

WILHAN DONIZETE GONÇALVES NUNES

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de isonicotinatos de lantanídeos e ítrio 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. Flávio Junior Caires

Araraquara
2018

FICHA CATALOGRÁFICA

N972s Nunes, Wilhan Donizete Gonçalves
Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos
isonicotinatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido / Wilhan
Donizete Gonçalves Nunes. – Araraquara : [s.n.], 2018
64 f. : il.

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

1. Química analítica. 2. Metais de terras raras. 3. Análise
térmica. 4. Termogravimetria. 5. Síntese inorgânica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de isonicotinatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido"

AUTOR: WILHAN DONIZETE GONÇALVES NUNES

ORIENTADOR: FLAVIO JUNIOR CAIRES

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



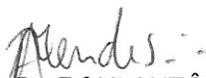
Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES

Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru



Prof^a. Dr^a. EDILENE CRISTINA FERREIRA

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



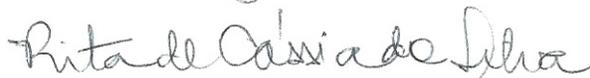
Prof. Dr. RONI ANTÔNIO MENDES

Departamento de Química / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Alfenas



Prof. Dr. JOSE MARQUES LUIZ

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



Prof^a. Dr^a. RITA DE CASSIA DA SILVA

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônômicas - UNESP - Botucatu

Araraquara, 23 de novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome Wilhan Donizete Gonçalves Nunes
Filiação José Donizete Nunes Machado e Creusa Senhorinha Gonçalves Nunes
Nascimento 25/06/1991 - Barra do Garças/MT - Brasil

Endereço profissional Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Rondônia, Instituto Federal de Rondônia - Campus Guajará-Mirim
Av. 15 de Novembro, s/n
Planalto - Guajará-Mirim
76850000, RO - Brasil
Telefone: 69 999854314

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015 Doutorado em Química Analítica (Arar.).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Isonicotinatos de Lantanídeos e Ítrio(III)
Orientador: Flávio Junior Caires
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2013 - 2015 Mestrado em QUÍMICA.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil
Título: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Isoftalatos de Lantânio(III), Cério(III), Praseodímio(III), Neodímio(III), Samário(III), Európio(III) e Gadolínio(III), Ano de obtenção: 2015
Orientador: Elias Yuki Ionashiro
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2009 - 2013 Graduação em Licenciatura Plena em Química.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Pontal do Araguaia, Brasil
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Rondônia - IFRO

Vínculo institucional

2018 - Atual Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor EBTT, Regime: Dedicção exclusiva

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. **NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES**; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; EKAWA, BRUNO; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES; IONASHIRO, MASSAO; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR
Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) transition metals isonicotinate complexes: Thermal behavior in N₂ and air atmospheres and spectroscopic characterization. THERMOCHIMICA ACTA., v.666, p.156 - 165, 2018.
2. **NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES**; DO NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES; MOURA, ANIELE; GAGLIERI, CAROLINE; VALLIM, GUSTAVO BRUNELLI; NASCIMENTO, LUIZ CARLOS; MENDES, RONI ANTÔNIO; IONASHIRO, MASSAO; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR
Thermal, spectroscopic and antimicrobial activity characterization of some norfloxacin complexes. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY., v.132, p.1077 - 1088, 2018.
3. RUSSO, HELENA MANNOCHIO; **NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES**; DA SILVA BOLZANI, VANDERLAN; IONASHIRO, MASSAO; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR
Thermoanalytical and spectroscopic characteristics of young and old leaves powder and methanolic extracts of Niedenzuella multiglandulosa. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY., v.132, p.771 - 776, 2018.
4. SILVA, RITA DE CÁSSIA; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; **NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES**; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO; PIVATTO, MARCOS; CAIRES, FLÁVIO JUNIOR; IONASHIRO, MASSAO
Resveratrol: A thermoanalytical study. FOOD CHEMISTRY., v.237, p.561 - 565, 2017.
5. R. SILVA, FELIPE PATRESE; VIANA, BEATRIZ FRANÇA; SANTOS, JOÃO PAULO; **Nunes, Wilham Donizette**; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; IONASHIRO, ELIAS YUKI
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE Mg (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II). BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS. , v.6, p.19 - 27, 2017.
6. TEIXEIRA, J.A.; **NUNES, W.D.G.**; FERNANDES, R.P.; DO NASCIMENTO, A.L.C.S.; CAIRES, F.J.; IONASHIRO, M.
Thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions and characterization of some metal p-aminobenzoate compounds using TG-DTA, EGA and DSC-photovisual system. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. , v.128, p.261 - 267, 2017.

7. DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; TEIXEIRA, J. A.; **NUNES, W. D. G.**; GOMES, D. J. C.; GAGLIERI, C.; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. Thermal behavior of glycolic acid, sodium glycolate and its compounds with some bivalent transition metal ions in the solid state. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. , v.130, p.1463 - 1472, 2017.

8. CAIRES, FLÁVIO JUNIOR; **NUNES, WILHAN DONIZETE GONÇALVES**; GAGLIERI, CAROLINE; NASCIMENTO, ANDRÉ LUIZ CARNEIRO SOARES DO; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO; TREU-FILHO, OSWALDO; IONASHIRO, MASSAO
Thermoanalytical, Spectroscopic and DFT Studies of Heavy Trivalent Lanthanides and Yttrium(III) with Oxamate as Ligand. Materials Research-Ibero-american Journal of Materials. , v.20, p.937 - 944, 2017.

9. **NUNES, W. D. G.**; TEIXEIRA, J. A.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.; IONASHIRO, M.
A comparative study on thermal behavior of solid-state light trivalent lanthanide isonicotinates in dynamic dry air and nitrogen atmospheres. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.125, p.397 - 405, 2016.

10. TEIXEIRA, J. A.; **NUNES, W. D. G.**; NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; CAIRES, F. J.; GALICO, D. A.; IONASHIRO, M.
Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print). , v.121, p.267 - 274, 2016.

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

12. DO NASCIMENTO, A.L.C.S.; TEIXEIRA, J.A.; **NUNES, W.D.G.**; CAMPOS, F.X.; TREU-FILHO, O.; CAIRES, F.J.; IONASHIRO, M.
Thermal behavior, spectroscopic study and evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis of picolinic acid, sodium picolinate and its light trivalent lanthanide complexes in solid state. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print). , p.242 - 250, 2016.

ARTIGOS ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

1. EKAWA, BRUNO; **GONÇALVES NUNES, WILHAN DONIZETE**; TEIXEIRA, JOSÉ AUGUSTO; CEBIM, MARCO AURÉLIO; IONASHIRO, ELIAS YUKI; JUNIOR CAIRES, FLÁVIO
New complexes of light lanthanides with the valsartan in the solid state: Thermal and spectroscopic studies. JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS. , 2018.

2. COSTA, B. A.; **NUNES, W. D. G.**; BEMBO, L. H.; SIQUEIRA, A. B.; CAIRES, F.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, E. Y.
Study of thermoanalytical behavior of heavier lanthanides terephthalates in air

atmosphere. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online). , 2018.

3. NASCIMENTO, A.L.C.S.; PARKES, G.M.B.; ASHTON, G.P.; FERNANDES, R.P.; TEIXEIRA, J.A.; **NUNES, W.D.G.**; IONASHIRO, M.; CAIRES, F.J.
Thermal analysis in oxidative and pyrolysis conditions of alkaline earth metals picolinate using the techniques: TG-DSC, DSC, MWTA, HSM and EGA (TG-DSC-FTIR and HSM-MS). JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS., 2018

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES

1. Estágio Supervisionado em Docência na disciplina **Laboratório de Química Geral e Inorgânica**, ministrada para o curso de Física, junto ao departamento de Química da Faculdade de Ciências, UNESP – Bauru, 08/2017 a 01/2018.

2. Supervisão Científica da Aluna de Iniciação Científica Carolina Torqueti no período de 01/08/2016 a 31/07/2017.

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

ARTIGO SUBMETIDO

1. **NUNES, W. D. G.**; TEIXEIRA, J. A., DO NASCIMENTO, A. L. C. S., EKAWA, B., IONASHIRO, M., CAIRES, F. J. Thermal analysis (TG-DSC, DSC-microscopy and EGA) and characterization of heavy trivalent lanthanides and yttrium isonicotinate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online). 2018.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

1. TORQUETTI, C.; FERREIRA, P. O.; **NUNES, W. D. G.**; CAIRES, F. J.
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMOANALYTICAL STUDIES OF CIPROFLOXACIN-CAFFEIC ACID COCRYSTAL In: 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo - SP.
Proceedings of the 46th World Chemistry Congress. , 2017.

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

3. Russo, H. M. R; **NUNES, W. D. G.**; IONASHIRO, MASSAO; CAIRES, F. J.
Thermal characterization by TG-DSC of commercial sweeteners formulations and

dried leaves of Stevia Rebaudiana Bertoni In: 6th Brazilian Conference on Natural Products, 2017, Vitória - ES.

Proceeding of the 6th Brazilian Conference on Natural Products. , 2017. v.1.

4. **NUNES, W. D. G.**; TEIXEIRA, J. A.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.; IONASHIRO, M.

Europium(III) and Gadolinium(III) isonicotinate - a study on its thermal behavior In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia - GO.

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

5. CAMPOS, F. X.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; TEIXEIRA, J. A.; **NUNES, W. D. G.**; CAIRES, F. J.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, M.

Thermal behavior and characterization of trivalent europium mefenamate complex in air atmosphere In: 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia - GO.

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

6. SIQUEIRA, A. P. C.; **NUNES, W. D. G.**; SILVA, J. D.; LIMA, A. M. F.; SILVA, G. B. da; LIMA, M. F.

Conductive polyaniline/pectin composite: preparation and characterization In: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado - RS.

Anais SBPMat. , 2011.

7. **NUNES, W. D. G.**; SILVA, G. B. da

Construção de um equipamento de dip-coating com materiais de baixo custo para a fabricação de filmes finos In: XIX Seminário de Iniciação Científica, 2011, Cuiabá - MT.

Caderno de Resumos. UFMT, 2011.

8. ALVES, A. C. T.; SILVA, G. B. da; FABRIS, F.; **NUNES, W. D. G.**; SILVA, J. R.; GOMES, D. J. C.

Electrical properties of Polythiophen on monolayers selfassembled In: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado - RS.

Anais do X Encontro da SBPMat. , 2011.

9. **NUNES, W. D. G.**; SILVA, G. B. da

Fabricação e caracterização de eletrodos condutores opticamente transparentes In: XVIII Seminário de Iniciação Científica, 2010, Cuiabá - MT.

Cadernos de Resumos. Cuiabá - MT: UFMT, 2010. p.265 - 265

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

1. **NUNES, W. D. G.**; TEIXEIRA, J. A.; FERNANDES, R. P.; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO; IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.

Holmium isonicotinate dihydrate thermoanalytical and spectroscopic investigation In: VIII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR.

Livro de resumos do VIII Simpósio de Análise Térmica. , 2017.

2. TORQUETTI, C.; ALMEIDA, A. C.; FERREIRA, P. O.; **NUNES, W. D. G.**; CAIRES, F. J.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DO COCRISTAL DE CIRPOFLOXACINO-ÁCIDO PICOLÍNICO In: VIII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR.

Livro de Resumos do VIII Simpósio de Análise Térmica. , 2017.

3. FERNANDES, R. P.; TEIXEIRA, J. A.; **NUNES, W. D. G.**; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO; IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COCRISTAL DE MELOXICAM COM SACARINA In: VIII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR.

Livro de Resumos do VIII Simpósio de Análise Térmica. , 2017.

4. TEIXEIRA, J. A.; **NUNES, W. D. G.**; FERNANDES, R. P.; ZANGARO, GEÓRGIA ALVIM COELHO; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M.

SÍNTESE, ESTUDO TERMOANALÍTICO E ESPECTROSCÓPICO DO P-AMINOBENZOATO DE GADOLÍNIO NO ESTADO SÓLIDO. In: VIII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR.

Livro de Resumos do VIII Simpósio de Análise Térmica. , 2017.

5. Russo, H. M. R; **NUNES, W. D. G.**; BOLZANI, V. S.; IONASHIRO, M.

Thermoanalytical characteristics of Tetrapteryx multiglandulosa young and old leaves powder and methanolic extracts by TG–DSC analysis In: VIII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2017, Ponta Grossa - PR.

Livro de Resumos do VIII Simpósio de Análise Térmica. , 2017.

6. NASCIMENTO, A. L. C. S.; COLMAN, T. A. D.; **NUNES, W. D. G.**; TEIXEIRA, J. A.; CAMPOS, F. X.; CAIRES, F. J.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M.

COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NICOTIONATOS DE ALGUNS ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO BIVALENTES EM ATMOSFERA SECA DE CO₂ E N₂ In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

7. COLMAN, T.A.D.; TEIXEIRA, J. A.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; CAMPOS, F. X.; **NUNES, W. D. G.**; IONASHIRO, M.

Estudo Termomicroscópico do Nicotinato de Samário In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

8. **NUNES, W.D.G.**; COLMAN, T. A. D.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; TEIXEIRA, J. A.; CAMPOS, F. X.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DO ISOFTALATO DE GADOLÍNIO(III) NO ESTADO SÓLIDO In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

9. COLMAN, T. A. D.; TEIXEIRA, J. A.; NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; CAMPOS, F. X.; **NUNES, W. D. G.**; IONASHIRO, M.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROXI-P-AMINOBENZOATO DE URANILA, NO ESTADO SÓLIDO In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

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

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

11. TEIXEIRA, J. A.; COLMAN, T.A.D.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; **NUNES, W. D. G.**; CAMPOS, F.X.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.

Síntese, estudo espectroscópico e termoanalítico do p-Aminobenzoato de Lantânio no estado sólido In: VII SiAT - Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru - SP.

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

12. BEMBO FILHO, L. H.; IONASHIRO, E. Y.; **NUNES, W. D. G.**; COSTA, B. A.; CAIRES, F. J.; SIQUEIRA, A. B.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE ÉRBIO (III), TÚLIO (III), ITÉRBIO (III) E LUTÉCIO (III) In: IX CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP.

Anais do IX CBRATEC. , 2014.

13. **NUNES, W. D. G.**; COSTA, B. A.; BEMBO FILHO, L. H.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE LANTANÍDEOS LEVES (La – Nd) EXCETO Pm In: IX CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP.

Anais do IX CBRATEC. , 2014.

14. COSTA, B. A.; **NUNES, W. D. G.**; BEMBO FILHO, L. H.; SIQUEIRA, A. B.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y.

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS TEREFTALATOS DE DISPRÓSIO(III), HÓLMIO(III), TÚLIO(III) E LUTÉCIO(III) In: IX CBRATEC, 2014, Serra Negra - SP.

Anais do IX CBRATEC. , 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais Creusa e Donizete. Eles tornaram possível o início desta jornada, se sacrificaram mais uma vez para que eu pudesse concluí-la, e me deram sempre apoio, amor e conforto quando as coisas não iam bem.

AGRADECIMENTOS

O primeiro agradecimento não pode deixar de ser aos meus pais Creusa e Donizete, e irmãos Célia e Paulo. O apoio, amor, companheirismo e exemplos de todos eles me foram sempre um motivo para querer alcançar objetivos cada vez mais audaciosos.

Ao meu orientador e amigo Flávio Junior Caires por me ensinar, através de sua própria dedicação ao trabalho, que sempre podemos ir além dos nossos objetivos iniciais e por ter dado apoio incondicional para que eu alcançasse minhas aspirações profissionais.

Ao meu orientador Massao, que mais que um orientador, foi como um pai, acreditou no meu potencial, e me ensinou muito do que hoje sei sobre química; pelos ensinamentos que levarei para toda a vida e por permitir que o LATIG fosse um ambiente onde eu sempre me senti em família.

À minha namorada e companheira Helena M. Russo, que fez parte de praticamente toda esta jornada, que a tornou mais leve. Além da conclusão deste trabalho, tê-la ao meu lado foi a minha maior conquista!

Aos amigos que fiz na UNESP, Ana, André, Bruno, Danilo, Francisco, Geórgia, Marlon, Tiago, Richard e Zé Augusto. Todos contribuíram para meu enriquecimento pessoal e profissional durante o período de realização deste trabalho.

Ao meu orientador de mestrado Elias Yuki Ionashiro, e ao professor Adriano Buzutti de Siqueira, que me serviram de exemplo para que eu trilhasse este caminho.

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

À CAPES, pela bolsa concedida.

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

*“Você ganha força, coragem e confiança
através de cada experiência em que você
realmente para e encara o medo de frente.”*

Eleanor Roosevelt

RESUMO

O presente trabalho visa à síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos isonicotinatos de lantânio(III), cério(III), praseodímio(III), neodímio(III), samário(III), európio(III), gadolínio(III), térbio(III), disprósio(III), hólmio(III), érbio(III), túlio(III), itérbio(III), lutécio(III) e ítrio(III) no estado sólido. A síntese foi realizada por precipitação, tendo como precursores o ácido isonicotínico, e os óxidos dos respectivos metais. A caracterização dos compostos obtidos foi realizada empregando-se métodos analíticos clássicos, e as técnicas de Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho (TG/FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e difração de raios X pelo método do pó (DRXP). A partir dos dados das análises a estabilidade térmica, comportamento térmico, principais produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, estequiometria, quantidade e modo de interação das moléculas de água presentes, cristalinidade e modo de coordenação metal-ligante foram determinados. Os resultados foram ainda comparados com dados da literatura.

Palavras-chave: Química analítica. Análise térmica. Termogravimetria. Metais de terras raras. Síntese inorgânica.

ABSTRACT

The present work aims at the synthesis, characterization and thermoanalytical study of isonicotinate of lanthanum (III), cerium (III), praseodymium (III), neodymium (III), samarium (III), europium (III), gadolinium (III), dysprosium (III), holmium (III), erbium (III), thulium (III), ytterbium (III), lutetium (III) and yttrium (III) solid. The synthesis was carried out by precipitation, having as precursors the isonicotinic acid, and the oxides of the respective metals. The characterization of the obtained compounds was carried out using classical analytical methods, and the techniques of thermogravimetry and simultaneous differential scanning calorimetry (TG-DSC), absorption spectroscopy in the infrared (IV) region with Fourier transform (FTIR), coupled thermogravimetry infrared absorption spectroscopy (TG / FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and X-ray diffraction by the powder method (XRD). From the analysis data the thermal stability, thermal behavior, main gaseous products released during thermal decomposition, stoichiometry, amount and mode of interaction of the water molecules present, crystallinity and mode of metal-bonding coordination were determined. The results were also compared with data from the literature.

