANI, 2005).

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. Materiais muito luminescentes são chamados de fósforos e existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras que são utilizados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. Esses materiais também são usados em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios γ e elétrons) etc. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em sistemas biológicos os elementos 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 (MARTINS; ISOLANI, 2005).

1.2. Ácido oxâmico

O ácido oxâmico, Fig. 1, é constituído por um grupo carboxílico e um grupo amida primário e que apresenta fórmula molecular $C_2H_3NO_3$. Apresenta-se como um sólido branco, inodoro, sublima parcialmente e funde em torno de 140 °C e tem massa molar de 89,05 g mol⁻¹.

Figura 1 - Estrutura do ácido oxâmico.

Fonte: próprio autor.

Ácidos oxâmico e os seus derivados de éster são biologicamente importantes, mostrando atividade antialérgica, antirreumática e anti-inflamatória (CHENEY; CHRISTOFFERSEN, 1983; CHENEY; DUCHAMP; CHRISTOFFERSEN, 1983). Por exemplo, meta-fenilenobis (ácido oxâmico) exibiu propriedades antiasmáticas significativas, sendo até 2500 vezes mais ativos em ratos do que o cromoglicato dissódico, um agente conhecido por ser utilizado no tratamento de asma brônquica causada por alergia (WRIGHT; HALL; JOHNSON, 1978).

Ligantes de bis-oxamato têm sido usados como componentes estruturais em moléculas com base em ímãs associados, fornecendo acoplamento eficiente entre os momentos magnéticos de íons de metais de transição e íons lantanídeos (KAHN, 1985; GUILLOU; KAHN; OUSHOORN, 1992). Este complexo é então utilizado como um bloco de construção de materiais magnéticos, uma vez que apresenta grupos carbonila externos capazes de ponte transportadores de metal de spin.

O mais simples desses ligantes, o ácido oxâmico (H_2L), é bem conhecido por sua versatilidade que o possibilita atuar como bidentado, tridentado ou tetradentado (ligante em ponte) em relação ao número de coordenação e como mono ou diânion, em relação a carga. Como monoânion, HL^- , ele coordena, quer através de dois átomos de oxigênio formando anéis quelatos de cinco membros ou através de um átomo de oxigênio (grupo carboxilato) e o outro átomo de nitrogênio (grupo amida), ou ele coordena como monodentado por meio de um átomo de oxigênio do grupo carboxilato ou como um ligante tridentado (usando todos os átomos de oxigênio). Como diânion, L^{2-} , tendo ambos os hidrogênios carboxílicos e amidas removidos ele pode atuar como um ligante bidentado quelato ou em ponte ou como um ligante em ponte tetradentado em complexos dinucleares, que também pode conter outros ligantes quelatos multidentados (VELTSISTAS *et al.*, 1999).

Diversos sais de oxamato ou complexos de oxamato têm sido sintetizados no estado sólido e investigados usando técnicas termoanalíticas, difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, etc.

Perlepes et al. (1980) foram os primeiros a descrever a síntese de complexos metálicos utilizando como ligante o ácido oxâmico; neste trabalho foram preparados os complexos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) e para sua caracterização foram utilizados dados analíticos, condutométricos e espectroscopia na região do infravermelho. Com isso foi possível estabelecer o número de coordenação ao redor do centro metálico.

Outros autores estudaram os espectros obtidos na região do infravermelho médio e distante do ácido oxâmico e ácido oxâmico deuterado, oxamato de sódio e oxamato de sódio deuterado, oxamatos de potássio, bário, cobre(II) e cuprato(II) bis(oxamato) de potássio(WALLACE; WAGNER, 1978); preparação de diferentes complexos de Ni(II) com ácido oxâmico e estudos do espectros de infravermelho e eletrônicos foram realizadas (SCHOETERS; DELEERSNIJDER; DESSEYN, 1983).

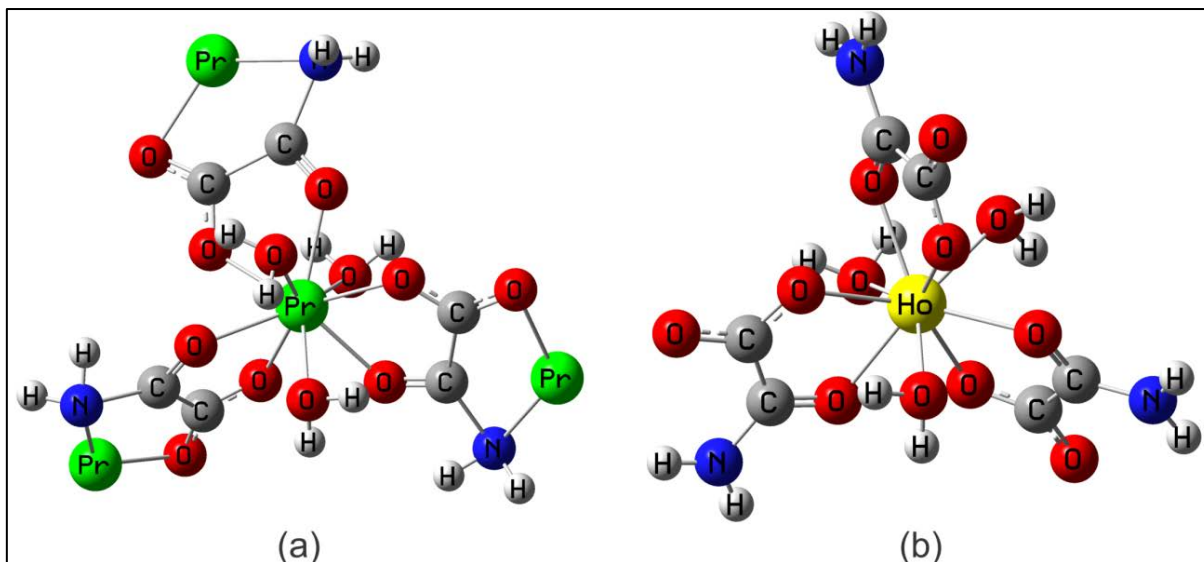
Em outros trabalhos com complexos de metais de transição bivalentes e ácido oxâmico, além de técnicas espectroscópicas também foram utilizadas técnicas termoanalíticas para caracterização e avaliação do comportamento térmico desses compostos (ALLAN; DALRYMPLE, 1993; VANSANT; DESSEYN; PERLEPES, 1995; KEULEERS; JANSSENS; DESSEYN, 1998a, 1998b; CAIRES *et al.*, 2012).

Por fim Rodrigues-Martin et al. (2001) conseguiram determinar a estrutura cristalina do $[Mn(Hoxam)_2(H_2O)_4]$, constatando que neste composto o ligante se liga pela carbonila da amida e por um oxigênio do grupo carboxilato.

Em relação a estudos envolvendo lantanídeos e o ácido oxâmico poucos trabalhos foram encontrados na literatura. Dois deles descrevem a síntese, determinação de propriedades físicas, estudos espectroscópicos e térmicos dos oxamatos de lantanídeos(III) (PERLEPES *et al.*, 1981; LAZARIDOU *et al.*, 1990). E outros relataram a determinação da estrutura cristalina do oxamato de praseodímio, neodímio e hólmio (VELTSISTAS *et al.*, 1995; PAPADIMITRIOU *et al.*, 1998; VELTSISTAS *et al.*, 1999). As estruturas do compostos de praseodímio e hólmio são apresentadas na Fig. 2. Observa-se que para o composto de praseodímio ocorre a formação de um polímero de coordenação com o ligante oxamato sendo tetracoordenado e atuando em ponte entre os centros metálicos; já para o oxamato de hólmio o ligante atua como bidentado participando da coordenação um átomo de

oxigênio do grupo amida e outro átomo de oxigênio do grupo carboxilato e não houve a formação de estrutura polimérica.

Figura 2 - Estrutura do oxamato de (a) praseodímio e (b) hólmio.



Fonte: próprio autor.

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 (LEVER *et al.*, 2014). 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 (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Tabela 1. Algumas aplicações em química das técnicas termoanalíticas.

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

Fonte: Ionashiro; Caires; Gomes, (2014, p. 101).

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A região espectral do infravermelho (IR, do inglês infrared) compreende a radiação com número de onda que varia de cerca de 12800 a 10 cm^{-1} . O espectro de infravermelho é usualmente subdividido em três regiões, denominados IR próximo, IR médio e IR distante, de acordo com os tipos de aplicações e de instrumentação. A faixa de maior uso está situada entre $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo ($12800 - 4000\text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($200 - 10\text{ cm}^{-1}$) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos é possível determinar o grupo funcional existente no composto (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLER, 2005).

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência ($4000 - 600\text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características da ligação metal-ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). A primeira região fornece informações sobre o efeito da coordenação na estrutura eletrônica do ligante, enquanto que abaixo de 600 cm^{-1} proporciona informações diretas sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante. É difícil, no entanto, fazer atribuições inequívocas das vibrações metal-ligante uma vez que a interpretação do espectro na região de baixa frequência é complicada pelo aparecimento das vibrações do ligante, bem como vibrações estruturais no caso dos espectros obtidos de compostos no estado sólido (NAKAMOTO, 2009).

A análise do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações na frequência de absorção e na intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas (NAKAMOTO, 2009).

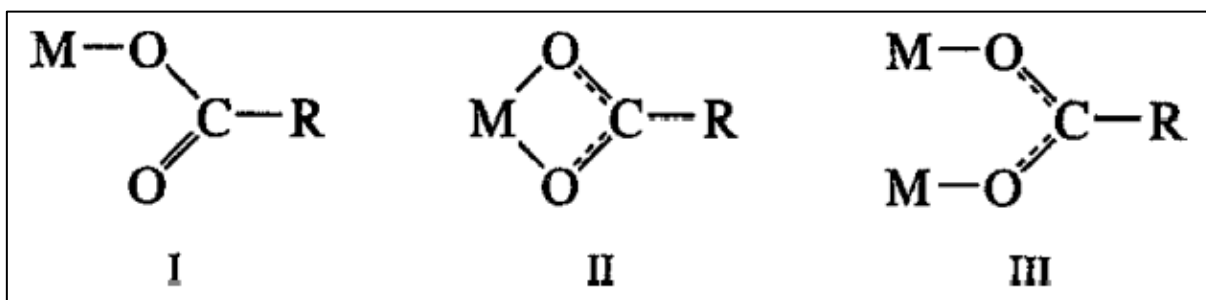
Para os compostos estudados neste trabalho, torna-se relevante abordar aspectos básicos sobre o comportamento do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) e do grupo amida ($-\text{CONH}_2$) quando esses interagem com a radiação na região do infravermelho; isto permitirá sugerir a maneira pela qual o ligante oxamato se coordena aos íons metálicos.

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O–H e C=O. As vibrações de estiramento O–H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} , no entanto, devido à formação de ligação de hidrogênio os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado sólido e líquido, isto faz com que a ligação C=O enfraqueça, provocando absorção em frequências mais baixas do que as observadas em monômeros, na região de $1720 - 1706\text{ cm}^{-1}$. (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010)

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, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_{s}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . Assim, com análise dos valores das frequências dessas vibrações é possível sugerir se o grupo carboxílico participa da coordenação e o modo de coordenação.

As formas mais comuns do grupo carboxilato coordenar-se aos centros metálicos são apresentadas na Fig. 3 (NAKAMOTO, 2009; DEACON; PHILLIPS, 1980).

Figura 3 - Os modos mais comuns de coordenação do grupo carboxilato.



Fonte: Nakamoto (2009, p. 64)

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

Deacon e Phillips (1980) fizeram exames cuidadosos de espectros de IR de muitos acetatos e trifluoroacetatos com estruturas cristalinas determinadas por difração raios-X de monocristal, e chegaram às seguintes conclusões:

- (1) Compostos unidentados (estrutura I) exibem valores de $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^- - \nu_{\text{s}} \text{CO}_2^-$) que são muito maiores do que os compostos iônicos.
- (2) Compostos quelantes (bidentado) (estrutura II) exibem valores $\Delta\nu$, que são significativamente menores do que os valores iônicos.
- (3) Os valores de $\Delta\nu$ para compostos em ponte (estrutura III) são maiores do que os de compostos quelantes (bidentados) e próximos dos valores iônicos.

Já as amidas mostram uma banda de absorção de carbonila, mais conhecida como “banda de amida I” (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Sua posição depende do grau de ligação hidrogênio e do estado físico do composto, para amidas primárias essa banda ocorre em 1650 cm^{-1} e para amidas secundárias em 1640 cm^{-1} , ambas as frequências são para compostos no estado sólido (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010). A existência de grupos que atraem elétrons ligados ao átomo de nitrogênio aumenta a frequência de absorção porque eles competem com o oxigênio da carbonila pelos elétrons do nitrogênio, aumentando assim a constante de força da ligação $\text{C}=\text{O}$ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010).

Outras absorções características das amidas são as duas bandas de deformação axial próximas a 3350 e 3180 cm^{-1} resultantes das deformações simétricas e assimétricas do grupo $\text{N}-\text{H}$ para amidas primárias e em amostras sólidas e uma

banda de deformação axial entre 3500 e 3400 cm^{-1} (soluções diluídas) ou bandas múltiplas entre 3330 – 3060 cm^{-1} (no estado sólido) para amidas secundárias e lactamas. Como no caso da deformação axial de O – H, a frequência de deformação axial de N – H é reduzida pela formação de ligação hidrogênio, embora menos. A superposição das frequências de deformação axial de N – H e O – H torna algumas vezes impossível a diferenciação inequívoca das estruturas destes compostos.

As amidas primárias, secundárias e algumas lactamas apresentam as bandas de deformação angular do grupo NH_2 ou de NH, geralmente chamada de “banda de amida II” entre 1650 – 1515 cm^{-1} , para amidas primárias no estado sólido essa banda ocorre entre 1655 -1620 cm^{-1} , sendo muitas vezes encoberta pela banda de amida I, já as amidas secundárias acíclicas mostram no estado sólido uma banda de amida II entre 1570 – 1515 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010).

A deformação angular simétrica fora do plano do grupo N – H é responsável por uma banda larga e de intensidade média entre 800 – 666 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010).

2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho foram sintetizar os oxamatos de lantanídeos trivalentes e de Y(III), exceto Pm(III), no estado sólido. Esses compostos foram investigados utilizando-se métodos convencionais, difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho, modelagem molecular e termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acopladas a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR), visando:

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

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 2. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 2. Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Oxamato de sódio, 99%	Sigma-Aldrich
Ácido oxâmico, 99%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37% (m/m)	J. T. BAKER
Hidróxido de sódio, 99%	MERCK
Óxido de lantânio (La_2O_3), 99,9%	MERCK
Nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), 99,9%	Aldrich
Óxido de neodímio (Nd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de samário (Sm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de európio (Eu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de térbio (Tb_4O_7), 99,9%	Aldrich
Óxido de disprósio (Dy_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de hólmio (Ho_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de érbio (Er_2O_3), 99,9%	Sigma
Óxido de túlio (Tm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de itérbio (Yb_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de lutécio (Lu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Cloreto de ítrio ($\text{YCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Acetato de amônio	MERCK
EDTA (sal dissódico)	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

Fonte: próprio autor.

3.2. Síntese dos compostos

3.2.1. Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos

As soluções dos cloretos metálicos foram preparadas a partir dos óxidos metálicos correspondentes (exceto o cério que já se encontrava na forma de nitrato) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporados até próximo à secura, a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os sólidos remanescentes foram dissolvidos em água destilada, transferidos para balões volumétricos e diluídos de modo a obter soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH das soluções foram ajustados em aproximadamente 5,0 utilizando

solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A Solução aquosa de nitrato de cério(III) foi preparada por pesagem direta do seu sal.

3.2.2. Avaliação da rota de síntese

Para a determinação do procedimento de síntese mais adequado para obtenção dos compostos de oxamatos com pureza maior que 99% as rotas de síntese via carbonato básico e via sal (cloretos ou nitratos) de lantanídeos foram avaliadas. Para isso, os elementos de lantânio, gadolínio e túlio trivalentes foram utilizados como representativos da série dos lantanídeos, uma vez que podem ocorrer diferenças no comportamento físico-químico entre os mais leves e os mais pesados da série devida, em parte, à diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico.

3.2.2.1. Via sal

Solução aquosa de oxamato de sódio 0,1 mol L⁻¹ foi preparada por pesagem direta do seu sal. Esta solução foi então adicionada lentamente e sob agitação constante às soluções dos metais. A mistura resultante foi mantida aquecida e com agitação por 20 minutos e nenhuma precipitação foi observada. Em seguida foi adicionado etanol à mistura ajudando na precipitação. No entanto, na lavagem com água para remoção dos íons cloretos houve perda do precipitado por dissolução, impossibilitando o isolamento do precipitado isento de contaminante. Outra tentativa foi realizada, utilizando como solução de lavagem etanol/água 50% (v/v), novamente houve perda por solubilização do precipitado e no pouco precipitado remanescente ainda havia íons cloreto.

3.2.2.2. Via carbonato básico

Para esta síntese alíquotas das soluções preparadas como já descrito no item 3.2.1. foram transferidas para béqueres de forma alta (400 mL) e completada com água destilada até o volume de 300 mL. Após a adição de ureia as soluções foram aquecidas lentamente até próximo à ebulição para promover a hidrólise da ureia, mantidas nesta condição por duas horas para a precipitação quantitativa dos carbonatos básicos de lantanídeos e então deixadas em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Os precipitados foram lavados com água destilada, por

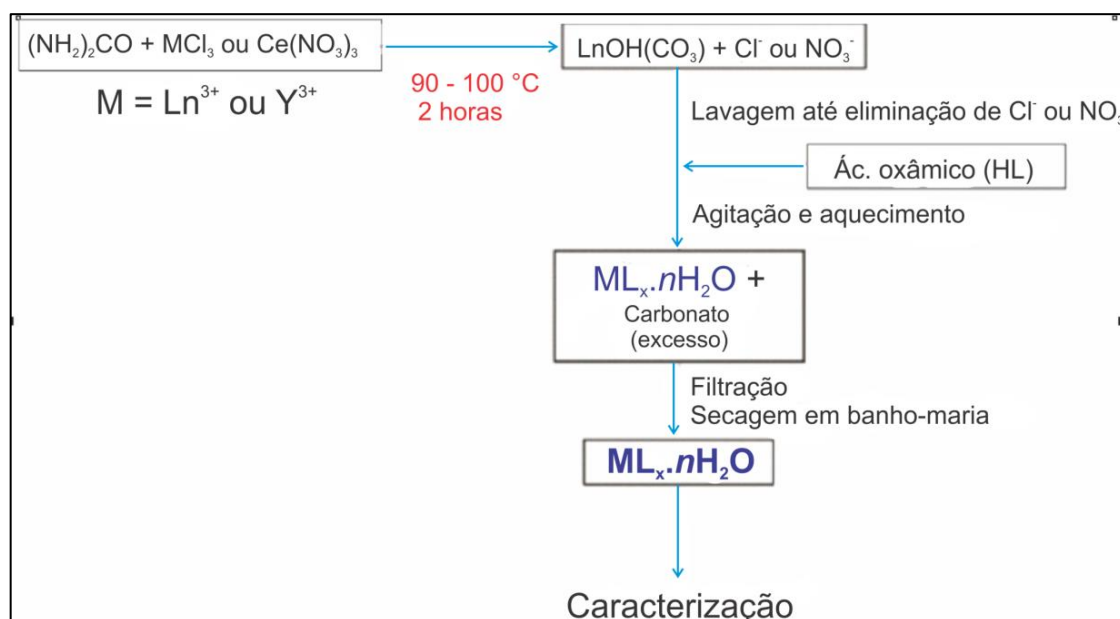
decantação, até quantitativa eliminação dos íons cloretos (teste qualitativo com solução $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$).

Os oxamatos dos respectivos íons metálicos foram obtidos fazendo-se reagir os respectivos carbonatos básicos, preparados anteriormente, com solução de ácido oxâmico. A mistura resultante foi filtrada para eliminar o excesso de carbonato básico e o filtrado foi mantido em banho-maria até obtenção dos oxamatos de lantanídeos no estado sólido. Os compostos obtidos foram mantidos por 48 horas em estufa com circulação forçada e em dessecador até peso constante.

Análise dos compostos por TG indicou que esta rota seria a mais adequada para obtenção dos oxamatos de lantanídeos trivalentes.

Por essa razão todos os compostos foram obtidos via carbonato básico de lantanídeos trivalentes e ítrio(III), como resumido na Fig. 4.

Figura 4 - Esquema geral de síntese dos oxamatos de lantanídeos e ítrio trivalentes.



Fonte: próprio autor.

3.3. Análise dos compostos preparados

3.3.1. Complexometria

As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir da calcinação de 0,1 g, pesado com precisão de 0,1 mg, dos compostos em uma mufla EDGECON 3000, sob temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béqueres de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. Após a dissolução

completa dos óxidos e eliminação do excesso de ácido clorídrico as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos e o volume completado com água destilada. O teor total dos íons metálicos nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA na concentração de $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme a técnica descrita por Lyle e Rahman (1963), com modificações propostas por Ionashiro, Graner e Zuanon (1983). As titulações foram realizadas em triplicata com bureta de pistão com precisão de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$ e com alíquotas de 10,00 mL das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos.

3.3.2. Difratometria de raios X pelo método do pó

A cristalinidade dos compostos e a caracterização dos resíduos da decomposição térmica foram verificadas empregando-se o Difrátômetro Siemens D 5000 utilizando tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$. As amostras foram colocadas em suporte de vidro e expostas à radiação sob ângulos de $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

3.3.3. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC)

As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas no equipamento da Mettler Toledo, Mod. TG/DSC 1 (Fig. 5). Os termopares para a amostra e referência são de Pt/Pt-Rh 13% (m/m) e a sensibilidade da balança de 0,1 μg . O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (70 μL), com massa de amostra de aproximadamente 7 mg, razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosferas dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 30-1000 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 5 - TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.



Fonte: próprio autor.

3.3.4. Análise dos gases liberados

Os experimentos para análise dos gases liberados (EGA) foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DSC 1, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer, (Fig. 6). A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável revestida com vidro de 120 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno, aquecida a uma temperatura constante de 225 $^{\circ}\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 250 $^{\circ}\text{C}$. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N_2 . Os espectros de FTIR foram registrados na região de 4000 – 400 cm^{-1} , constituídos por 16 varreduras por espectro em uma resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 6 - Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.



Fonte: próprio autor.

3.3.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

3.3.6. Estratégia computacional

Para a determinação da estrutura molecular dos oxamatos de lantanídeos e ítrio (ângulo e comprimento de ligação e os modos de ligação do ligante ao metal) e realizar atribuições dos principais modos vibracionais na região do infravermelho, cálculos teóricos foram realizados para os compostos de lantânio e ítrio, como representativo de todos os compostos.

Para se determinar a estrutura molecular, a abordagem de química quântica utilizada foi a teoria de três parâmetros híbrida de Becke (1993) utilizando-se o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE; YANG; PARR, 1988). O conjunto de bases atômicas usadas para os cálculos foram 4s para H (^2S) (TREU-FILHO *et al.*, 2007); [5s4p] para C (^3P), N (^4S) e O (^3P) (TREU-FILHO *et al.*, 2007); [17s11p7d] para La (^2D) (TREU-FILHO *et al.*, 2003); e [14s7p7d] para Y (^2D) (TREU-FILHO *et al.*, 2003). As funções difusas para o átomo de lantânio (^2D) e ítrio (^2D) foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na Ref. (TREU-FILHO *et al.*, 2007) e estes valores são $\alpha_s = 0.00669534$ (La) e 0.007007235 (Y), $\alpha_p =$

0,079333735 (La) e 0.991840315 (Y), $\alpha_d = 0,096432865$ (La) e 0.008880095 (Y). Com o objetivo de melhor descrever as propriedades dos compostos na implementação dos cálculos, foi necessário incluir funções de polarização (TREUFILHO, PINHEIRO; KONDO, 2004) para todos os átomos dos compostos.

As funções de polarização são: $\alpha_p = 0,33353749$ para H (2S), $\alpha_d = 0,72760279$, $\alpha_d = 0,35416230$ e $\alpha_d =$ para C (3P), N (4S) e O (3P), respectivamente, e $\alpha_f = 0,36935391$ e 0,394056890 para os átomos de La (2D) e Y (2D). O conjunto de bases é um ponto crucial em estudos teóricos de complexos metálicos, uma vez que a descrição da configuração do metal no ambiente molecular dos complexos difere do metal no estado neutro. Os cálculos moleculares realizados neste estudo foram feitos usando o programa Gaussian 09 (FRISCH *et al.*, 2009).

Os espectros de infravermelho teóricos foram calculados usando um campo harmônico (GOODSON *et al.*, 1982) baseado na simetria C_1 (estado eletrônico 1A). A geometria do $\text{La}(\text{NH}_2\text{COCOO})_3$ e do $\text{Y}(\text{NH}_2\text{COCOO})_3$, como representativo de todos os compostos foram otimizadas usando o algoritmo de Berny (SCHLEGEL, 1989).

Os cálculos de frequência vibracional foram também implementados para determinar se a geometria otimizada constitui um ponto de sela ou um mínimo. As atribuições e descrições dos principais modos fundamentais ativos no infravermelho foram feitas usando o programa GaussView 5.0.2 W (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2012).

4. Resultados e discussão

Os dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos sintetizados são apresentados na Tabela 3. Estes resultados permitiram estabelecer a fórmula mínima destes compostos, que estão em acordo com a fórmula geral: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os íons lantanídeos trivalentes, L o ligante oxamato e $n = 1,25$ (La a Nd, Eu a Gd e Er), 1,5 (Sm, Tb e Lu), 1 (Dy, Ho e Y), 2 (Tm) e 2,5 (Yb).

Tabela 3. Dados analíticos e termoanalíticos dos compostos de $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	M/ g mol ⁻¹	Óxido de Ln/ %			L (perdido)/ %		H ₂ O/ %		C/ %		H/ %		N/ %		Resíduo final
		Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
La(L) ₃ ·1,25H ₂ O	425,5505	38,28	38,15	38,07	56,43	56,80	5,29	5,13	16,93	16,99	2,02	2,02	9,88	9,91	La ₂ O ₃
Ce(L) ₃ ·1,25H ₂ O	426,762	40,33	40,57	40,81	54,39	54,21	5,28	4,98	16,89	16,75	2,01	2,00	9,85	9,77	CeO ₂
Pr(L) ₃ ·1,25H ₂ O	427,5534	39,82	40,03	40,08	54,91	54,64	5,27	5,28	16,85	16,78	2,01	2,00	9,83	9,79	Pr ₆ O ₁₁
Nd(L) ₃ ·1,25H ₂ O	430,888	39,05	39,21	39,12	55,73	55,64	5,23	5,24	16,72	16,70	1,99	1,99	9,75	9,74	Nd ₂ O ₃
Sm(L) ₃ ·1,5H ₂ O	441,510	39,49	39,63	39,62	54,39	54,54	6,12	5,84	16,32	16,23	2,06	2,06	9,52	9,50	Sm ₂ O ₃
Eu(L) ₃ ·1,25H ₂ O	438,6097	40,12	39,85	39,86	54,75	54,74	5,14	5,40	16,43	16,50	1,96	1,97	9,58	9,62	Eu ₂ O ₃
Gd(L) ₃ ·1,25H ₂ O	443,90	40,83	40,50	40,34	54,10	54,84	5,07	4,82	16,23	16,37	1,93	1,95	9,47	9,55	Gd ₂ O ₃
Tb(L) ₃ ·1,5H ₂ O	450,0749	40,64	40,36	40,64	53,35	53,79	6,01	5,57	16,01	16,01	2,02	2,02	9,34	9,34	Tb ₂ O ₃
Dy(L) ₃ ·1H ₂ O	444,67	41,95	41,50	41,02	54,00	54,67	4,05	4,31	16,21	16,47	1,82	1,85	9,45	9,61	Dy ₂ O ₃
Ho(L) ₃ ·1H ₂ O	447,0722	42,26	42,06	42,31	53,71	53,81	4,03	3,88	16,12	16,10	1,81	1,81	9,40	9,39	Ho ₂ O ₃
Er(L) ₃ ·1,25H ₂ O	453,905	42,14	41,87	41,36	52,90	53,52	5,90	5,12	15,88	16,09	1,89	1,92	9,26	9,38	Er ₂ O ₃
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	469,0914	41,13	40,97	41,18	51,19	51,53	7,68	7,29	15,36	15,35	2,15	2,15	8,96	8,95	Tm ₂ O ₃
Yb(L) ₃ ·2,5H ₂ O	482,219	40,86	40,39	40,51	49,79	50,37	9,34	9,12	14,94	15,03	2,30	2,32	8,72	8,77	Yb ₂ O ₃
Lu(L) ₃ ·1,5H ₂ O	466,1164	42,69	42,40	42,83	51,52	51,39	5,80	5,78	15,46	15,42	1,95	1,95	9,02	8,99	Lu ₂ O ₃
Y(L) ₃ ·1H ₂ O	371,0478	30,43	30,20	30,46	64,71	64,64	4,86	4,90	19,42	19,41	2,18	2,18	11,33	11,32	Yb ₂ O ₃

Ln: lantanídeos trivalentes; L = oxamato.

Fonte: próprio autor.