Keywords: Analytical chemistry. Thermal analysis. Thermogravimetry. Rare earth. Metals. Inorganic synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do ácido isonicotínico.	21
Figura 2 – Curva TG–DSC do ácido isonicotínico em atmosfera de ar ($m_i = 10,0125$ mg, exo ↑).	30
Figura 3 – Curvas TG dos isonicotinatos de lantanídeos e ítrio divididas em dois grupos, de acordo com o perfil de decomposição térmica.	31
Figura 4 – Gráfico comparativo das temperaturas de início de desidratação (I), estabilidade térmica (II) e temperatura final de decomposição (III) em função do lantanídeo presente no composto.	33
Figura 5 – Curvas TG–DSC do composto de cério ($m_i = 10.0184$ mg).	34
Figura 6 – Curvas TG–DSC do composto de praseodímio ($m_i = 10,0822$ mg).	35
Figura 7 - Curvas TG–DSC do composto de térbio ($m_i = 10.0042$ mg).	36
Figura 8 – Curvas TG–DSC do composto de lantânio ($m_i = 10,0172$ mg; exo ↑).	38
Figura 9 – Curvas TG–DSC do composto de neodímio ($m_i = 9,9793$ mg; exo ↑).	38
Figura 10 – Curvas TG–DSC do composto de samário ($m_i = 9,9682$ mg; exo ↑).	39
Figura 11 – Curvas TG–DSC do composto de európio ($m_i = 10,0662$ mg; exo ↑). ...	39
Figura 12 – Curvas TG–DSC do composto de gadolínio ($m_i = 10,0952$ mg; exo ↑). ..	40
Figura 13 - Curvas TG–DSC do composto de disprósio ($m_i = 9.9876$ mg; exo ↑).	40
Figura 14 - Curvas TG–DSC do composto de hólmio ($m_i = 9.9280$ mg; exo ↑).	41
Figura 15 - Curvas TG–DSC do composto de érbio ($m_i = 9.9632$ mg; exo ↑).	41
Figura 16 - Curvas TG–DSC do composto de túlio ($m_i = 9.9911$ mg; exo ↑).	42
Figura 17 - Curvas TG–DSC do composto de itérbio ($m_i = 9.9941$ mg; exo ↑).	42
Figura 18 - Curvas TG–DSC do composto de lutécio ($m_i = 10.0174$ mg; exo ↑).	43
Figura 19 - Curvas TG–DSC do composto de ítrio ($m_i = 10.0056$ mg; exo ↑)	43
Figura 20 – Espectros na região do IV dos gases liberados durante a decomposição térmica do composto $\text{La}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.	45
Figura 21 – Curva DSC para os compostos de lantanídeos e ítrio em atmosfera de ar seco dos compostos (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu e (o) Y.	46
Figura 22 – DSC cíclico de aquecimento/resfriamento/aquecimento para o composto de gadolínio como representativo.	47

Figura 23 - DSC cíclico de aquecimento/resfriamento/aquecimento para o composto de térbio.	47
Figura 24 – Entalpias de desidratação em função do íon metálico em cada composto, calculadas a partir das curvas DSC.	48
Figura 25 – Micrografias obtidas durante o aquecimento do composto de gadolínio evidenciando a mudança do aspecto visual dos cristais durante a desidratação (superior esquerda/direita) e transição de fase (inferior esquerda/direita).	50
Figura 26 – Micrografias obtidas em diferentes temperaturas durante o aquecimento do composto de térbio.	50
Figura 27 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o (a) isonicotinato de sódio e compostos de (b) La, (c) Ce, (d) Pr, (e) Nd, (f) Sm, (g) Eu, (h) Gd, (i) Tb, (j) Dy, (k) Ho, (l) Er, (m) Tm, (n) Yb, (o) Lu e (p) Y.	51
Figura 28 – Estrutura de compostos metal-carboxilato de acordo com o tipo de interação metal-ligante. (I) Forma iônica ou não coordenada, (II) coordenação monodentada, (III) coordenação bidentada quelante e (IV) coordenação bidentada em ponte.	52
Figura 29 – Diagrama esquemático do modo de coordenação do isonicotinato de lantânio e cério dihidratado descrito na literatura.	54
Figura 30 – Difrátogramas de raios X para os compostos de lantânio a lutécio, e ítrio.	55
Figura 31 - Difrátogramas de raios X experimental e calculado para o isonicotinato de lantânio.	55
Figura 32 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de cério.	56
Figura 33 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de praseodímio.	56
Figura 34 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de térbio.	56
Figura 35 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de gadolínio.	57
Figura 36 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de disprósio.	57
Figura 37 - Difrátogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de érbio.	57

Figura 38 – Difratoformas de raios X do composto de európio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (290 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (350 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente.....	58
Figura 39 – Difratoformas de raios X do composto de gadolínio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (265 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (325 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente.....	59
Figura 40– Difratoformas de raios X do composto de térbio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (210 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (270 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	-Difratometria de raios X
DSC	-Calorimetria exploratória diferencial
DTG	-Termogravimetria derivada
EDTA	-Ácido etilenodiaminotetraacético
EGA	-Análise de gases liberados
FTIR	-Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HIN	-Ácido isonicotínico
IN	-Isonicotinato
IV	-Infravermelho
Ln	-Lantanídeos
NaIN	-Isonicotinato de sódio
TG	-Termogravimetria
TG-DSC	-Termogravimetria-calorimetria exploratória diferencial simultâneas
$\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2^-$	-Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_{\text{sim}}\text{CO}_2^-$	-Estiramento simétrico do grupo carboxilato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	23
2.1.	Objetivos específicos.....	23
3	PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1.	Materiais	25
3.2.	Preparo das soluções de íons Lantanídeos.....	25
3.3.	Síntese dos compostos	26
3.4.	Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG–DSC)	27
3.5.	Calorimetria exploratória Diferencial (DSC).....	27
3.6.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.7.	Análise dos gases liberados (<i>Evolved Gas Analysis</i> – TG-DSC-FTIR)	28
3.8.	Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	28
3.9.	Complexometria por EDTA.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1.	Análise térmica do ácido isonicotínico	30
4.2.	Caracterização dos complexos.....	30
4.2.1.	Resultados analíticos e termoanalíticos.....	30
4.2.2.	Análise térmica dos isonicotinatos de lantanídeos e ítrio.....	31
4.2.3.	Composto de cério	33
4.2.4.	Composto de praseodímio	34
4.2.5.	Composto de térbio.....	35
4.2.6.	Compostos de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y.....	37
4.2.7.	Análise dos gases liberados (EGA).....	45
4.2.8.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	45
4.2.9.	Microscopia DSC	49
4.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	50
4.4.	Difratometria de raios X pelo método do Pó (DRXP).....	54
4.5.	Difratometria de raios X com aquecimento.....	57
5	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

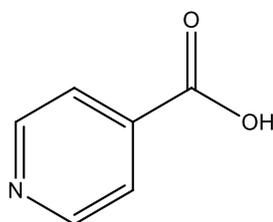
Compostos híbridos metalo-orgânicos compreendem uma classe de materiais de propriedades físicas e químicas singulares e bastante atrativas para aplicações tanto tecnológicas quanto biológicas. São inúmeros os relatos encontrados na literatura descrevendo a síntese e caracterização de materiais formados por centros metálicos coordenados a ligantes orgânicos que possuem propriedades luminescentes, catalíticas, adsorventes, optoeletrônicas, de distribuição e liberação controlada de fármacos, etc. (CUI; CHEN; QIAN, 2013; KITCHEN, 2017; YIN et al., 2015).

Em geral, estes compostos são obtidos através do planejamento racional de suas estruturas, buscando otimizar as características do material que se deseja obter para uma aplicação específica. Neste sentido, a química supramolecular e o princípio da automontagem dos blocos de construção (*building blocks*), bem como a sua escolha, é uma estratégia amplamente empregada para a obtenção de estruturas com tamanho de poros, área superficial, sítios ativos e ambiente químico bem definidos. Quanto à escolha das moléculas que desempenham o papel de ligante, estas podem ser escolhidas de acordo com sua capacidade de atuar como “ponte” entre os centros metálicos (ligantes multidentados) levando à propagação da estrutura em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D) e conseqüente formação de uma rede polimérica – os chamados polímeros de coordenação.

Além da denticidade do ligante, a sua rigidez também é um fator importante quando se deseja obter estruturas poliméricas capazes de suportar as condições em que será empregado sem que entrem em colapso, perdendo suas propriedades ou eficiência. Outra característica do ligante que pode ser explorada é a sua capacidade de absorver radiação eletromagnética, a qual pode ser utilizada como mecanismo de transferência de energia – o chamado efeito-antena – quando se deseja obter compostos com propriedades luminescentes otimizadas, como no caso de compostos de coordenação com íons luminescentes como os lantanídeos.

O ácido isonicotínico, ou ácido 4-piridinacarboxílico (Figura 1), um isômero do ácido nicotínico, é um composto constituído por um anel aromático de seis membros, contendo cinco carbonos e um nitrogênio, que substitui uma unidade carbono-hidrogênio no anel benzênico, e também uma cadeia lateral de ácido carboxílico na posição 4 do anel. É um composto usado principalmente como um precursor para

fármacos tuberculostáticos, especialmente a isoniazida (hidrazida do ácido isonicotínico), sendo esta a forma mais efetiva (VAN LOENHOUT-ROOYACKERS; VEEN, 1998). Além disso, o ácido isonicotínico e seus derivados são usados na produção de produtos farmacêuticos e agroquímicos.



Ácido Isonicotínico
Ácido 4-piridinacarboxílico

Figura 1 – Estrutura química do ácido isonicotínico.
(Fonte: Próprio autor).

Os elementos lantanídeos, que compreendem os elementos com número atômico (Z) de 57 a 71 (cério ao lutécio, respectivamente) pertencem ao período 6 da tabela periódica. Embora contrarie as recomendações da IUPAC, o próprio lantânio (Z = 56) usualmente é incluído como elemento pertencente à série dos lantanídeos. Estes elementos pertencem ainda a uma classe mais abrangente, denominada Terras-raras, que compreende além dos já citados, os elementos ítrio (Z = 39) e Escândio (Z = 31) (ABRÃO, 1994). O termo Terras-raras foi escolhido devido à aparência dos óxidos destes elementos (na realidade uma mistura de óxidos, fato desconhecido à época) que se assemelhava à dos óxidos de cálcio, magnésio e alumínio, conhecidos como Terras Comuns. O fato de terem sido chamado Terras Raras está associado ao fato de se acreditar na época que esses elementos eram raros, o que se sabe hoje não ser verdade. O elemento menos abundante na crosta terrestre da classe das terras raras, o túlio (0,3 ppm), tem uma abundância maior que elementos que não são considerados raros, como o Selênio (0,05 ppm), Mercúrio (0,067 ppm) e Cádmio (0,11 ppm).

Alguns compostos de coordenação de lantanídeos tendo como ligante orgânico o ácido isonicotínico já foram descritos na literatura. O principal objetivo desses trabalhos foi avaliar suas propriedades luminescentes e espectroscópicas (CHEN; FUKUZUMI, 2009; JIA et al., 2008).

Hilder e colaboradores estudaram os complexos de európio e térbio com os ligantes picolinato, nicotinato, isonicotinato e 2-furanato sintetizados partir de soluções aquosas (HILDER et al., 2013). A composição e estrutura dos compostos foram

estudadas por meio da espectroscopia de absorção de infravermelho, microanálise, complexometria por EDTA e difração de raios X pelo método do pó. Além disso, também foram determinadas as propriedades optoeletrônicas no estado sólido utilizando espectroscopia de reflectância, excitação e emissão. Todos os compostos de térbio apresentaram forte emissão, sugerindo que os níveis de emissão do Tb^{3+} são eficientemente povoados por todos os quatro ligantes estudados. Os dados obtidos foram também comparados qualitativamente com a intensidade de luminosidade obtida para outros complexos envolvendo ligantes carboxílicos, de modo a se correlacionar a estrutura eletrônica dos ligantes com as propriedades luminescentes.

Em outro estudo, a síntese hidrotérmica de compostos de coordenação de lantanídeos com os ácidos isonicotínico foi realizada por Huang e colaboradores, que obtiveram os compostos $[Ln(IN)(CO_3)(H_2O)]$ ($Ln = La$ (1), Eu (2); $IN =$ isonicotinato). Esses compostos foram estudados através de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e luminescência. Os resultados mostraram que esses compostos apresentaram arranjo cristalino bidimensional (2D), e que apresentaram melhorias nas propriedades luminescentes do composto de Eu^{3+} (HUANG et al., 2012).

2 OBJETIVOS

Tendo em vista as interessantes propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, a presente pesquisa teve como objetivos a síntese de compostos de coordenação de lantânio(III), cério(III), praseodímio(III), neodímio(III), samário(III), európio(III), gadolínio(III), térbio(III), disprósio(III), hólmio(III), érbio(III), túlio(III), itérbio(III), lutécio(III) e ítrio(III) empregando como ligante orgânico o íon isonicotinato (4-piridinacarboxilato), através da precipitação em solução, pela adição de uma solução de isonicotinato de sódio à solução de cloreto de lantanídeos, e/ou outros métodos aplicáveis, como a síntese em meio homogêneo empregando ureia e síntese via carbonato de lantanídeos.

Após a síntese, os compostos foram caracterizados através das técnicas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG–DSC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termomicroscopia (microscópio acoplado ao DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise dos gases liberados (EGA por TG–FTIR), complexometria com EDTA e difratometria de raios X pelo método do pó (DRXP).

Tendo em vista a importância da avaliação das rotas de síntese e caracterização de tais compostos independente das possíveis aplicações, este estudo tem por objetivo contribuir para o entendimento das propriedades térmicas e espectroscópicas de tais compostos.

2.1. Objetivos específicos

As técnicas analíticas empregadas foram utilizadas com os seguintes objetivos:

- TG-DSC: Determinar a estabilidade térmica dos compostos, presença de transformações físicas e variações de massa envolvidas nas etapas de decomposição térmica, bem como determinar a fórmula mínima dos compostos com base em cálculos estequiométricos.
- DSC: Determinar a energia envolvida nos processos de desidratação dos compostos e sugerir o grau de interação das moléculas nos compostos formados.
- DSC-fotovisual: Atribuir com maior facilidade os eventos térmicos observados na curva aos fenômenos físicos que podem originá-los, como fusão, transição de fase, cristalização, etc.

- FTIR: Sugerir, com base no estudo do deslocamento das bandas de absorção na região do infravermelho os sítios e possíveis modos de coordenação metal-ligante.
- TG-FTIR: Identificar os gases produzidos em cada etapa de decomposição térmica dos compostos.
- Complexometria por EDTA: determinar a estequiometria, em conjunto com os dados obtidos através das curvas TG dos compostos.
- Difractometria de raios X: determinar o grau de cristalinidade dos compostos, avaliar a presença de compostos isomórficos na série, bem como comparar os difratogramas experimentais com os calculados a partir de dados cristalográficos obtidos para compostos descritos na literatura com a mesma estequiometria.

De uma maneira mais abrangente os dados analíticos serão utilizados com intuito de realizar o estudo comparativo do comportamento térmico, gases gerados a partir da decomposição térmica e modo de coordenação a partir das técnicas de FTIR, ao longo da série dos lantanídeos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os principais reagentes utilizados e suas respectivas procedências estão listados abaixo (Tabela 1). Todos os reagentes utilizados são de grau analítico.

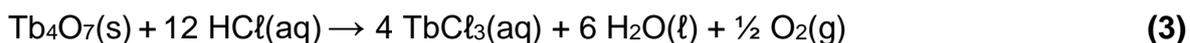
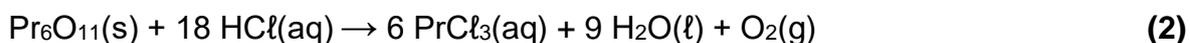
Tabela 1 – Principais reagentes utilizados e sua procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido Isonicotínico, 99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	MERCK
Na ₂ EDTA	MERCK
Hidróxido de Sódio	MERCK
Óxido de Lantânio (La ₂ O ₃), 99,9%	MERCK
Nitrato de Cério (Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Praseodímio (Pr ₆ O ₁₁), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Neodímio (Nd ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Samário (Sm ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Európio (Eu ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Gadolínio (Gd ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Térbio (Tb ₄ O ₇), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Disprósio (Dy ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Hólmio (Ho ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Érbio (Er ₂ O ₃), 99,9%	SIGMA
Óxido de Túlio (Tm ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Ítérbio (Yb ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Óxido de Lutécio (Lu ₂ O ₃), 99,9%	ALDRICH
Cloreto de Ítrio (YCl ₃ ·9H ₂ O), 99,9%	ALDRICH
Acetato de Amônio	MERCK
Alaranjado de Xilenol	MERCK

3.2. Preparo das soluções de íons Lantanídeos

Os cloretos de La(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) e Lu(III) foram preparados pelo ataque dos respectivos

óxidos (Tabela 1) com ácido clorídrico concentrado sob aquecimento, processo descrito pelas equações químicas 1, 2 e 3:



Após a completa dissolução dos óxidos, o excesso de ácido foi eliminado através de repetidas evaporações da solução até próximo à secura. Finalmente as soluções obtidas nesta etapa foram diluídas de forma a se obter uma solução com concentração de 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, o pH da solução de cloreto foi ajustado em aproximadamente 5 utilizando-se soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹.

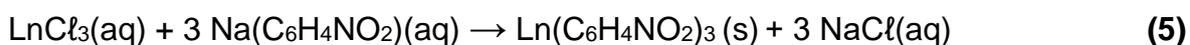
Para os íons Ce(III) e Y(III), uma solução de mesma concentração foi preparada pela simples dissolução de Ce(NO₃)₃·6H₂O ou YCl₃·9H₂O em água destilada.

3.3. Síntese dos compostos

A solução de isonicotinato de sódio foi preparada através da neutralização de uma solução de ácido isonicotínico com solução de NaOH (equação 4), de forma a se obter uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de isonicotinato de sódio, ajustando-se o pH da solução final em aproximadamente 7,5:



Os isonicotinatos dos respectivos íons lantanídeos foram obtidos fazendo-se reagir os respectivos cloretos (ou nitrato) preparados anteriormente com solução de isonicotinato de sódio em quantidade estequiométrica (com um ligeiro excesso) para formação de 1 g de composto, pressupondo-se uma estequiometria 1:3 (metal:ligante) de acordo com o balanço de cargas (equação 5):



O precipitado resultante foi mantido em contato com a solução-mãe em um banho-maria a 60 °C para digestão dos compostos. Os cristais formados foram então filtrados e lavados para a eliminação de íons cloreto ou nitrato (confirmada através de

teste qualitativo com solução $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para íons cloreto ou difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato).

Os compostos obtidos após a lavagem, foram secos por 48 horas em estufa de circulação forçada de ar a $50\text{ }^\circ\text{C}$ e, posteriormente, mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro para posterior análise.

O teor de íons metálicos, número de moléculas de água de hidratação e conteúdo de ligante isonicotinato foram determinados a partir de curvas TG. Os íons metálicos foram também determinados por complexometria com solução padrão de EDTA após a calcinação dos compostos aos respectivos óxidos e a sua dissolução em solução de ácido clorídrico concentrado (FLASCHKA, 1964; IONASHIRO; GRANER; NETTO, 1983).

3.4. Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG–DSC)

As curvas TG–DSC foram obtidas num sistema de análise térmica da Mettler Toledo, modelo TG/DSC 1. Foi utilizada atmosfera dinâmica de ar seco como gás de purga a uma vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de aproximadamente $10,0\text{ mg}$ e cadinhos de α -alumina (Al_2O_3).

3.5. Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando o calorímetro exploratório diferencial da TA Instruments, modelo Q10. O gás de purga utilizado foi ar seco, com vazão de 50 mL min^{-1} . Foi adotada uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 2 mg . Cadinhos de alumínio com tampa perfurada foram usados como suporte de amostra para obtenção das curvas DSC.

As imagens de termomicroscopia (microscópio acoplado ao DSC) foram obtidas no equipamento de DSC da Mettler Toledo, modelo DSC–1, acoplado a uma câmera digital Olympus, modelo SC 30. Esta câmera incorpora um sensor de $3,3$ megapixel CMOS, subconjunto mecânico Navitar 1-6232D com zoom de $6,5\text{ X}$. As condições experimentais foram as mesmas utilizadas para obtenção das curvas DSC.

3.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para o isonicotinato de sódio e para os compostos foram obtidos em um espectrofotômetro da Nicolet, modelo iS10, utilizando um acessório reflectância total atenuada (ATR) com janela Ge e detector de sulfato de triglicina deuterada (DTGS). Os espectros de FTIR foram registrados com 32 varreduras por espectro a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.7. Análise dos gases liberados (*Evolved Gas Analysis* – TG-DSC-FTIR)

Os experimentos de análise de gases liberados (TG-DSC-FTIR) foram realizados acoplando o analisador termogravimétrico ao espectrômetro de FTIR da Nicolet, equipado com uma célula de gás e detector de DTGS com janelas de KBr. O forno do analisador termogravimétrico e a célula de gás aquecida (a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram acoplados através de uma linha de transferência de aço inoxidável aquecida (a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$) de 120 cm com diâmetro de 3 mm , ambos purgados com ar seco (50 mL min^{-1}). Os espectros de IV dos gases foram registados com 16 varreduras por espectro a uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.8. Difratomia de raios X pelo método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da Siemens, modelo D-5000 utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{ \AA}$), tensão de operação de 40 kV , corrente de 20 mA . Foram utilizados suportes de vidro, e as amostras foram expostas à radiação com ângulos de incidência (2θ) no intervalo de 5° a 80° , a um passo de $0,02^{\circ}$ com tempo de coleta de 2 segundos .

Os difratogramas de raios X com aquecimento foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X Bruker, modelo AXS D8 Advance, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541\text{ \AA}$), tensão de operação de 40 kV , corrente de 40 mA .

3.9. Complexometria por EDTA

A complexometria com sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (Na_2EDTA) foi empregada para determinar o teor de íons metálicos nos compostos.

Inicialmente, calculou-se a massa de cada composto necessária para preparar 50 mL de solução do metal, e utilizar um volume de $2,5\text{ mL}$ de EDTA $0,00999\text{ mol L}^{-1}$

para titular uma alíquota de 10,00 mL desta solução, seguindo procedimento descrito na literatura, com modificações propostas por Ionashiro e colaboradores (IONASHIRO; GRANER; NETTO, 1983; LYLE; RAHMAN, 1963). Este cálculo foi realizado levando-se em consideração a estequiometria determinada a partir das curvas TG.

Esta massa foi pesada em balança analítica e levada a uma mufla EDGECOM 3000 à temperatura de 800 °C durante 30 minutos, a fim de converter os compostos de lantanídeos em seus respectivos óxidos metálicos. Os sólidos resultantes foram então dissolvidos em solução de HCl concentrado a quente. Após a sua dissolução e formação dos cloretos dos respectivos metais, o conteúdo foi transferido quantitativamente para balões volumétricos de 50,00 mL e o volume completado com água destilada. Desta solução, 10,00 mL foram transferidos para um béquer de 50 mL, ao qual foram adicionados cerca de 30 mL de água destilada, e o pH da solução ajustado em aproximadamente 6,0 com tampão acetato de amônio ($2,0 \text{ mols L}^{-1}$). Adicionou-se em seguida aproximadamente 5 mg de solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador. Por fim, foi realizada a titulação com solução EDTA, com auxílio de uma bureta de pistão Metrohm AG Herisau, modelo E274, até o ponto final, indicado pela mudança de coloração da solução de rósea para amarelo, devida ao indicador metalocrômico. As titulações foram realizadas em triplicata e os volumes de EDTA gastos foram então utilizados para os cálculos posteriores.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise térmica do ácido isonicotínico

As curvas TG–DSC do ácido isonicotínico são apresentadas na Figura 2. A curva TG mostra apenas uma etapa de perda de massa para o ácido isonicotínico, associada a um pico endotérmico na curva DSC, com perda de massa de 99,95%. A variação de massa observada é atribuída à sublimação do composto, que foi confirmada através de um teste aquecendo-se o composto em um tubo de ensaio. Pôde-se observar a deposição de um sólido branco nas paredes do tubo, devido à condensação do composto. O sólido condensado foi analisado por FTIR, confirmando que se tratava do ácido isonicotínico, e não de um eventual produto de decomposição.

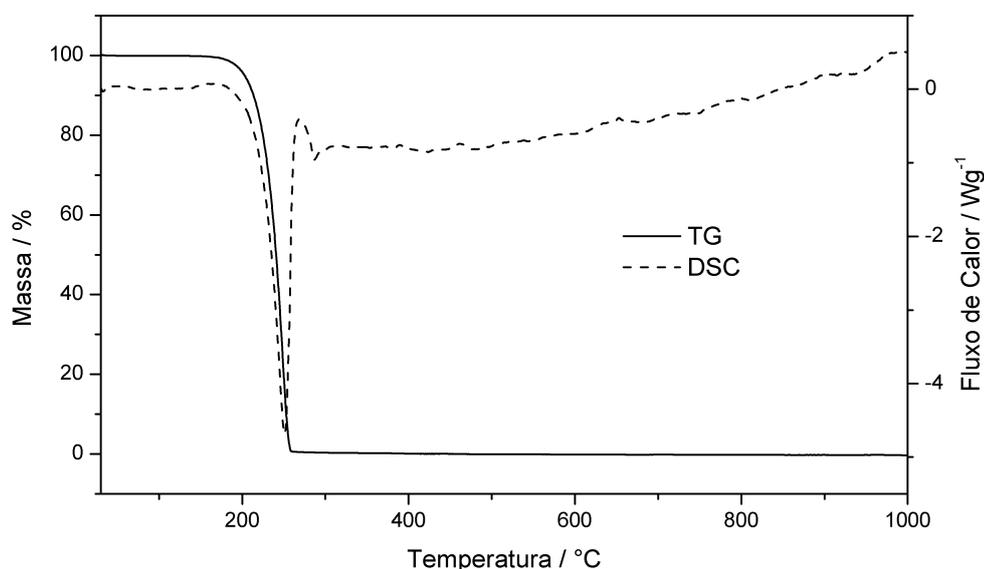


Figura 2 – Curva TG–DSC do ácido isonicotínico em atmosfera de ar ($m = 10,0125$ mg, exo \uparrow). (Fonte: Próprio autor).

4.2. Caracterização dos complexos

4.2.1. Resultados analíticos e termoanalíticos

Os resultados analíticos e termoanalíticos (TG) são apresentados na Tabela 2. Com estes resultados foi possível estabelecer a estequiometria destes compostos, que estão de acordo com a fórmula geral $\text{Ln}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em que Ln representa os lantanídeos trivalentes do La ao Yb (exceto promécio), e Y; IN representa o ligante Isonicotinato, e $\text{Lu}(\text{IN})_3$.

Tabela 2 – Dados analíticos e termoanalíticos para os compostos $\text{Ln}(\text{IN})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	Ln (óxido)/ %			IN (perda)/ %		H ₂ O / %		Resíduo Final
	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
La(IN) ₃ ·2H ₂ O	30,10	29,90	30,22	63,24	63,08	6,66	6,70	La ₂ O ₃
Ce(IN) ₃ ·2H ₂ O	31,73	31,50	31,59	61,63	61,64	6,64	6,77	CeO ₂
Pr(IN) ₃ ·2H ₂ O	31,34	31,25	31,11	62,03	62,20	6,63	6,69	Pr ₆ O ₁₁
Nd(IN) ₃ ·2H ₂ O	30,78	30,60	30,97	62,63	62,32	6,59	6,71	Nd ₂ O ₃
Sm(IN) ₃ ·2H ₂ O	31,54	31,66	31,55	61,94	61,72	6,52	6,73	Sm ₂ O ₃
Eu(IN) ₃ ·2H ₂ O	31,75	31,80	31,42	61,75	61,93	6,50	6,65	Eu ₂ O ₃
Gd(IN) ₃ ·2H ₂ O	32,39	32,20	32,26	61,17	61,20	6,44	6,54	Gd ₂ O ₃
Tb(IN) ₃ ·2H ₂ O	33,30	33,45	33,11	60,28	60,40	6,42	6,49	Tb ₄ O ₇
Dy(IN) ₃ ·2H ₂ O	33,02	32,87	33,12	60,60	60,28	6,38	6,60	Dy ₂ O ₃
Ho(IN) ₃ ·2H ₂ O	33,30	33,46	33,13	60,35	60,38	6,35	6,49	Ho ₂ O ₃
Er(IN) ₃ ·2H ₂ O	33,58	33,41	33,37	60,09	60,13	6,33	6,50	Er ₂ O ₃
Tm(IN) ₃ ·2H ₂ O	33,37	33,11	33,37	59,93	59,68	6,30	6,55	Tm ₂ O ₃
Yb(IN) ₃ ·2H ₂ O	34,24	34,05	34,38	59,50	59,23	6,26	6,39	Yb ₂ O ₃
Lu(IN) ₃	36,44	36,22	36,66	62,83	62,62	-	-	Lu ₂ O ₃
Y(IN) ₃ ·2H ₂ O	22,98	22,72	22,88	69,68	69,63	7,34	7,49	Y ₂ O ₃

Ln = Lantanídeos e Y; TG em atmosfera de ar, IN = isonicotinato.

4.2.2. Análise térmica dos isonicotinatos de lantanídeos e ítrio

As curvas TG de todos os compostos de lantanídeos e ítrio são apresentadas na Figura 3.

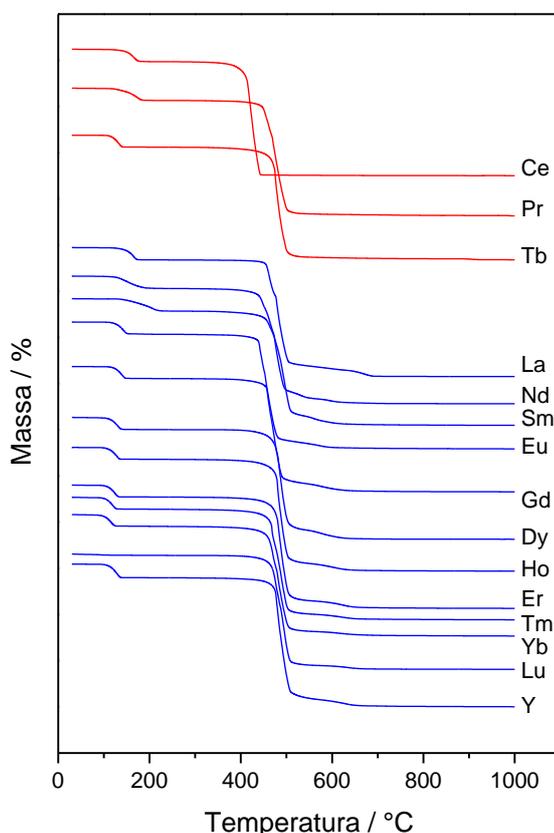


Figura 3 – Curvas TG dos isonicotinatos de lantanídeos e ítrio divididas em dois grupos, de acordo com o perfil de decomposição térmica. (Fonte: Próprio autor).

Estas curvas mostram que todos os compostos foram obtidos como dihidratos (com exceção do Lu), e que a desidratação ocorre em uma única etapa. Dois padrões de comportamento térmico são observados para os compostos (Figura 3). Primeiramente, observa-se uma estreita semelhança em relação aos perfis das curvas TG–DSC dos compostos de cério, praseodímio e térbio, os quais se decompõem com oxidação dos centros metálicos com formação de óxidos característicos como resíduo final, e, portanto, serão discutidos separadamente. Por outro lado, os demais compostos de lantanídeos e o composto de ítrio têm comportamento semelhante entre si em relação ao perfil de decomposição do composto anidro. Esta observação é necessária uma vez que o composto de lutécio foi obtido na forma anidra, única característica que o difere dos demais deste grupo.

A estabilidade térmica dos compostos hidratados (I) ou anidros (II) e a temperatura final de decomposição térmica (III), bem como o intervalo de temperatura de desidratação (IV), conforme demonstrado pelas curvas TG–DSC, dependem da natureza do íon metálico, estão listados na Tabela 3 e seguem a seguinte ordem:

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

Tabela 3 - Temperaturas de estabilidade térmica dos compostos de acordo com o metal lantanídeo.

Metal	Evento			
	I / °C	II / °C	III / °C	IV / °C
La	110	430	695	65
Ce	110	340	450	70
Pr	110	400	720	80
Nd	110	370	690	90
Sm	125	360	715	105
Eu	110	375	690	50
Gd	105	345	690	50
Tb	105	345	680	40
Dy	95	390	680	55
Ho	90	370	680	50
Er	95	375	720	45
Tm	85	370	720	50
Yb	80	380	720	50
Lu	—	390	680	—
Y	90	390	710	55

As temperaturas dos respectivos eventos acima listados estão dispostas na forma de um gráfico, que relaciona a temperatura do evento com o íon lantanídeo presente no composto, na Figura 4. Além disso, estes dados podem ser melhor entendidos considerando-se os eventos descritos na Tabela 4 (pág. 44).

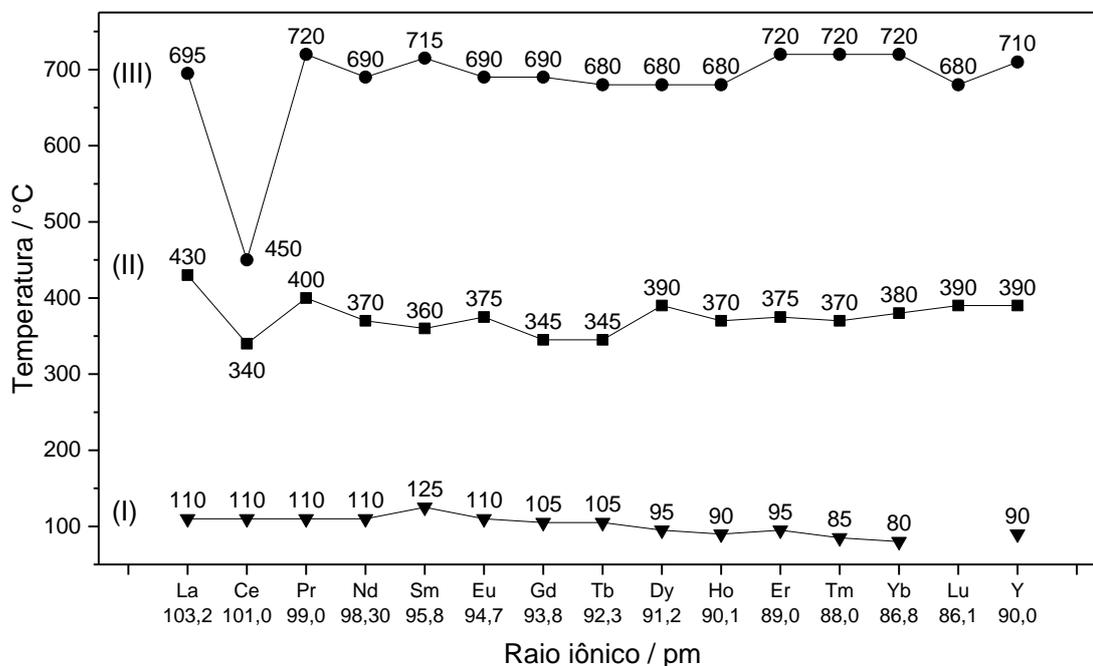


Figura 4 – Gráfico comparativo das temperaturas de início de desidratação (I), estabilidade térmica (II) e temperatura final de decomposição (III) em função do lantanídeo presente no composto.

4.2.3. Composto de cério

As curvas TG-DSC relativas ao composto de cério são apresentadas na Figura 5. A primeira perda de massa entre 110 e 180 °C, a qual está associada a um pico endotérmico a 170 °C, é atribuída à desidratação, com perda de 2 H₂O ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 6,64\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 6,77\%$).

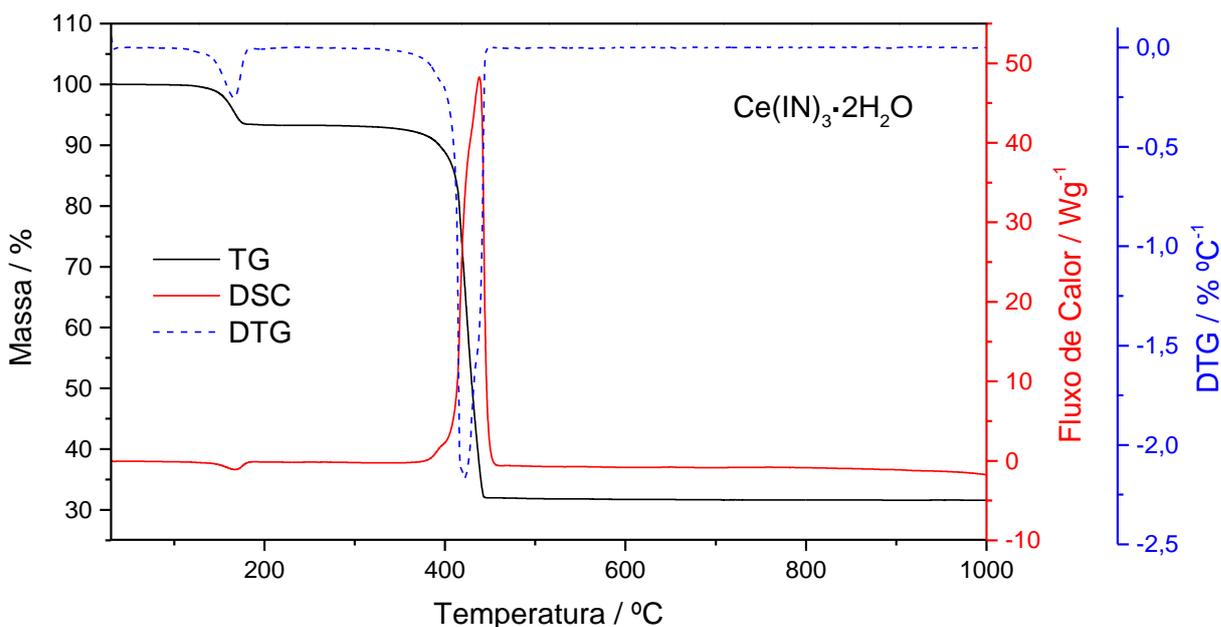


Figura 5 – Curvas TG–DSC do composto de cério ($m_i = 10.0184$ mg).
(Fonte: Próprio autor).

Após a desidratação, o composto anidro é termicamente estável até $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, acima desta temperatura, a decomposição térmica ocorre em uma única etapa através de um processo rápido até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pico exotérmico acentuado, que ocorre a $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva DSC, correspondente a esta perda de massa, é atribuído à reação de oxidação de Ce(III) a Ce(IV), junto com a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante o processo térmico de decomposição.

A menor estabilidade térmica do composto de cério é devido à reação de oxidação de Ce(III), como já observado para outros compostos de cério (IONASHIRO et al., 2012; LIMA et al., 2010; TEIXEIRA et al., 2016). A perda de massa total até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ está de acordo com a formação de óxido de cério (IV), CeO_2 , como resíduo final ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 68,27\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 68,41\%$).

4.2.4. Composto de praseodímio

As curvas TG–DSC para o composto de praseodímio são apresentadas na Figura 6. A primeira perda de massa entre 110 e $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente a um pequeno e largo evento endotérmico (120 - $190\text{ }^{\circ}\text{C}$), é atribuída à desidratação, com perda de $2\text{ H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 6,63\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 6,69\%$).

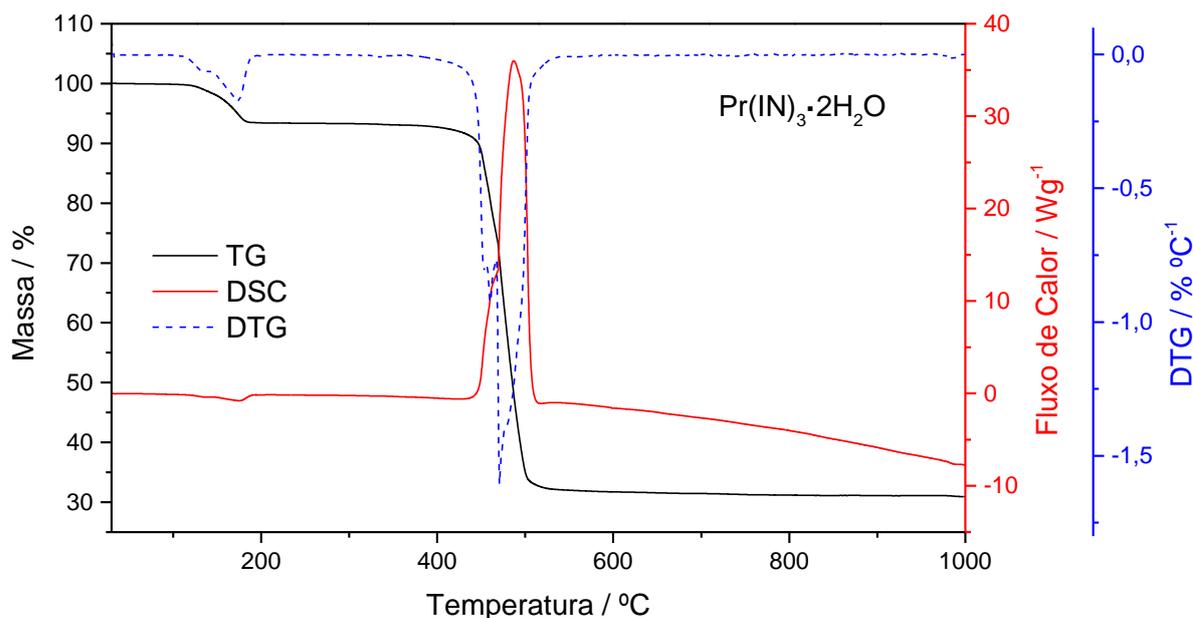


Figura 6 – Curvas TG–DSC do composto de praseodímio ($m_i = 10,0822$ mg).
(Fonte: Próprio autor).