4.2. Análise térmica dos compostos

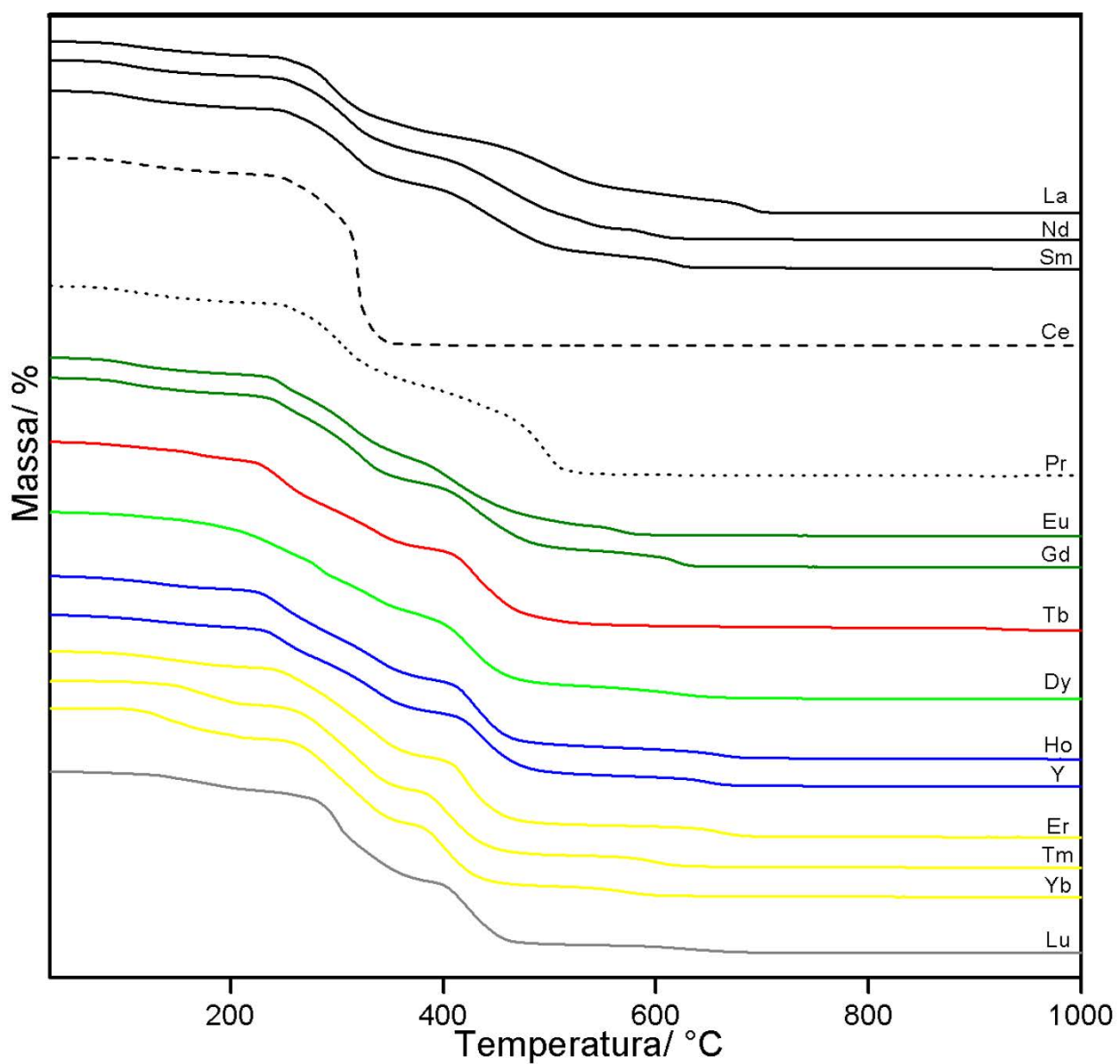
As curvas TG-DSC mostram perdas de massa em duas, três ou quatro etapas, correspondendo a picos endotérmicos atribuídos a desidratação ou decomposição térmica e picos exotérmicos devido à oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Com relação ao número de etapas as curvas DSC e DTG sugerem que a decomposição térmica ocorre em um grande número de etapas consecutivas e/ou sobrepostas e através de um caminho mais complexo do que o observado somente a partir das curvas TG. Por fim, as curvas TG/DTG-DSC mostraram que a decomposição térmica dos compostos anidros ocorre sem a formação de intermediários estáveis.

O intervalo de reação de decomposição térmica dos compostos anidros (I) e a temperatura final de decomposição térmica (II) como mostrado pelas curvas TG/DTG-DSC depende da natureza do íon metálico e segue a seguinte ordem:

(I) Ho > La > Y = Er = Dy > Lu > Gd > Sm = Nd > Tm > Yb > Tb > Eu > Pr > Ce

(II) La > Er > Ho > Lu = Y > Dy > Sm = Gd > Nd = Tm > Yb > Tb > Eu > Pr > Ce

Apesar de os compostos mostrarem perfis das curvas DSC característico de cada composto, uma grande similaridade é observado nas curvas TG de alguns grupos de compostos (Fig. 7): lantânio, neodímio e samário; európio e gadolínio; hólmio e ítrio; érbio, túlio e itérbio, enquanto os compostos de cério, praseodímio, térbio, disprósio e lutécio exibem perfis das curvas TG próprios. Deste modo, as características térmicas de cada composto serão discutidas com base nas suas similaridades das curvas TG.

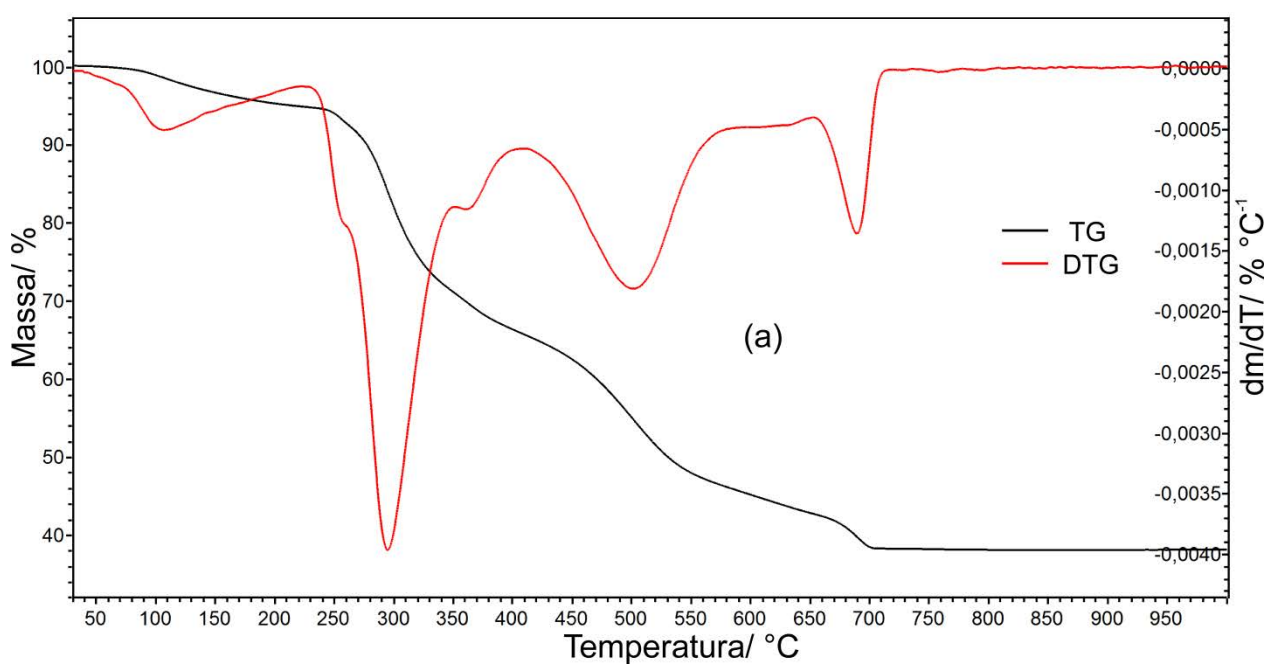
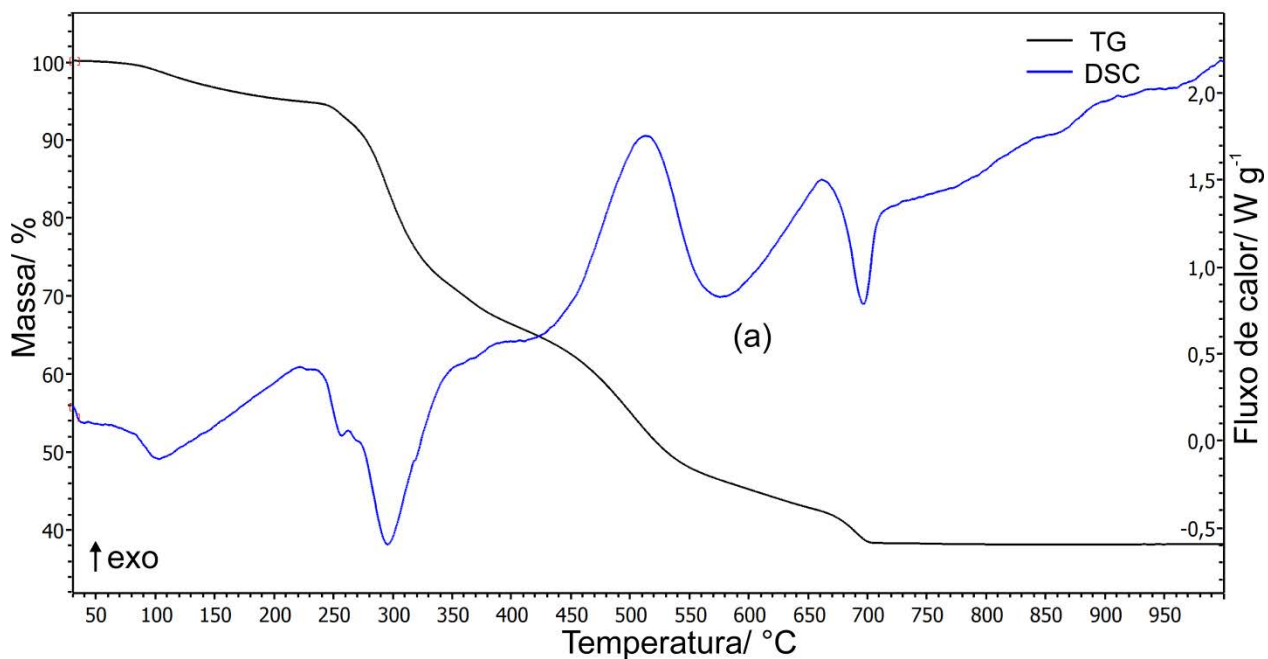
Figura 7 - Comparações das curvas TG

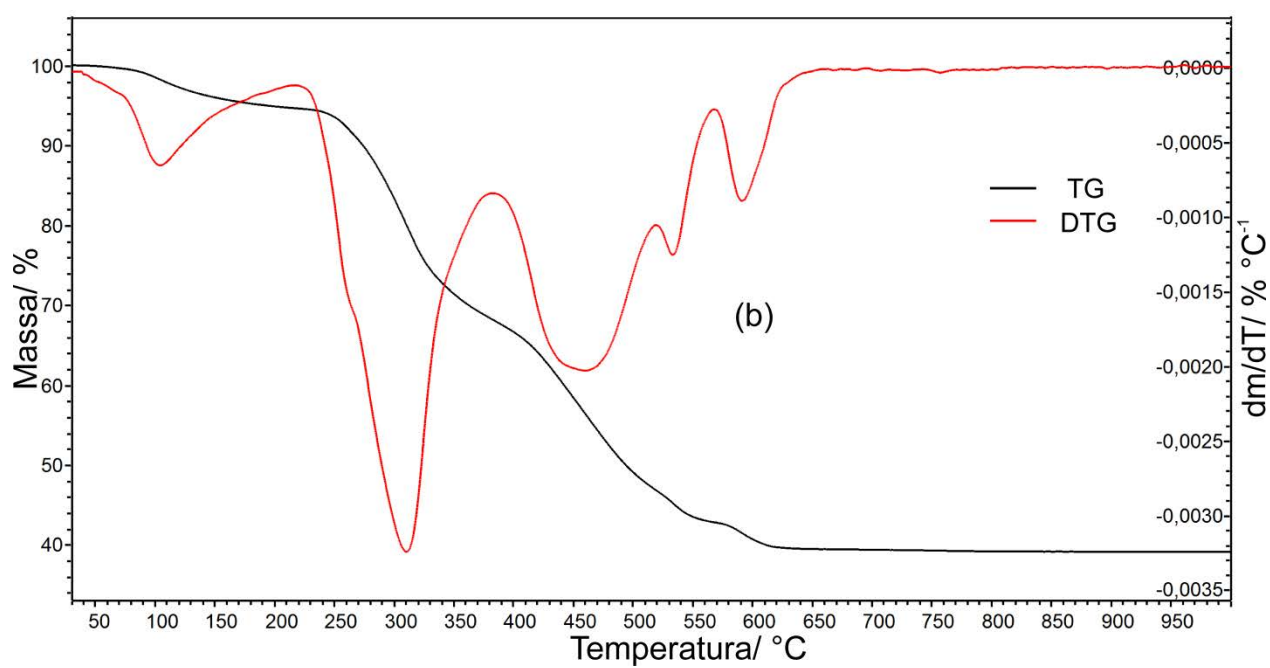
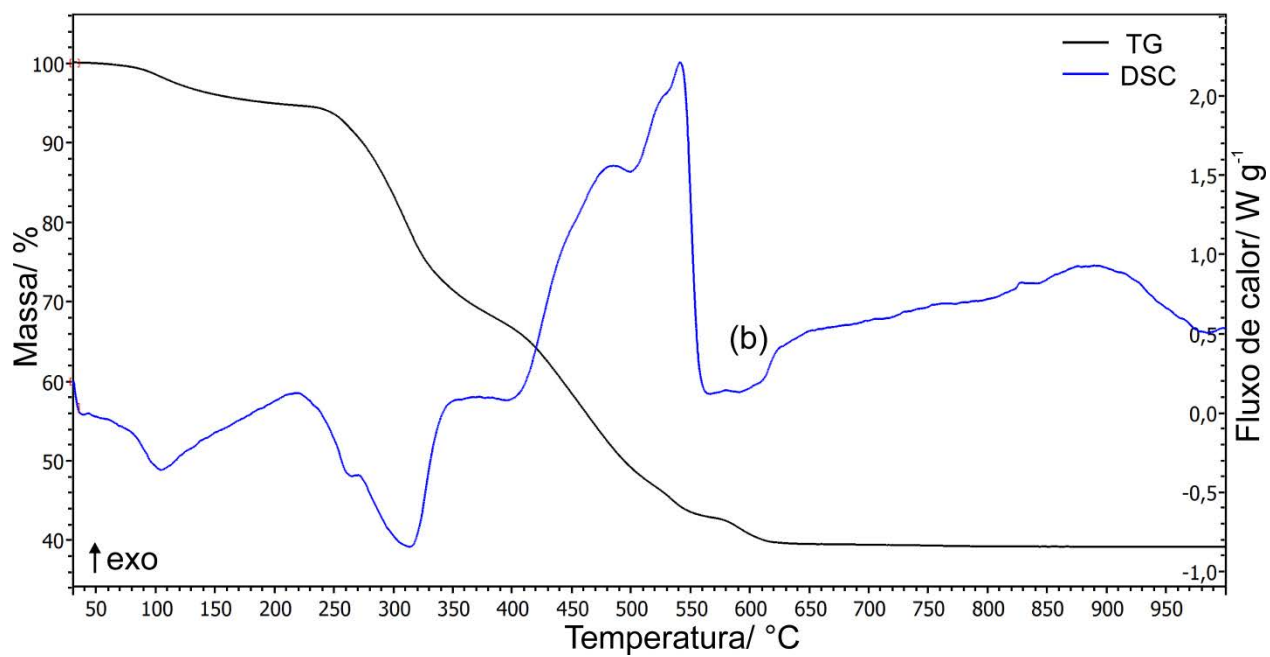
Fonte: próprio autor.

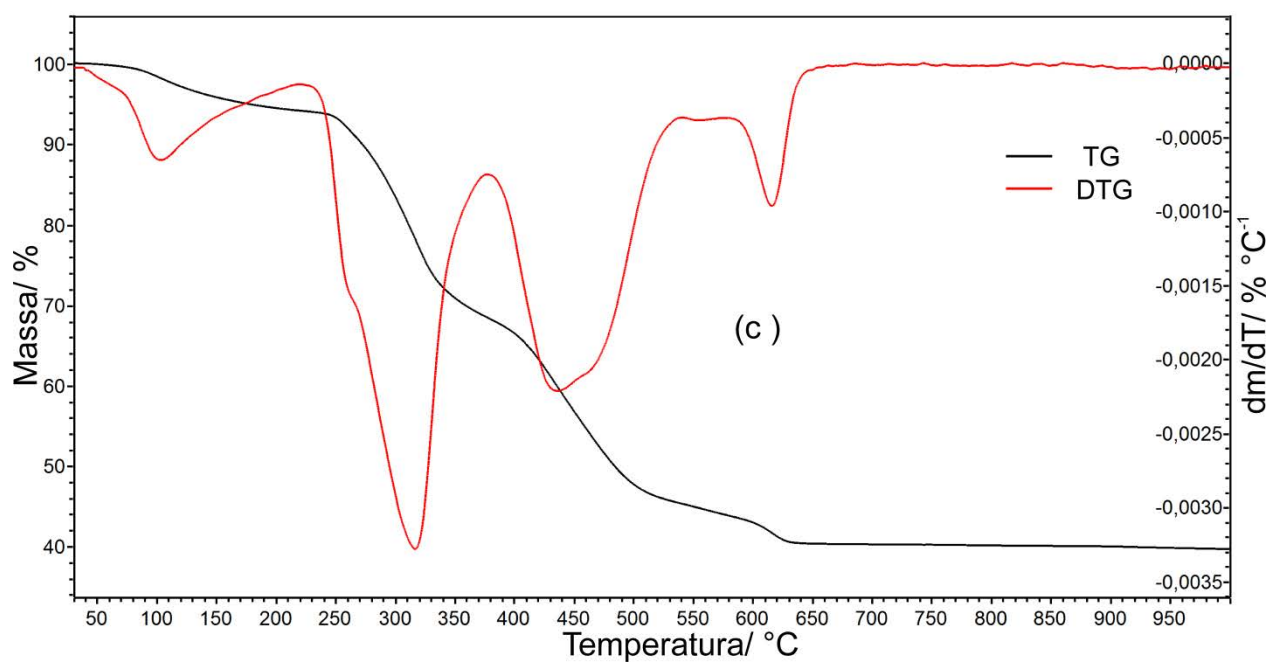
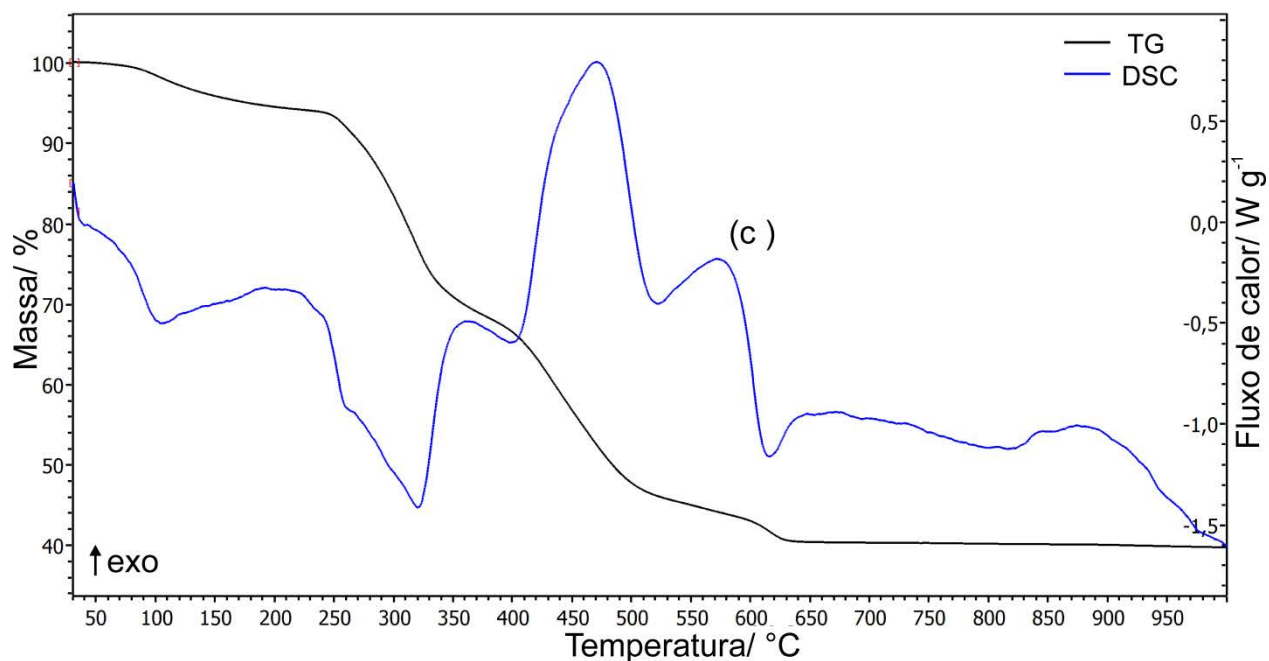
4.2.1. Compostos de lantânio(III), neodímio(III), samário(III)

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Fig. 8.

Figura 8 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG dos oxamatos (a) La ($m = 7,035$ mg), (b) Nd ($m = 7,015$ mg) e (c) Sm ($m = 7,091$ mg).







Fonte: próprio autor.

As curvas TG/DTG-DSC mostram perdas de massa em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a estas perdas. Para todos os compostos, a primeira perda de massa ocorre através de um processo lento correspondendo a um pico alargado endotérmico na curva DSC em 105 °C (La e Sm) e 107 °C (Nd) todos atribuídos a desidratação, a curva DTG também sugere que a desidratação ocorre

em uma única etapa sendo a velocidade máxima de desidratação em 105, 104 e 102 °C (La, Nd e Sm, respectivamente). Após a desidratação, as perdas de massa observadas para esses compostos são devido à decomposição térmica do composto. Estas se processam em etapas consecutivas e/ou sobrepostas com perdas parciais de massa que são características de cada composto.

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em três etapas consecutivas e sobrepostas entre 220-705 °C (La), 210-630 °C (Nd) e 220-640 °C (Sm). A primeira etapa é atribuída ao início da decomposição térmica do composto, correspondendo a picos endotérmicos na curva DSC. A curva DTG, e também a DSC, sugere que essa etapa é constituída por pelo menos três etapas para o composto de La e duas para os compostos de Nd e Sm.

A segunda etapa correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC para o composto de La e Sm e dois para Nd e um pico endotérmico só para Sm que são atribuídos a decomposição térmica e oxidação da matéria orgânica e/ou do produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. Amostra dos compostos foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuído a formação de CO₂. Essa segunda etapa foi observada na curva DTG como um pico alargado, sendo a velocidade máxima de decomposição térmica em 500, 435 e 460 °C para os compostos La, Nd e Sm, respectivamente, também pode ser observado na curva DTG que essa etapa é composta por pelo menos duas etapas para o composto de Nd (dois picos de máximo) e indícios de pelo menos duas etapas para o composto de samário.

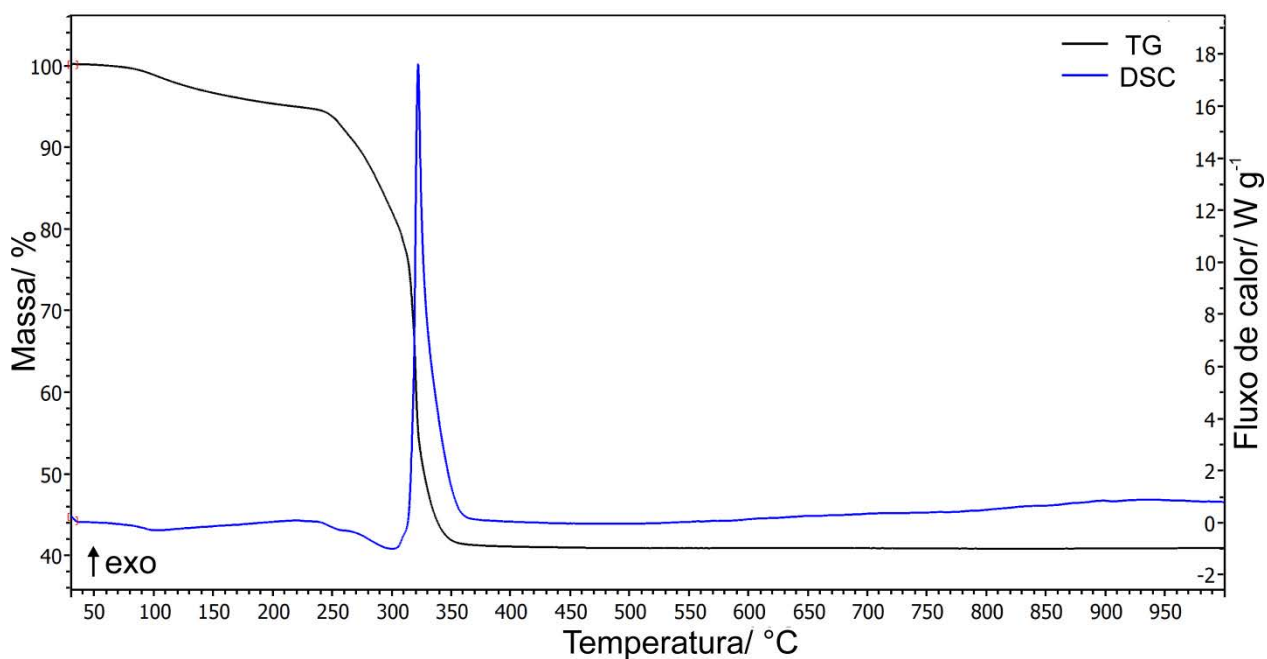
Por fim, a ultima etapa é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC para os compostos de La e Sm, exceto para o composto de Nd que não foi observado nenhum evento térmico, provavelmente devido ao baixo conteúdo de resíduo carbonizado e/ou a oxidação do resíduo carbonizado estar sobreposta a decomposição do derivado de carbonato. E termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC para

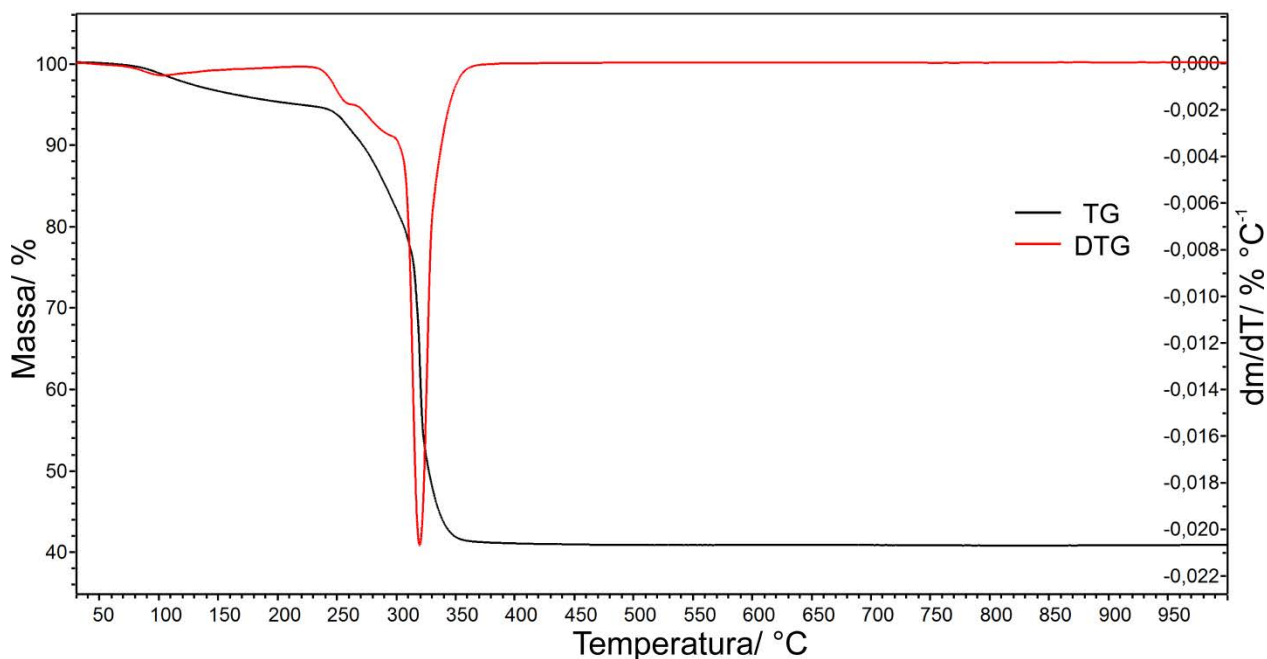
os compostos de La e Sm, não estando evidente para o composto de Nd, provavelmente isso ocorreu pelo o que já foi discutido. A curva DTG sugere pelo menos duas etapas, o primeiro mais lento e constante e o segundo bem mais rápido, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas curvas TG-DSC e os teste efetuados com o resíduo aquecido até a temperatura do início desta etapa.

4.2.2. Composto de cério(III)

As curvas TG-DSC e TG/DTG são apresentadas na Fig. 9.

Figura 9 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG do oxamato de cério ($m = 7,037$ mg).





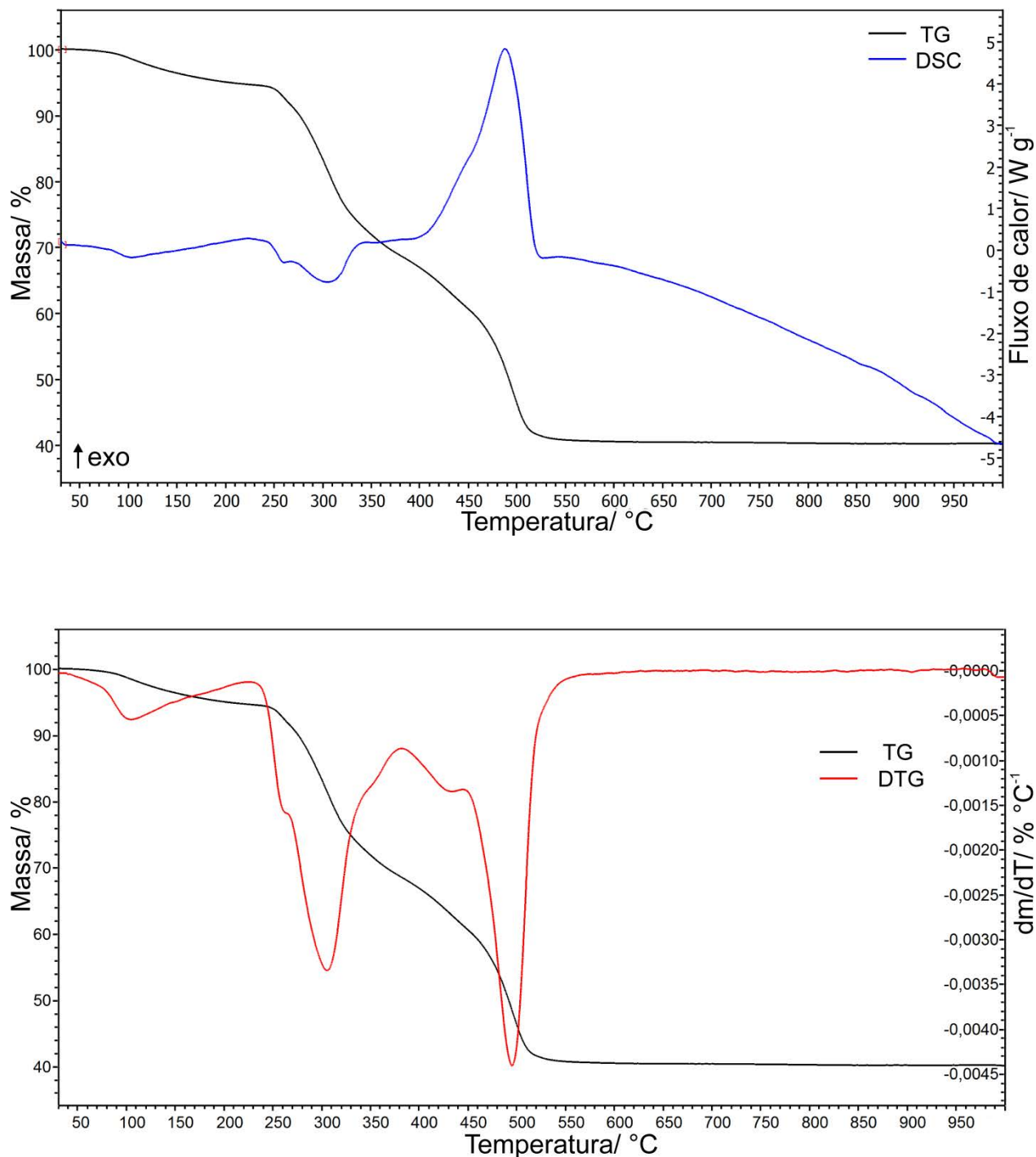
Fonte: próprio autor.