O composto anidro é estável até 400 °C e acima desta temperatura a decomposição térmica ocorre em uma etapa, no entanto com indício de eventos sobrepostos entre 400-510, e uma etapa lenta entre 510-720 °C, com perdas de 61,14% e 1,06%, respectivamente. A primeira etapa ocorre através de um processo rápido, associado a um grande e acentuado pico exotérmico a 490 °C, com ombro a 470 °C na curva DSC. Este evento é atribuído à oxidação de matéria orgânica e/ou produtos gasosos gerados durante a decomposição térmica juntamente com a reação oxidativa parcial de Pr(III) a Pr_6O_{11} , com formação de pequena quantidade de resíduo carbonáceo.

A última etapa é atribuída à oxidação do resíduo carbonáceo. Nenhum evento térmico é observado nesta etapa, provavelmente porque o calor envolvido não é suficiente para produzir um evento térmico, devido à pequena quantidade de resíduo e à perda de massa que ocorre muito lentamente. A perda de massa total até 720 °C está de acordo com a formação de óxido de praseodímio, Pr_6O_{11} , como resíduo final (Calc. = 62,03%, TG = 62,20%).

4.2.5. Composto de térbio

Para o composto térbio (Figura 7) a primeira perda de massa é atribuída à desidratação com perda de 2 H_2O , e ocorre em uma única etapa de perda de massa, associada ao pico endotérmico ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 6,42\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 6,49\%$).

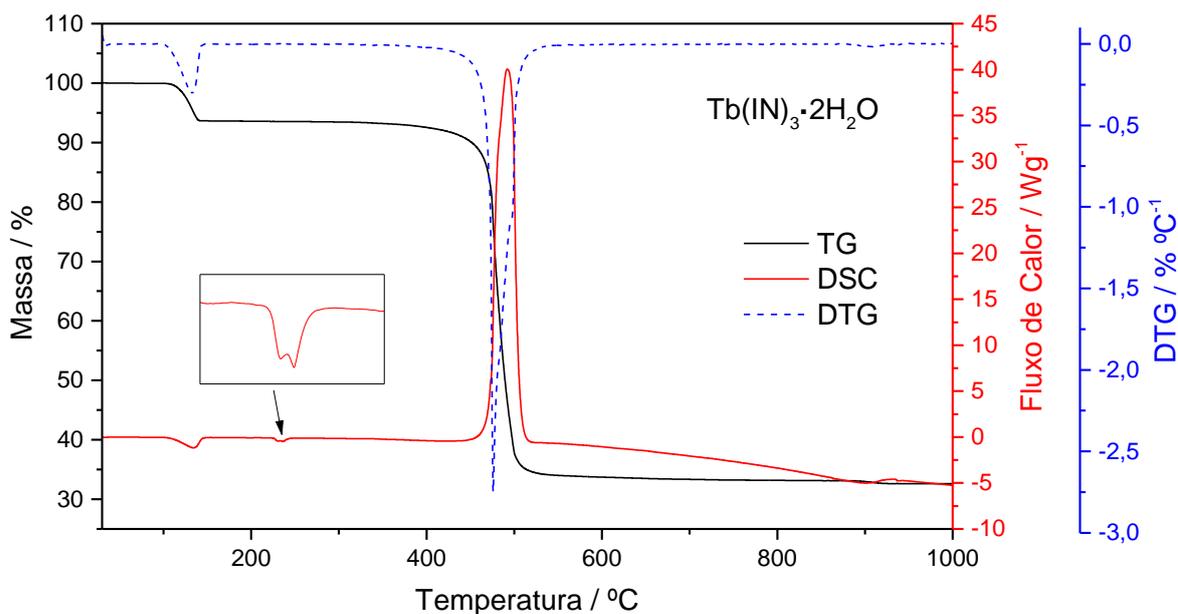


Figura 7 - Curvas TG–DSC do composto de térbio ($m_i = 10.0042$ mg).
(Fonte: Próprio autor).

Na segunda etapa de perda de massa, observa-se um processo rápido, correspondendo a um grande pico exotérmico que é atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou dos gases gerados durante a decomposição térmica, e à oxidação parcial do Tb(III) a Tb(IV), com a formação de Tb_4O_7 e uma pequena quantidade de resíduo carbonizado. A última etapa é atribuída à oxidação do resíduo carbonizado, com a formação de óxido de térbio, Tb_4O_7 , como resíduo ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 66,70\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 66,89\%$). Não é possível detectar na curva DSC um evento térmico associado a esta etapa, provavelmente porque a quantidade de resíduo carbonáceo é tão pequena que o calor liberado não é suficiente para sensibilizar o termopar.

O último evento de perda de massa ($\Delta m_{\text{Calc.}} = 2,14\%$, $\Delta m_{\text{TG}} = 0,51\%$) que ocorre entre 880 - 920 °C, correspondendo a um pequeno evento endotérmico na curva DSC, é atribuído à redução parcial de Tb_4O_7 [uma mistura óxidos de Tb(III) e Tb (IV)] a Tb_2O_3 por carvão residual ou material carbonizado de etapas de decomposição anteriores, conforme equação 6:



Os picos endotérmicos, sem perda de massa, observados na curva DSC foram atribuídos à transição de fase do composto. Este fenômeno foi investigado em mais detalhes empregando DSC, e será discutido na seção correspondente.

4.2.6. Compostos de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y

As curvas TG–DSC são apresentadas da Figura 8 à Figura 19. Para todos os compostos, exceto Lu, a primeira perda de massa é atribuída à desidratação com perda de 2 H₂O. Esta etapa está também associada a picos endotérmicos na curva DSC (exceto para Sm e Nd que apresentam uma endoterma).

Para os compostos na forma anidra, a segunda etapa de perda de massa ocorre por meio de um processo rápido (embora todos sejam formados pela sobreposição de pelo menos duas etapas, como pode ser observado na curva DTG), correspondendo à oxidação da matéria orgânica do ligante e/ou dos gases produzidos durante a decomposição térmica, com a formação de dioxicarbonato de lantanídeo (Ln₂O₂CO₃) e resíduo carbonizado, também associados a picos exotérmicos na curva DSC. A formação do derivado de carbonato nesta etapa foi confirmada quando uma solução de ácido clorídrico foi adicionada em amostras aquecidas até a temperatura mostrada pelas curvas TG-DSC correspondentes, e houve a formação de bolhas devido à liberação de gás CO₂.

A última etapa que ocorre como um processo lento, e que está associada a um pequeno e largo evento exotérmico, é atribuída à oxidação do resíduo carbonizado e uma endoterma relativa à decomposição térmica do derivado carbonato, com a formação do respectivo óxido, Ln₂O₃ (Ln = Dy ao Lu) e Y₂O₃.

Embora exista uma grande similaridade nos perfis das curvas TG-DSC desses compostos, os intervalos de temperatura, as variações de massa e a temperatura dos picos observados em cada etapa dessas são únicas para cada composto. Sendo assim, a Tabela 4 resume os dados termoanalíticos (TG-DSC e DSC) para todos os compostos estudados.

Além dos eventos térmicos associados a variações de massa na curva TG, os compostos de Eu, Gd, Dy e Tb também exibem eventos endotérmicos sem perda de massa, que foram associados à transição de fase dos compostos. Estes fenômenos estão descritos na seção DSC.

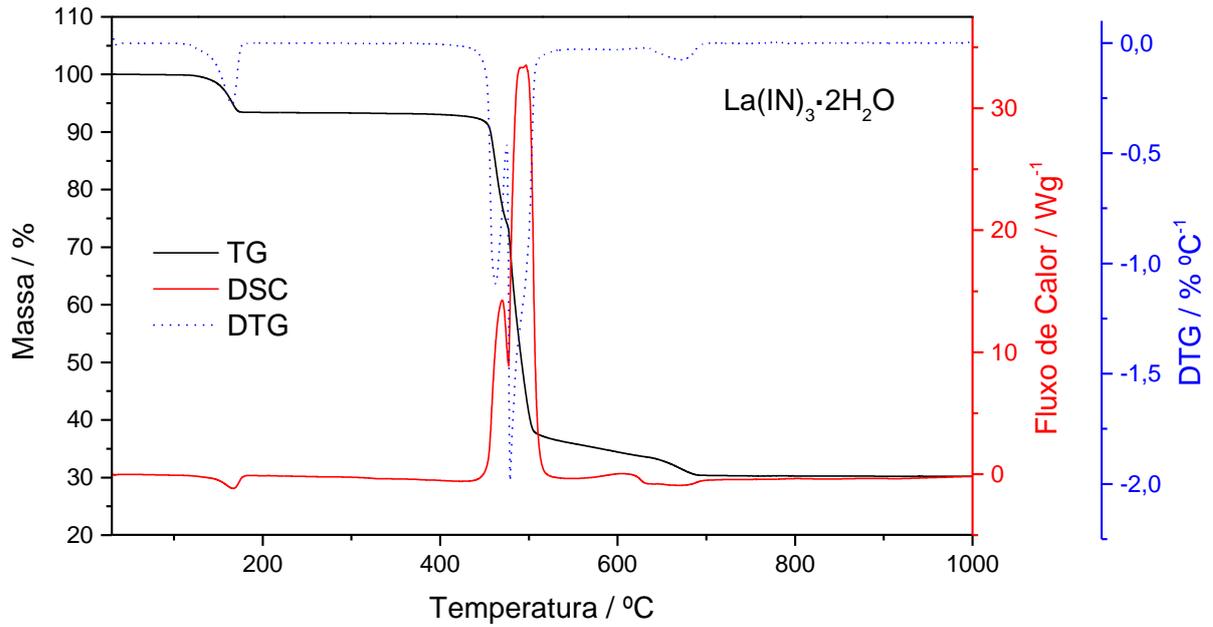


Figura 8 – Curvas TG–DSC do composto de lantânio ($m_i = 10,0172 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

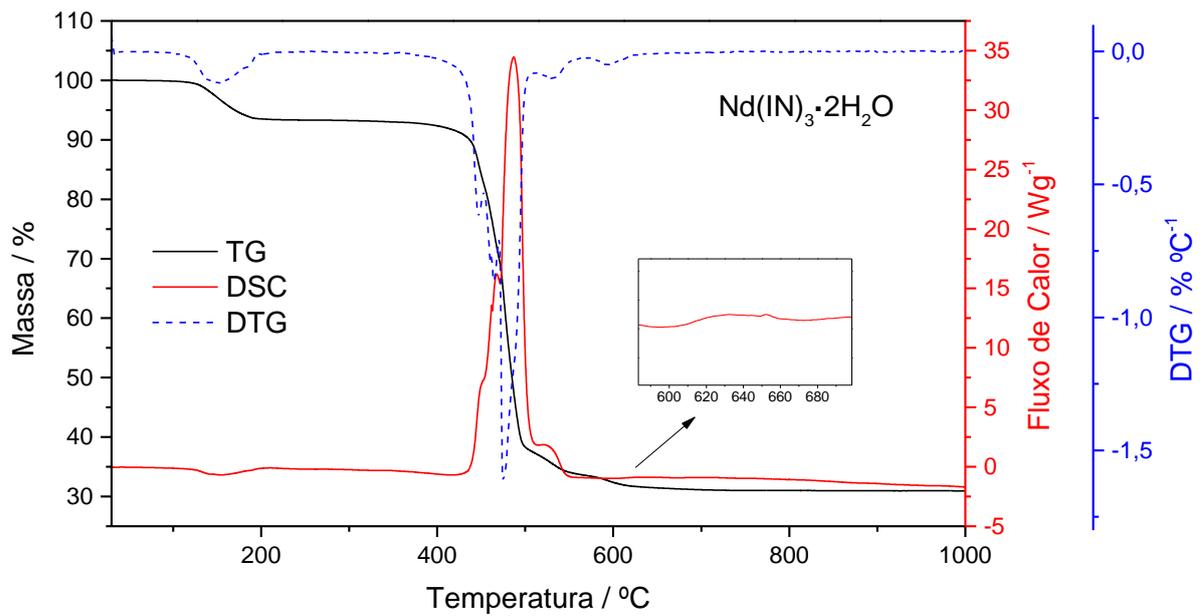


Figura 9 – Curvas TG–DSC do composto de neodímio ($m_i = 9,9793 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

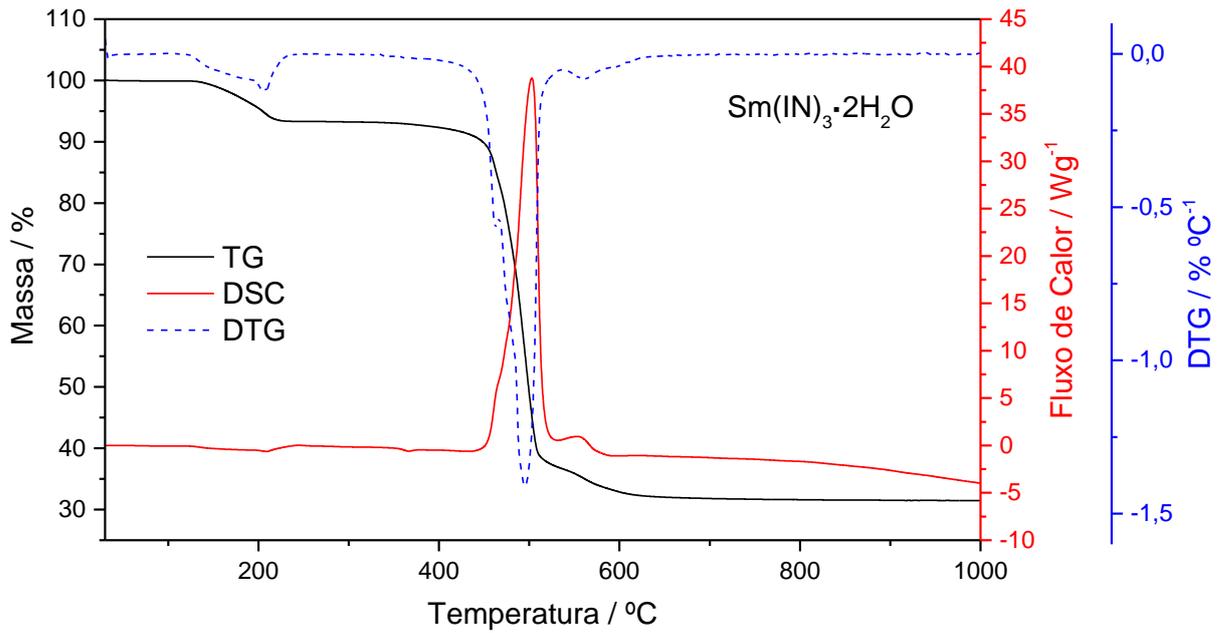


Figura 10 – Curvas TG–DSC do composto de samário ($m_i = 9,9682$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

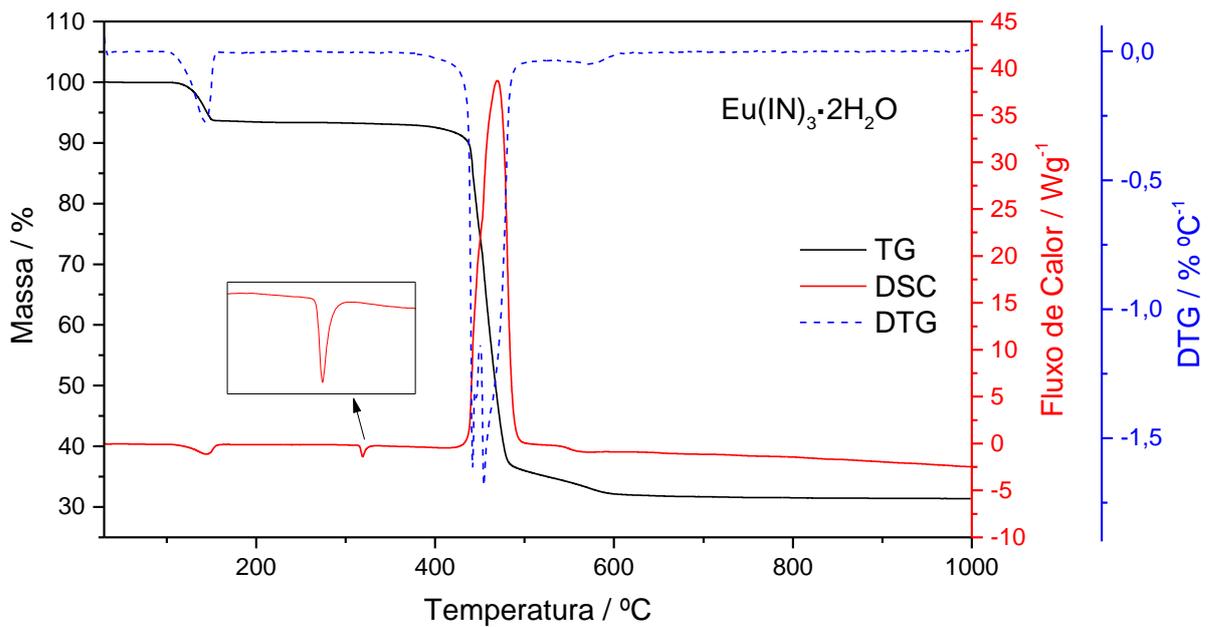


Figura 11 – Curvas TG–DSC do composto de európio ($m_i = 10,0662$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

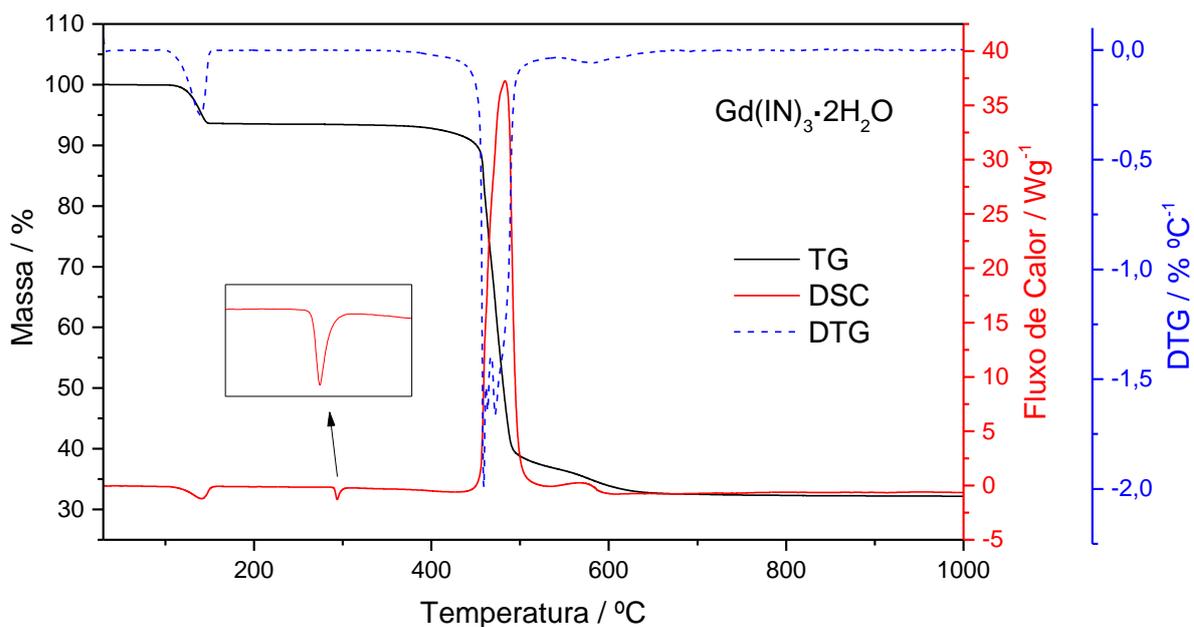


Figura 12 – Curvas TG–DSC do composto de gadolínio ($m_i = 10,0952 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