A primeira perda de massa ocorre através de um processo lento entre 60 e 210 °C (TG), correspondendo a um pico endotérmico em 100 °C na curva DSC e um pico de máxima velocidade de perda de massa em 105 °C na curva DTG, é atribuída ao processo de desidratação do composto. A decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa, entre 210 e 365 °C, correspondendo a dois pequenos picos endotérmicos e um intenso pico exotérmico na curva DSC, que são atribuídos ao início da decomposição térmica do composto (endo), a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados nesta etapa (exo) e a reação de oxidação do Ce(III) a Ce(IV) (CeO_2). Por outro lado, a curva DTG, e mesmo a curva DSC, sugere que essa etapa seja composta por pelo menos três etapas sobrepostas, as duas primeiras mais lentas e menores correspondendo aos ombros em 260 °C e 290 °C na curva DTG e a última, bem mais rápida e maior, com máximo de velocidade de decomposição térmica em 319 °C. A perda de massa total até 365 °C está em acordo com a formação de CeO_2 , como resíduo final. A menor estabilidade térmica e temperatura final de decomposição térmica é atribuída a reação de oxidação de Ce(III) a Ce(IV) (CeO_2).

4.2.3. Composto de praseodímio(III)

As curvas TG-DSC e TG-DTG são apresentadas na Fig. 10.

Figura 10 - Curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG do oxamato de praseodímio ($m = 7,088$ mg).



Fonte: próprio autor.

A curva TG mostra que o oxamato de praseodímio sofre perdas de massa em três etapas consecutivas e sobrepostas, embora tanto a curva DSC quanto a curva DTG sugerem que há mais etapas envolvidas na sua decomposição térmica.

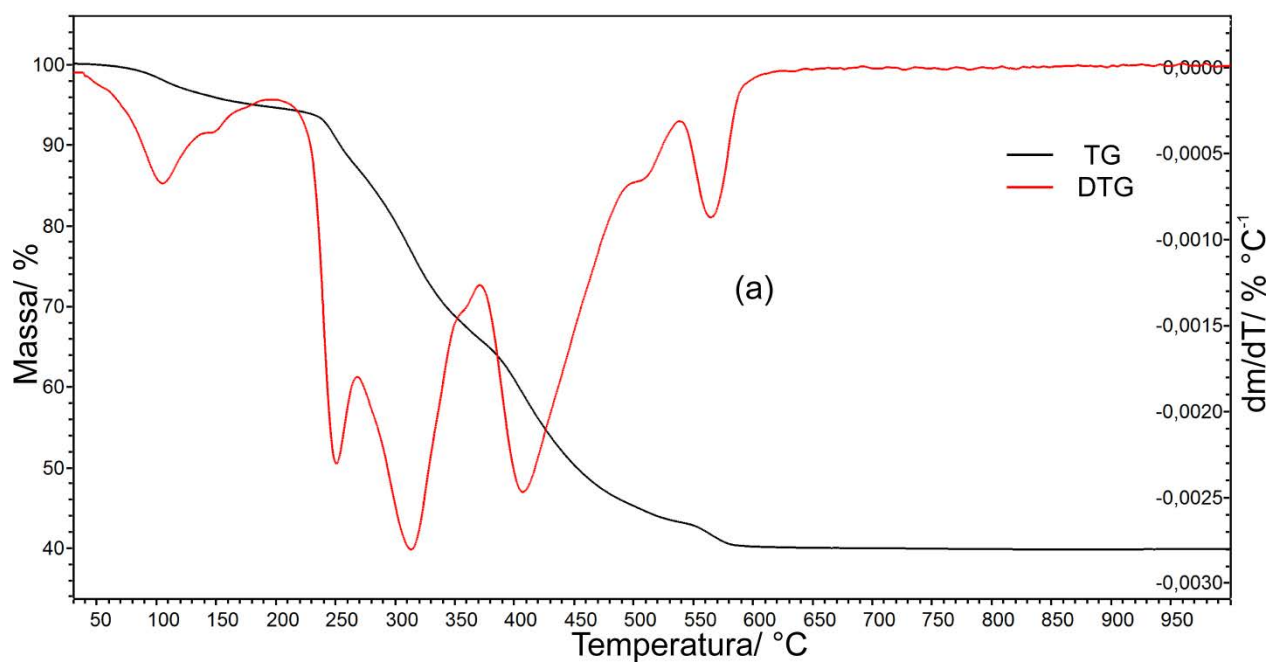
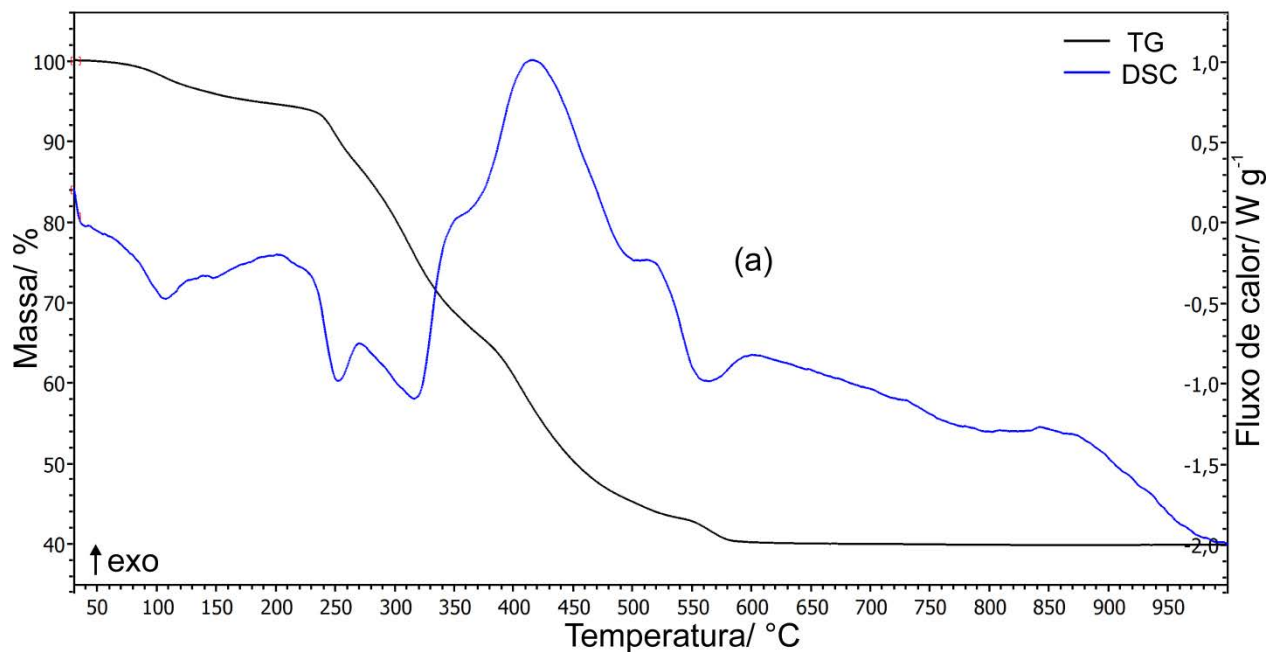
A primeira etapa, onde a perda de massa corre através de um processo lento entre 60 e 220 °C, com máxima velocidade em 105 °C (DTG) corresponde a um amplo evento endotérmico entre 60 e 170 °C na curva DSC e é atribuída a desidratação do composto.

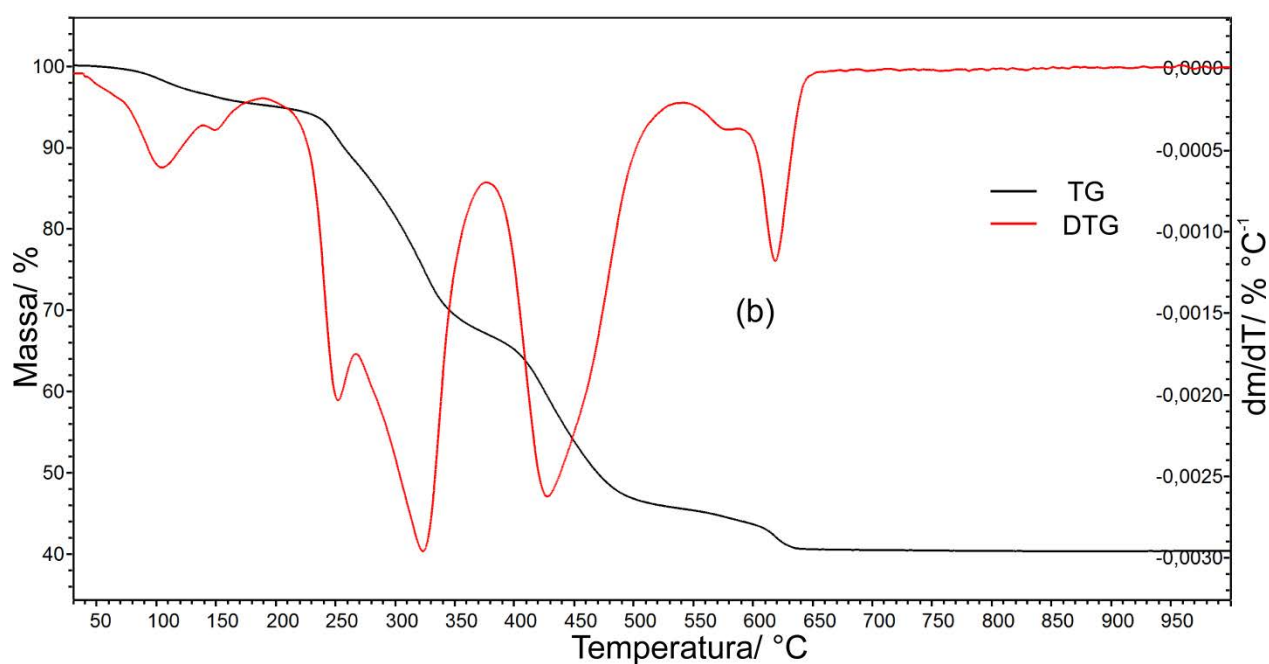
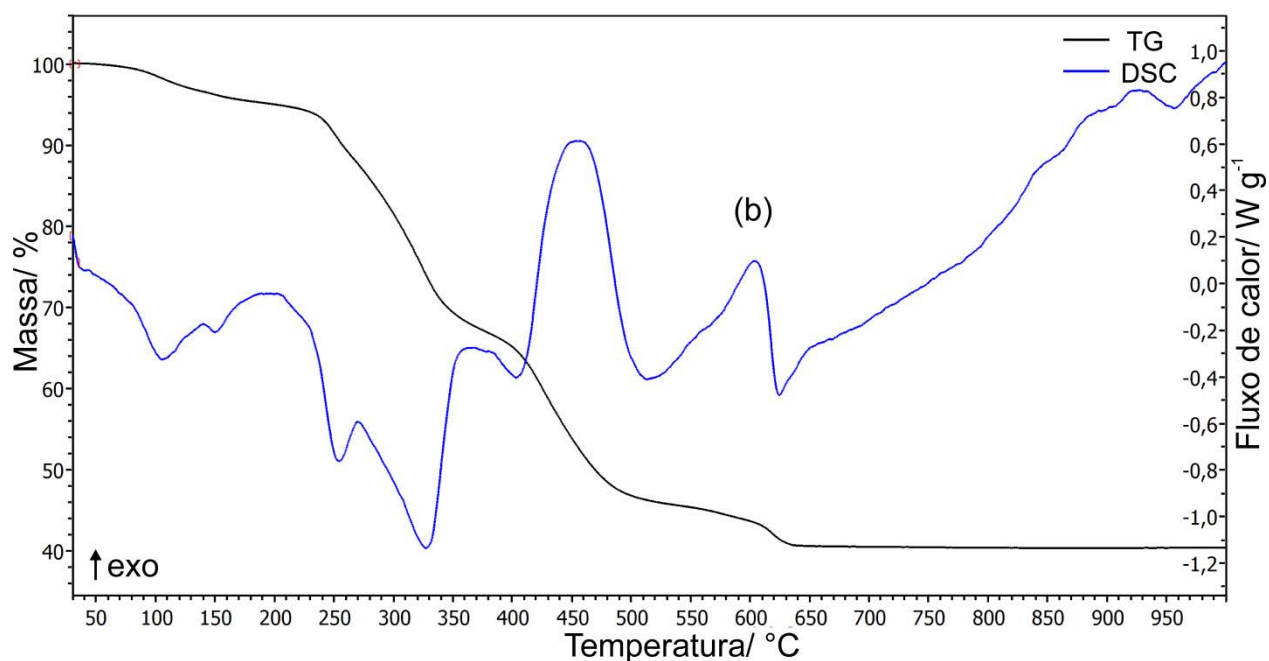
A decomposição térmica do composto anidro ocorre em duas etapas consecutivas e sobrepostas entre 220 – 380 °C e 380 – 550 °C, embora a curva DTG e também a DSC sugerem que a segunda etapa é composta por pelo menos três etapas e a última por pelo menos duas etapas. Os eventos endotérmicos na curva DSC correspondendo à segunda etapa são atribuídos ao início da decomposição térmica do composto e o evento exotérmico em 488 °C correspondendo a última etapa é atribuído a oxidação da matéria orgânica e a reação de oxidação de Pr(III) a Pr(IV), simultaneamente, com formação de Pr_6O_{11} , como resíduo final.

4.2.4. Composto de európio(III) e gadolínio(III)

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Eu ($m = 7,152$ mg) e (b) Gd ($m = 7,038$ mg).





Fonte: próprio autor.

As curvas TG-DSC mostram perdas de massa em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a estas perdas. A primeira etapa de perda de massa ocorre através de um processo lento correspondendo a dois picos endotérmicos em 108/150 °C (Eu) e 105/151 °C (Gd), todos atribuídos à desidratação, com velocidade

máxima de perda de massa em 105 e 148 °C (DTG). Também pode ser observado nas curvas DTG e DSC que a desidratação se dá em pelo menos duas etapas. Após a desidratação, as perdas de massa observadas para os compostos são devido à decomposição térmica do composto anidro, resíduo carbonizado ou do derivado de carbonato formado. Estas se processam em etapas consecutivas e/ou sobrepostas com perdas parciais de massa que são características de cada composto.

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em três etapas consecutivas entre 210-590 °C (Eu) e 190-640 °C (Gd).

A primeira etapa é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante orgânico, correspondendo a picos endotérmicos na curva DSC. Também pode ser observado que tanto a curva DTG quanto a DSC sugerem que essa etapa é composta por pelo menos duas etapas sobrepostas com velocidades máximas de perdas de massa para cada etapa em 252/315 °C (Eu) e 252/322 °C (Gd).

A segunda etapa de perda de massa corresponde a um pico exotérmico para os oxamatos de Eu e Gd e um pico endotérmico só para Gd que são atribuídos a decomposição térmica e oxidação da matéria orgânica e/ou do produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. Para identificar a natureza do resíduo formado nessa etapa a amostra dos compostos foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico comprovou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e liberação de bolha provavelmente devido à liberação de CO₂. A curva DTG sugere que essa segunda perda de massa ocorre em uma única etapa, no entanto, para o composto de Gd, a curva DSC mostre dois eventos térmicos, um endo e outro exo, provavelmente oriundo da decomposição térmica de algum intermediário ou decomposição térmica do gás que está sendo formado próximo a superfície da amostra.

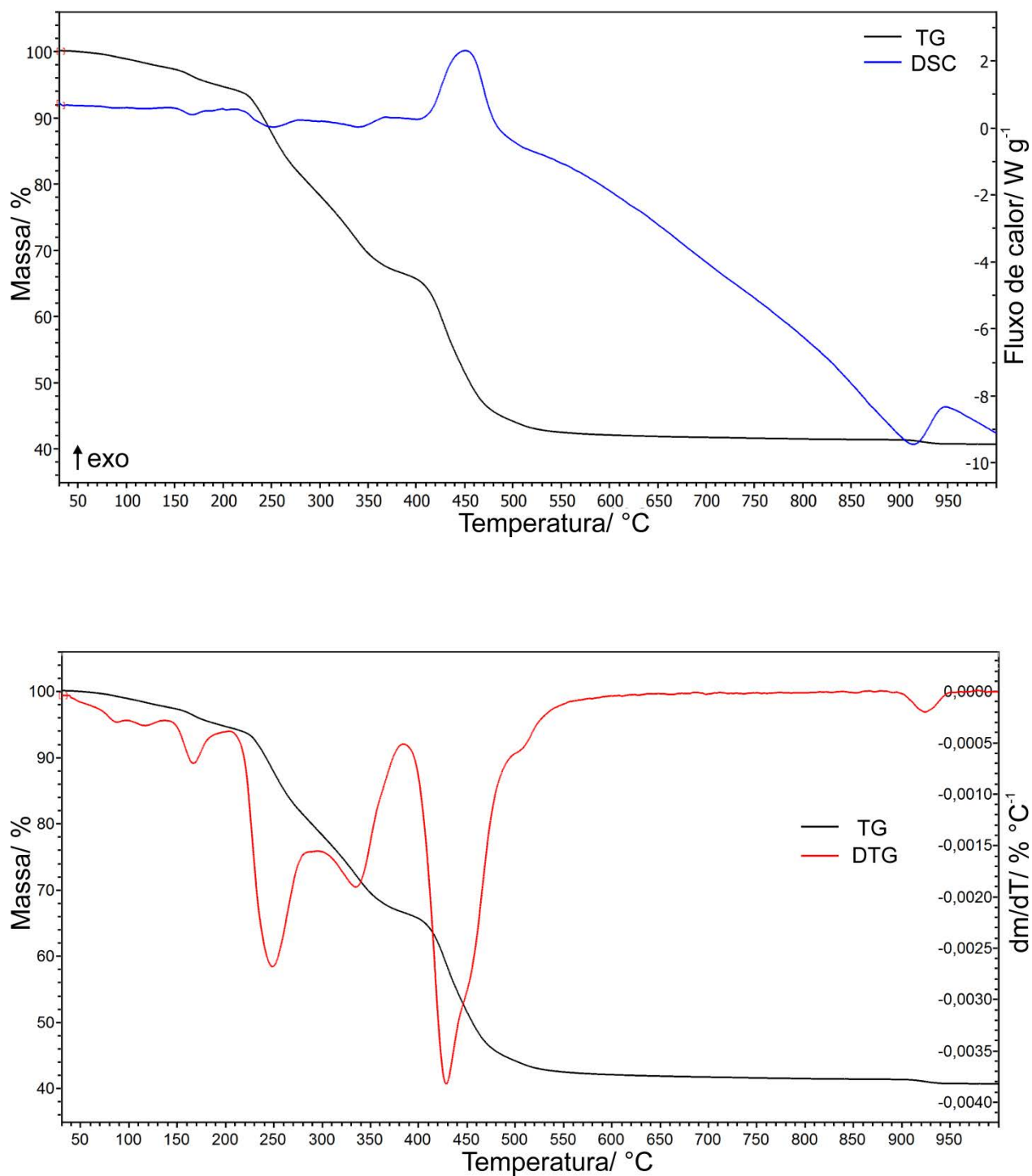
Por fim, a última etapa é atribuída à oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico (Gd) ou ombro (Eu) exotérmico na curva DSC. E termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC. A curva DTG sugere pelo menos duas etapas sobrepostas, a primeira mais lenta e menor e a segunda bem mais rápida e maior, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas

curvas TG-DSC e o teste efetuado com o resíduo aquecido até a temperatura do início desta etapa.

4.2.5. Composto de térbio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG são apresentadas na Fig. 12.

Figura 12 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de Tb ($m = 7,020$ mg).



Fonte: próprio autor.

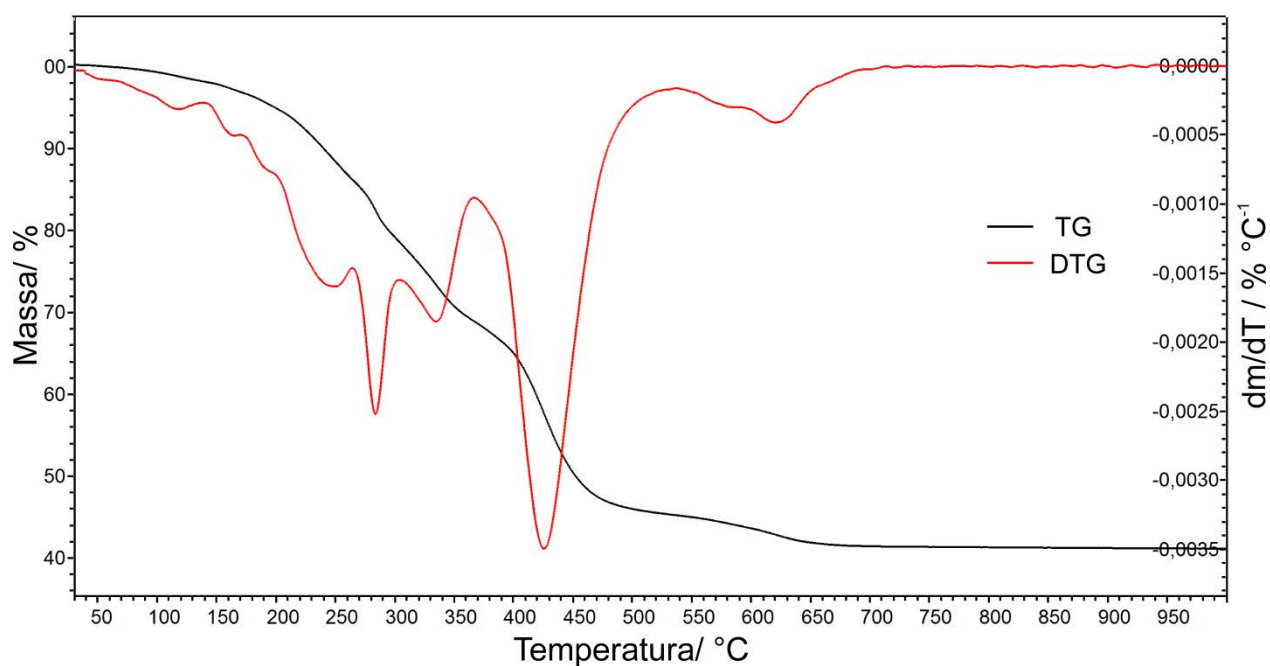
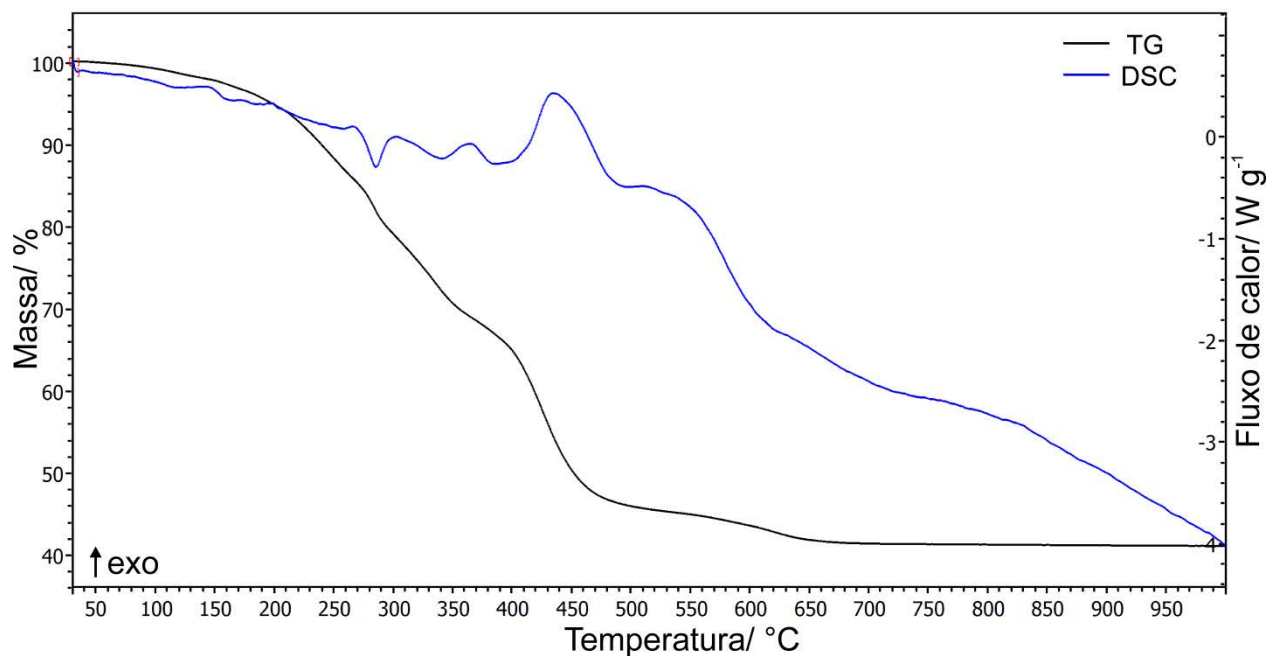
A curva TG mostra perda de massa em quatro etapas e eventos térmicos endotérmicos e exotérmicos correspondentes a essa perdas são observados na curva DSC. A primeira perda de massa ocorre através de um processo lento correspondendo a um único pico endotérmico na curva DSC que é atribuído à desidratação, apesar de a curva DTG sugerir que essa desidratação ocorra em três etapas sobrepostas, as duas primeiras menores e mais lentas e a última maior e mais rápida.

A primeira etapa de decomposição térmica do composto anidro ocorre imediatamente após a desidratação correspondendo a dois picos endotérmicos na curva DSC, no entanto esses dois picos são muito pequenos em relação a grande perda de massa associada a essa etapa, isto sugere que reações endo e exotérmicas estejam ocorrendo simultaneamente, provavelmente devido a decomposição térmica do ligante (endo), oxidação dos produtos gasosos que estão sendo liberados (exo), oxidação do Tb^{3+} a Tb^{4+} (Tb_4O_7) e também alguma reação de oxidação no próprio composto. Isto também é explicado pela curva DTG, onde é mostrado que essa etapa é composta por no mínimo duas etapas sobrepostas, o que também explica o menor saldo de calor envolvido e sugere que essa perda de massa ocorre por processos mais complexos, em consonância com o sugerido pela curva DSC. A próxima etapa está sobreposta a anterior, como mostrado pelas curvas TG-DSC e TG/DTG e é atribuída a oxidação de resíduos carbonáceos e/ou oxidação dos produtos gasosos que estão sendo liberados, correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC, levando a formação de óxido de térbio, Tb_4O_7 . Por fim, a última etapa de perda de massa entre 900 e 940 °C correspondendo a um pico endotérmico em 910 °C é atribuído à reação de redução de Tb_4O_7 a Tb_2O_3 , como resíduo final.

4.2.6. Compostos de disprosio

As curvas TG-DSC simultâneas e as curvas TG/DTG são apresentadas na Fig. 13.

Figura 13 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de Dy ($m = 7,025$ mg).



Fonte: próprio autor.

A curva TG mostra que a desidratação do composto ocorre em uma única etapa através de um processo lento, por outro lado as curvas DTG e DSC sugerem que esse processo se dá em pelo menos três etapas sobrepostas, correspondendo a três pequenos picos na curva DSC (endo) e na curva DTG.

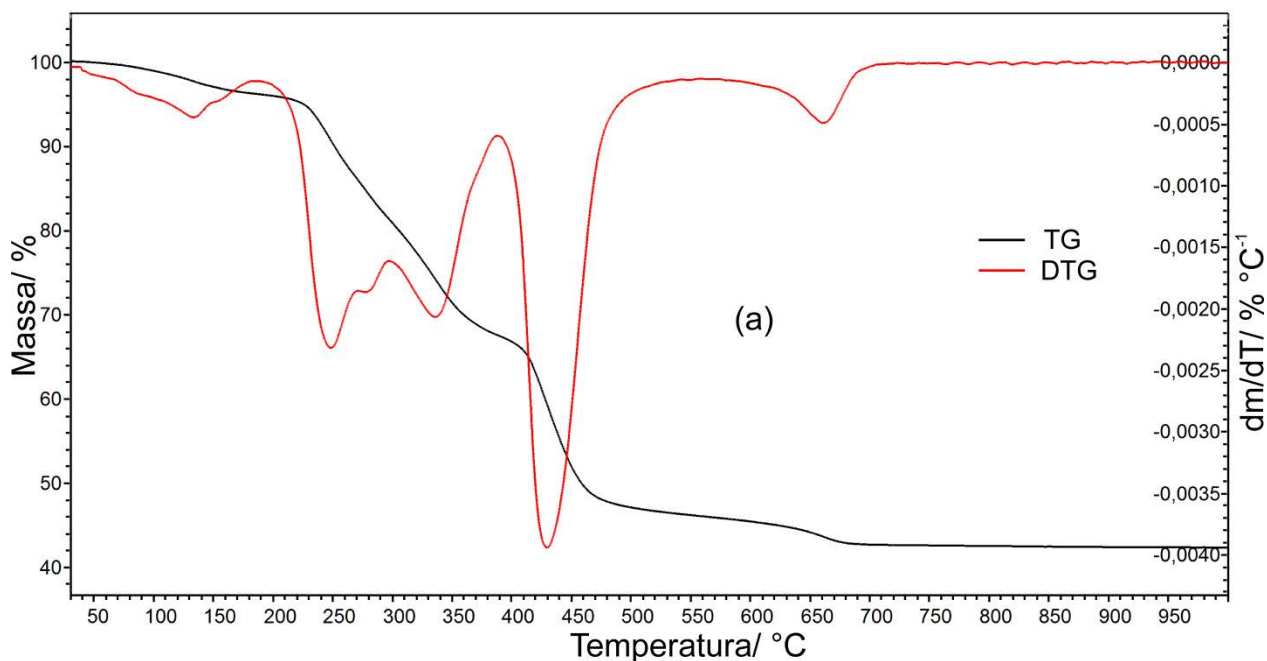
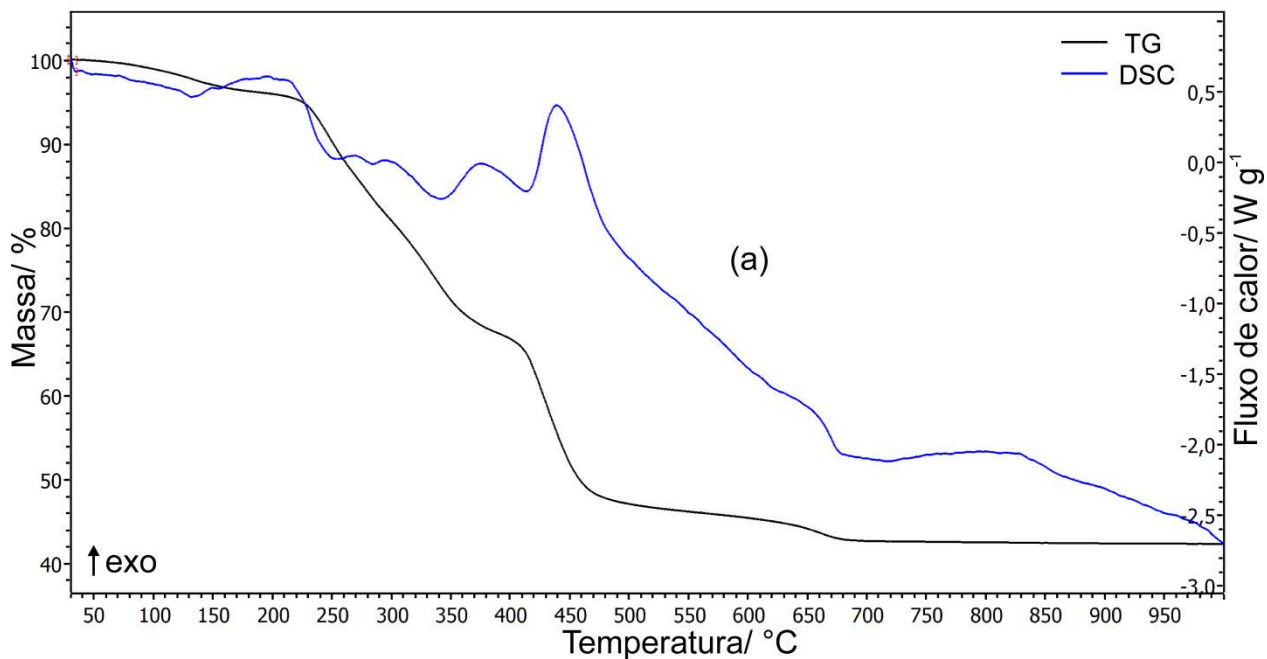
O composto anidro não é termicamente estável sofrendo decomposição térmica imediatamente após a desidratação em três etapas sobrepostas. A primeira etapa de perda de massa na curva TG é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante, correspondendo a dois picos endotérmicos na curva DSC. Embora a perda de massa seja grande os eventos térmicos mostrados pela curva DSC são pequenos, isto sugere que reações endo e exo estejam ocorrendo simultaneamente e/ou que essa etapa seja composta por mais etapas sobrepostas, como sugere a curva DTG.

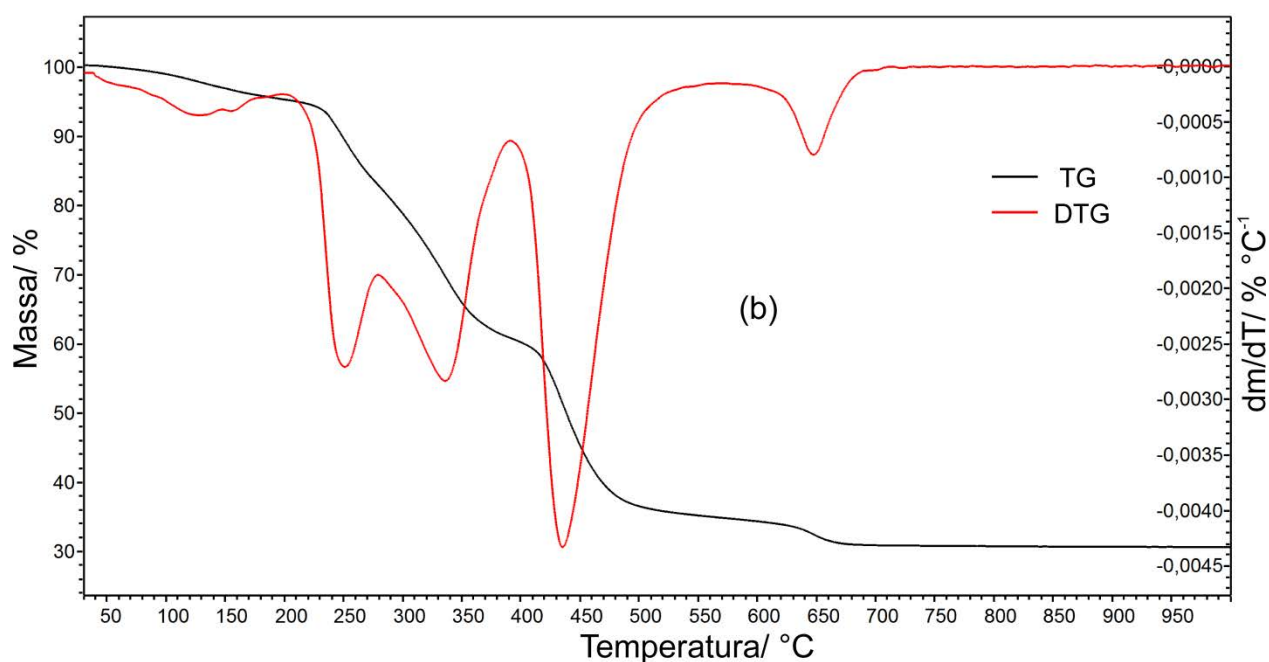
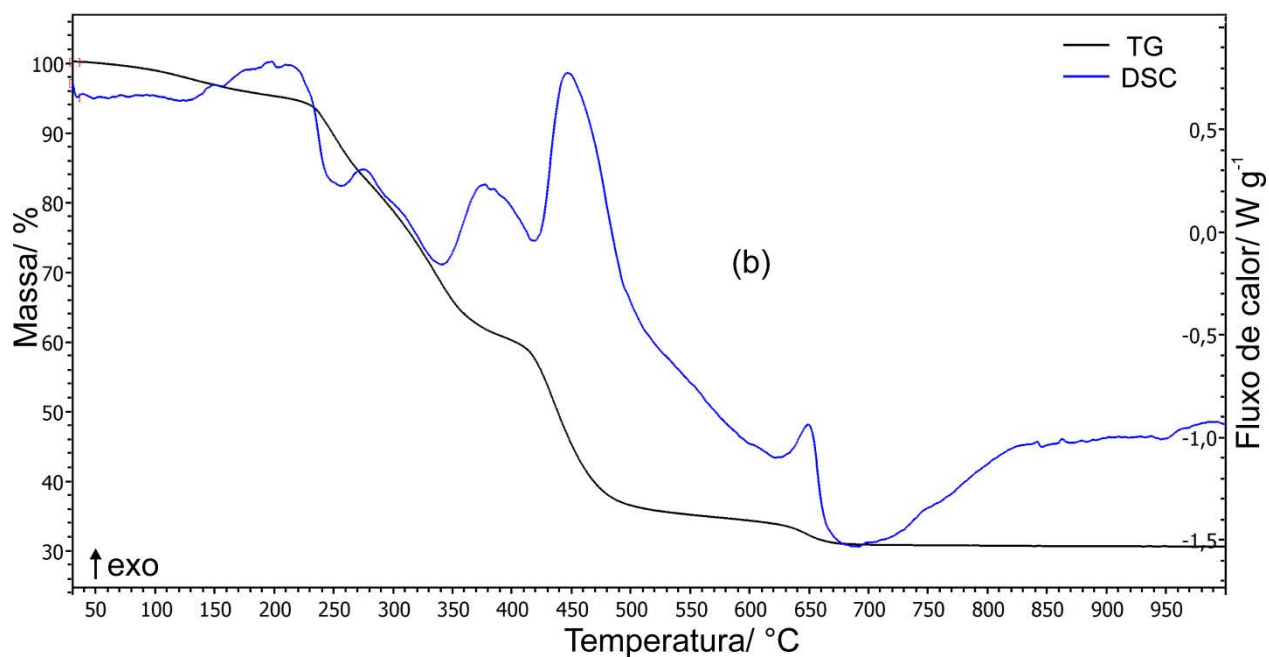
A segunda etapa da decomposição térmica do composto anidro na curva TG que está associado ao pico exotérmico na curva DSC é atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados com formação de resíduos carbonáceos e um derivado de carbonato (teste com solução de ácido clorídrico confirmou a presença do resíduo carbonáceo e do derivado de carbonato), a curva DTG também sugere que esse processo ocorra em uma única etapa. A última etapa de perda de massa inicia-se com a lenta oxidação do resíduo carbonáceo e encerra-se com a decomposição térmica do derivado de carbonato, no entanto, nenhum pico é observado na curva DSC, provavelmente porque reações exo e endo estão ocorrendo simultaneamente (oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato) e/ou devido a quantidade de calor liberada ou absorvida não seja suficiente para sensibilizar o termopar. A formação do óxido de disprósio como resíduo final foi confirmada por cálculos a partir de dados de perda de massa da curva TG e, também, pelos padrões de difração de raios X.

4.2.7. Compostos de Hólmio e ítrio

As curvas TG-DSC e as curvas TG/DTG dos oxamatos de Ho e Y são apresentadas na Fig. 14.

Figura 14 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Ho ($m = 7,014$ mg) e (b) Y ($m = 7,078$ mg).





Fonte: próprio autor.

Estas curvas mostram perdas de massa em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas. A primeira perda de massa é atribuída à desidratação e como mostra a curva TG ela ocorre através de um processo lento

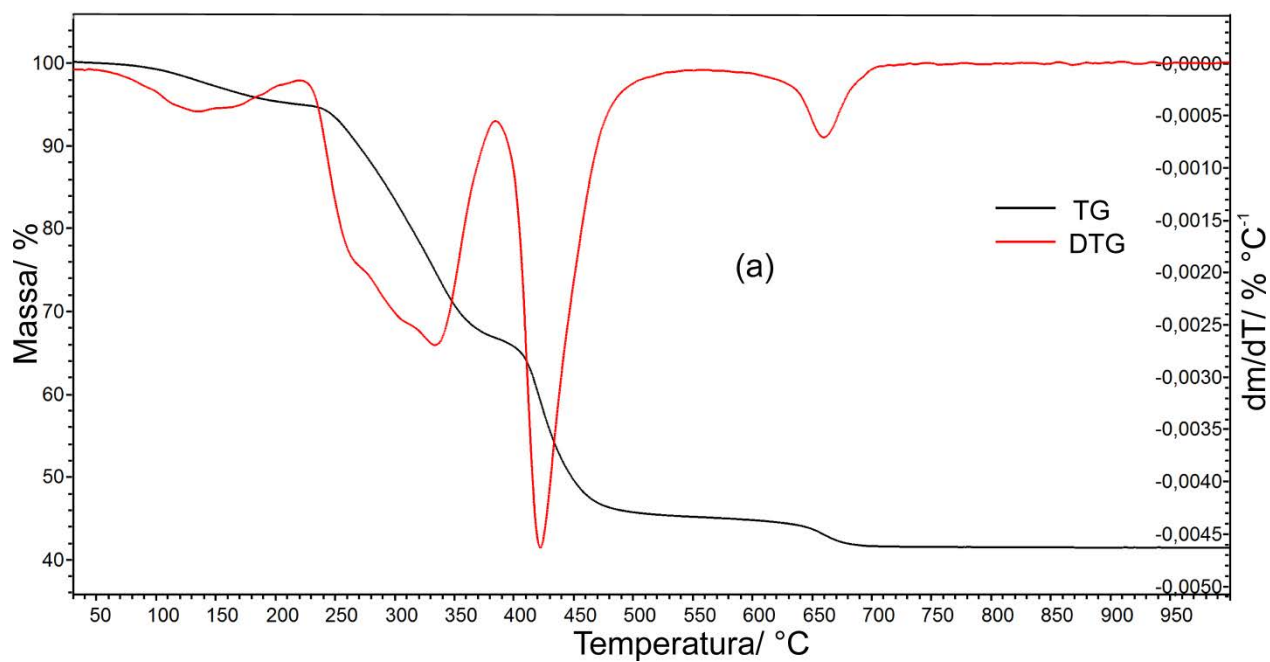
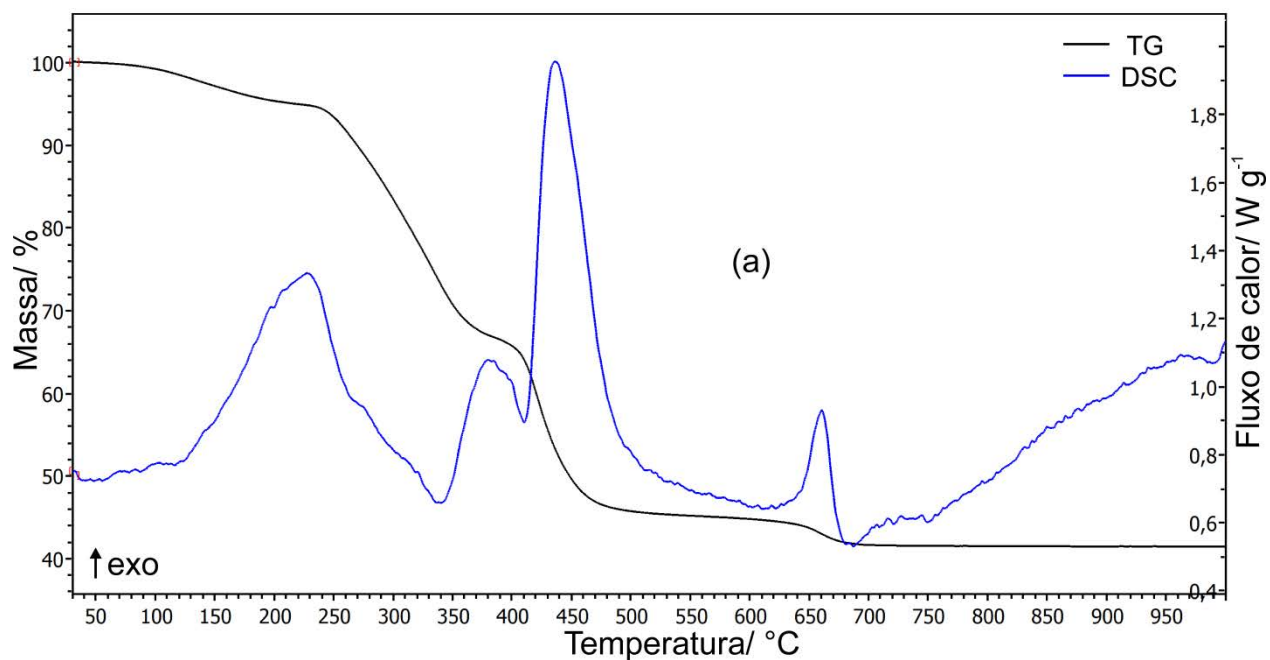
correspondendo a um pico endotérmico e um ombro na curva DSC e, também, a curva DTG sugere que essa etapa ocorra em pelo menos duas etapas sobrepostas.

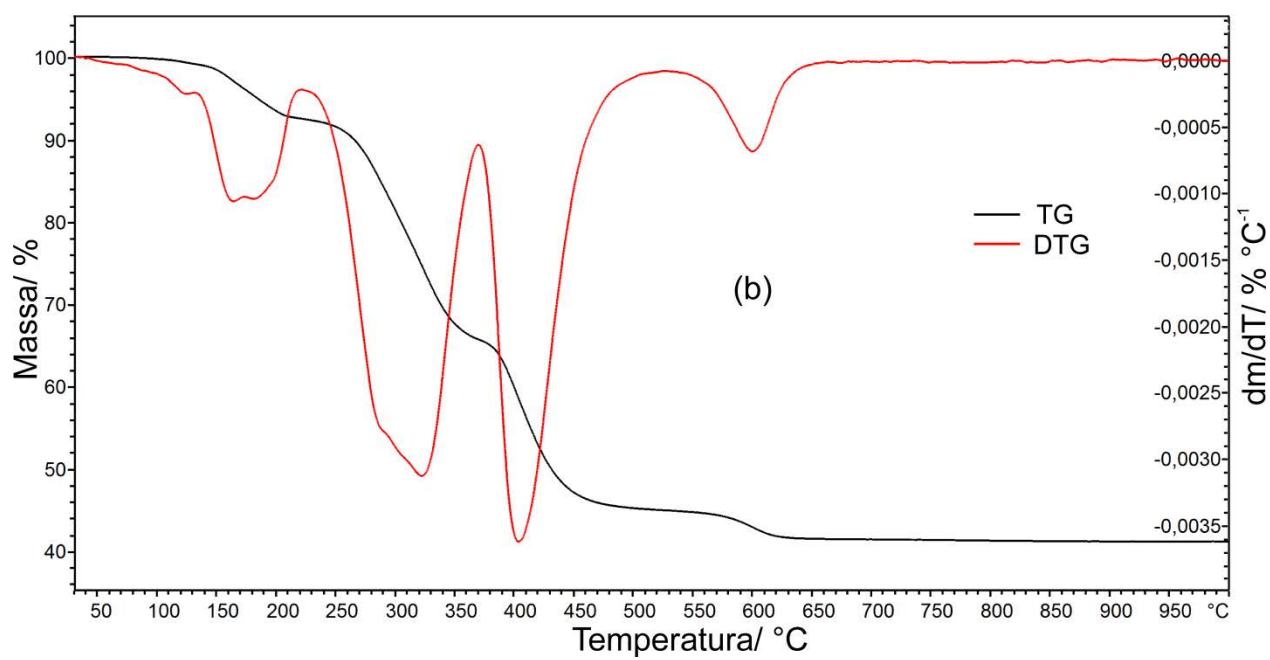
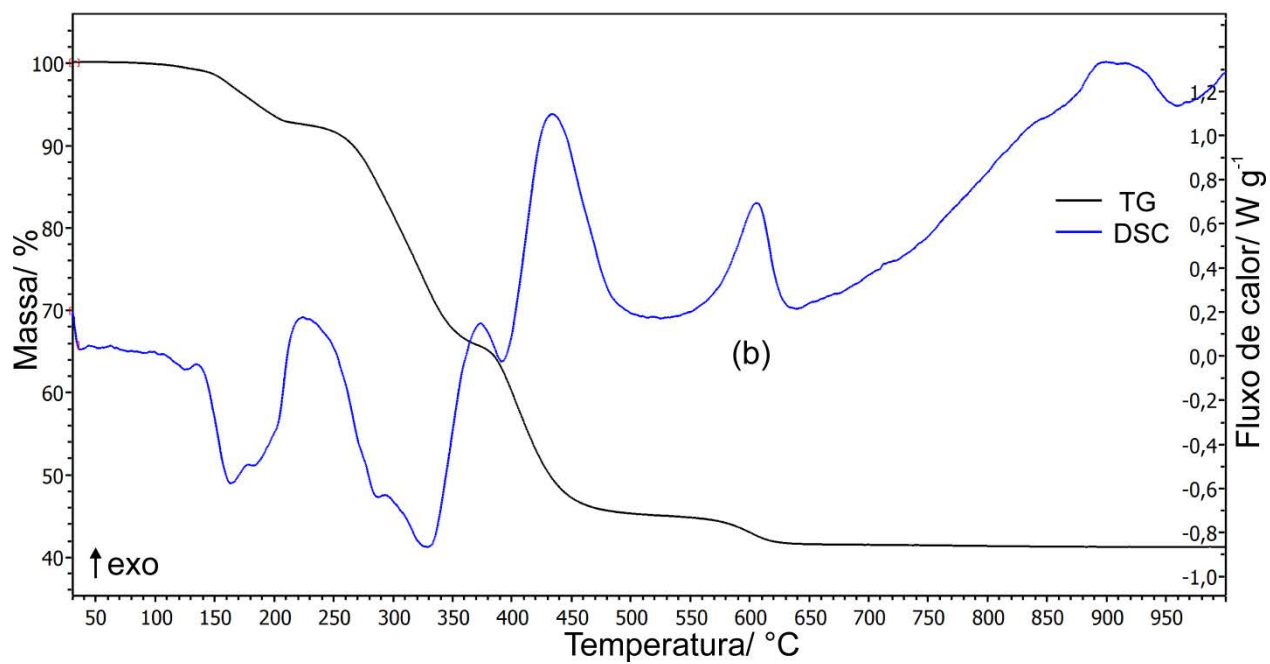
Após a desidratação a decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas sobrepostas correspondendo a eventos endo e exotérmicos na curva DSC. A primeira etapa de perda de massa corresponde a picos endotérmicos na curva DSC que é atribuído ao início da decomposição térmica do ligante, além disso a curva DTG revela que essa etapa é composta por pelo menos três etapas sobrepostas, uma vez que são observados dois picos e um ombro na curva DTG. A segunda etapa de perda de massa está associada a um pico endotérmico e um exotérmico na curva DSC, o primeiro atribuído à decomposição térmica de algum intermediário formado e/ou dos produtos gasosos sendo liberados e o segundo as reações de oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados, levando a formação de resíduos carbonáceos e um derivado de carbonato (teste com solução de ácido clorídrico diluído confirmou a presença do resíduo carbonáceo e do derivado de carbonato). A última etapa de perda de massa na curva TG, correspondendo a um evento endotérmico na curva DSC para o oxamato de hólmio e um exotérmico para o oxamato de ítrio é atribuída a oxidação de resíduos carbonáceos e a decomposição térmica do derivado de carbonato com formação dos respectivos óxidos.

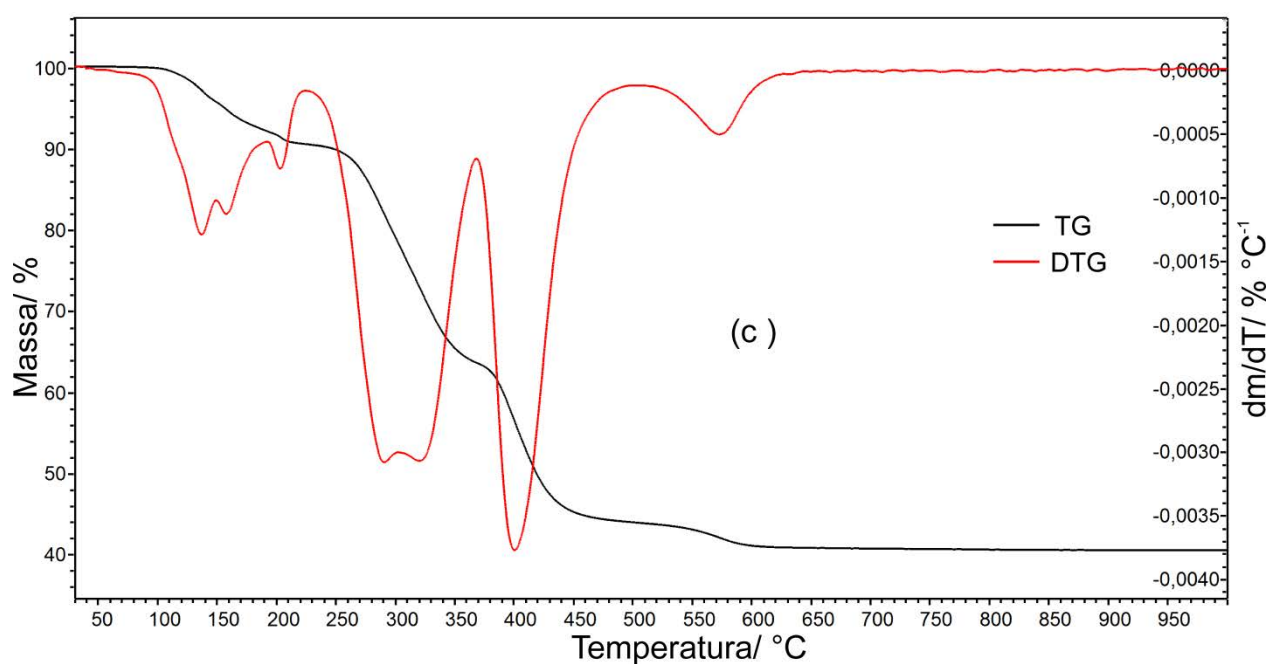
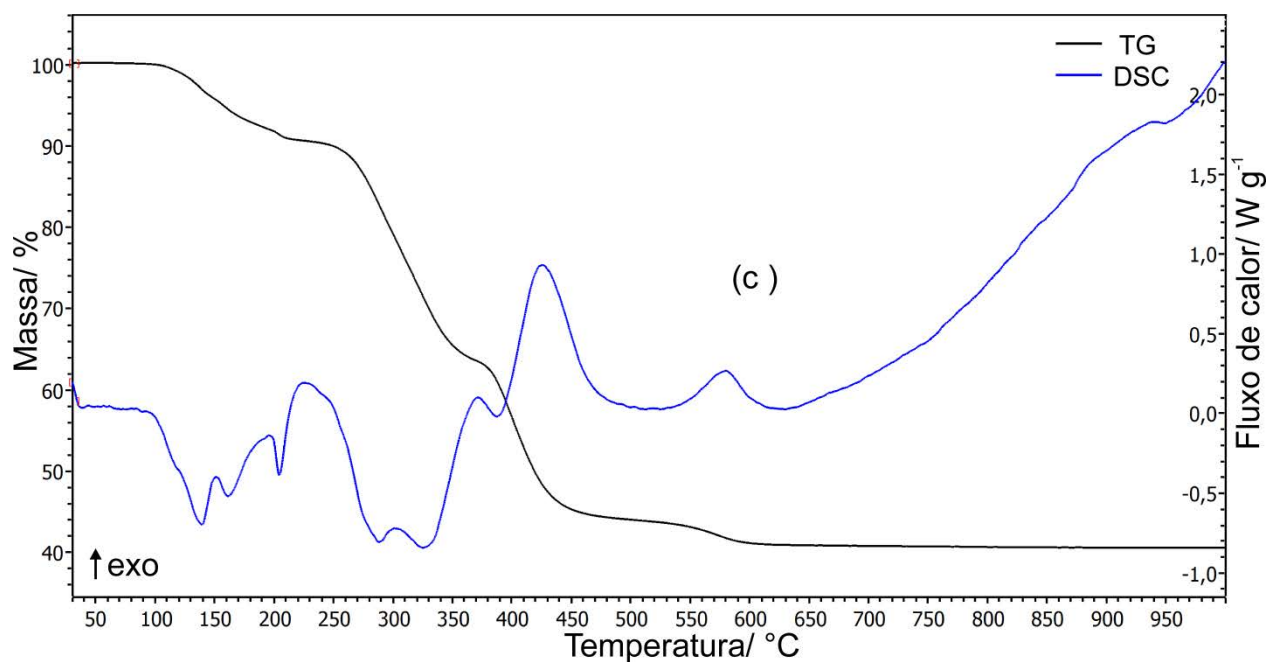
4.2.8. Compostos de érbio, túlio e itérbio

As curvas TG-DSC e TG/DTG são apresentadas na Fig. 15.

Figura 15 - Curvas TG-DSC e TG/DTG dos oxamatos de (a) Er ($m = 7,071$ mg), (b) Tm ($m = 7,022$ mg) e (c) Yb ($m = 7,104$).







Fonte: próprio autor.

Estas curvas mostram perdas de massas em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a essas perdas. A primeira perda de massa que é atribuída a desidratação dos compostos ocorre lentamente para o composto de érbio, como também pode ser observado pelas curvas DTG e DSC, já para os

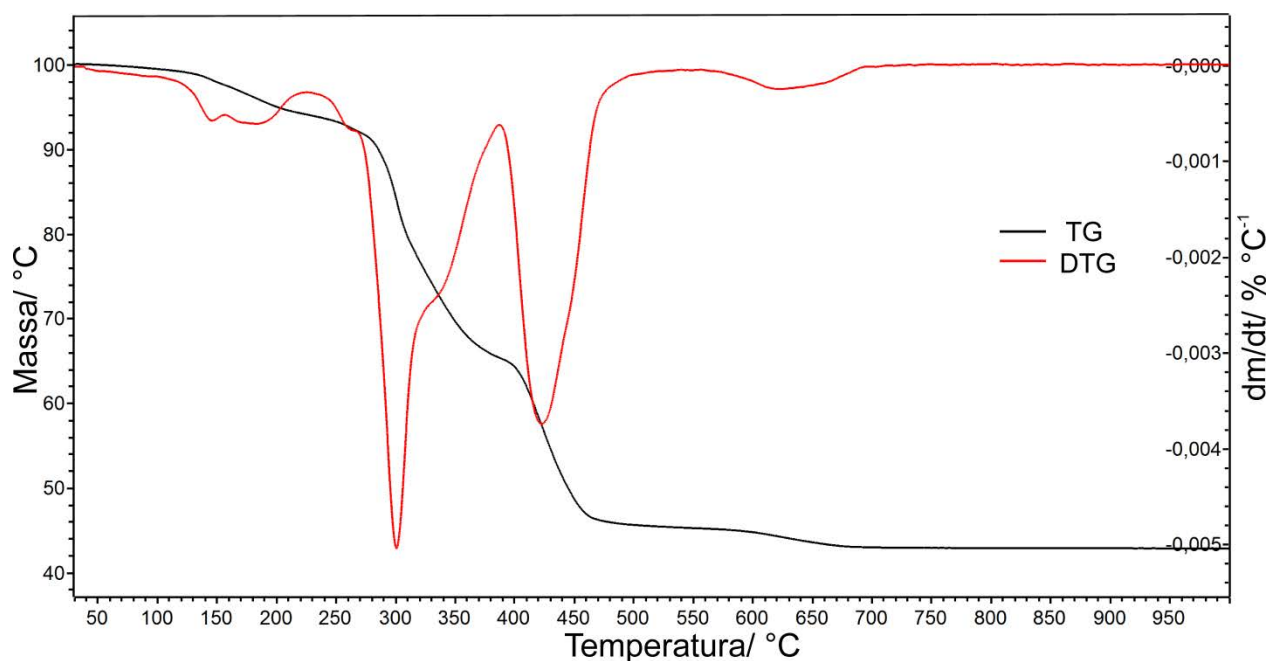
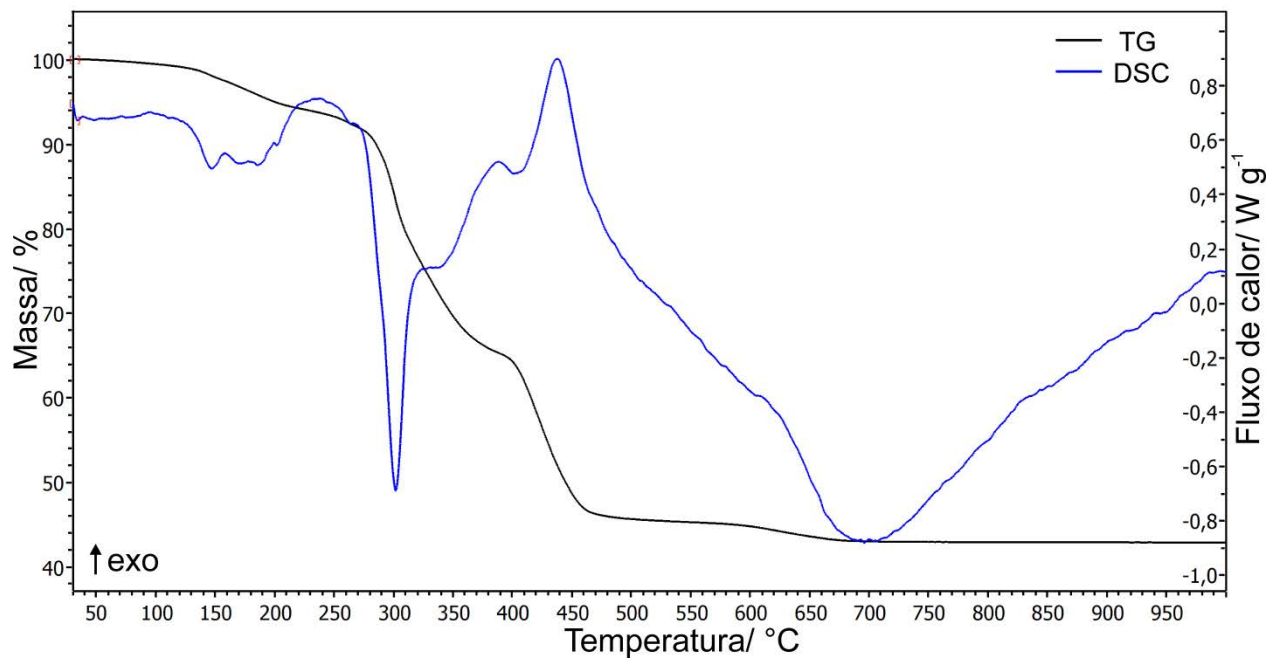
compostos de túlio e itérbio esse processo é mais rápido e como sugere a curva DTG e DSC ocorre em pelo menos três etapas sobrepostas (três picos ou indícios de picos são observados).