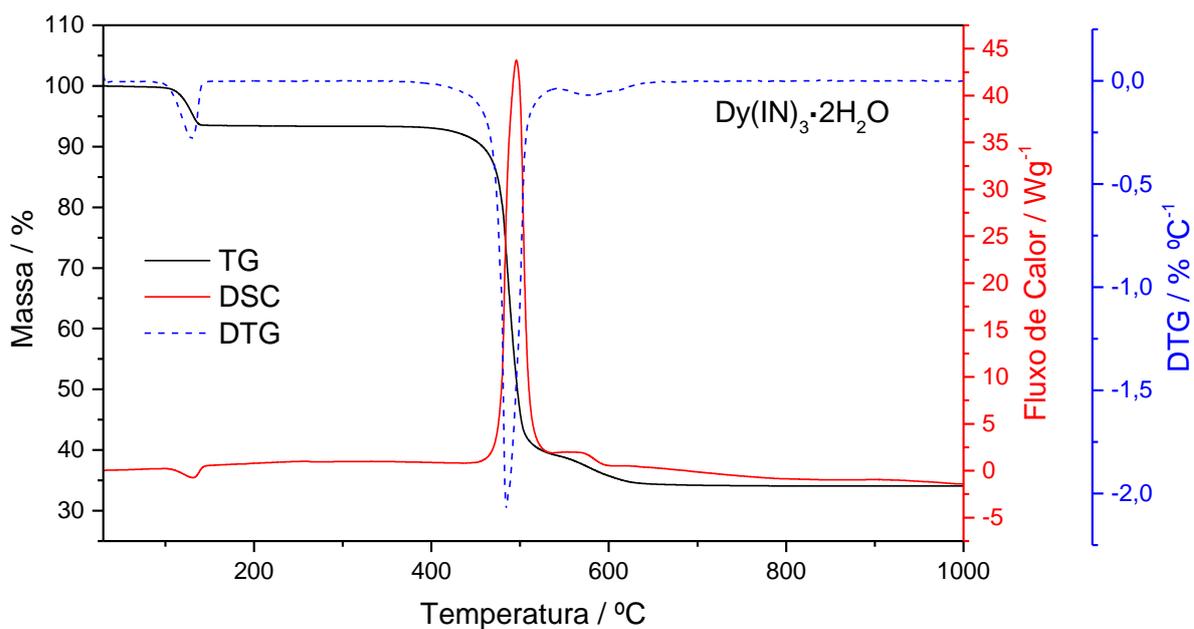


Figura 13 - Curvas TG–DSC do composto de disprósio ($m_i = 9,9876 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

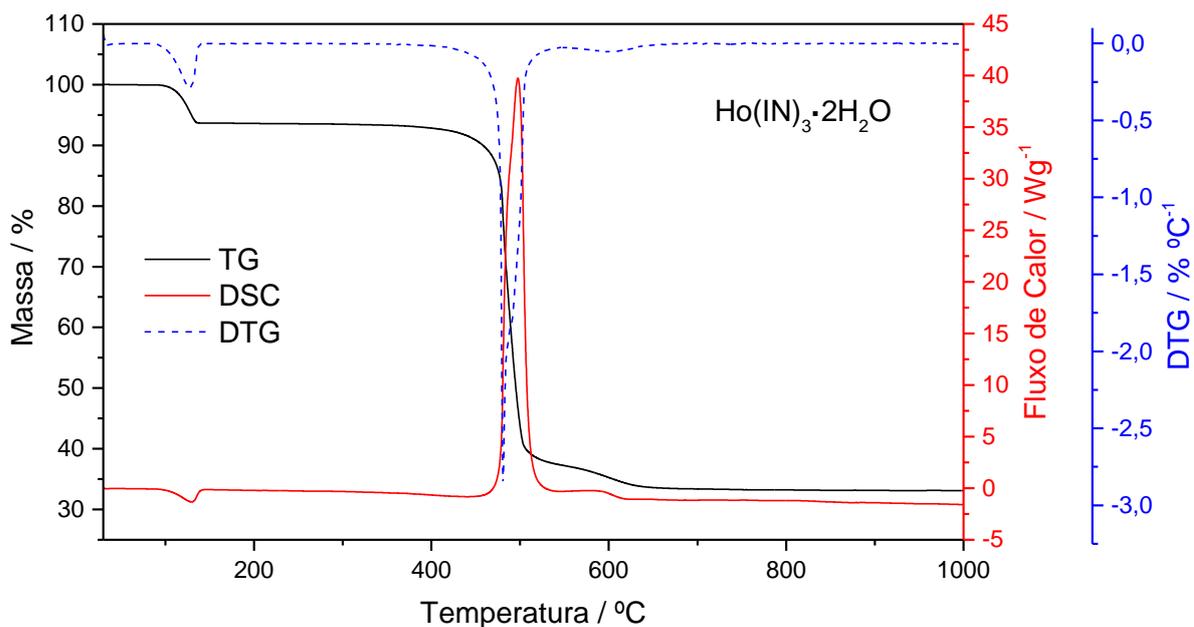


Figura 14 - Curvas TG–DSC do composto de hólmio ($m_i = 9.9280 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

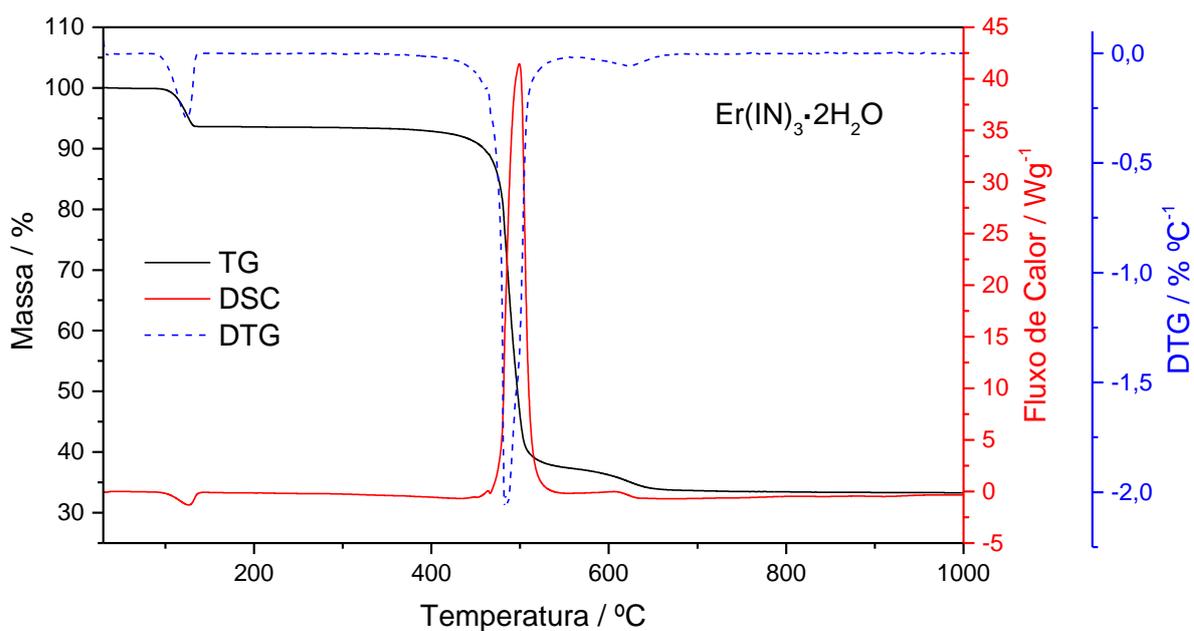


Figura 15 - Curvas TG–DSC do composto de érbio ($m_i = 9.9632 \text{ mg}$; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

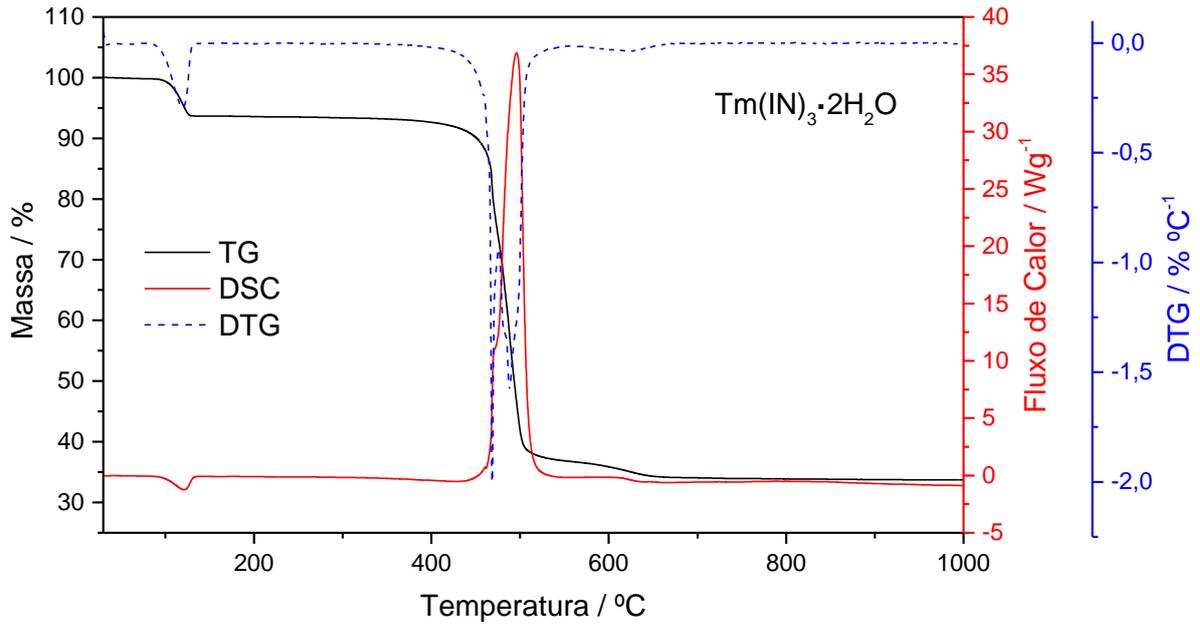


Figura 16 - Curvas TG–DSC do composto de túlio ($m_i = 9.9911$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

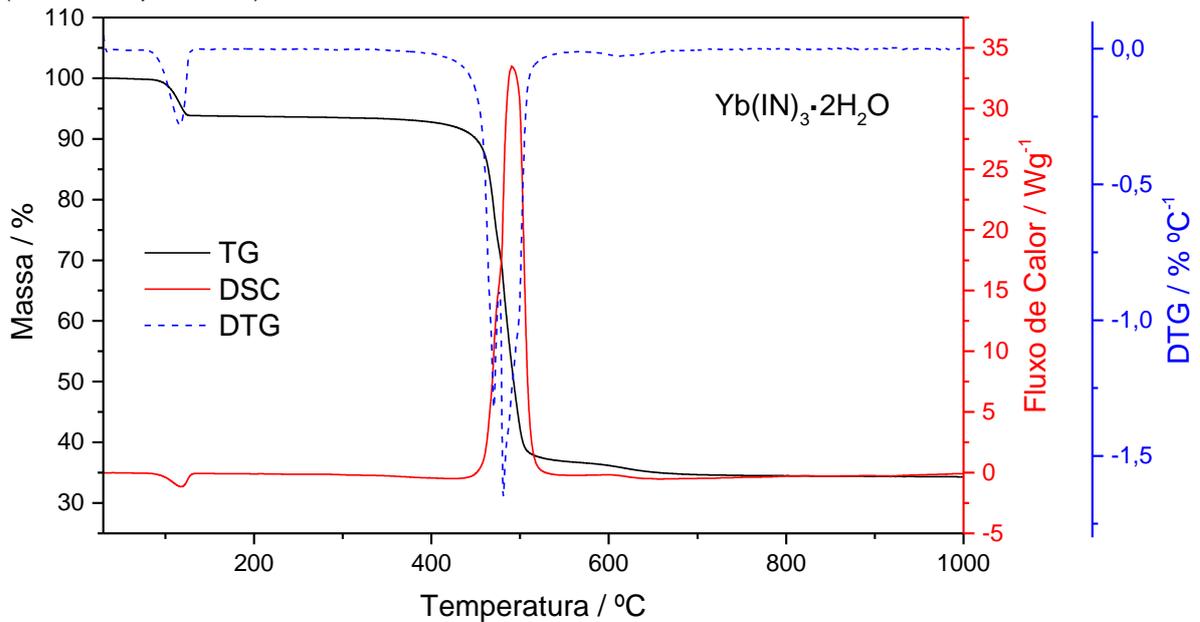


Figura 17 - Curvas TG–DSC do composto de itérbio ($m_i = 9.9941$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

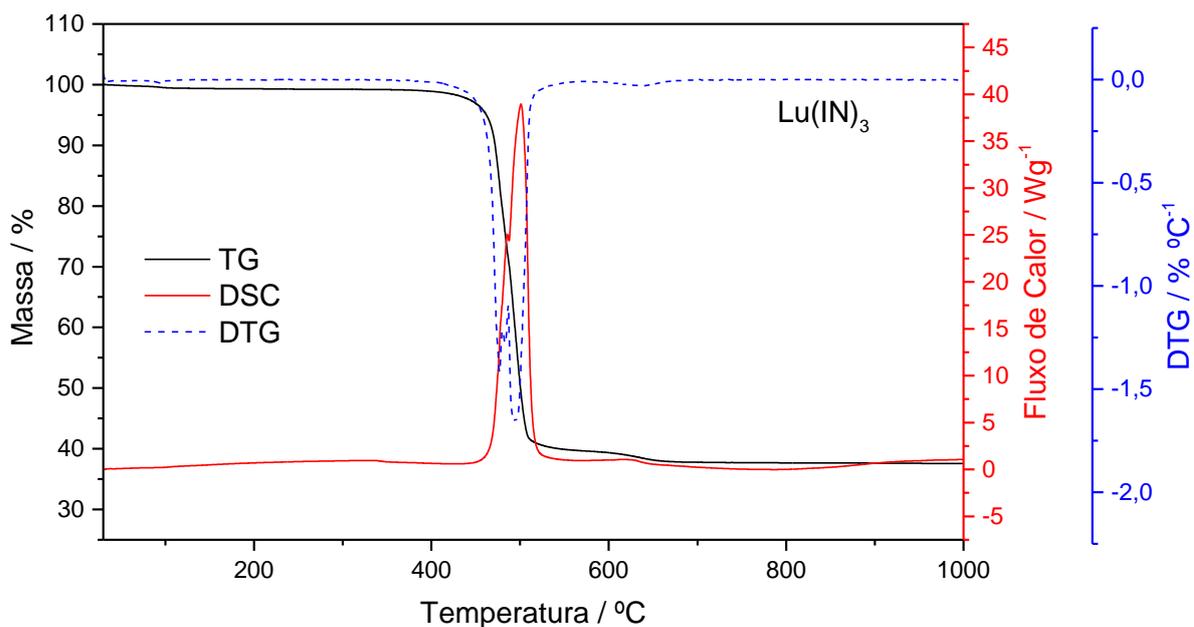


Figura 18 - Curvas TG–DSC do composto de lutécio ($m_i = 10.0174$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

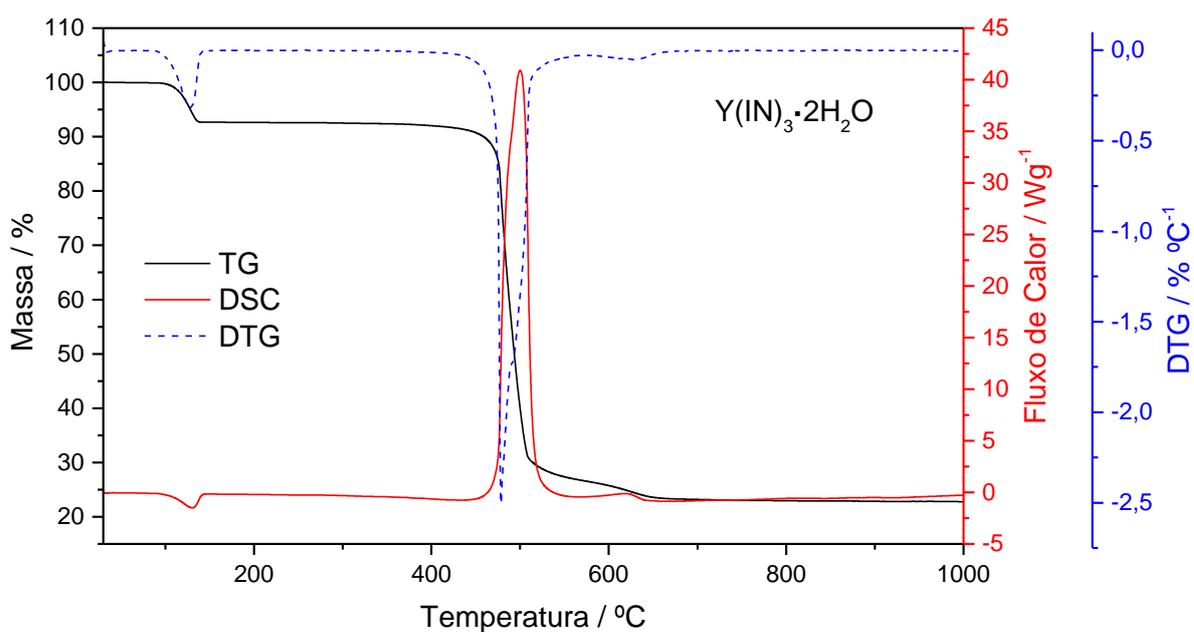


Figura 19 - Curvas TG–DSC do composto de ítrio ($m_i = 10.0056$ mg; exo \uparrow).
(Fonte: Próprio autor).

Tabela 4 – Dados termoanalíticos dos isonicotinatos de lantanídeos e ítrio.

Composto		Etapas			Trans. Fase
		Primeira	Segunda	Terceira	
La(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	110-175	430 – 415	510-695	—
	T _p / °C	170↓	470 e 495 ↑	570↑**	—
	Δm / %	6,70	55,63	7,45	—
Ce(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	110 – 180	340 – 450	—	—
	T _p / °C	170↓	440 ↑	—	—
	Δm / %	6,77	61,64	—	—
Pr(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	110 – 190	400-510	510-720	—
	T _p / °C	120 – 190*↓	490 ↑	—	—
	Δm / %	6,69	61,14	1,06	—
Nd(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	110-200	370 – 410	510-690	—
	T _p / °C	150*↓	470 e 490 ↑	640↑**	—
	Δm / %	6,71	55,45	6,87	—
Sm(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	125-230	360 – 520	520-715	—
	T _p / °C	210*↓	505 ↑	530	—
	Δm / %	6,73	55,18	6,54	—
Eu(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	110-160	375 – 490	490-690	—
	T _p / °C	145↓	470 ↑	555	319↓
	Δm / %	6,65	56,49	5,44	—
Gd(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	105-155	345 – 495	495-690	—
	T _p / °C	140↓	485 ↑	570↑	—
	Δm / %	6,54	54,46	6,74	—
Tb(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	105-145	345-520	520-680	—
	T _p / °C	135↓	495↑	—	228 e 235↓
	Δm / %	6,49	58,85	1,55	—
Dy(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	95-145	390-515	515-680	—
	T _p / °C	130↓	500↑	570↑	183↓
	Δm / %	6,60	53,24	6,84	—
Ho(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	90-140	370-515	515-680	—
	T _p / °C	130↓	500↑	590↑	—
	Δm / %	6,49	54,54	5,84	—
Er(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	95-140	375-515	515-720	—
	T _p / °C	125↓	495↑	610↑	—
	Δm / %	6,50	54,27	5,86	—
Tm(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	85-135	370-510	510-720	—
	T _p / °C	120↓	500↑	610↑	—
	Δm / %	6,55	55,15	4,53	—
Yb(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	80-130	380-510	510-720	—
	T _p / °C	120↓	495↑	600↑	—
	Δm / %	6,39	55,48	3,75	—
Lu(IN) ₃	θ / °C	—	390-515	515-680	—
	T _p / °C	—	500↑	620↑	—
	Δm / %	—	59,20	3,42	—
Y(IN) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	90-145	390-515	515-710	—
	T _p / °C	130↓	500↑	620↑	—
	Δm / %	7,49	62,58	7,05	—

IN = isonicotinato; ↓ endotérmico, ↑ exotérmico; * endoterma; ** exoterma; — ausente

4.2.7. Análise dos gases liberados (EGA)

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica de isonicotinatos de lantanídeos e ítrio foram monitorizados por FTIR e em todos os compostos foram detectados vapor de água, amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), sugerindo que o ligante é completamente degradado durante a decomposição térmica desses compostos. Os espectros de IV dos produtos gasosos detectados durante a decomposição térmica do composto de lantânio, como representativos de todos os compostos sintetizados neste trabalho, são apresentados na Figura 20.