Após a desidratação a decomposição do composto anidro ocorre em três etapas sobrepostas, como pode ser observado na curva TG. A primeira etapa corresponde a picos endotérmicos na curva DSC que são atribuídos ao início da decomposição térmica do ligante, além disso, como sugerem ambas as curvas DSC e DTG, essa etapa ocorre por pelo menos duas etapas sobrepostas e por processos muito mais complexos do que sugerido pela curva TG. Para a segunda etapa de perda de massa ambas as curvas TG e DTG estão em acordo quanto ao número de etapas, por outro lado, são observados dois eventos térmicos nas curvas DSC, o primeiro menor e endotérmico é atribuído provavelmente ao início da decomposição térmica de algum intermediário e o segundo bem maior e exotérmico atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados, esses processos levaram a formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato (teste com solução de ácido clorídrico confirmou a presença do resíduo carbonáceo e do derivado de carbonato). A última etapa de perda de massa na curva TG, correspondendo a um evento exotérmico na curva DSC e um pico na curva DTG é atribuído à oxidação de resíduos carbonáceos e a decomposição térmica do derivado de carbonato e, conseqüentemente, levando a formação dos respectivos óxidos. A ausência de picos endotérmicos nessa etapa é atribuída à pequena quantidade do derivado de carbonato formado na etapa anterior.

4.2.9. Composto de Lutécio

As curvas TG-DSC e TG/DTG são apresentadas na Fig. 16.

Figura 16 - Curvas TG-DSC e TG/DTG do oxamato de Lu ($m = 7,096$ mg).



Fonte: próprio autor.

A curva TG mostra perdas de massa em quatro etapas sobrepostas, embora a curva DTG mostre que esses processos são muito mais complexos. A primeira etapa de perda de massa é atribuída à desidratação do composto e está associada

a eventos endotérmicos na curva DSC, além disso, a curva DTG sugere que a desidratação ocorra em pelo menos duas etapas sobrepostas, a primeira mais rápida e a segunda mais lenta.

Após essa etapa, o composto anidro sofre decomposição térmica em três etapas sobrepostas, como sugere a curva TG. A primeira etapa de perda de massa é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante, correspondendo a um pico exotérmico agudo e dois ombros na curva DSC, como também mostrado pela curva DTG sugerindo que essa etapa é composta por pelo menos três etapas sobrepostas, duas menores e mais lentas (os ombros) e a outra bem mais rápida e maior. A segunda etapa de perda de massa é atribuída à decomposição de algum intermediário formado na etapa anterior (pequeno pico endo na curva DSC) e a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados (pico exo na curva DSC). Esses processos levaram a formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato (confirmado por testes já descritos). A última etapa de perda de massa que leva a formação de óxido de lutécio como resíduo final inicia-se através de um processo lento de perda de massa e acelera-se no final da etapa, nenhum evento térmico associado é observado na curva DSC, provavelmente porque processos endo e exotérmicos estejam ocorrendo simultaneamente e/ou o saldo de calor não é suficiente para sensibilizar o termopar.

Para todos os compostos, os resíduos finais da decomposição térmica foram os respectivos óxidos, CeO_2 , Pr_6O_{11} e Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd a Lu e Y}$), como provado por difratometria de raios X (APENDICE A), exceto o resíduo de La_2O_3 não foi identificado pela difratometria de raios X, uma vez que o mesmo é muito higroscópico e transformou-se em hidróxido de lantânio durante o período de análise.

Os detalhes dos eventos térmicos (perdas de massa, intervalos de temperatura e temperaturas de pico) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Faixa de temperatura (θ), temperaturas de pico (T_p) e perdas de massa (Δm) para cada etapa das curvas TG-DSC.

(continua)

Compostos	Etapas TG-DSC				$\Delta m_{\text{Total}} / \%$	
		Primeira	Segunda	Terceira		Quarta
La(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-220	220-400	400-580	580-705	61,93
	$T_p / ^\circ\text{C}$	105↓	295↓ / 255↓	512↑	662↑ / 696↓	
	$\Delta m / \%$	5,13	28,55	20,25	8,00	
Ce(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-210	210-365			59,19
	$T_p / ^\circ\text{C}$	100↓	255↓ / 300↓ / 322↑	–	–	
	$\Delta m / \%$	4,98	54,21			
Pr(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-220	220-380	380-550		59,92
	$T_p / ^\circ\text{C}$	102↓	315↓ / 258 (o)	488↑	–	
	$\Delta m / \%$	5,28	26,12	28,52		
Nd(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-210	210-380	380-560	560-630	60,88
	$T_p / ^\circ\text{C}$	107↓	322↓ / 261 (o)	550↑ / 495↑, 537 °C (o)	598↓	
	$\Delta m / \%$	5,24	26,32	25,41	3,91	
Sm(L) ₃ ·1,5H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-220	220-350	350-520	520-640	60,38
	$T_p / ^\circ\text{C}$	105↓	320↓ / 260 (o)	400↓ / 470↑	570↑ / 615↓	
	$\Delta m / \%$	5,84	23,31	24,76	6,47	
Eu(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-200	210-355	355-520	520-590	60,14
	$T_p / ^\circ\text{C}$	108↓ / 150↓	252↓, 317↓	415↑	510↑ om / 562↓	
	$\Delta m / \%$	5,40	26,63	24,07	4,04	
Gd(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	60-190	190-350	350-505	505-640	59,66
	$T_p / ^\circ\text{C}$	105↓ / 151↓	253↑, 328↑	403↓ / 455↑	605↑ / 625↓	
	$\Delta m / \%$	4,82	25,91	22,97	5,96	

Tabela 4 - Faixa de temperatura (θ), temperaturas de pico (T_p) e perdas de massa (Δm) para cada etapa das curvas TG-DSC.

(continuação)

Compostos	Etapas				$\Delta m_{\text{Total}} / \%$
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta
Tb(L) ₃ ·1,5H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	55 - 205	205 - 370	370 - 600	900 - 940
	$T_p / ^\circ\text{C}$	170↓	250↓, 340↓	450↑	910↓
	$\Delta m / \%$	5,57	27,06	25,36	1,37
Dy(L) ₃ ·1H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	55 - 190	190 - 360	360 - 530	530 - 670
	$T_p / ^\circ\text{C}$	120↓p, 160↓p, 175↓p	285↓, 340↓	435↑	–
	$\Delta m / \%$	4,31	26,14	24,36	4,17
Ho(L) ₃ ·1H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	55 - 190	190 - 370	370 - 500	500 - 690
	$T_p / ^\circ\text{C}$	132↓, 155↓o	250↓, 285↓o, 340↓	415↓, 440↑	680↓
	$\Delta m / \%$	3,88	27,11	21,92	4,78
Er(L) ₃ ·1,25H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	55 - 220	220 - 385	385 - 530	530 - 700
	$T_p / ^\circ\text{C}$	-	340↓	410↓, 435↑	660↑
	$\Delta m / \%$	5,12	28,21	21,42	3,89
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	100 - 215	215 - 370	370 - 500	500 - 630
	$T_p / ^\circ\text{C}$	125↓, 162↓, 180↓o	330↓	390↓, 435↑	605↑
	$\Delta m / \%$	7,29	26,95	20,52	4,06
Yb(L) ₃ ·2,5H ₂ O	$\theta / ^\circ\text{C}$	100 - 210	210 - 365	365 - 470	470 - 620
	$T_p / ^\circ\text{C}$	140↓, 160↓, 205↓	290↓, 325↓	390↓, 425↑	580↑
	$\Delta m / \%$	9,12	27,08	19,38	3,91

Tabela 4 - Faixa de temperatura (θ), temperaturas de pico (T_p) e perdas de massa (Δm) para cada etapa das curvas TG-DSC.

						(conclusão)
Compostos	Etapas					$\Delta m_{\text{Total}}/ \%$
		Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	
Y(L) ₃ ·1H ₂ O	$\theta/ ^\circ\text{C}$	50 – 200	200 – 370	370 – 510	510 – 680	
	$T_p/ ^\circ\text{C}$	130↓, 155↓o	260↓, 295↓o, 340↓	420↓, 445↑	640↑	69,54
	$\Delta m/ \%$	4,90	32,62	26,52	5,50	

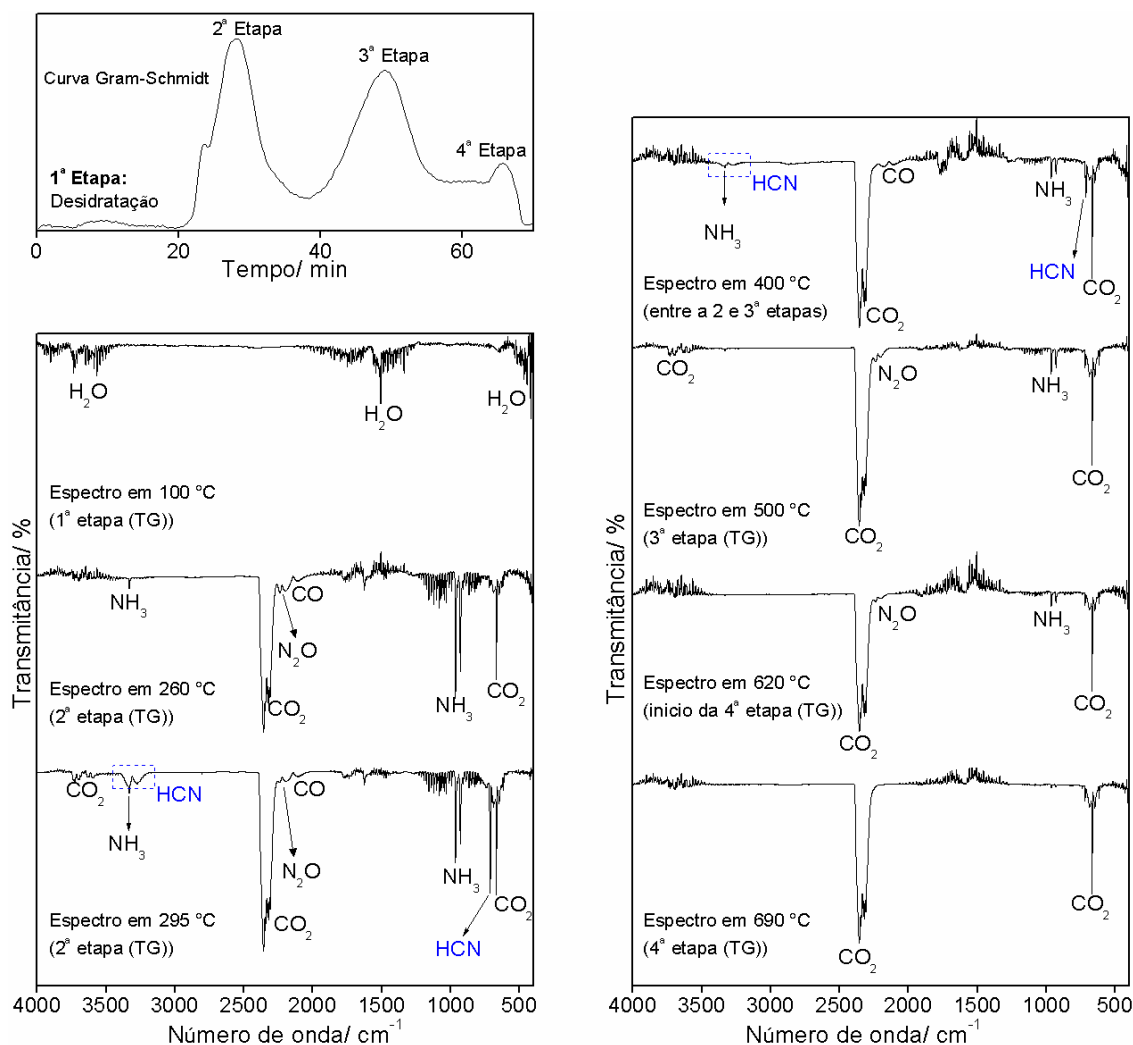
L = oxamato; o = ombro; ↓ = endotérmico; ↑ = exotérmico.

Fonte: próprio autor.

4.3. Análise dos gases liberados (EGA)

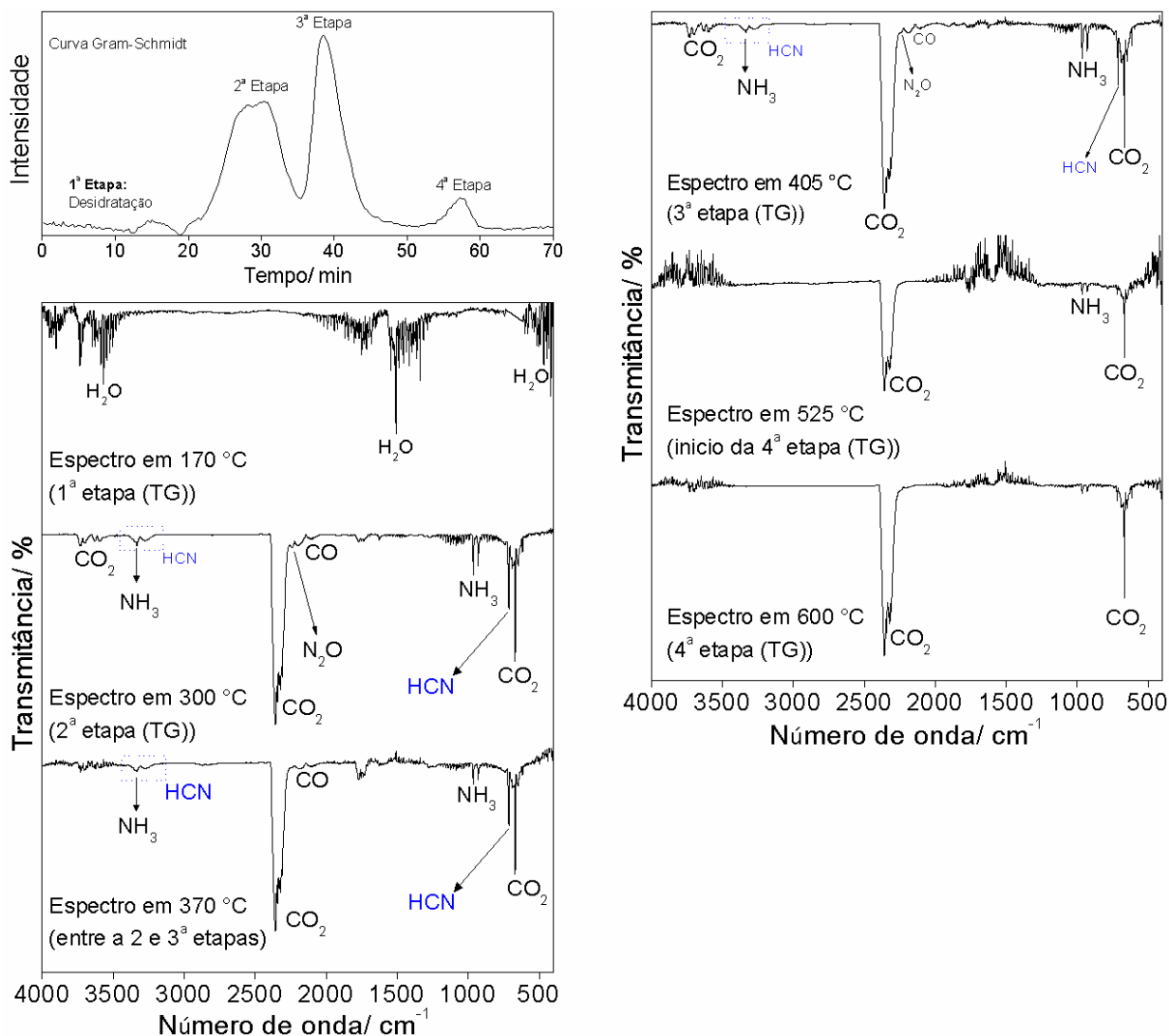
As curvas Gram-Schmidt (GS) e os espectros de IR obtidos em diferentes temperaturas dos produtos gasosos que são liberados durante a decomposição térmica dos compostos de La e Tm, como representativos de todos os compostos, são apresentados na Fig. 17 e 18. Em geral, as curvas GS, são muito semelhantes às curvas DTG e, desta forma, está relacionado ao número de etapas de perda de massa. As diferenças que podem surgir são devido à curva GS está relacionada ao coeficiente de absorção molar das moléculas dos gases enquanto que a curva DTG esta relacionada à variação de massa.

Figura 17 - Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do oxamato de La.



Fonte: próprio autor.

Figura 18 - Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do oxamato de Tm.



Fonte: próprio autor.

Para o oxamato de La a curva GS mostra quatro picos de máximos e um ombro junto ao segundo pico, sugerindo que a decomposição térmica se dá em pelo menos cinco etapas, sendo a segunda etapa na curva TG constituída por no mínimo duas etapas, como também sugere a curva DTG. Pode também ser observado que todas as etapas estão sobrepostas, uma vez que a intensidade não volta a zero (ou próximo) entre uma pico e outro, como já havia sido observado nas curvas TG/DTG-DSC.

Para o composto de Tm a curva GS mostra quatro regiões de máxima intensidade, sendo a segunda constituída por dois valores de máximo (dois picos), isto sugere que a decomposição térmica se dá em pelo menos cinco etapas, sendo a segunda etapa na curva TG constituída por pelo menos duas etapas, em acordo a

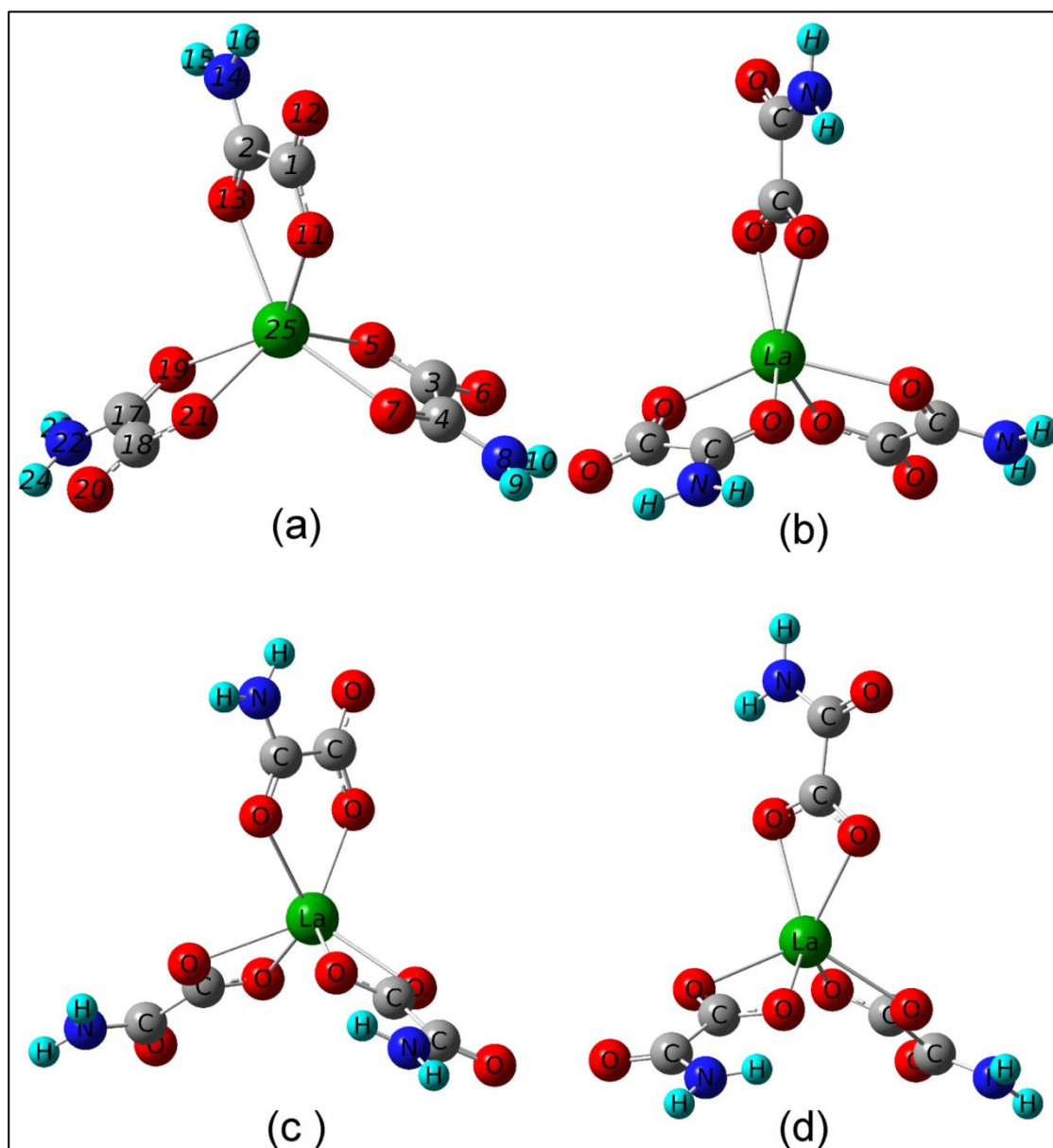
curva DTG. Além disso, a curva GS mostra que todas as etapas estão sobrepostas, em acordo com as curvas TG/DTG-DSC.

A natureza dos gases liberados durante a decomposição térmica foi identificado com base nos espectros de referência de FTIR disponíveis no programa do espectrômetro (ANEXO A) e das análises das frequências dos modos vibracionais, assim foi possível sugerir os principais produtos liberados durante a decomposição térmica desses compostos. Os espectros obtidos até aproximadamente 200 °C mostra bandas características de vapor de água (ν O – H na faixa 4000 – 3400 cm^{-1} e δ na faixa 2060–1260 cm^{-1}), atribuída a desidratação dos compostos, como já indicado pelas curvas TG/DTG-DSC. Acima de 200 °C as principais espécies gasosas identificadas foram amônia (bandas características em 3334 cm^{-1} (νNH_3) e 1626, 966 cm^{-1} (δ NH_3); CO_2 (bandas de absorção característica em 2355 e 2311 cm^{-1} (ν CO_2) e 669 cm^{-1} (δ CO_2); CO (banda característica em 2154 cm^{-1} (ν CO)); N_2O (banda característica em 2220 cm^{-1}); HCN (bandas em 3300 cm^{-1} (ν C – H e 712 cm^{-1} (δ HCN). Espectro obtido em 690 °C (La) e 600 °C (Tm) mostra apenas bandas características da molécula de CO_2 , em acordo com a decomposição do derivado de carbonato a óxido de lantanídeo ou túlio.

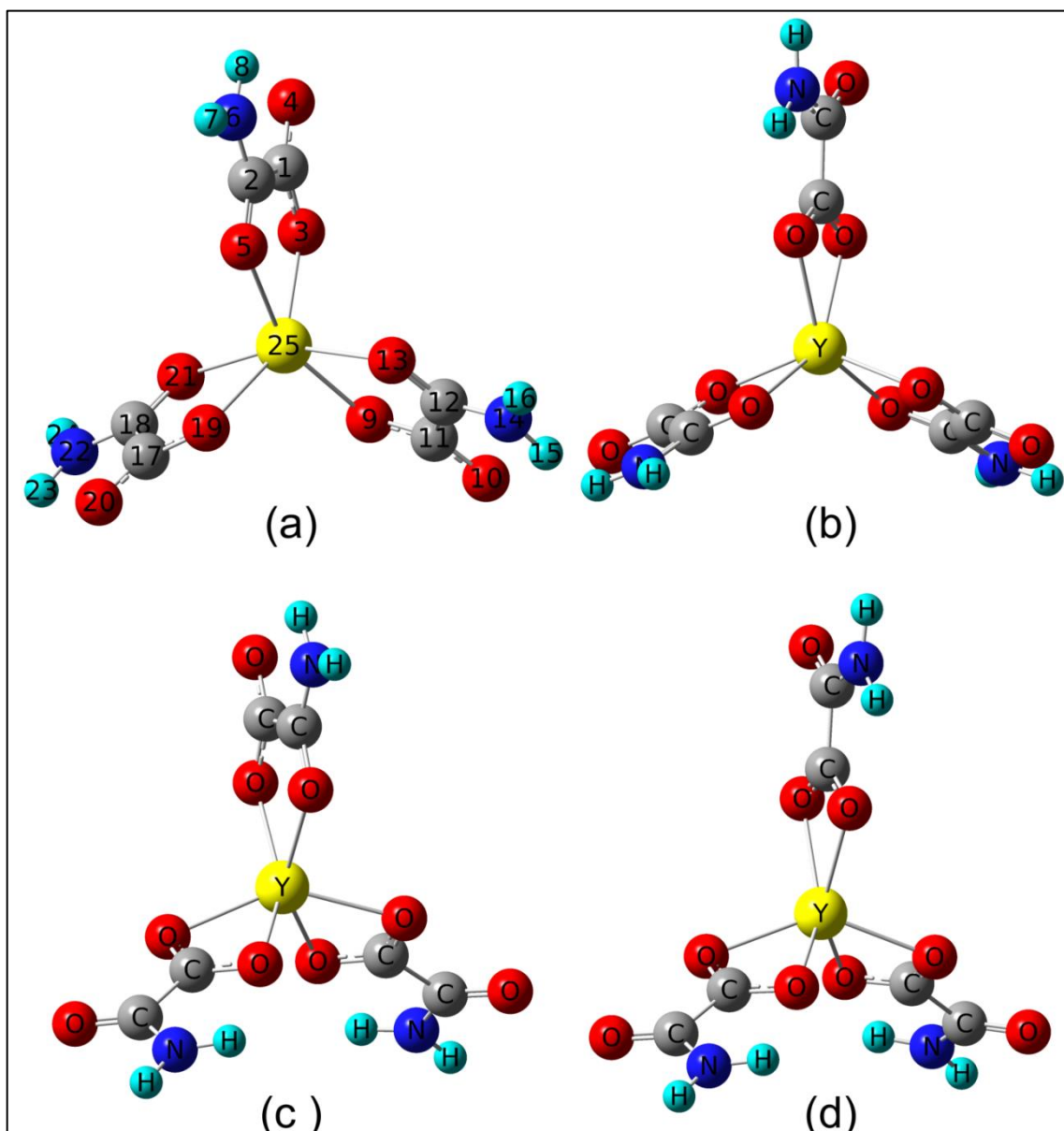
4.4. Modelagem molecular e espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As geometrias calculadas são apresentadas nas Figs. 19 e 20.

Figura 19 – Propostas de estruturas teóricas em 3D do $\text{La}(\text{L})_3$.



Fonte: próprio autor.

Figura 20 - Propostas de estruturas teóricas em 3D do $Y(L)_3$.

Fonte: próprio autor.

Os cálculos mostraram que a estrutura na Figura 19a é 10,20 Kcal mol⁻¹, 20,33 Kcal mol⁻¹ e 30,99 Kcal mol⁻¹ mais estável do que as estruturas 19b, 19c e 19d, respectivamente e a estrutura na Figura 20a é 10,90, 22,24 e 34,86 Kcal mol⁻¹ mais estável do que as estruturas 20b, 20c e 20d, respectivamente. Esses resultados teóricos sugerem que o ligante oxamato se coordena aos centros metálicos de forma bidentada, participando da ligação um átomo de oxigênio do grupo carboxilato e um átomo de oxigênio do grupo amida, formando um anel quelato de cinco membros (Figs. 19a e 20a), em acordo com dados de determinação de estrutura de monocristal (Papadimitriou *et al.*, 1998).

Os parâmetros estruturais obtidos a partir das estruturas mais estáveis são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros geométricos teóricos dos compostos de lantânio e ítrio.

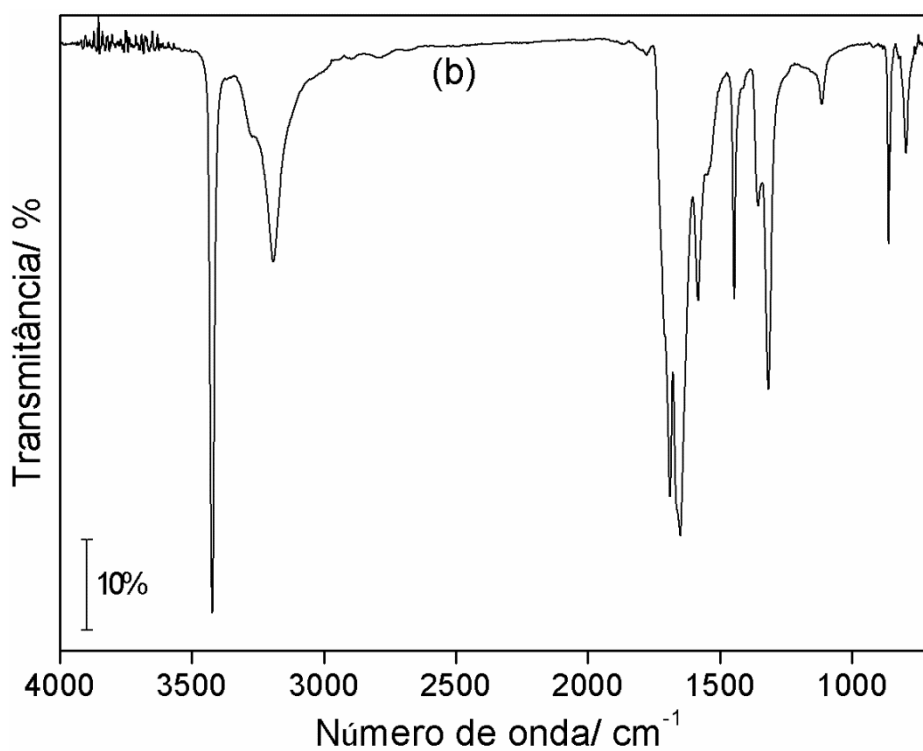
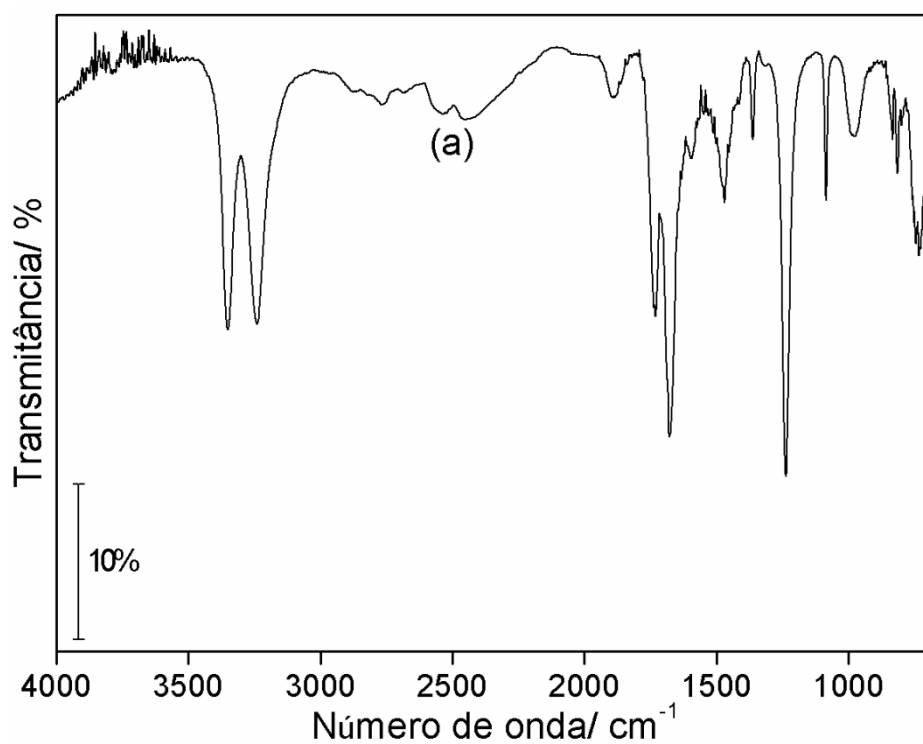
Y(L) ₃		La(L) ₃	
d Y ₂₅ – O ₅	2,37 Å	d La ₂₅ – O ₁₁	2,39 Å
d Y ₂₅ – O ₃	2,24 Å	d La ₂₅ – O ₁₃	2,56 Å
d Y ₂₅ – O ₁₃	2,35 Å	d La ₂₅ – O ₅	2,40 Å
d Y ₂₅ – O ₉	2,23 Å	d La ₂₅ – O ₇	2,54 Å
d Y ₂₅ – O ₁₉	2,24 Å	d La ₂₅ – O ₁₉	2,56 Å
d Y ₂₅ – O ₂₁	2,35 Å	d La ₂₅ – O ₂₁	2,39 Å
d C ₂ – O ₅	1,25 Å	d C ₂ – O ₁₃	1,25 Å
d C ₁ – C ₂	1,55 Å	d C ₁ – C ₂	1,55 Å
d C ₁ – O ₃	1,29 Å	d C ₁ – O ₁₁	1,29 Å
d C ₁₂ – O ₁₃	1,26 Å	d C ₃ – O ₅	1,29 Å
d C ₁₁ – C ₁₂	1,55 Å	d C ₃ – C ₄	1,55 Å
d C ₁₁ – O ₉	1,29 Å	d C ₄ – O ₇	1,25 Å
d C ₁₇ – O ₁₉	1,29 Å	d C ₁₈ – O ₂₁	1,29 Å
d C ₁₇ – C ₁₈	1,55 Å	d C ₁₇ – C ₁₈	1,55 Å
d C ₁₈ – O ₂₁	1,26 Å	d C ₁₇ – O ₁₉	1,25 Å
< O ₃ – Y ₂₅ – O ₅	70,14°	< O ₁₁ – La ₂₅ – O ₁₃	65,18°
< O ₉ – Y ₂₅ – O ₁₃	70,58°	< O ₅ – La ₂₅ – O ₇	65,26°
< O ₁₉ – Y ₂₅ – O ₂₁	70,47°	< O ₁₉ – La ₂₅ – O ₂₁	65,16°

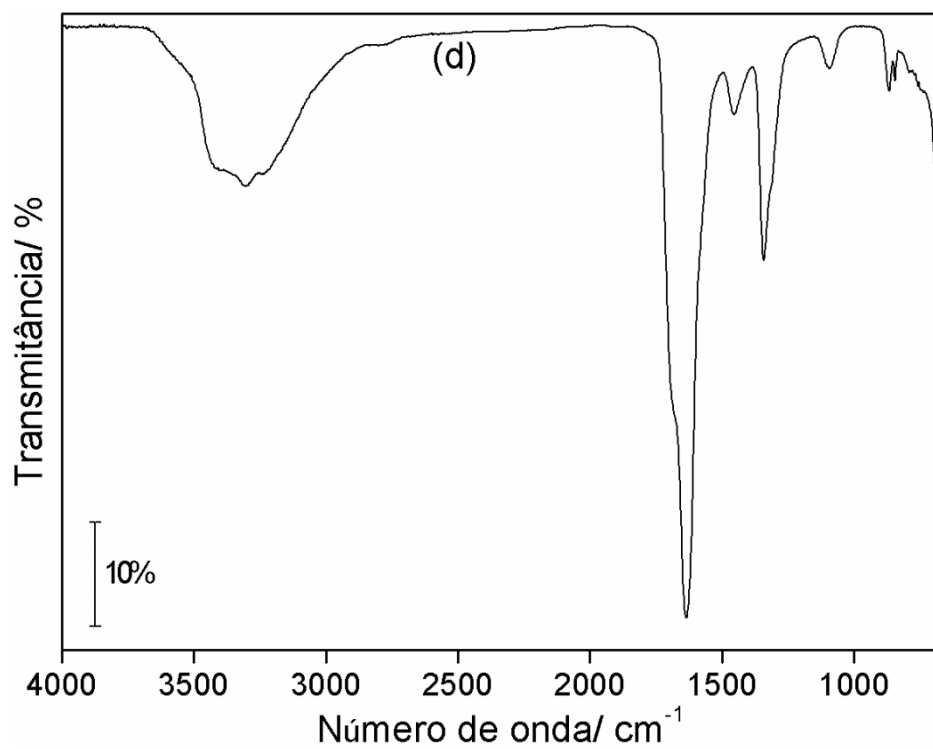
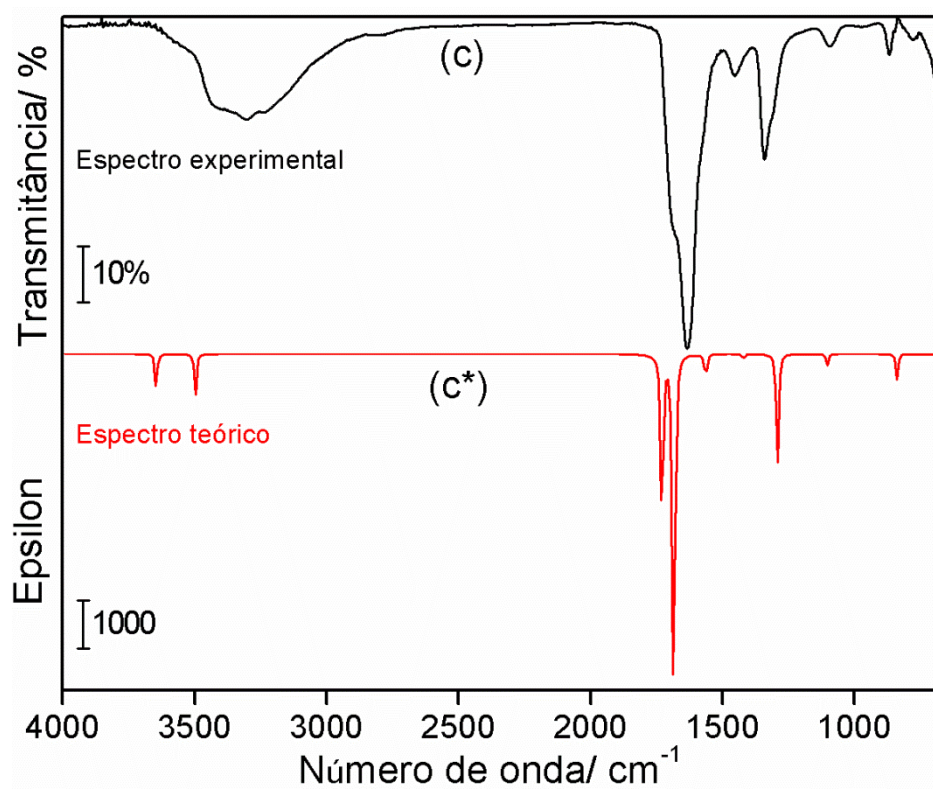
L = oxamato; d = distância atômica; < = ângulo.

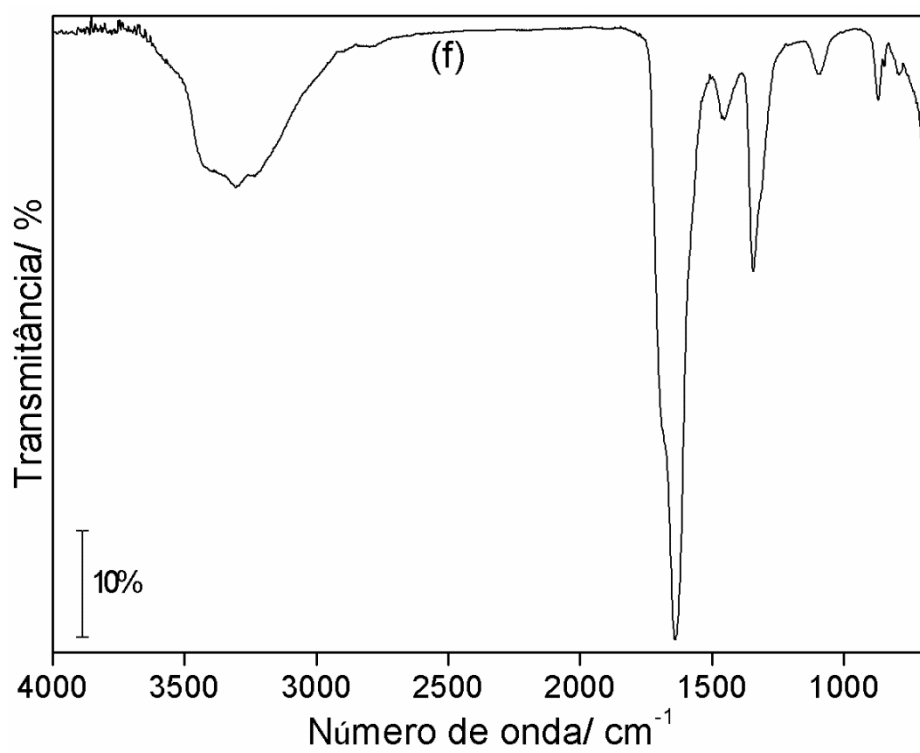
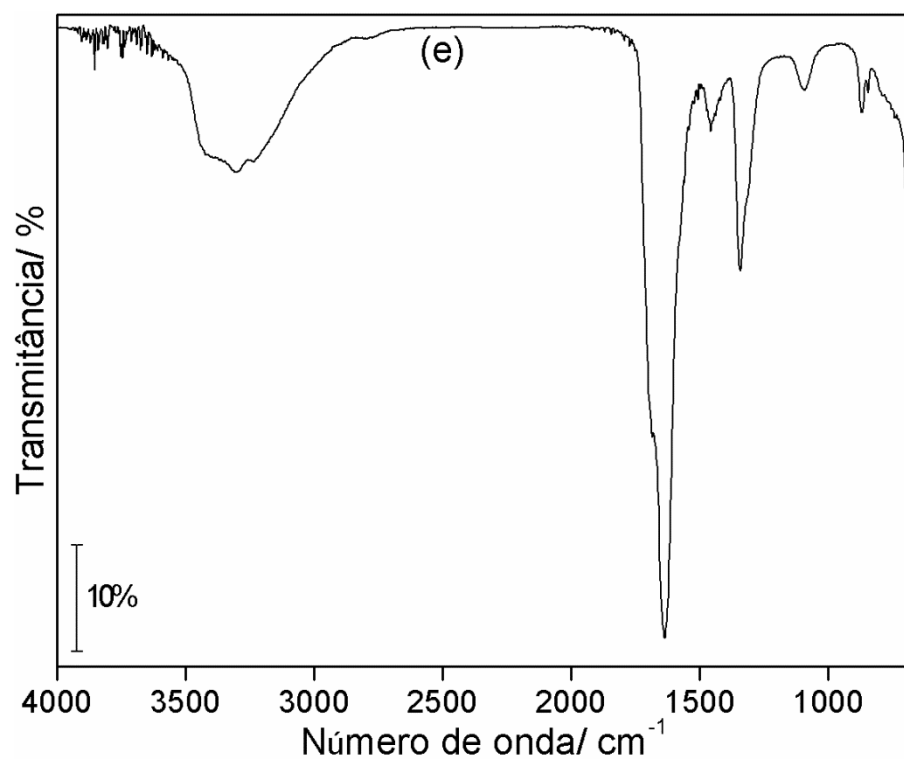
Fonte: próprio autor.

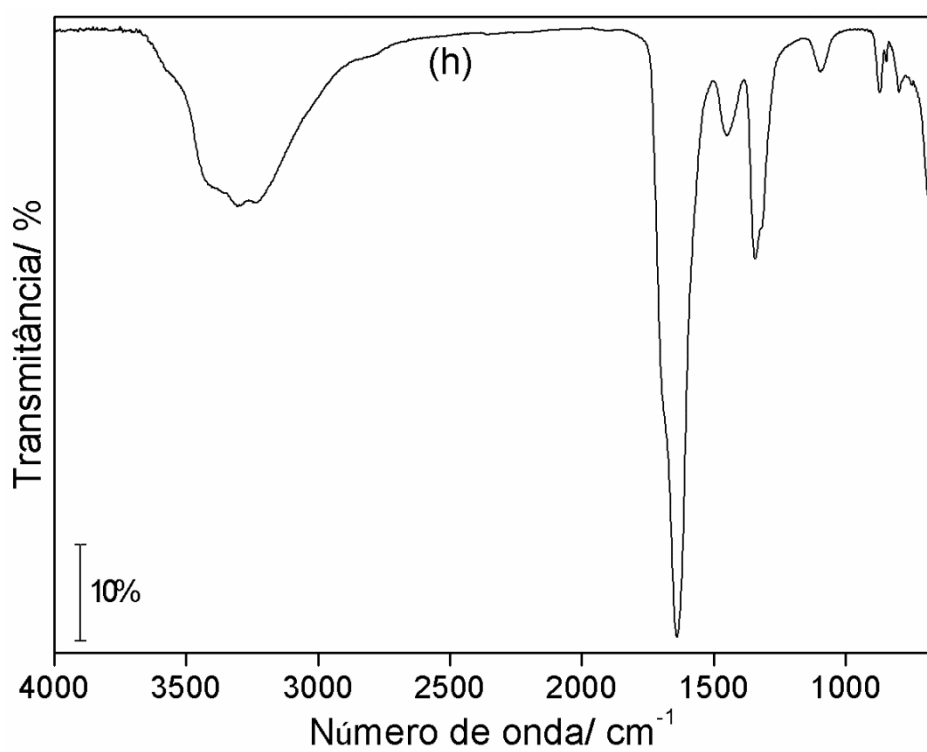
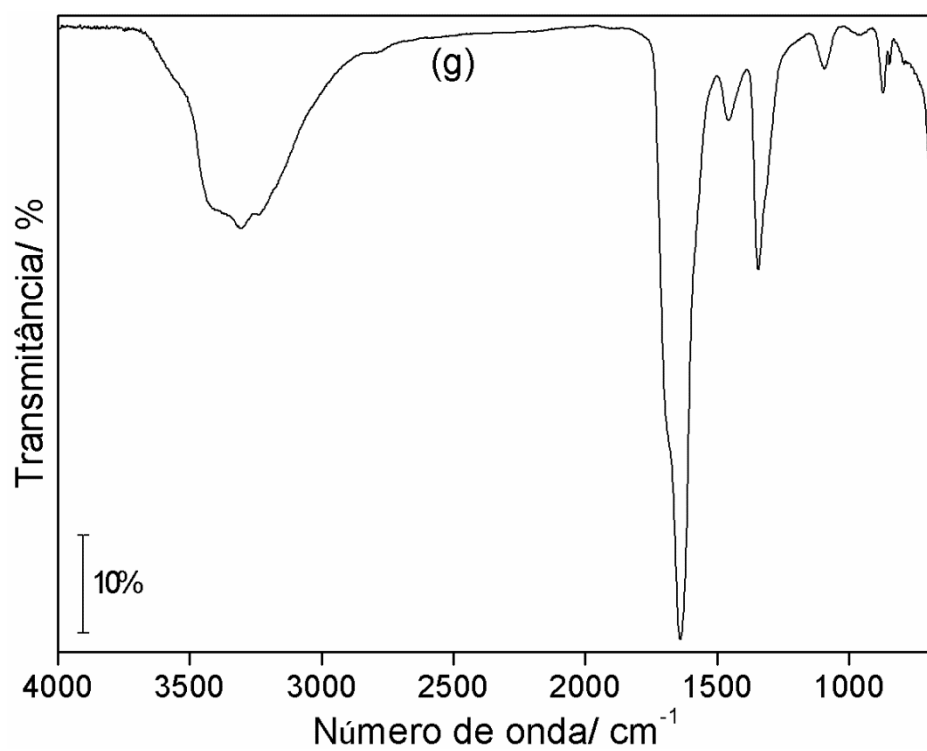
Na Fig. 21 são apresentados os espectros experimentais obtidos na região do infravermelho do ácido oxâmico, oxamato de sódio e dos compostos de oxamatos de lantanídeos e ítrio e nas Figs. 21c* e 21r* também são apresentados os espectros teóricos dos compostos de La e Y calculado a partir da estrutura mais estável (Figs. 19a e 20a).

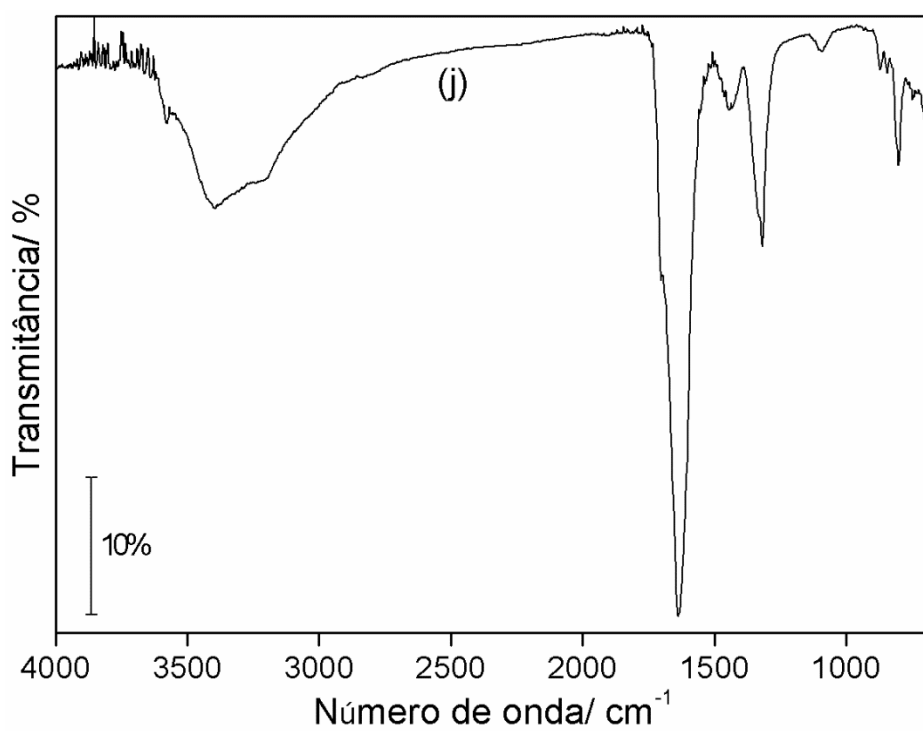
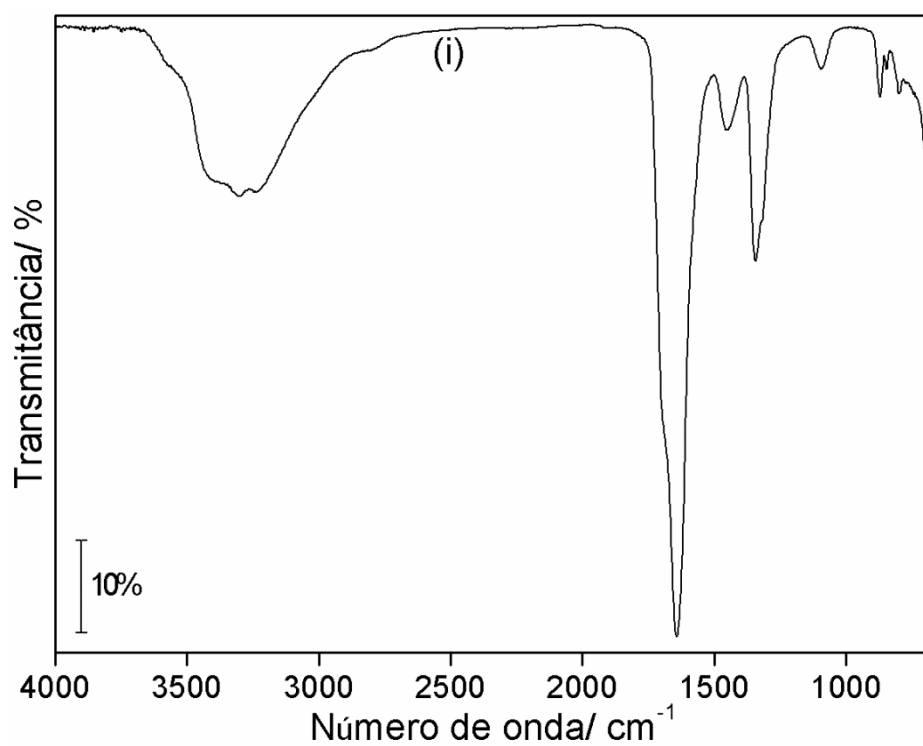
Figura 21 - Espectros de IV do (a) ácido oxâmico, (b) oxamato de sódio e dos oxamatos de lantanídeos e ítrio: (c) La, (c*) La teórico, (d) Ce, (e) Pr, (f) Nd, (g) Sm, (h) Eu, (i) GdL3, (j) Tb, (l) Dy, (m) Ho, (n) Er, (o) Tm, (p) Yb, (q) Lu, (r) Y e (r*) Y teórico.

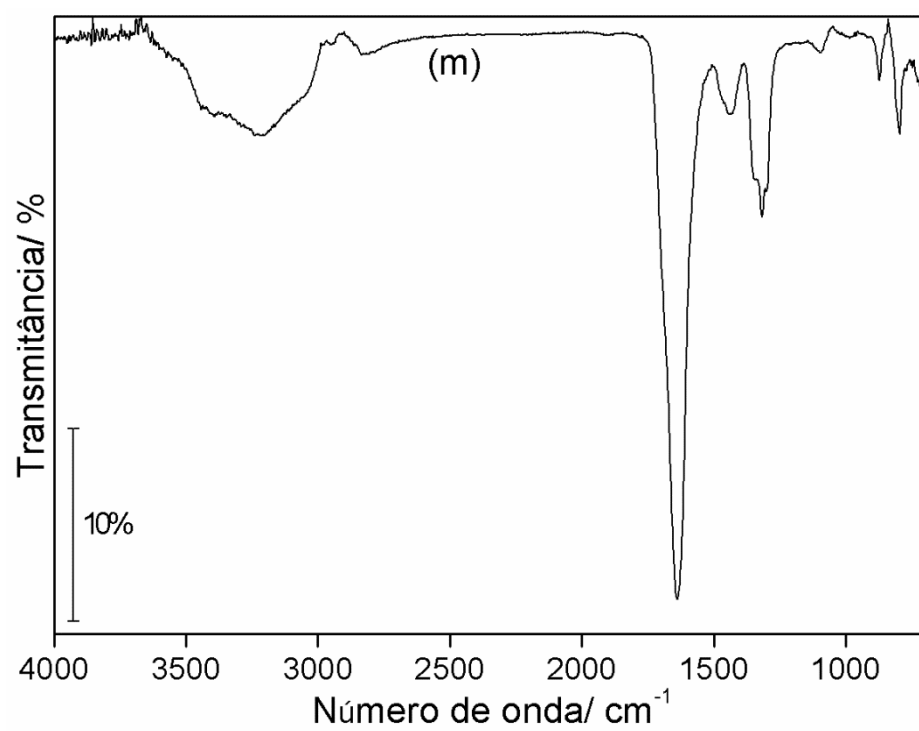
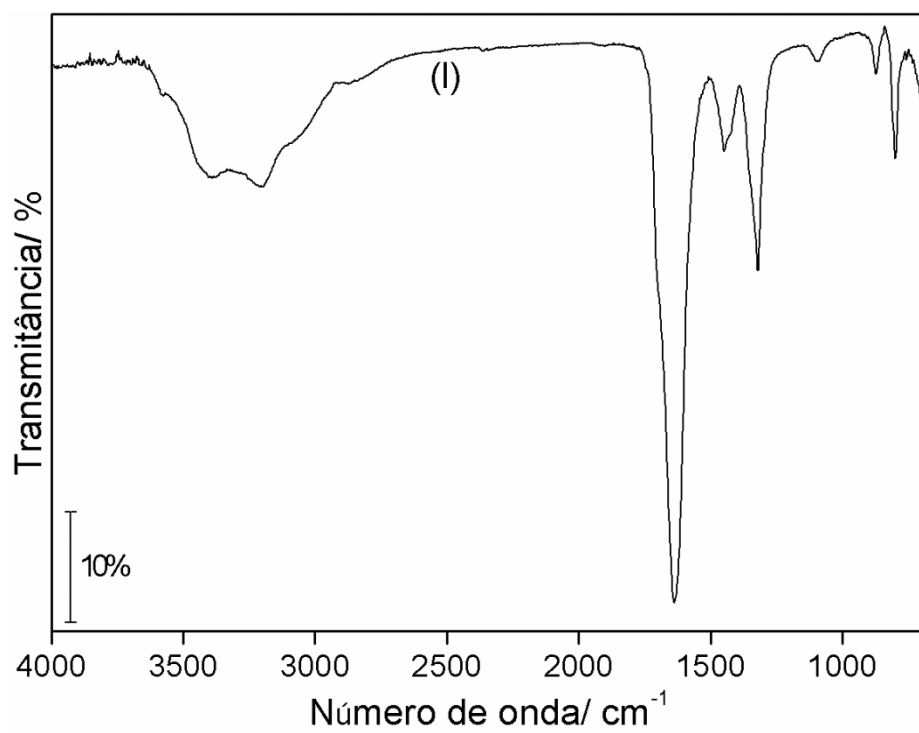


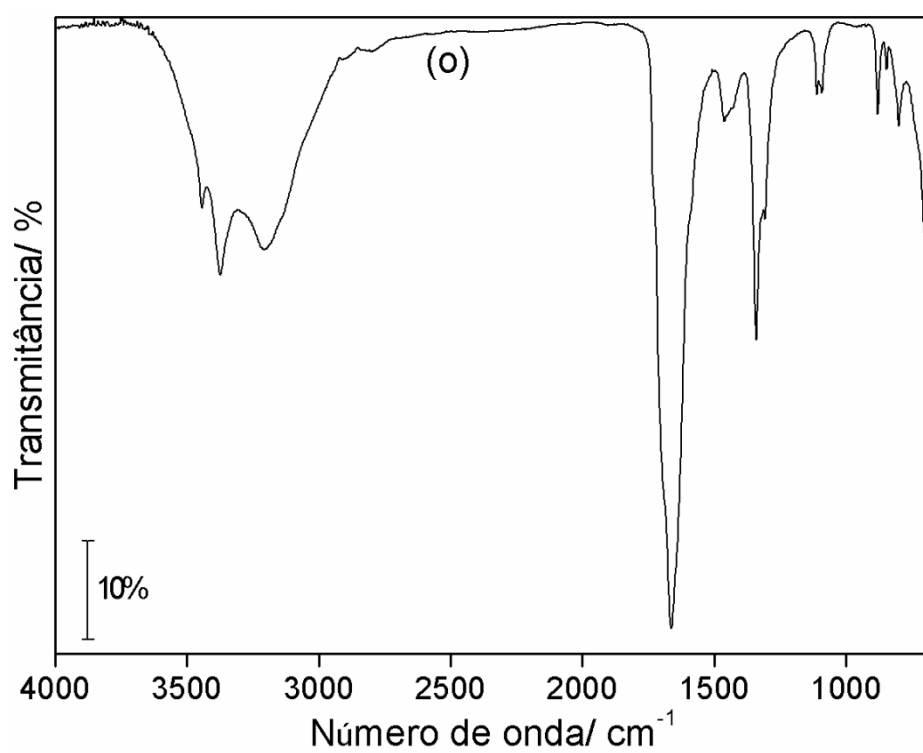
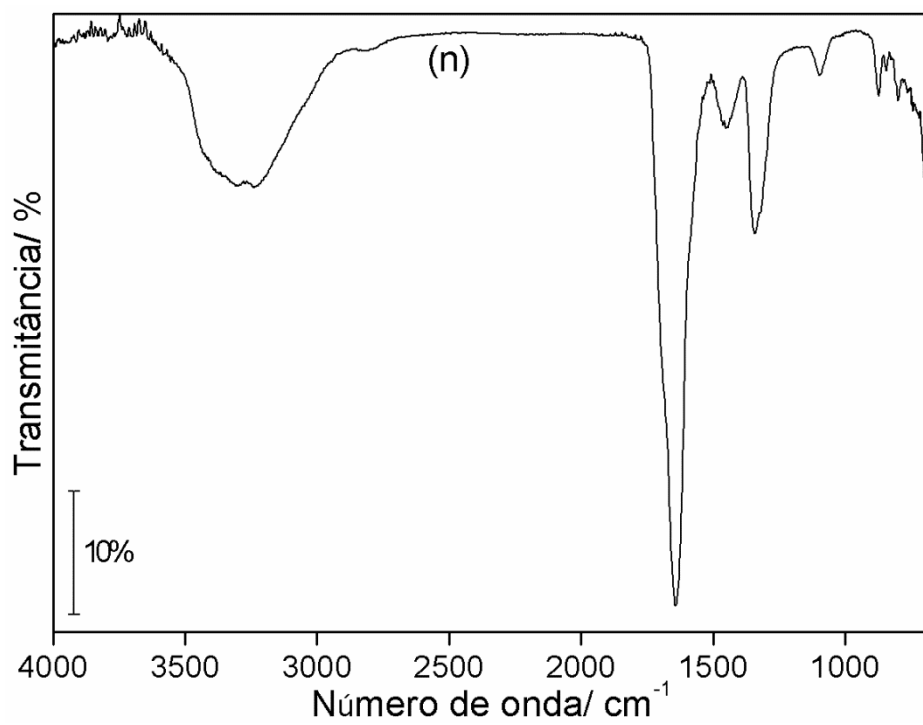