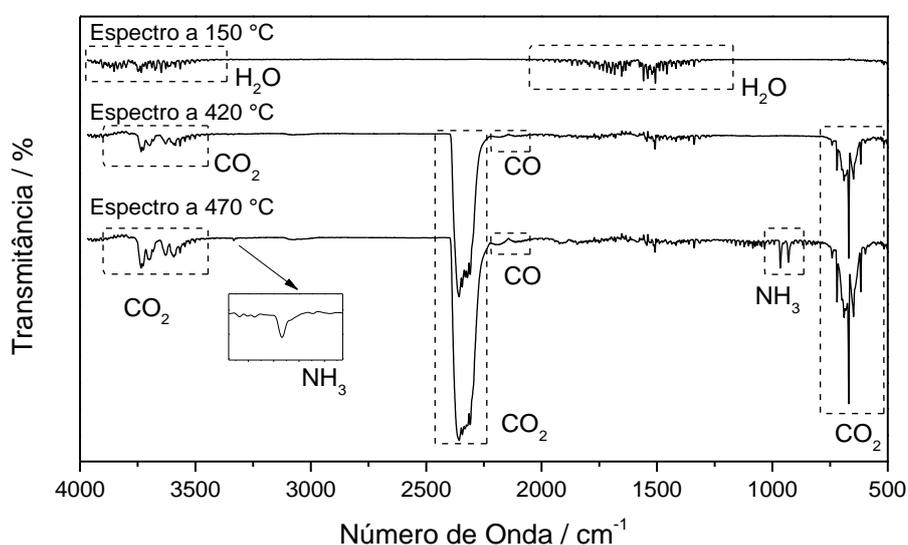


Figura 20 – Espectros na região do IV dos gases liberados durante a decomposição térmica do composto $\text{La}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.
(Fonte: Próprio autor)

Estes dados sugerem que, embora o comportamento térmico dos compostos difira entre si, formando dois grupos principais, a influência do metal presente no composto se limita à estabilidade térmica do composto anidro, não influenciando, aparentemente, os produtos de degradação térmica. Isto sugere que todos os compostos devem se decompor por mecanismos similares considerando cada grupo de comportamento térmico descrito.

4.2.8. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC em atmosfera de ar (medidas até 350 °C) são mostradas na Figura 21. Estas curvas mostram picos endotérmicos atribuídos à desidratação e transições de fase reversíveis. A Tabela 5 resume os resultados das análises de DSC.

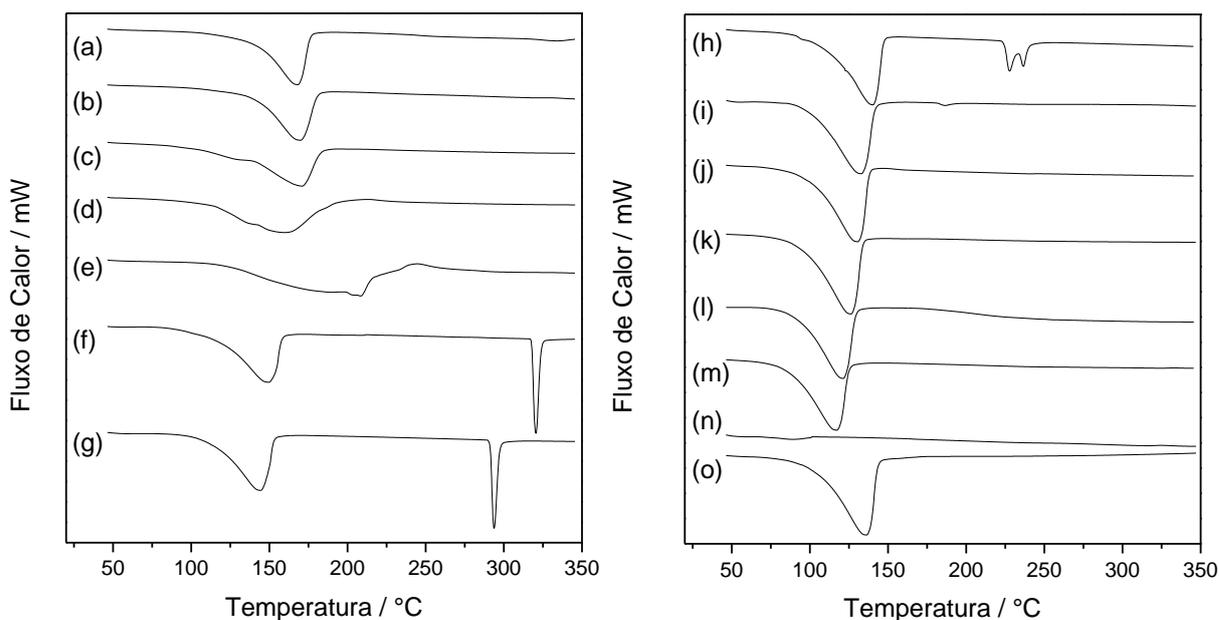


Figura 21 – Curva DSC para os compostos de lantanídeos e ítrio em atmosfera de ar seco dos compostos (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu e (o) Y.

(Fonte: Próprio autor).

Tabela 5 - Eventos térmicos observados nas curvas DSC dos compostos estudados

Compostos	Evento térmico (DSC)			
	Desidratação		Transição	
	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
La(IN) ₃ ·2H ₂ O	171	103,6	–	–
Ce(IN) ₃ ·2H ₂ O	170	110,6	–	–
Pr(IN) ₃ ·2H ₂ O	173	121,0	–	–
Nd(IN) ₃ ·2H ₂ O	160	129,8	–	–
Sm(IN) ₃ ·2H ₂ O	209	161,9	–	–
Eu(IN) ₃ ·2H ₂ O	150	108,9	320	26,4
Gd(IN) ₃ ·2H ₂ O	143	109,5	294	26,0
Tb(IN) ₃ ·2H ₂ O	137	112,0	228/237	20,0*
Dy(IN) ₃ ·2H ₂ O	135	122,9	–	0,6
Ho(IN) ₃ ·2H ₂ O	125	125,7	–	–
Er(IN) ₃ ·2H ₂ O	131	121,3	–	–
Tm(IN) ₃ ·2H ₂ O	128	116,4	–	–
Yb(IN) ₃ ·2H ₂ O	122	113,5	–	–
Lu(IN) ₃	–	–	–	–
Y(IN) ₃ ·2H ₂ O	138	118,5	–	–

T_p = temperatura de pico; *entalpia medida para os dois picos

A reversibilidade da transição de fase foi confirmada por curvas de DSC cíclico (aquecimento/resfriamento). A Figura 22 mostra o ciclo para o composto de gadolínio, cujo comportamento é semelhante à transição observada para o composto de Eu.

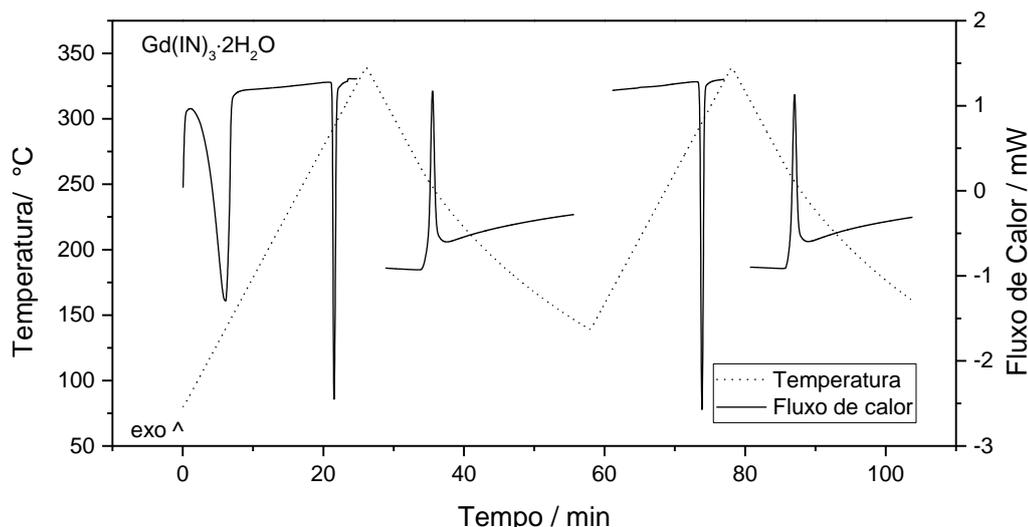


Figura 22 – DSC cíclico de aquecimento/resfriamento/aquecimento para o composto de gadolínio como representativo.
(Fonte: Próprio autor).

Já para o composto de térbio, dois picos endotérmicos de transição de fase foram observados na curva DSC a 228 e 237 °C (Figura 23). Quando este foi submetido ao experimento de DSC cíclico, foi possível observar no segundo ciclo de aquecimento apenas um pico endotérmico. Isso dá indícios de que o composto foi obtido como uma mistura de duas fases cristalinas distintas, e que quando submetido ao aquecimento, uma fase se converte na outra. A curva cíclica também evidencia que a transição de fase com pico endotérmico em 234 °C é reversível.

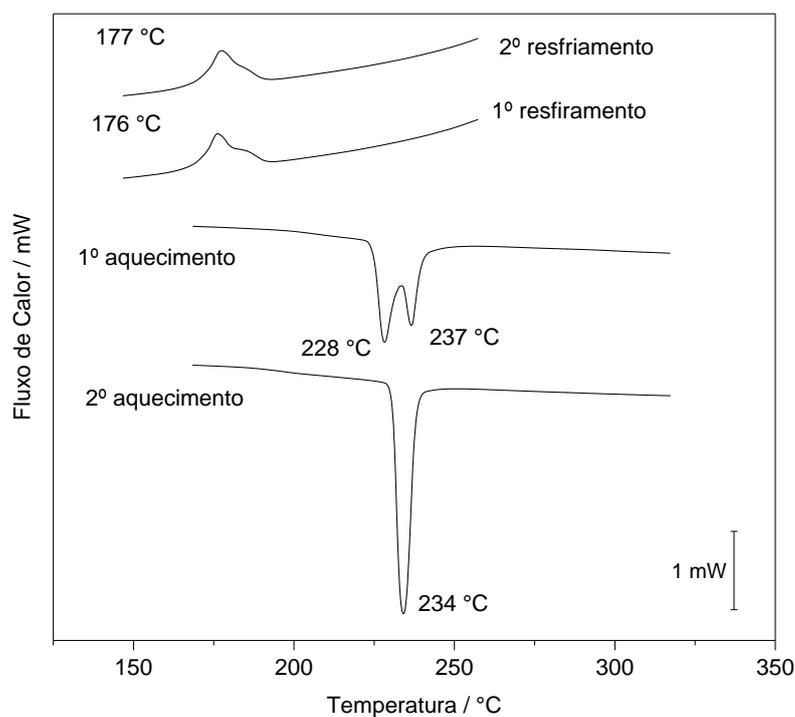


Figura 23 - DSC cíclico de aquecimento/resfriamento/aquecimento para o composto de térbio.
(Fonte: próprio autor)

Com base nos dados obtidos das curvas DSC, foi avaliada ainda a existência de uma possível correlação entre a entalpia de desidratação e o raio iônico do metal em cada composto. Pode-se notar, observando-se a Figura 24, que há um aumento na entalpia de desidratação à medida em que se analisa os compostos de lantânio ao samário.

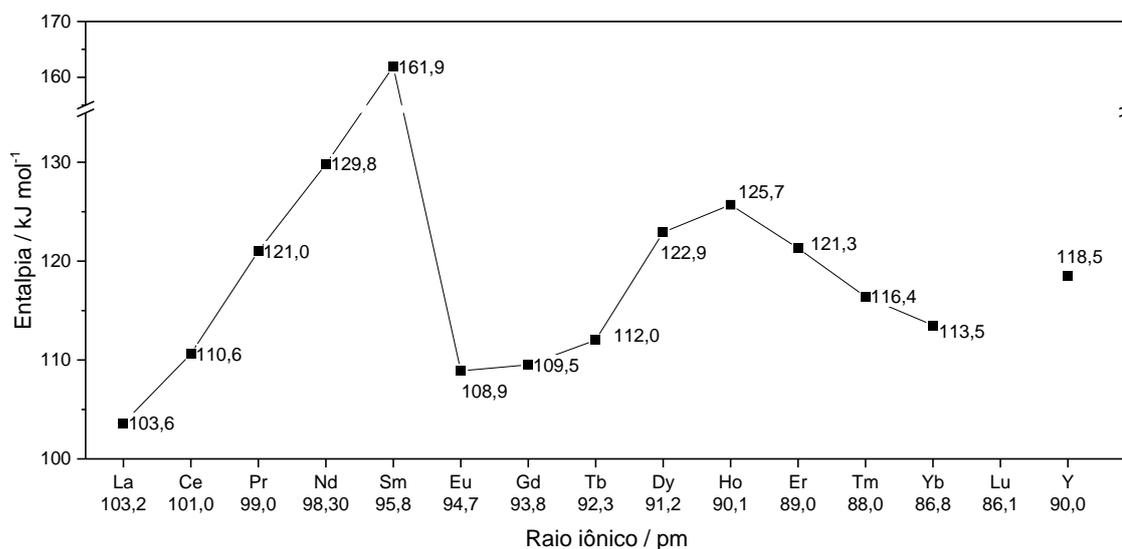


Figura 24 – Entalpias de desidratação em função do íon metálico em cada composto, calculadas a partir das curvas DSC.
(Fonte: Próprio autor).

A crescente entalpia de desidratação observada até o composto de samário possivelmente está associada ao fenômeno da contração lantanídica. Esse fenômeno é definido como a diminuição do raio iônico destes metais com o aumento do número atômico na série (La ao Lu) (ABRÃO, 1994). Essa diminuição é resultado do baixo poder de blindagem dos elétrons 4f, que resulta em um aumento crescente na carga nuclear efetiva dos íons, o que associado à diminuição do raio iônico pode conduzir a uma maior força de atração das moléculas de água nos compostos sintetizados. Este fator poderia justificar a maior energia necessária para a desidratação.

No composto de európio, a entalpia de desidratação volta a diminuir para um valor próximo ao do composto de cério. Ainda assim, é possível observar uma nova tendência de aumento da entalpia de desidratação na série de compostos do que vai do Eu ao Ho, a qual pode estar associada ao mesmo fenômeno anteriormente descrito, embora seja menos acentuada.

A partir do composto de hólmio, surge uma tendência de diminuição da entalpia de desidratação que se segue até o composto de itérbio. Embora aparentemente contradiga o argumento levantado sobre o fenômeno da contração lantanídica, esta

diminuição na entalpia de desidratação pode estar associada, neste caso, a efeitos estéricos dos ligantes coordenados ao íon metálico (resultantes da contração dos íons), que possivelmente impedem uma aproximação mais efetiva das moléculas de água da esfera de coordenação do metal, tornando a ligação mais fraca. Isto pode ainda também ser a possível explicação para o fato do composto de Lu ter sido obtido na forma anidra.

Uma outra hipótese que pode ser levantada é que a diferença observada nas entalpias de desidratação para os compostos de európio, gadolínio, térbio e disprósio pode estar associada a fatores relacionados à fase cristalina em que esses compostos foram obtidos, uma vez que apresentam eventos endotérmicos de transição de fase na curva DSC. Além disso, o íon de gadolínio, em especial, apresenta características geralmente discrepantes dos demais lantanídeos por ser o elemento central desta série, fato que se reflete nas características de seus compostos (LAING, 2009). Isso se dá pela configuração eletrônica do íon, que apresenta o subnível *4f* semipreenchido, o que lhe garante uma maior estabilidade (COTTON, 2009). Esta mesma característica pode ainda estar associada à estabilidade térmica observada para o composto de gadolínio, a segunda menor da série de compostos estudados (345 °C), superior apenas ao composto de cério (340 °C). No entanto mais evidências são necessárias antes de se tirar qualquer conclusão a esse respeito.

4.2.9. Microscopia DSC

As micrografias na Figura 25 mostram alterações visíveis no aspecto dos cristais, enquanto o composto de gadolínio é aquecido no DSC. O primeiro evento térmico atribuído à desidratação (~140 °C) provoca uma ligeira alteração na opacidade do cristal, que passa de ligeiramente translúcido a branco opaco entre 100 e 150 °C. Em torno de 295 °C, o composto passa pela transição de fase e é possível observar a contração dos cristais, possivelmente devido a um rearranjo da rede cristalina, como ilustrado na Figura 25 (294,5 e 300 °C, respectivamente).

O mesmo experimento foi realizado com o composto de térbio (Figura 26), e um comportamento semelhante foi observado.

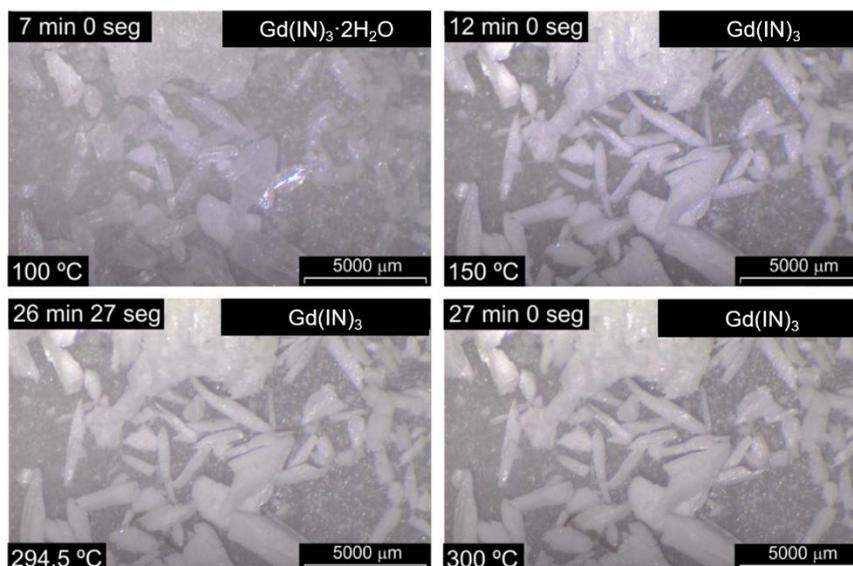


Figura 25 – Micrografias obtidas durante o aquecimento do composto de gadolínio evidenciando a mudança do aspecto visual dos cristais durante a desidratação (superior esquerda/direita) e transição de fase (inferior esquerda/direita).
(Fonte: Próprio autor).

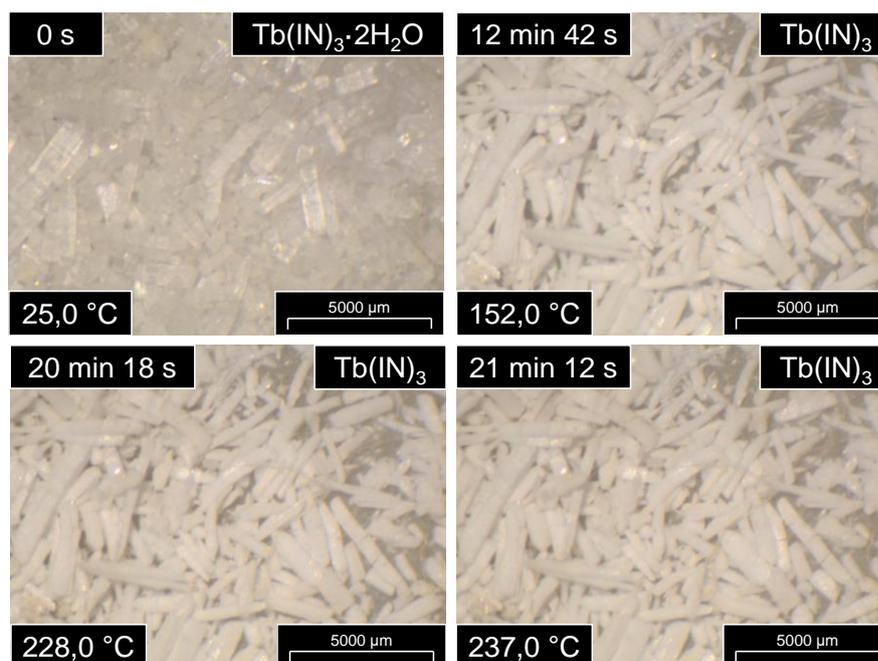


Figura 26 – Micrografias obtidas em diferentes temperaturas durante o aquecimento do composto de térbio.

4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do isonicotinato de sódio e dos isonicotinatos de lantanídeos são apresentados na Figura 27. A análise das bandas de absorção tem enfoque principalmente na faixa de $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, porque esta região é potencialmente mais informativa na tarefa de atribuir os sítios e modos de coordenação.

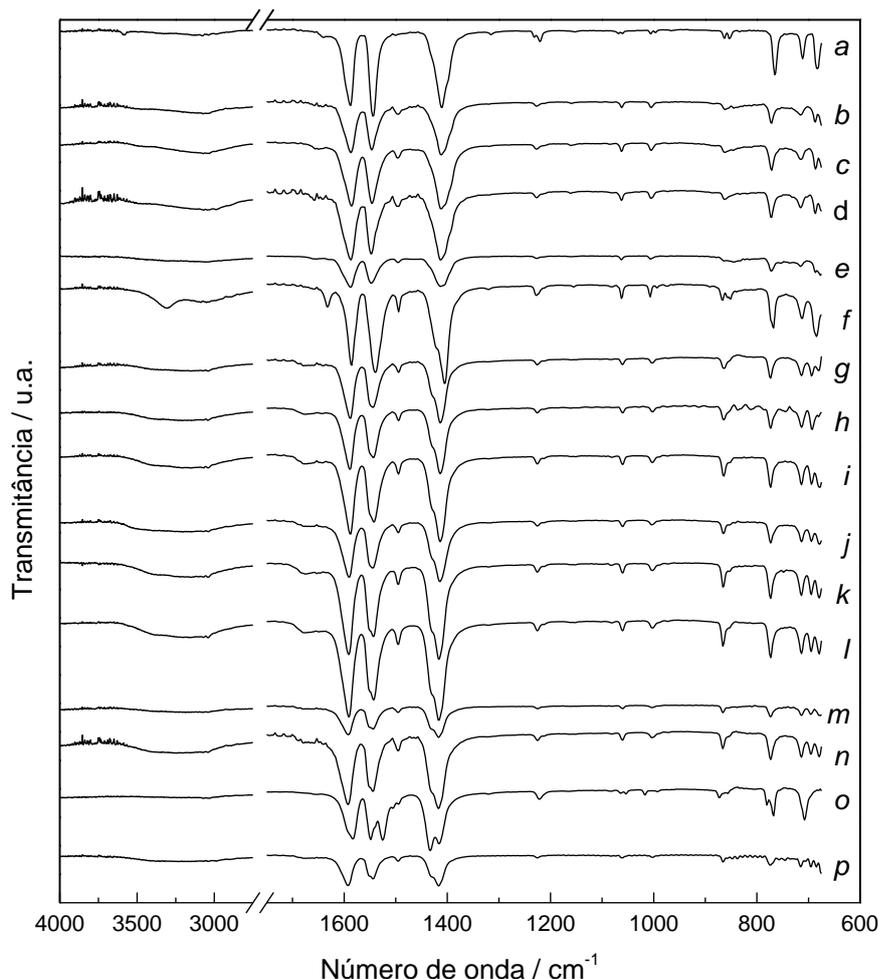


Figura 27 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o (a) isonicotinato de sódio e compostos de (b) La, (c) Ce, (d) Pr, (e) Nd, (f) Sm, (g) Eu, (h) Gd, (i) Tb, (j) Dy, (k) Ho, (l) Er, (m) Tm, (n) Yb, (o) Lu e (p) Y.
(Fonte: Próprio autor).

As frequências de interesse e atribuições dos modos vibracionais são apresentadas na Tabela 6. Para o isonicotinato de sódio, as bandas em 1542 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} são atribuídas às frequências de estiramento assimétrico ($\nu_{\text{assCO}_2^-}$) e simétrico ($\nu_{\text{simCO}_2^-}$) dos grupos carboxilato, respectivamente (NAKAMOTO, 1997; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). Para os compostos sintetizados, estas frequências estão localizadas entre $1547\text{--}1539$ e $1414\text{--}1404\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Estas bandas de absorção são úteis na determinação do modo de coordenação do grupo carboxilato, uma vez que são muito sensíveis à estrutura desse grupo, e podem ser deslocadas para frequências mais altas ou baixas de acordo com alguns fatores, dentre eles a característica do metal ou ligante, e os seus modos de coordenação (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

Tabela 6 – Dados espectroscópicos para o isonicotinato de sódio e os compostos com lantanídeos e ítrio.

Composto	FTIR		
	$(\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2^-)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{sim}}\text{CO}_2^-/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
NaIN	1542	1410	132
La(IN) ₃ ·2H ₂ O	1547	1412	135
Ce(IN) ₃ ·2H ₂ O	1545	1411	134
Pr(IN) ₃ ·2H ₂ O	1546	1413	133
Nd(IN) ₃ ·2H ₂ O	1547	1414	133
Sm(IN) ₃ ·2H ₂ O	1539	1404	135
Eu(IN) ₃ ·2H ₂ O	1543	1414	129
Gd(IN) ₃ ·2H ₂ O	1543	1414	129
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	1547	1416	131
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	1545	1416	129
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	1543	1417	126
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	1543	1417	127
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	1545	1417	128
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	1549/1525	1415/1433	134/92
Lu(L) ₃	1545	1417	128
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	1545	1411	134

IN = isonicotinato; $\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2^-$ e $\nu_{\text{sim}}\text{CO}_2^-$ = frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente.

Baseado em determinações estruturais (por métodos cristalográficos) é possível determinar quatro padrões distintos de comportamento para o grupo carboxilato, como mostrado na Figura 28. As estruturas iônica, bidentada quelante e bidentada em ponte (tipos I, III e IV, respectivamente) apresentam certa semelhança entre si em seus espectros IV. No entanto, todos os três diferem acentuadamente daqueles dos carboxilatos do tipo II (ligante carboxilato monodentado).

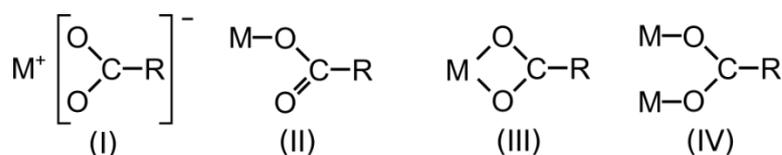


Figura 28 – Estrutura de compostos metal-carboxilato de acordo com o tipo de interação metal-ligante. (I) Forma iônica ou não coordenada, (II) coordenação monodentada, (III) coordenação bidentada quelante e (IV) coordenação bidentada em ponte.

(Fonte: Próprio autor).

Em carboxilatos iônicos, o átomo de metal interage igualmente com ambos os átomos de oxigênio. A molécula com este tipo de coordenação possui um eixo de simetria de rotação C_2 (DESSEYN, 2010), isto é, a rotação em torno do eixo C–R em 180° produz uma configuração molecular exatamente igual à original. O grupo carboxilato também retém a simetria C_2 quando atua como um ligante bidentado em ponte ou como bidentado quelante. Sendo assim, do ponto de vista da simetria, não

se poderia esperar que as frequências de CO_2^- de tais estruturas fossem muito diferentes das observadas no espectro de íons livres. Os derivados com ligantes carboxilato monodentados têm menor simetria (C_s), e, portanto, pode-se esperar que seus espectros de IV sejam similares aos dos ácidos carboxílicos não dissociados.

A estratégia utilizada, portanto, é comparar a separação das bandas no grupo carboxilato livre (não coordenado, tomado como o sal de sódio do ligante – Figura 28 (I)) à separação observada para os compostos de coordenação. Deste modo, determinou-se que a diferença entre a banda de estiramento assimétrico e simétrico ($\Delta\nu = \nu_{\text{assCO}_2^-} - \nu_{\text{simCO}_2^-}$) para compostos de coordenação monodentados é muito maior quando comparado à separação observada para o sal de sódio. Já para compostos bidentados quelantes a diferença é menor que a do sal, e para compostos com modo de coordenação bidentado em ponte este valor é muito maior que nos bidentados e próximo ao observado para o sal (DEACON; PHILLIPS, 1980).

A análise das frequências em que ocorrem as bandas de $\nu_{\text{assCO}_2^-}$ e $\nu_{\text{simCO}_2^-}$ indica que a coordenação se dá através do carboxilato (NAKAMOTO, 1997), e a separação entre elas nos espectros de infravermelho sugerem que o modo de coordenação do grupo carboxilato ao metal é bidentado em ponte (DEACON; PHILLIPS, 1980), como pode ser visto na Tabela 6. Para o composto de lutécio, no entanto, o aparecimento de uma banda de absorção dividida para o estiramento assimétrico e simétrico sugere que o ligante isonicotinato se coordena ao centro metálico de dois modos distintos: em ponte ($\Delta\nu$ 134 cm^{-1}) e bidentado quelante ($\Delta\nu$ 92 cm^{-1}).

A coordenação em ponte está de acordo com o descrito na literatura para o compostos isonicotinato de lantânio e isonicotinato de cério, ambos dihidratados (KAY; MOORE; GLICK, 1972; MA et al., 1999). Segundo os estudos, que determinaram a estrutura dos compostos por difratometria de raios X do monocristal, os centros metálicos são alternadamente conectados entre si por quatro e dois ligantes isonicotinatos em ponte, formando uma estrutura polimérica unidimensional (Figura 29). O metal possui desta forma, número de coordenação igual a 8, completado pelos dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água coordenadas. As moléculas de água foram omitidas para maior clareza.

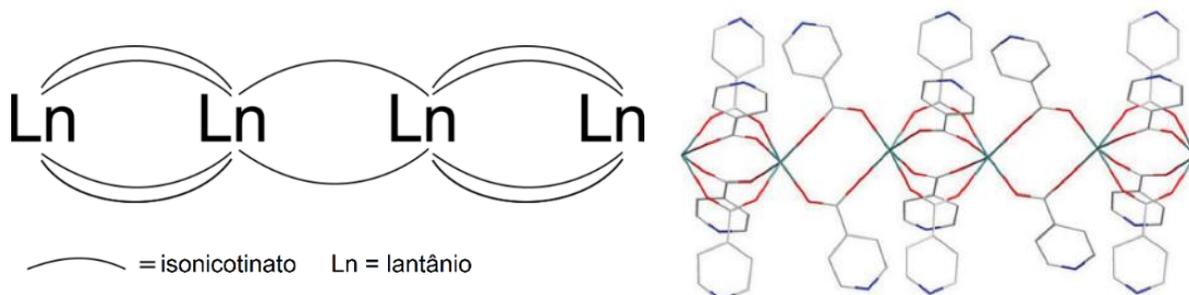


Figura 29 – Diagrama esquemático do modo de coordenação do isonicotinato de lantânio e cério dihidratado descrito na literatura.

[Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2014)]

Complexos de isonicotinato de gadolínio, térbio, disprósio e érbio descritos na literatura, com a mesma estequiometria aqui relatada, apresentam tanto ligantes quelantes como ligantes em ponte (ABDUL'MINEV et al., 1973; CHEN et al., 2007; MA et al., 1999; NAUMOVA et al., 2009; WANG et al., 2006), embora não tenha sido possível observar a divisão das bandas de vibração do grupo carboxilato que pudessem refletir a presença dos dois modos de coordenação nos mesmos compostos sintetizados neste trabalho.

4.4. Difractometria de raios X pelo método do Pó (DRXP)

Os padrões de difração de raios X (Figura 30) sugerem que todos os compostos apresentam estrutura cristalina. No entanto não há evidência de formação de compostos isomorfos devido às diferenças nas posições e intensidades dos picos de difração.

A cristalinidade destes compostos segue a ordem crescente Ce, Gd, Tb, Er, Tm, Dy, Sm, Eu, La, Y, Pr, Lu, Nd, Yb e Ho, de acordo com a área total do difratograma. A diferença no grau de cristalinidade dos compostos pode estar associada às condições de precipitação, que não foram rigorosamente controladas.

A fim de se avaliar a semelhança entre o isonicotinato de lantânio (KAY; MOORE; GLICK, 1972), cério (MA et al., 1999), praseodímio (NAUMOVA et al., 2009), gadolínio (CHEN et al., 2007), térbio (MA et al., 1999), disprósio (WANG et al., 2006) e érbio (ABDUL'MINEV et al., 1973), todos dihidratados, descritos na literatura e os sintetizado neste trabalho, foi realizada uma comparação entre os difratogramas de difração de raios X experimentais (obtidos pelo método do pó) e os difratogramas calculados a partir das estruturas cristalográficas determinadas por difração de raios X do monocristal, usando o software Mercury 3.10.1 (Figura 31 à Figura 37). Estes difratogramas apresentam uma boa correspondência entre os picos de difração para

os compostos de lantânio, cério e térbio, o que é um indício de que apresentam a mesma estrutura cristalina.

Já os demais compostos de praseodímio, gadolínio, disprósio e érbio, não apresentam boa correlação dos picos de difração. Este fato corrobora o comportamento descrito para os espectros de absorção na região do IV, que não apresentam indícios da presença de ligantes isonicotinato coordenados no modo bidentado quelante, que estão presentes na estrutura dos compostos descritos na literatura. Portanto, muito provavelmente estes compostos foram obtidos com uma estrutura cristalina diferente daquela relatada.

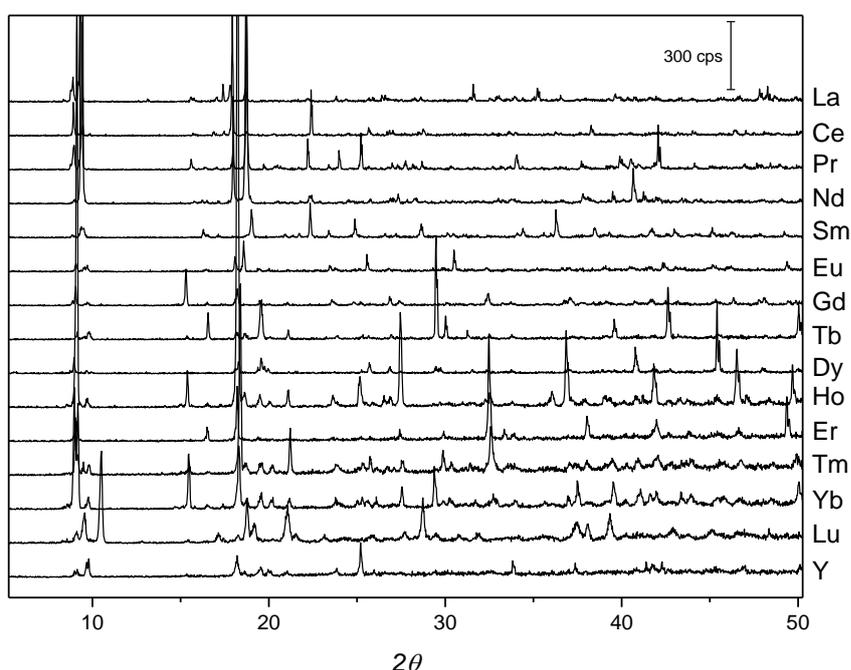


Figura 30 – Difratoformas de raios X para os compostos de lantânio a lutécio, e ítrio.
(Fonte: Próprio autor)

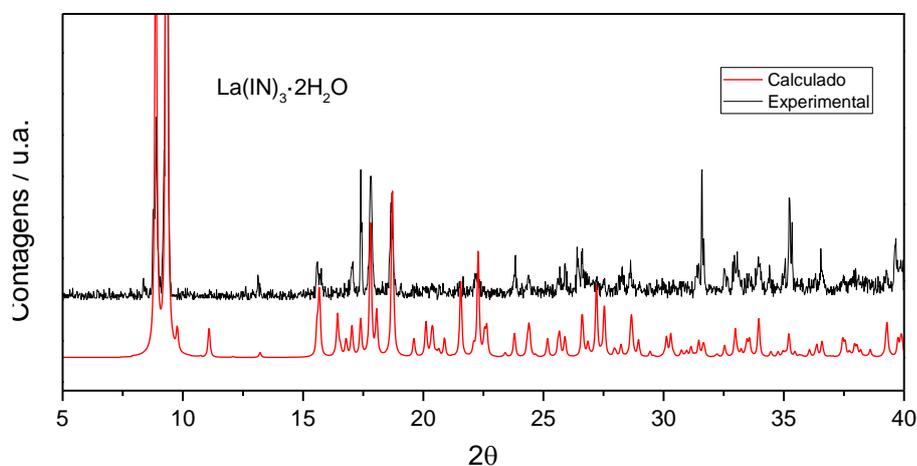


Figura 31 - Difratoformas de raios X experimental e calculado para o isonicotinato de lantânio.
(Fonte: Próprio autor)

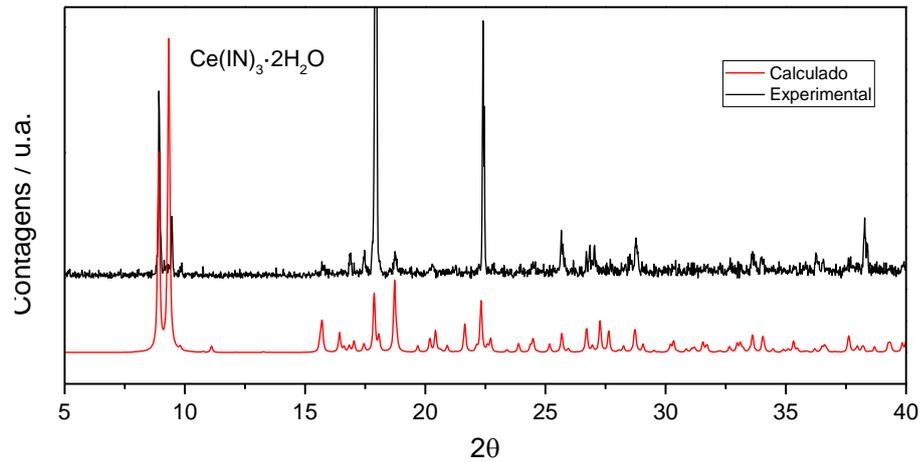


Figura 32 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de cério. (Fonte: Próprio autor)

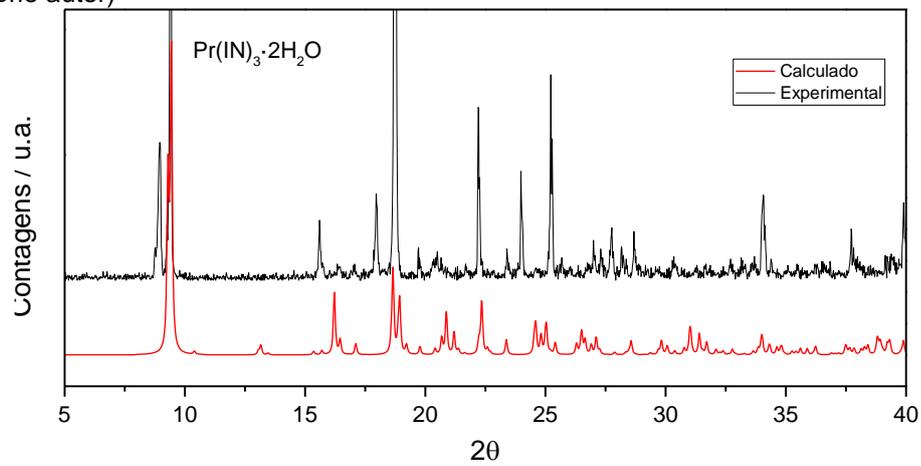


Figura 33 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de praseodímio. (Fonte: Próprio autor)