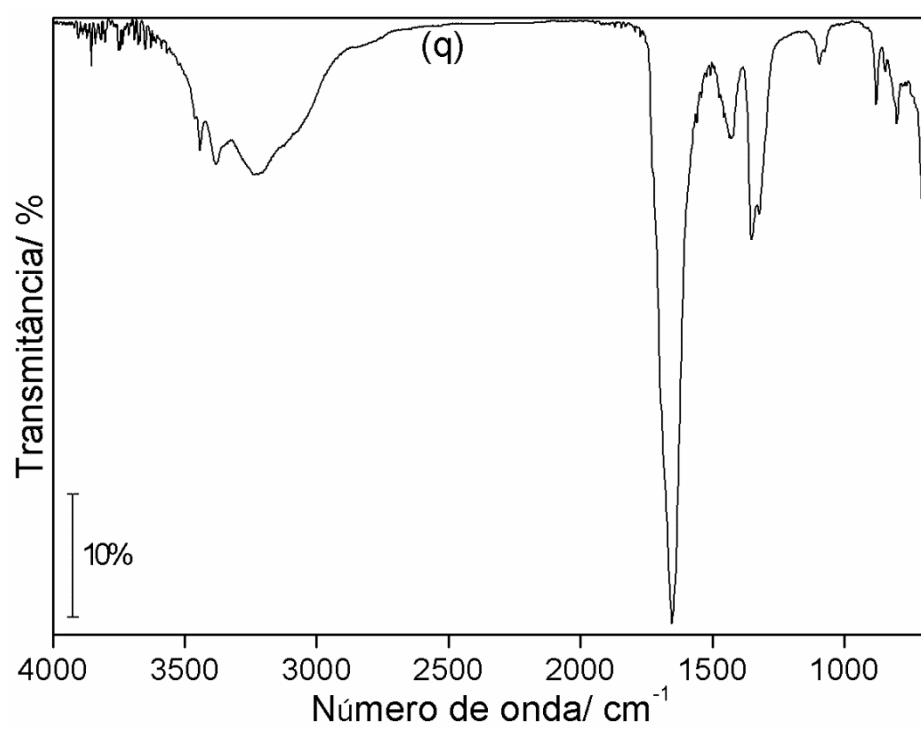
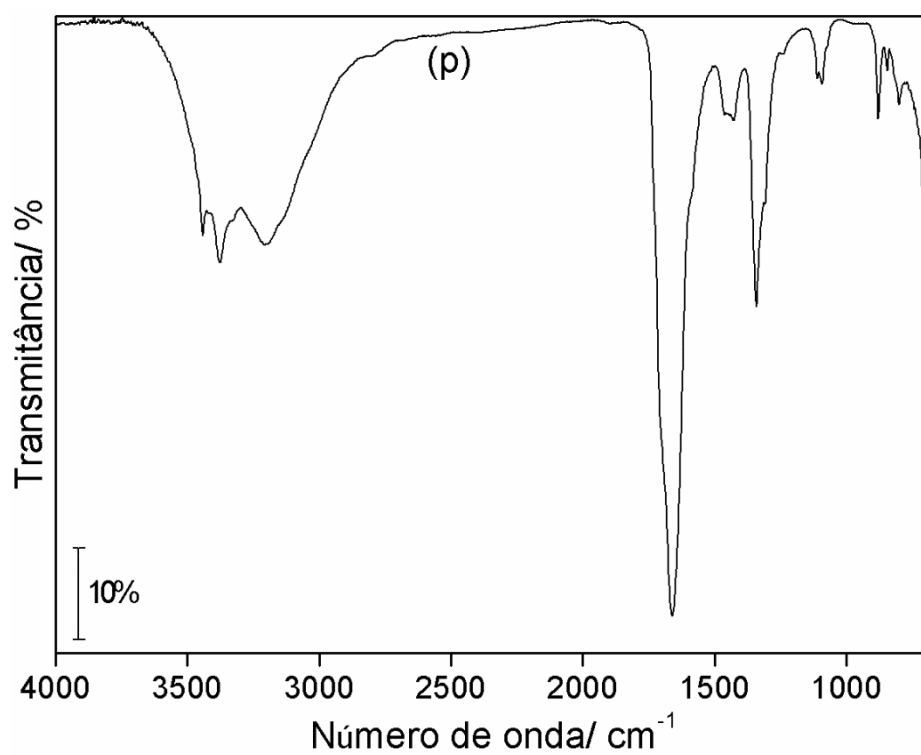


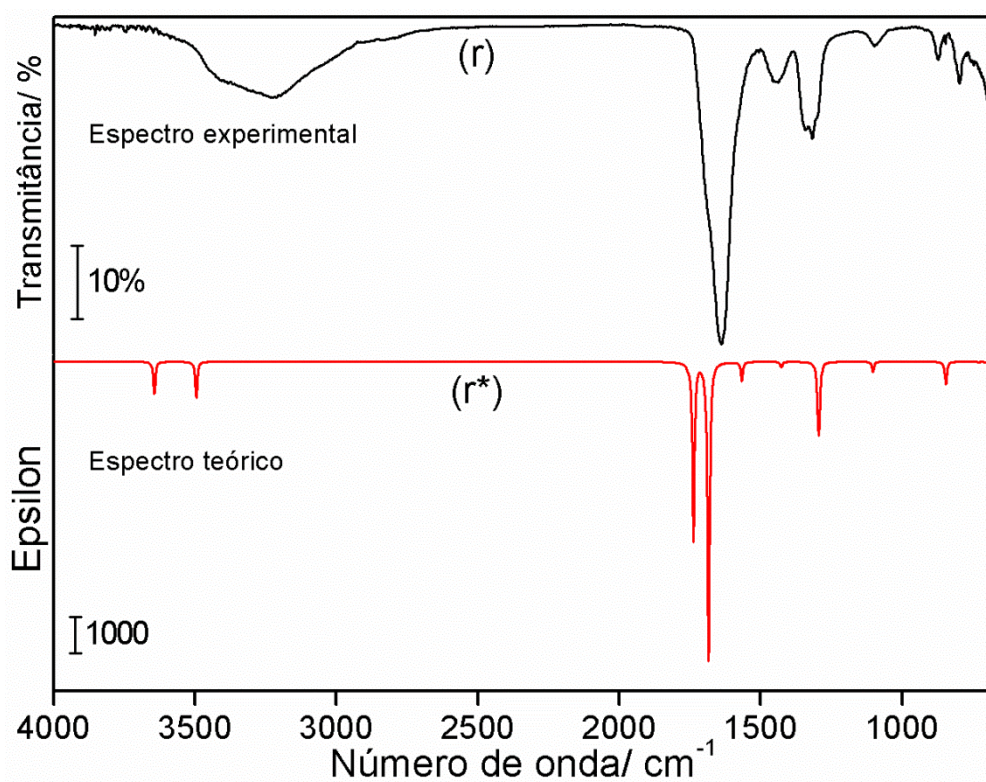












Fonte: próprio autor.

As atribuições feitas com base nos cálculos teóricos e também com o auxílio das referências (NAKAMOTO, 1997; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010) são apresentadas na Tabela 6, para os compostos de lantânio e ítrio.

Tabela 6 - Principais frequências de IV experimentais e teóricas dos compostos de $\text{La}(\text{L})_3$ e $\text{Y}(\text{L})_3$, como representativo de todos os compostos.

Atribuições	La(L) ₃		Y(L) ₃	
	Frequências/ cm ⁻¹			
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
ν O – H (H ₂ O)	3299 _{m, al}	-	3226 _{m, al}	-
ν _{as} NH ₂	sb	3647, 3646	sb	3646, 3644, 3643
ν _s NH ₂	sb	3499, 3498, 3496	sb	3497, 3496, 3495
ν _{as} COO + δ _s NH ₂	1682 _o	1747, 1729, 1728	1683 _o	1758, 1738, 1737
ν C = O (CONH ₂ , banda de amida I)	1629 _{mf}	1697, 1687, 1682	1638 _{mf}	1699, 1686, 1683
δ _s NH ₂	sb	1566, 1565, 1564	sb	1567, 1566
δ _s NH ₂ + ν C – N	1452 _{fr}	1422, 1421, 1420	1437 _{fr}	1428, 1426, 1425
νs COO ⁻ + δ _s NH ₂	1340 _m	1298, 1292, 1289,	1318 _m	1300, 1295, 1291
ρ NH ₂ + ν C = O (amide) + ν C - N	1092 _{fr}	1104, 1103	1098 _{mfr}	1105, 1104, 1102

L: oxamato; ν : estiramento; as : assimétrico; s : simétrico; δ : deformação angular no plano; ρ : deformação angular assimétrica no plano; al: alargada; mfr : muito fraco; fr : fraco; m : média; f : forte; mf : muito fraco; sb : sobreposta; o : ombro

Fonte: próprio autor.

Análise comparativa entre algumas bandas observadas nos espectros experimentais e teóricos mostra que (i) o ombro em 1682 cm^{-1} (La) e 1683 cm^{-1} (Y), enquanto os resultados teóricos mostram o pico correspondente em 1735 cm^{-1} (média) e 1744 cm^{-1} (média) com discrepância de 3,15% e 3,62%, respectivamente; (ii) a banda muito forte em 1629 cm^{-1} (La) e 1638 cm^{-1} (Y), enquanto os resultados teóricos mostram a correspondente banda em 1689 cm^{-1} (média, La e Y) com discrepância de 3,68% e 3,11%; (iii) a banda forte em 1340 cm^{-1} (La) e 1318 cm^{-1} (Y), enquanto os resultados teóricos mostram a correspondente banda em 1293 cm^{-1} (média) e 1295 cm^{-1} (média) com discrepâncias de 3,51% e 1,75%. Os resultados teóricos estão em excelente acordo com os dados experimentais, sugerindo que as estruturas apresentadas na Fig. 19a e 20b devem representar ou estar próximo da estrutura real.

Para investigar um pouco mais os prováveis sítios de coordenação do ligante ao metal são apresentados na Tabela 7 às frequências das vibrações mais significativas para atribuição dos sítios de coordenação, tanto do ligante livre (ácido oxâmico) e do sal de sódio quanto dos compostos.

Tabela 7 - Frequências de absorção na região do IV associadas ao modo de estiramento do grupo carboxilato e ao grupo amida.

Compostos	$\nu_{as} \text{ COO}^- / \text{cm}^{-1}$	$\nu \text{ C} = \text{O} \text{ (banda de amida I)} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s \text{ COO}^- / \text{cm}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$	1731 _f	1678 _{mf}	
$\text{NaC}_2\text{H}_2\text{NO}_3$	1689 _f	1650 _f	1316 _m
$\text{La(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1684 _o	1629 _{mf}	1340 _m
$\text{Ce(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1684 _o	1630 _{mf}	1341 _m
$\text{Pr(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1684 _o	1635 _{mf}	1341 _m
$\text{Nd(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1684 _o	1632 _{mf}	1342 _m
$\text{Sm(L)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1687 _o	1639 _{mf}	1344 _m
$\text{Eu(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1687 _o	1639 _{mf}	1343 _m
$\text{Gd(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	1688 _o	1642 _{mf}	1344 _m
$\text{Tb(L)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	1690 _o	1638 _{mf}	1318 _m
$\text{Dy(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1690 _o	1638 _{mf}	1320 _m
$\text{Ho(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	sb	1639 _{mf}	1317 _m
$\text{Er(L)}_3 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$	sb	1641 _{mf}	1342 _m
$\text{Tm(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	sb	1663 _{mf}	1340 _m
$\text{Yb(L)}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	sb	1661 _{mf}	1342 _m
$\text{Lu(L)}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	sb	1653 _{mf}	1351 _m
$\text{Y(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1683 _o	1638 _{mf}	1341 _m

ν : estiramento; as : assimétrico; s : simétrico; mf : muito forte; f : forte; m : médio; sb : sobreposto; o : ombro.

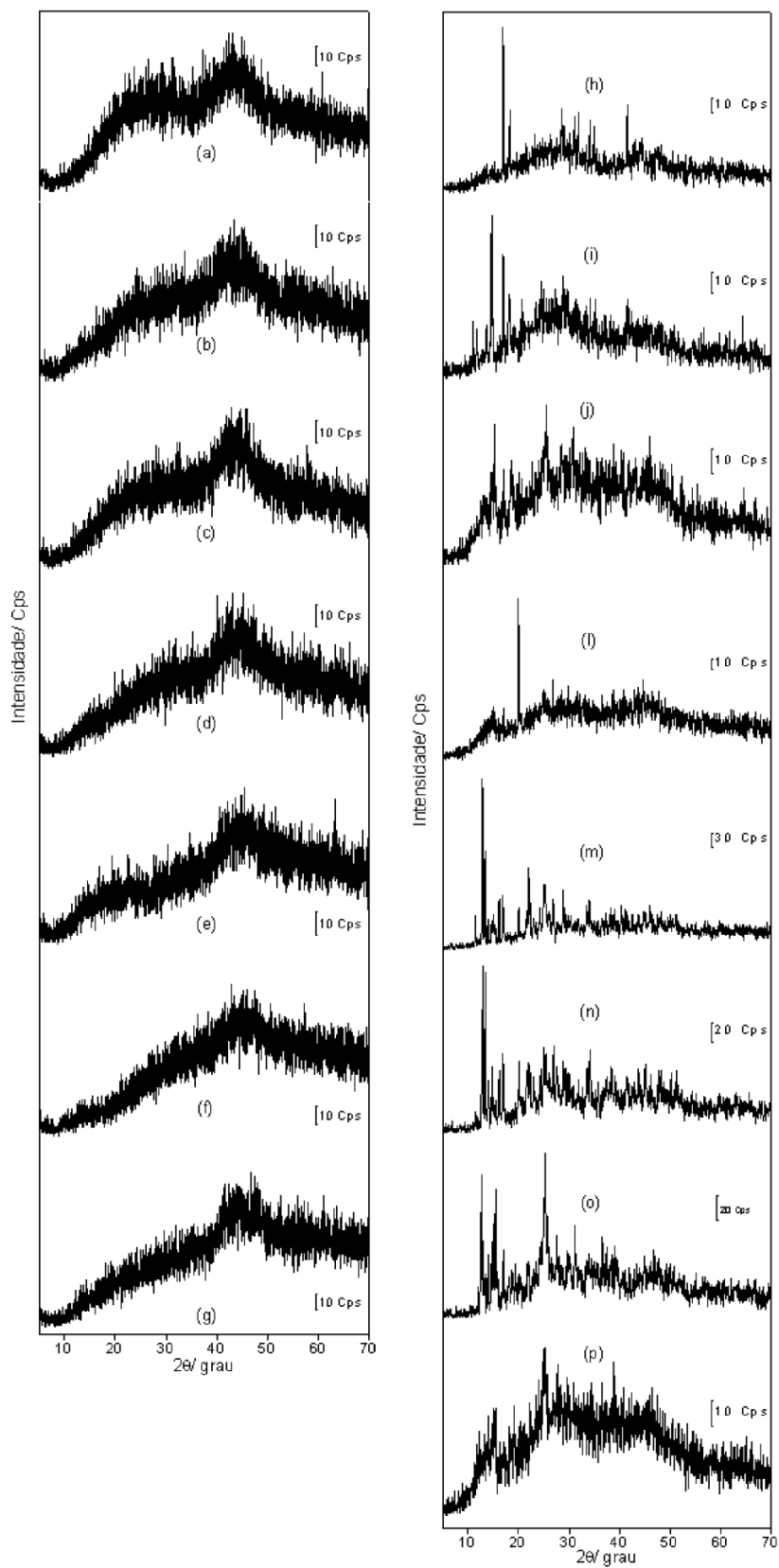
Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na Tabela 7 as frequências do estiramento assimétricos do grupo carboxilato ($\nu_{as}\text{COO}^-$) e do estiramento da carbonila do grupo amida ($\nu\text{C} = \text{O}$, banda de amida I) são deslocadas para região de menor energia em relação ao ácido oxâmico sugerindo que tanto o grupo amida quanto o grupo carboxilato participem da coordenação, esses resultados experimentais estão em acordo com os cálculos teóricos (Figs. 19a e 20a) e com resultados de determinação de estrutura (PAPADIMITRIOU *et al.*, 1998). Também pode ser observado que os valores das frequências estão próximos aos observados para o sal de sódio, o que sugere o maior caráter iônico das ligações nesses compostos, fato bem comum para compostos de terras raras (ABRÃO, 1994; MARTINS; ISOLANI, 2005).

4.5. Difratomogramas de raios X

Os padrões de difração de raios X, apresentados na Fig. 22, mostraram que os compostos de La ao Gd e Y foram obtidos com baixo grau de cristalinidade, e, conseqüente, sem evidência de formação de uma série isomorfa. Já os compostos de Tb ao Lu foram obtidos com maior grau de cristalinidade e os difratogramas dos compostos de Tm, Yb e Lu sugerem a formação de uma série isomórfica.

Figura 22 - Difratoigramas de raios X dos oxamatos: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (l) Er, (m) Tm, (n) Yb, (o) Lu e (p) Y.



Fonte: próprio autor.

5. Conclusão

Os oxamatos de lantanídeos e de ítrio trivalentes foram sintetizados, caracterizados por TG/DTG-DSC, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e complexometria com EDTA.

Baseado nas curvas TG e nos resultados de titulação complexométrica uma fórmula mínima geral pode ser estabelecida para os compostos sintetizados: $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde $\text{Ln} = \text{Y}$ e lantanídeos, $\text{L} = \text{oxamato}$ e $n = \text{número de moléculas de água}$.

As curvas TG/DTG-DSC simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos: desidratação, estabilidade e etapas de decomposição térmica.

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica possuem amônia, cianeto de hidrogênio, óxido nitroso, CO_2 e CO como os principais produtos gasosos.

Os dados da espectroscopia na região do infravermelho experimental e teórica sugerem que o oxamato atua como um quelante bidentado aos íons metálicos através do oxigênio do grupo amida e de um oxigênio do grupo carboxilato e a grande similaridade entre os espectros de infravermelho experimentais dos complexos sugere que todos estão coordenados na mesma maneira.

Os difratogramas de raios X (método do pó) mostraram que os compostos de La ao Gd e Y apresentam baixa cristalinidade, enquanto que os compostos de Tb ao Lu são cristalinos e, além disso, os difratogramas dos compostos de Tm, Yb e Lu sugerem a formação de uma série isomórfica.

Referências

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p. (Série tecnologia mineral, 66).
- ALLAN, J. R.; DALRYMPLE, J. The thermal, spectral and magnetic studies of oxamic acid compounds of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) ions. **Thermochimica Acta**, v. 221, n. 2, p. 199-204, 1993.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- CAIRES, F. J. et al. Thermal and spectroscopic data to investigate the oxamic acid, sodium oxamate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 107, n. 1, p. 335-344, 2012.
- CHENEY, B. V.; CHRISTOFFERSEN, R. E. Structure-activity correlations for a series of antiallergy agents. 3. Development of quantitative model. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 726-737, 1983.
- CHENEY, B. V.; DUCHAMP, D. J.; CHRISTOFFERSEN, R. E. Structure activity correlations for a series of antiallergy agents. 2. Geometric and electronic characterization of some oxamic and dioxamic acids. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 719-725, 1983.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView**. Version 5. Wallingford: Gaussian, 2012.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: Revision A.02. Wallingford: Gaussian, 2009.
- GOODSON, D. Z. et al. Influence on isotope effect calculations of the method of obtaining force constants from vibrational data. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 5, p. 659-663, 1982.
- GUILLOU, O.; KAHN, O.; OUSHOORN, R. L. One-dimensional and 2-dimensional rare-earth copper molecular materials. **Inorganica Chimica Acta**, v. 198, p. 119-131, 1992.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.
- 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.

IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.

KAHN, O. Dinuclear complexes with predictable magnetic properties. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 24, n. 10, p. 834-850, 1985.

KEULEERS, R.; JANSSENS, J.; DESSEYN, H. O. Thermal analysis of oxamates, thiooxamates and their complexes. Part 1. The ligands. **Thermochimica Acta**, v. 311, n. 1, p. 149-154, 1998a.

KEULEERS, R.; JANSSENS, J.; DESSEYN, H. O. Thermal analysis of oxamates, thiooxamates and their complexes. Part 2. The Cu (II) complexes. **Thermochimica Acta**, v. 311, n. 1, p. 155-162, 1998b.

LAZARIDOU, V. et al. Synthesis, physical properties and spectroscopic studies of oxamato (-1) lanthanide (III) complexes. **Journal of the Less Common Metals**, v. 158, n. 1, p. 1-14, 1990.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.

LEIGH, G. **Nomenclature of inorganic chemistry**: recommendations 1990. London: Blackwell Scientific, 1990. 289 p.

LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545-553, 2014.

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, n. 11, p. 1177-1182, 1963.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 6th ed. New York: John Wiley, 2009.

PAPADIMITRIOU, C. et al. The preparation and X-ray structure of $[\text{Ho}(\text{oxam})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 267, n. 2, p. 299-303. 1998.

PAVIA D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716 p.

PERLEPES, S. P. et al. Complexes of zinc-group metals with oxamic acid. **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, v. 16, n. 8, p. 475-480, 1980.

PERLEPES, S. P. et al. Lanthanide (III) complexes of oxamic acid. **Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil B**, v. 36, p. 697-703, 1981.

RODRIGUEZ-MARTIN, Y. et al. A new eight-coordinate complex of manganese(II): synthesis, crystal structure, spectroscopy and magnetic properties of $[\text{Mn}(\text{Hoxam})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (H_2oxam = oxamic acid). **Inorganica Chimica Acta**, v. 315, n. 1, p. 120-125, 2001.

SCHLEGEL, H. B. Some practical suggestions for optimizing geometries and locating transition states. In: BERTRÁN, J.; CSIZNADIA, I. G. (Ed.). **New theoretical concepts for understanding organic reactions**. Dordrecht Netherlands: Academic, 1989. p. 33-53. (Series C: mathematical and physical sciences, v. 267).

SCHOETERS, G.; DELEERSNIJDER, D.; DESSEYN, H. O. The complexes of oxamic acid with Ni (II). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 39, n. 1, p. 71-76, 1983.

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

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.

TREU FILHO, O.; PINHEIRO, J. C.; KONDO, R. T. Designing Gaussian basis sets to the theoretical study of the piezoelectric effect of perovskite (BaTiO_3). **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 671, n. 1/3, p. 71-75, 2004.

TREU FILHO, O. et al. Development of basis sets to calculations of the electronic structure of YMnO_3 . **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 629, n. 1/3, p. 21-26, 2003a.

TREU FILHO, O. et al. Gaussian basis sets to the theoretical study of the electronic structure of perovskite (LaMnO_3). **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 631, n. 1, p. 93-99, 2003b.

TREU FILHO, O. et al. Experimental and theoretical study of the compound $\text{Pd}(\text{dmba})(\text{NCO})(\text{imz})$. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, n. 1, p. 195-201, 2007.

VANSANT, C.; DESSEYN, H. O.; PERLEPES, S. P. The synthesis, spectroscopic and thermal study of oxamic acid compounds of some metal (II) ions. **Transition Metal Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 454-459, 1995.

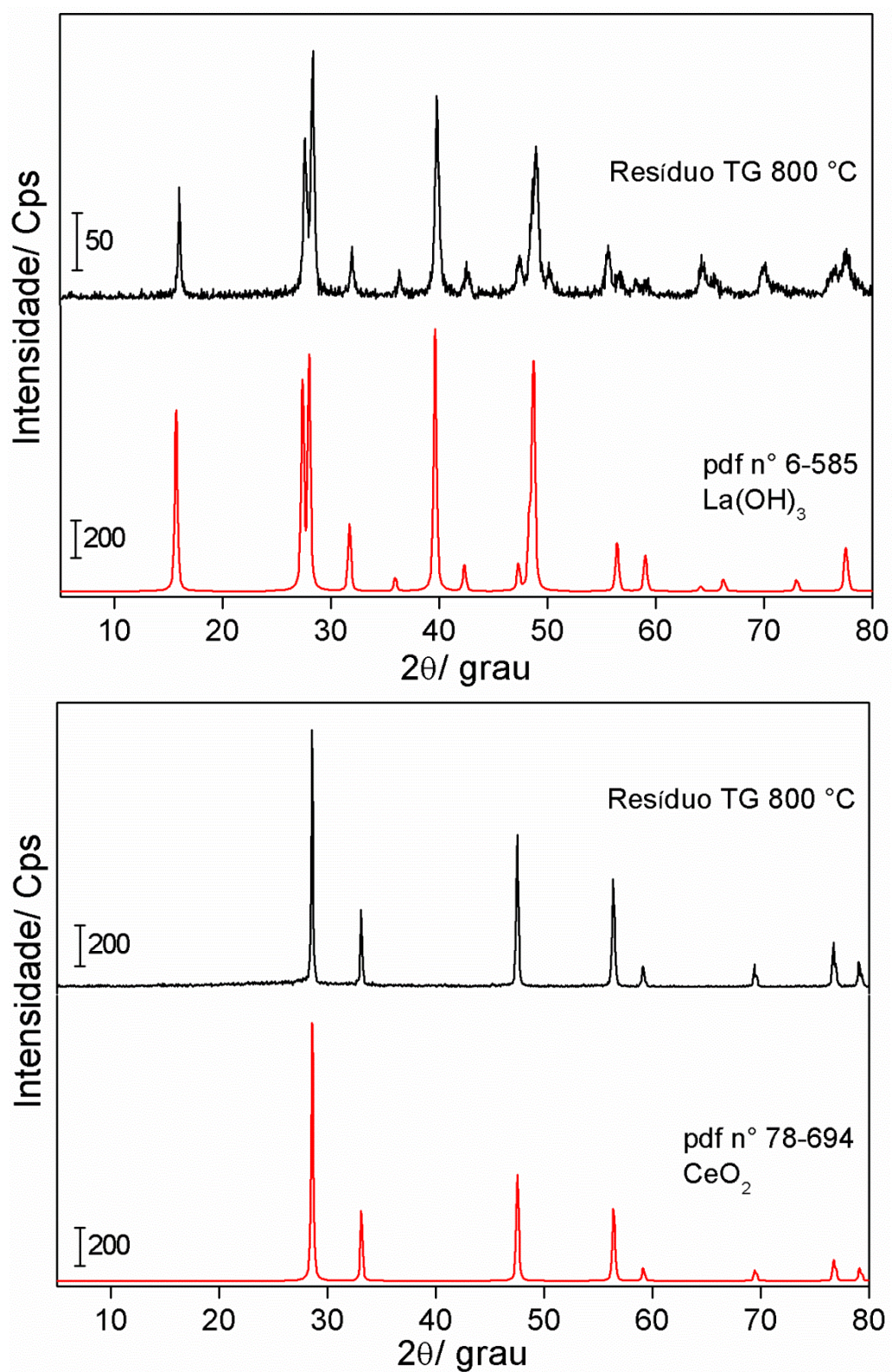
VELTSISTAS, P. G. et al. Synthesis and x-ray structure of an (oxamato)praseodymium polymer, $[\text{Pr}(\text{HNCOCO}_2)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3]n \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, v. 14, n. 9, p. 1251-1253, 1995.

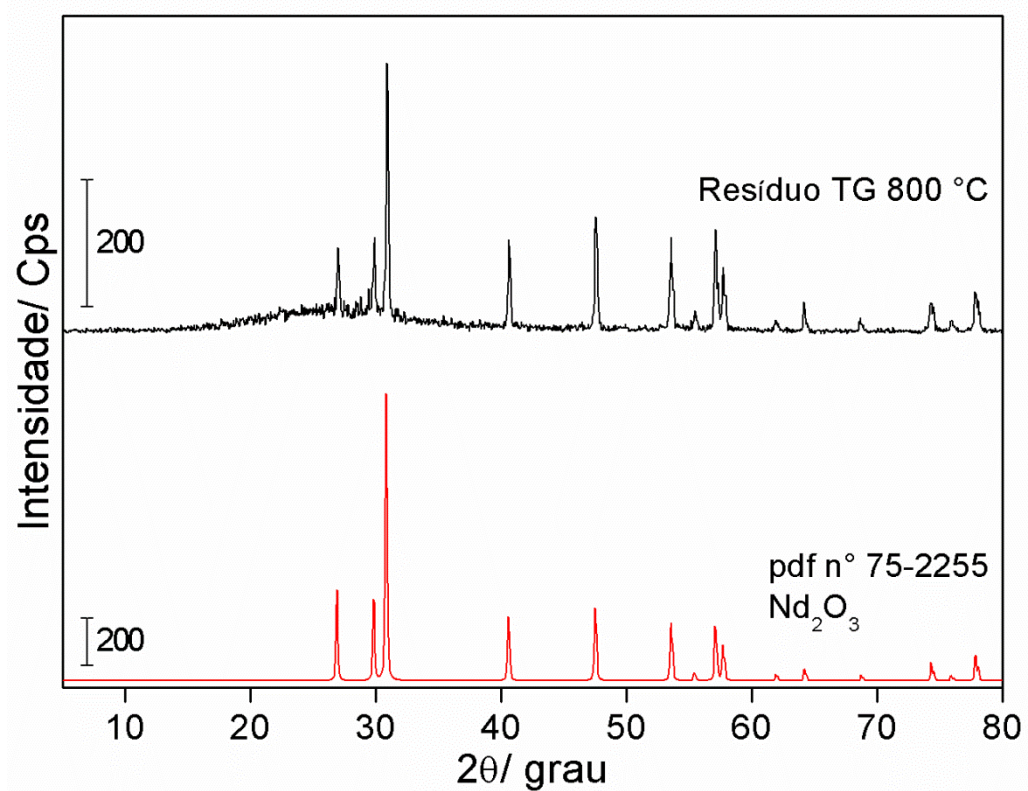
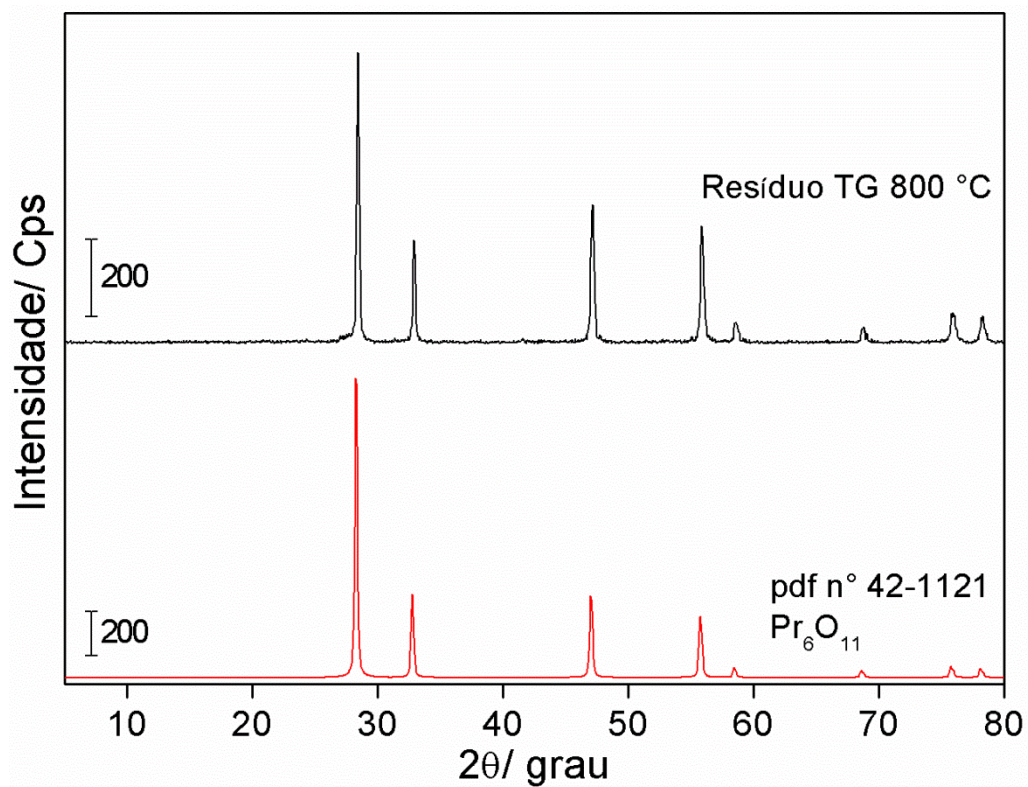
VELTSISTAS, P. G. et al. Synthesis, characterization and X-ray structural determination of the nine-coordinate tris-aqua tetra-oxamato neodymium(III) complex $[\text{Nd}(\text{Hoxm})_3(\text{H}_2\text{oxm}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]_n$. **Journal of Chemical Research-Synopses**, n. 3, p. 222-223, 1999.

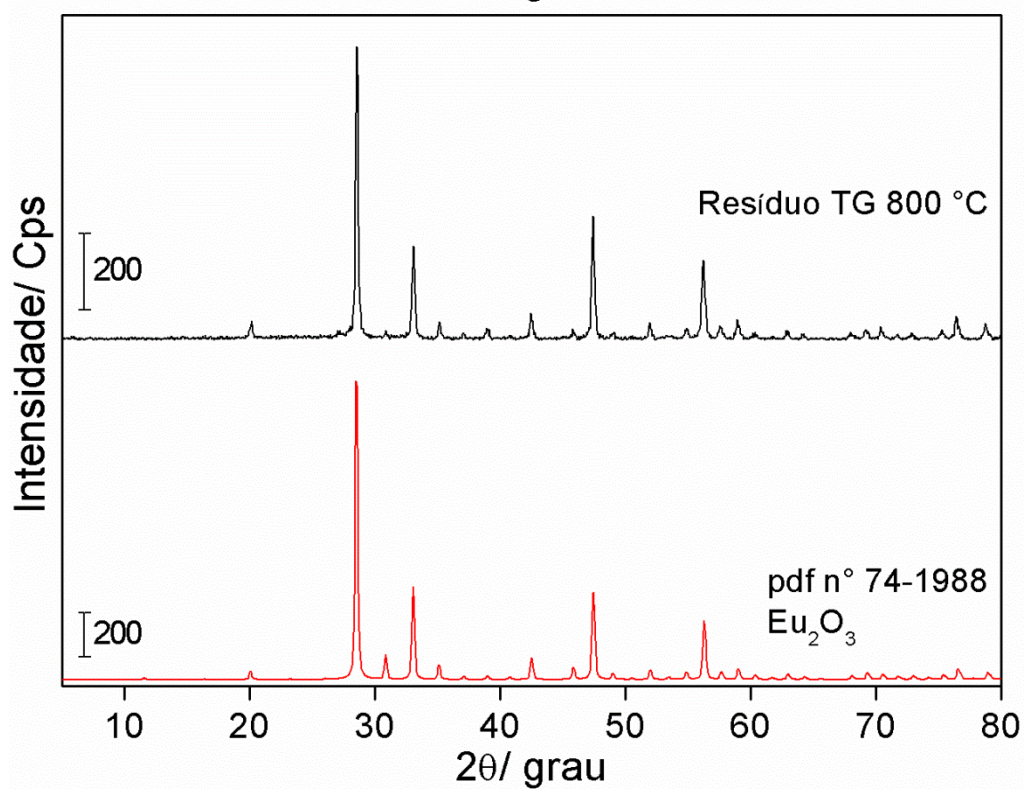
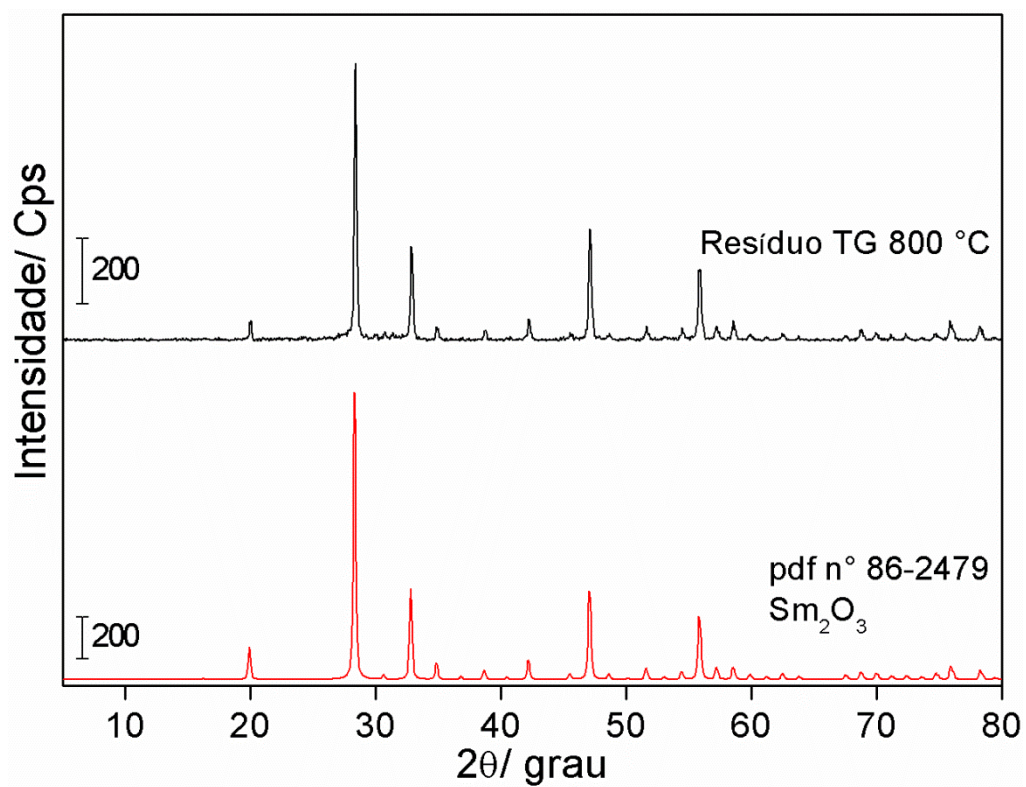
WALLACE, F.; WAGNER, E. infrared and far-infrared spectra of solid oxamic acid, deuterio-oxamic acid and their salts. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 34, n. 6, p. 589-606, 1978.

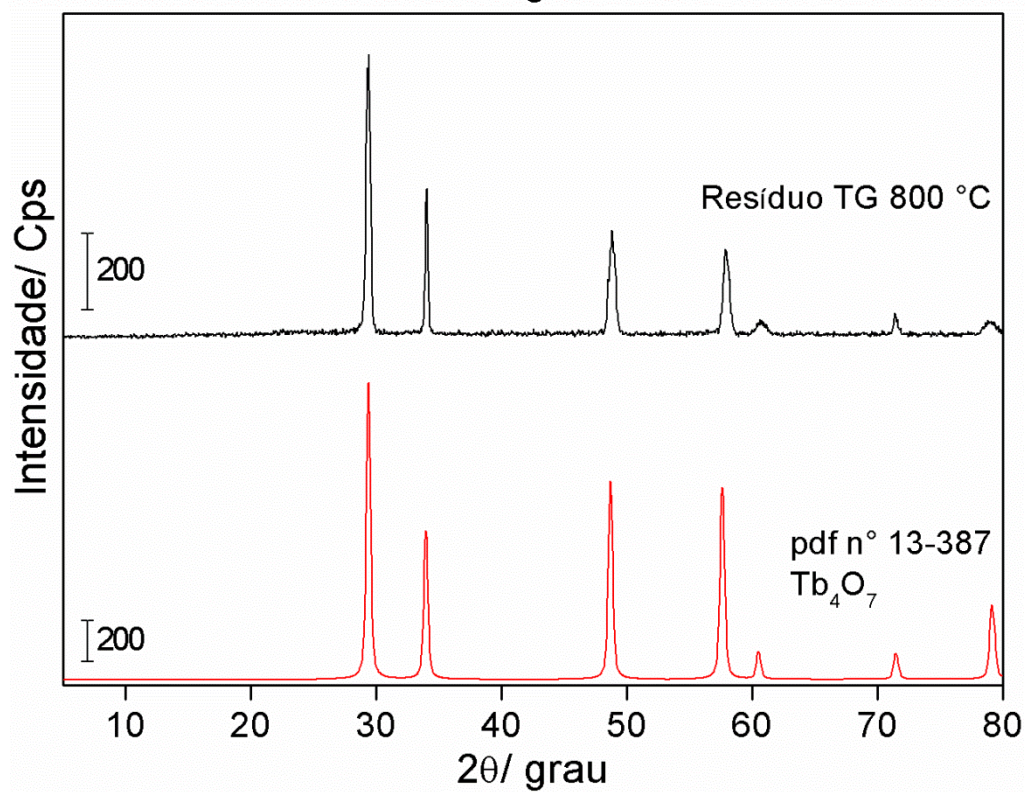
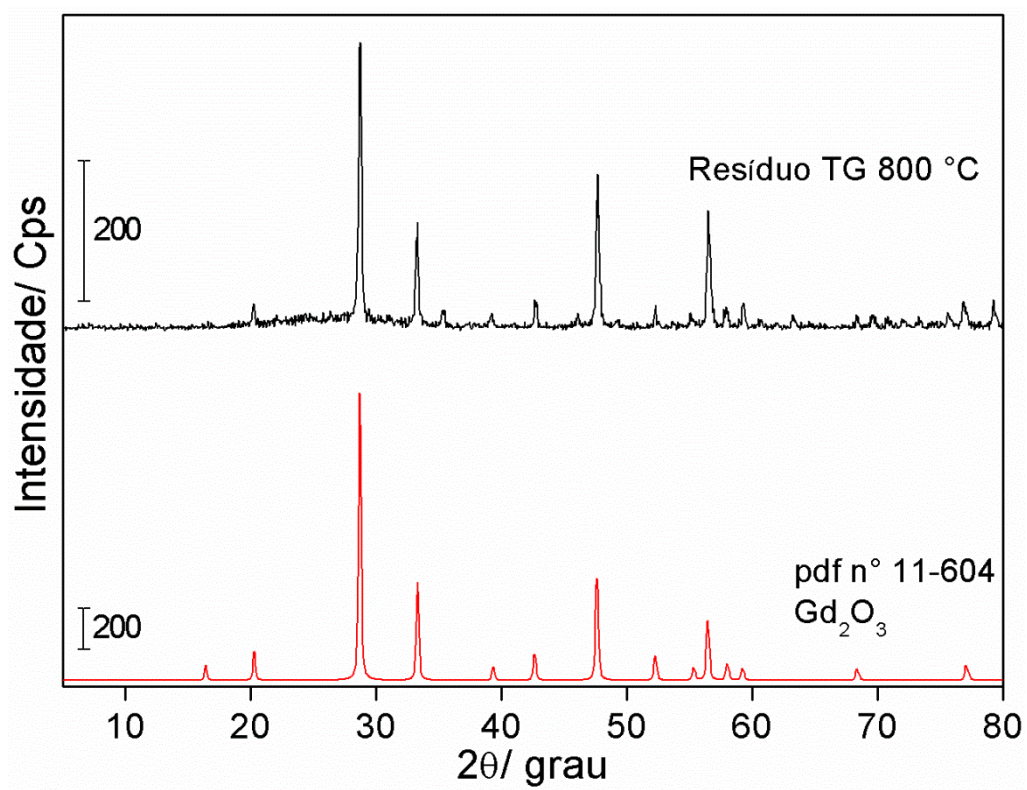
WRIGHT, J. B.; HALL, C. M.; JOHNSON, H. G. N,N'-(phenylene)dioxamic acids and their esters as antiallergy agents. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 930-935, 1978.

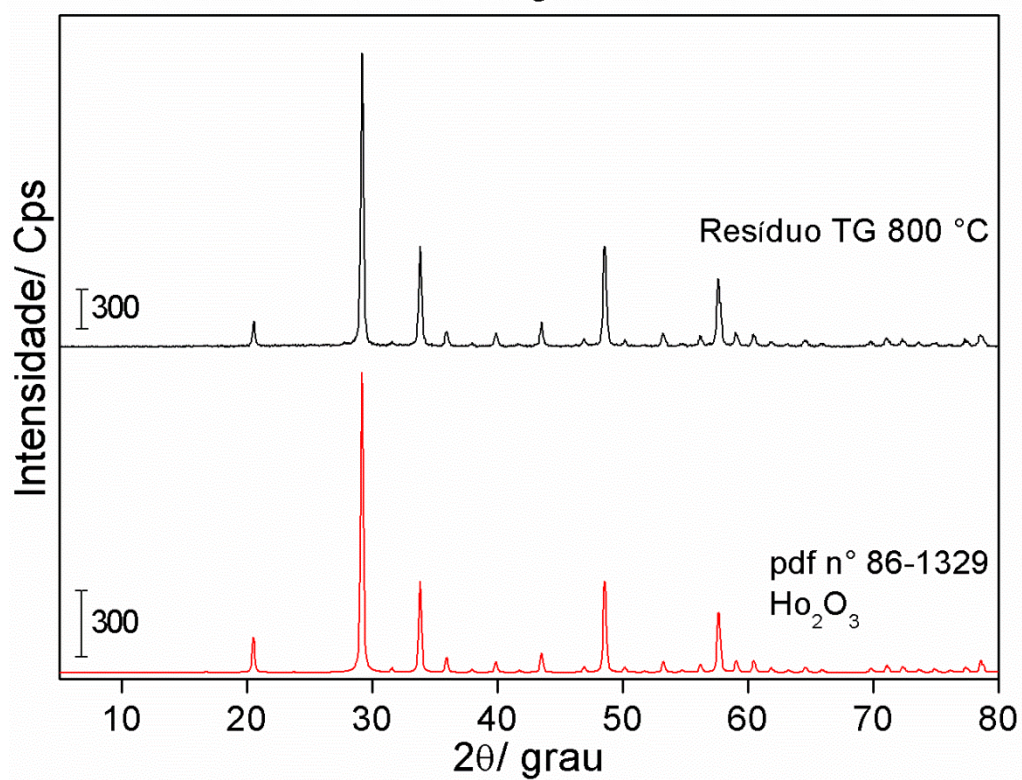
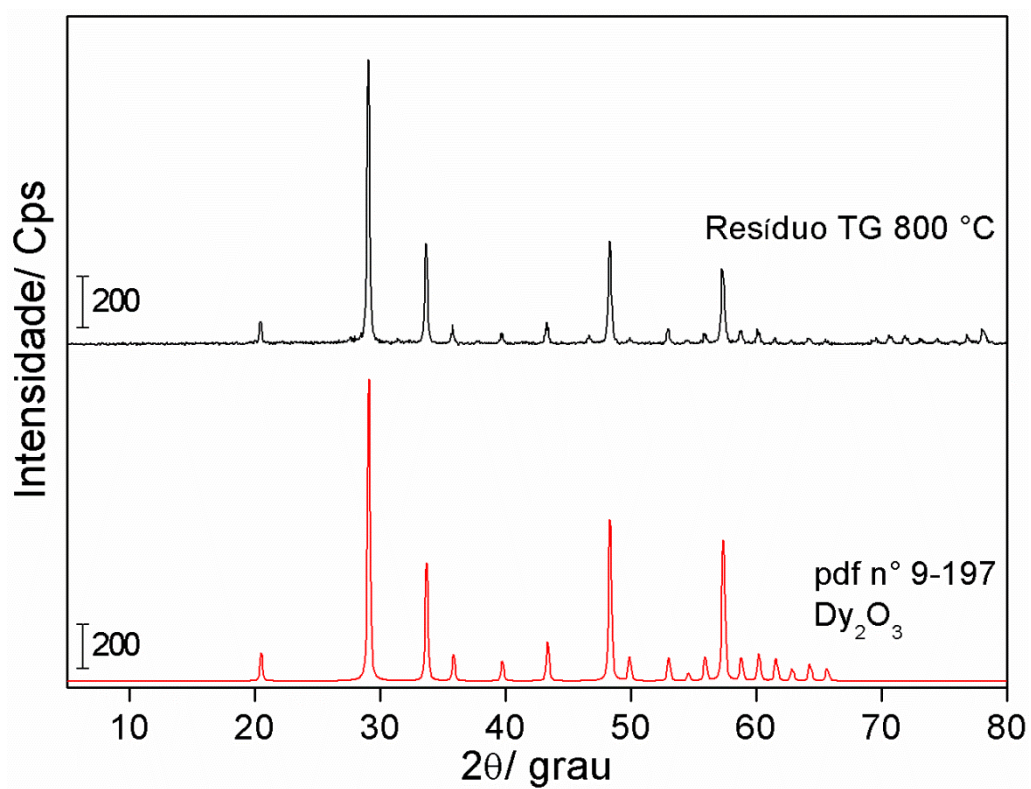
APENDICE A – Comparação entre os padrões de difração de raios-X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.

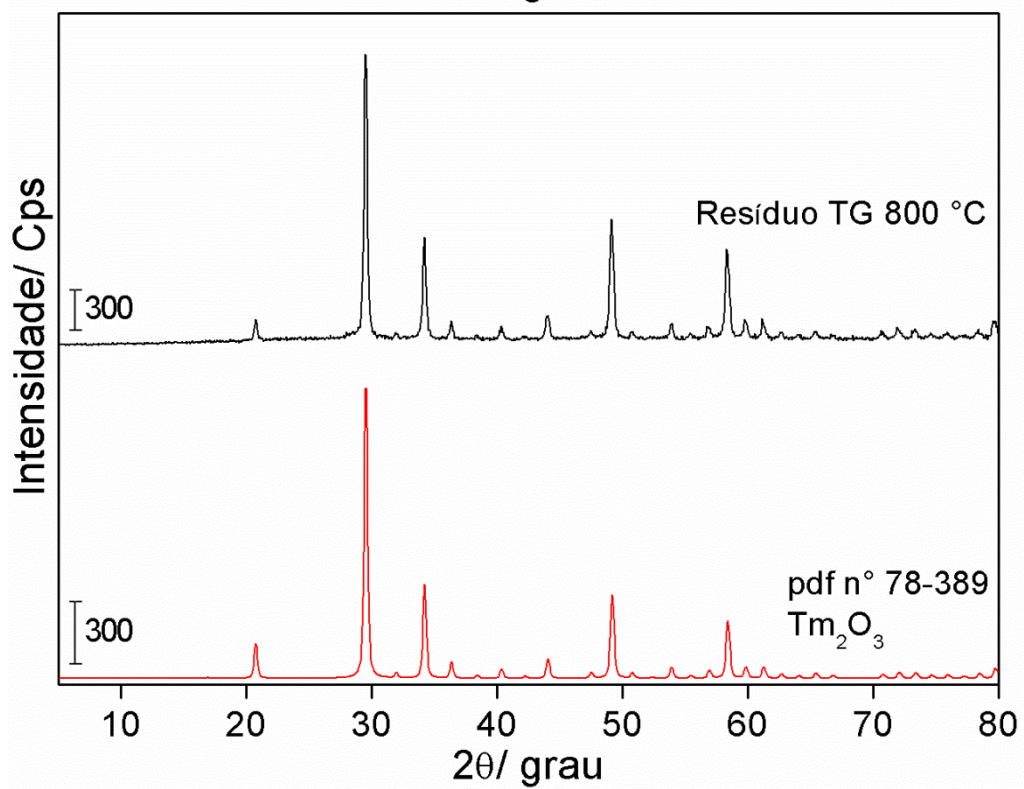
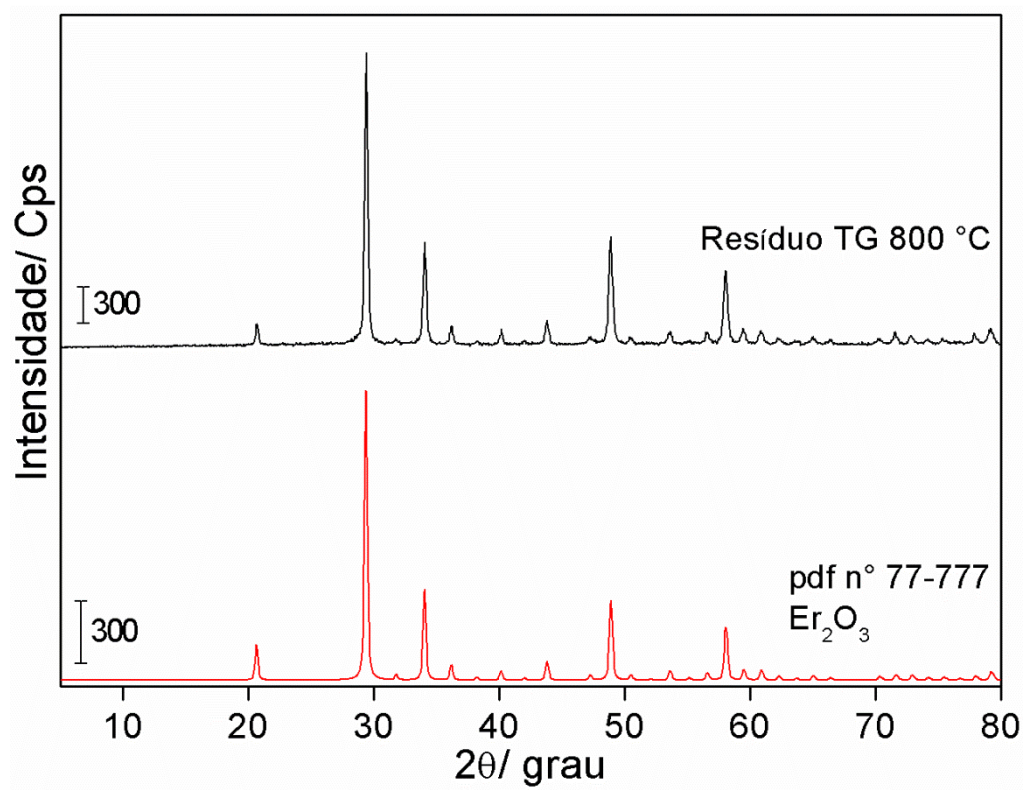


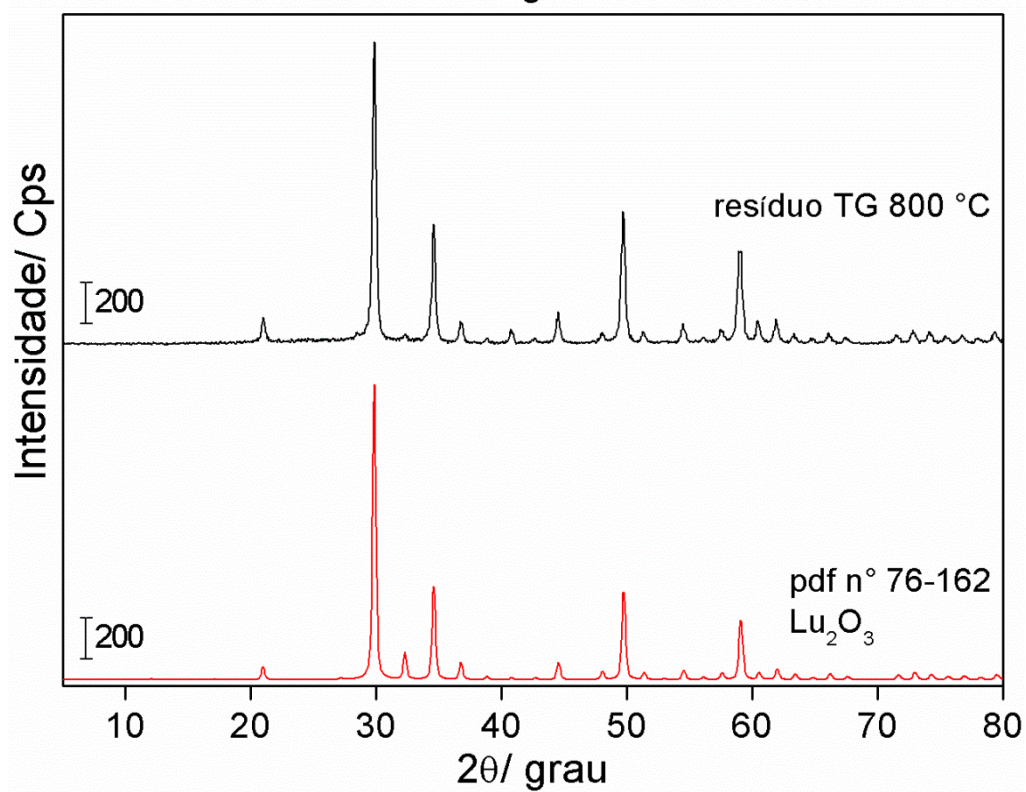
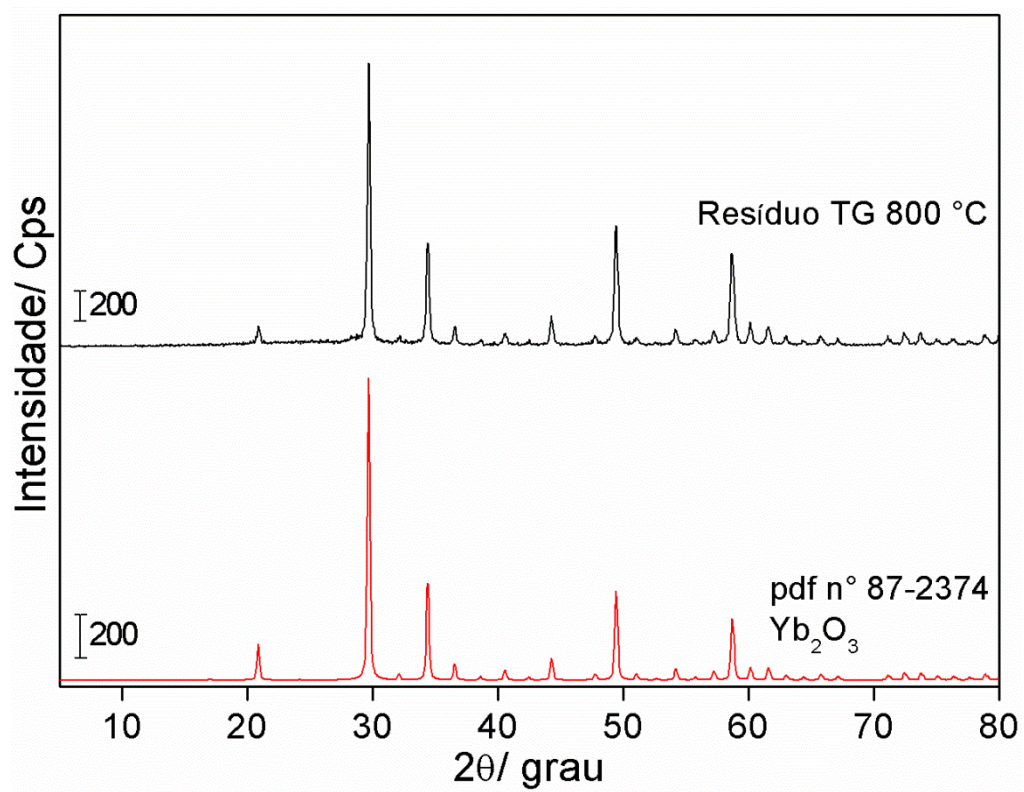


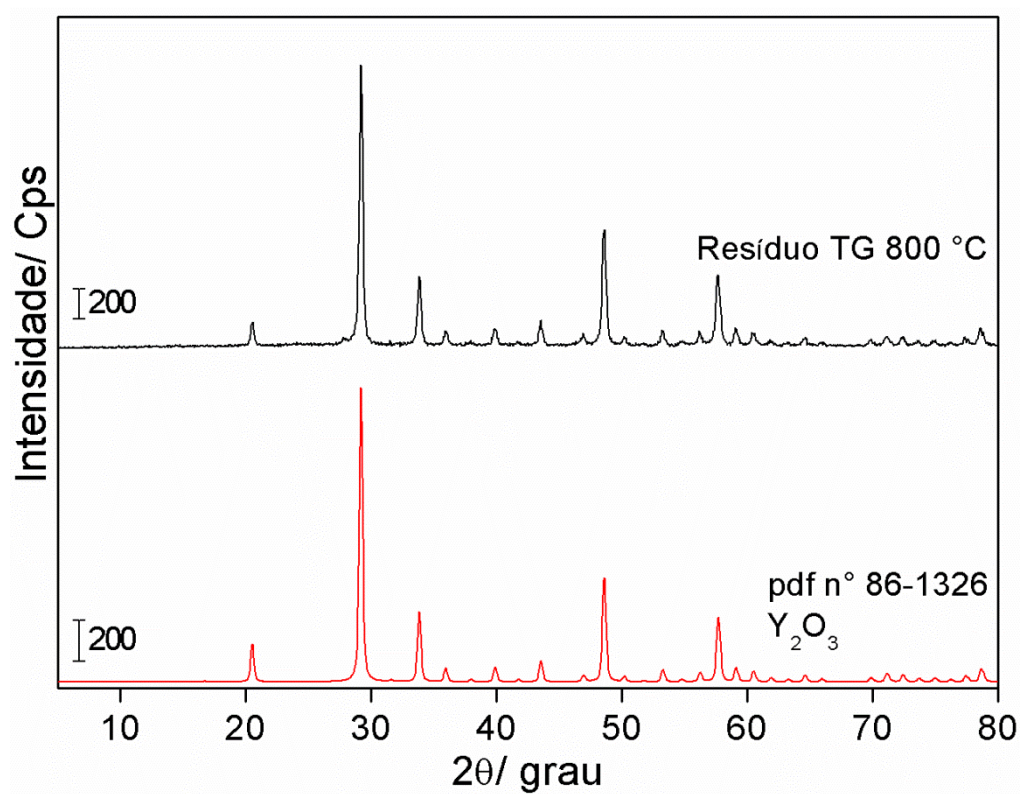












ANEXO A – Espectros de referência utilizados para a determinação da natureza dos gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos.