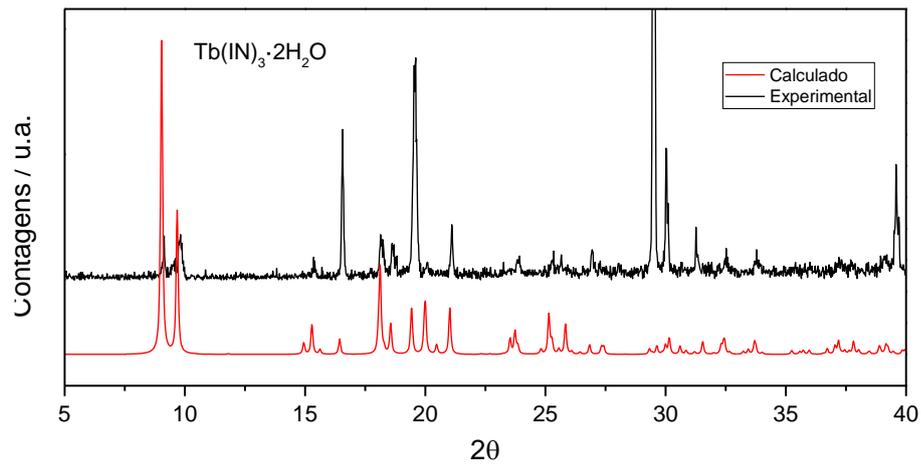


Figura 34 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de térbio. (Fonte: Próprio autor)

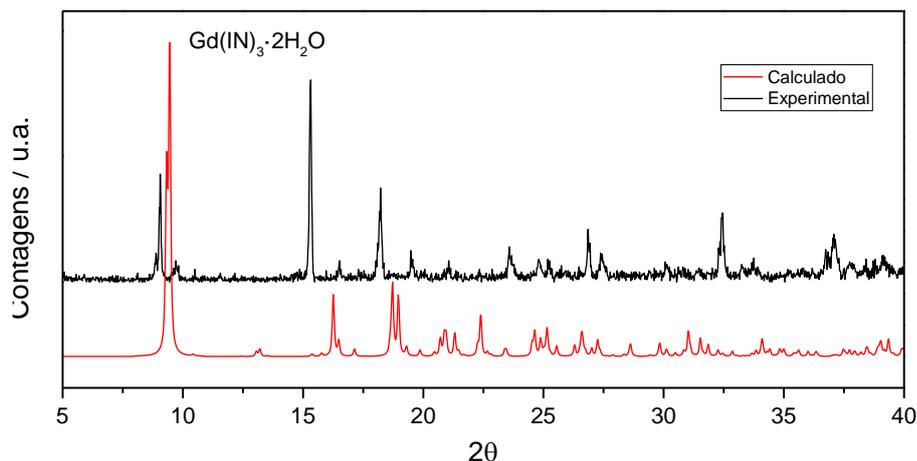


Figura 35 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de gadolínio. (Fonte: Próprio autor)

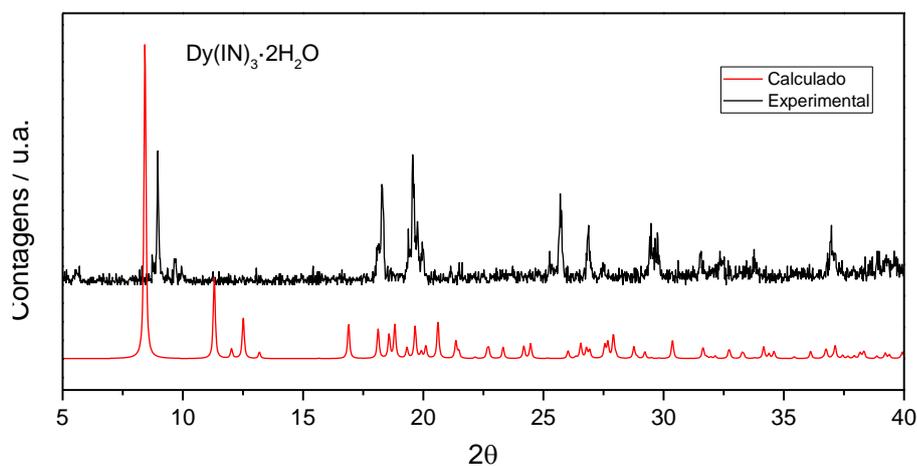


Figura 36 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de disprósio. (Fonte: Próprio autor)

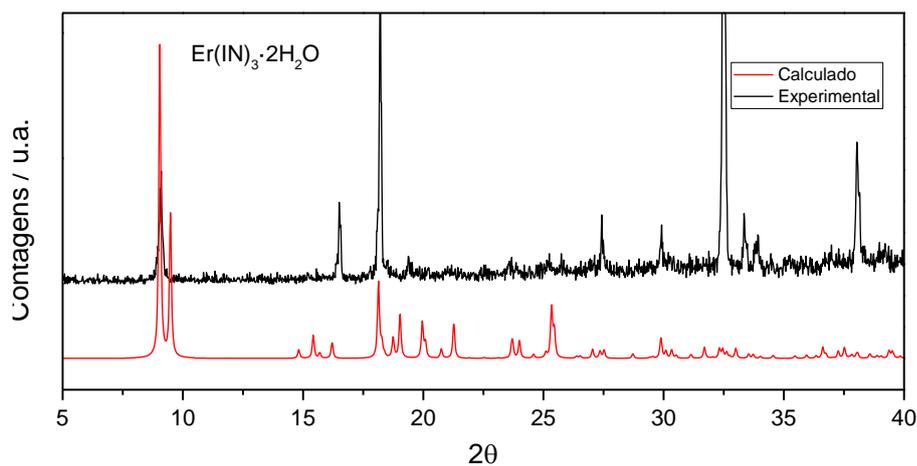


Figura 37 - Difratomogramas de raios X experimental e teórico para o isonicotinato de érbio. (Fonte: Próprio autor)

4.5. Difratometria de raios X com aquecimento

Os difratogramas de raios X com aquecimento, obtidos para os compostos $\text{Eu}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, são apresentados na Figura 38 a Figura

40, respectivamente. As figuras mostram os difratogramas obtidos para os compostos à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (Eu: 290 °C; Gd: 265 °C; Tb: 210°C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (Eu: 350 °C; Gd: 325 °C; Tb: 270 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente.

A partir dos difratogramas é possível confirmar a transição de fase pela mudança dos padrões de difração dos compostos com o aquecimento (desaparecimento e surgimento de novos picos de difração), bem como confirmar a sua reversibilidade pela semelhança entre os difratogramas obtidos imediatamente antes da temperatura de transição de fase, e após os compostos serem resfriados novamente à temperatura ambiente.

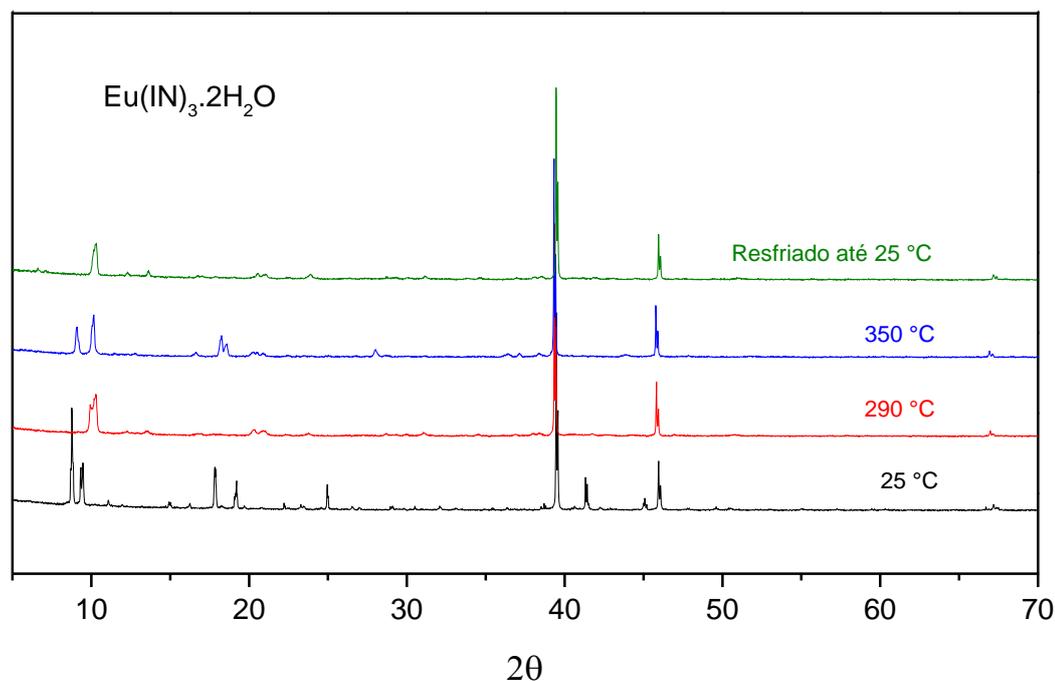


Figura 38 – Difratogramas de raios X do composto de európio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (290 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (350 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente. (Fonte: Próprio autor)

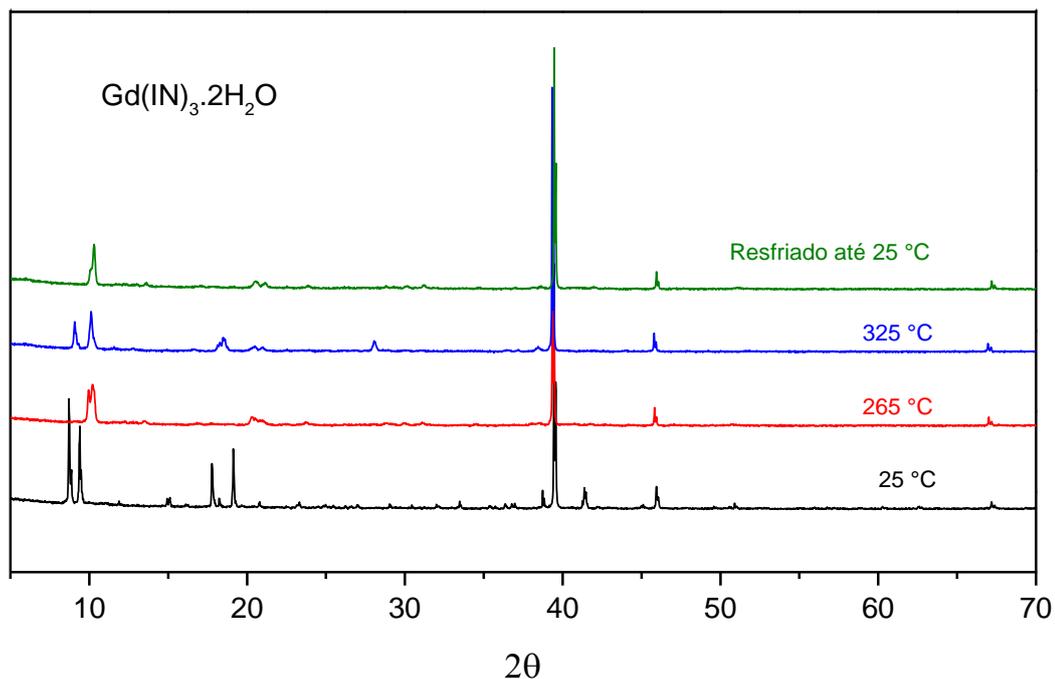


Figura 39 – Difractogramas de raios X do composto de gadolínio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (265 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (325 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente. (Fonte: Próprio autor.)

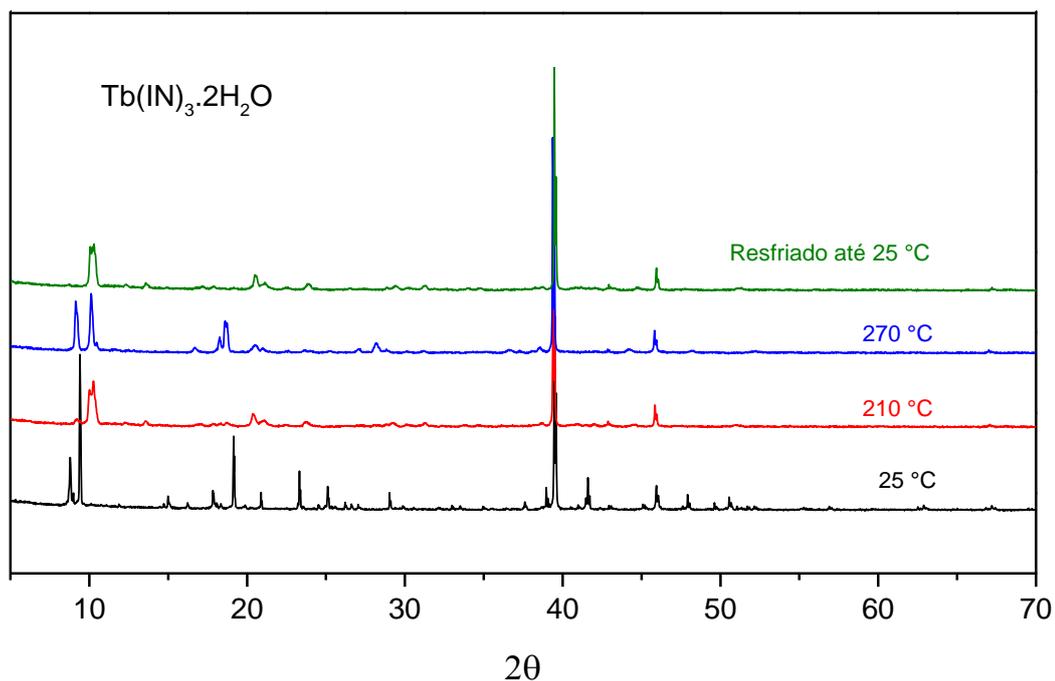


Figura 40– Difractogramas de raios X do composto de térbio à temperatura ambiente (25 °C), à temperatura imediatamente anterior à temperatura de transição de fase (210 °C), à temperatura imediatamente após a transição de fase (270 °C), e resfriado novamente à temperatura ambiente. (Fonte: Próprio autor.)

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados de perda de massa da TG e complexometria com EDTA, foi estabelecida uma fórmula mínima para os isonicotinatos de lantanídeos e ítrio sintetizados, sendo $\text{Lu}(\text{IN})_3$ e $\text{Ln}(\text{IN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para os demais metais ($\text{Ln} = \text{La}$ ao Yb , e Y).

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

A análise dos gases liberados (EGA) mostrou que durante a decomposição térmica ocorre a liberação de NH_3 , CO e CO_2 , e que o íon metálico não tem influência nos produtos gasosos liberados na decomposição térmica.

A partir das análises DSC e DSC-fotovisual foi possível medir as entalpias de desidratação, avaliar a reversibilidade das transições de fase para os compostos de európio, gadolínio, térbio e disprósio. As micrografias permitiram verificar visualmente o fenômeno de transição de fase. Foi possível ainda observar a existência de uma correlação entre as entalpias de desidratação com o raio iônico dos metais, com o aumento da entalpia para os compostos do lantânio ao samário. Os compostos de európio, gadolínio, térbio e disprósio apresentam entalpias de desidratação que aumentam de forma característica nesta série provavelmente devido à peculiaridade de suas estruturas cristalinas. A série de compostos do hólmio ao itérbio apresenta uma diminuição na entalpia de desidratação, possivelmente devido a efeitos estéricos dos ligantes em torno do centro metálico.

Os dados espectroscópicos de absorção na região do infravermelho sugerem que o isonicotinato se coordena através do grupo carboxilato, atuando como um ligante bidentado com os íons lantanídeos trivalentes e ítrio. Há indícios de dois modos de coordenação apenas para o composto de lutécio (bidentado em ponte e quelante), muito embora existam relatos na literatura de que os isonicotinatos de gadolínio, térbio, disprósio e érbio com a mesma estequiometria dos compostos aqui relatados, apresentam tanto ligantes quelantes como ligantes em ponte.

Os difratogramas de raios X permitiram avaliar o grau de cristalinidade dos compostos obtidos, bem como confirmaram, através dos difratogramas dos compostos de gadolínio, térbio e európio, obtidos em diferentes temperaturas, o fenômeno físico de transição de fase, e sua reversibilidade. Os difratogramas

calculados a partir das estruturas cristalográficas obtidas da literatura (para os compostos de La, Ce, Tb, Gd, Dy e Er), quando comparados com os difratogramas experimentais sugerem que o isonicotinato de lantânio, cério e térbio apresentam a mesma estrutura cristalina, na qual todos os íons isonicotinatos atuam como ligantes bidentados em ponte, interconectando os centros metálicos e formando um polímero unidimensional. Além disso, as duas moléculas de água presentes nos compostos estariam coordenadas ao metal, o que também está de acordo com o perfil de desidratação observado nas curvas TG-DSC. Desta forma, estes dados também corroboram a conclusão obtida através do estudo espectroscópico por infravermelho.

REFERÊNCIAS

- ABDUL'MINEV, I. K. et al. The crystal structure of erbium isonicotinate dihydrate. **Journal of Structural Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 348–350, 1973.
- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- CHEN, F.-Y. et al. catena -Poly[[diaqua(isonicotinato- $\kappa^2 O, O'$)gadolinium(III)]-di- μ -isonicotinato- $\kappa^4 O: O'$]. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 63, n. 8, p. m2151–m2152, 15 ago. 2007.
- CHEN, W.-T. et al. Syntheses and Characterization of Two Isonicotinic Acid-Containing Lanthanide Complexes With Different 1-D Polycationic Chains. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 1464–1468, 26 nov. 2014.
- CHEN, W.; FUKUZUMI, S. Ligand-Dependent Ultrasonic-Assistant Self-Assemblies and Photophysical Properties of Lanthanide Nicotinic/Isonicotinic Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3800–3807, 20 abr. 2009.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- CUI, Y.; CHEN, B.; QIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 1–11, 2013.
- DEACON, G.; 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, out. 1980.
- DESSEYN, H. O. Vibrational analysis of acid derivatives: Volume 2. In: **Acid Derivatives (1992)**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 271–303.
- FLASCHKA, H. A. **EDTA Titrations**. Oxford: Pergamon Press, 1964.
- HILDER, M. et al. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 3. N-heteroaromatic benzoates and 2-furanates. **Polyhedron**, v. 52, p. 804–809, 2013.
- HUANG, L. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescence of two new 2D coordination polymers [Ln(IN)(CO₃)(H₂O)] (LnLa, Eu) constructed by interesting flat lanthanide carbonate layers. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 21, p. 80–83, 2012.
- IONASHIRO, E. Y. et al. 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, n. 3, p. 1183–1188, 28 jun. 2012.
- IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; NETTO, J. Z. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29–32, 1983.

JIA, G. et al. Synthesis, crystal structures, and luminescence of organic-lanthanide complexes with nicotinate and isonicotinate ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 20, p. 9431–9438, 2008.

KAY, J.; MOORE, J. W.; GLICK, M. D. Structural studies of bridged lanthanide(III) complexes. Diaquotri(nicotinic acid)holmium(III) hexa(isothiocyanato)chromate(III) dihydrate and diaquotris(isonicotinato)lanthanum(III). **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 2818–2827, nov. 1972.

KITCHEN, J. A. Lanthanide-based self-assemblies of 2,6-pyridyldicarboxamide ligands: Recent advances and applications as next-generation luminescent and magnetic materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 340, p. 232–246, 2017.

LAING, M. Gadolinium: Central Metal of the Lanthanoids. **Journal of Chemical Education**, v. 86, n. 2, p. 188, 2009.

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

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

MA, L. et al. Luminescent Lanthanide Coordination Polymers. **Inorganic Chemistry**, v. 38, n. 25, p. 5837–5840, dez. 1999.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B**. 5th. ed. New York: Wiley, 1997.

NAUMOVA, M. I. et al. Synthesis and crystal structures of new lanthanide isonicotinates: coordination polymers and molecular complexes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 58, n. 9, p. 1858–1865, 20 set. 2009.

PALACIOS, E. G.; JUÁREZ-LÓPEZ, G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates. **Hydrometallurgy**, v. 72, n. 1–2, p. 139–148, fev. 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6th. ed. New York: Wiley, 1998.

TEIXEIRA, J. A. et al. Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, ago. 2016.

VAN LOENHOUT-ROOYACKERS, J. H.; VEEN, J. Treatment of pulmonary tuberculosis. **The Netherlands Journal of Medicine**, v. 53, n. 1, p. 7–14, jul. 1998.

WANG, G. et al. catena -Poly[[diaqua(isonicotinato-κ 2 O , O ')dysprosium(III)]-di-μ-isonicotinato-κ 4 O : O]. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 62, n. 11, p. m2952–m2954, 15 nov. 2006.

YIN, Z. et al. The concept of mixed organic ligands in metal-organic frameworks:

Design, tuning and functions. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 12, p. 5258–5275, 2015.