

TIAGO ANDRÉ DENCK COLMAN

Síntese, caracterização e estudo termooanalítico dos nicotinatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III), no estado sólido.

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

Orientador: Prof. Dr. Massao Ionashiro

**Araraquara
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

C716s Colman, Tiago Andre Denck
Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos
nicotinatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), no estado sólido /
Tiago Andre Denck Colman – Araraquara : [s.n], 2016
103 f. : il.

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

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

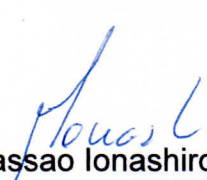
Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

TIAGO ANDRÉ DENCK COLMAN

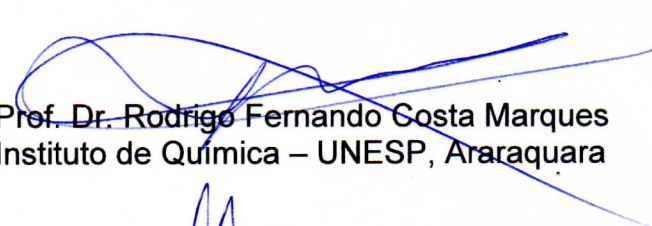
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 19 de fevereiro de 2016.

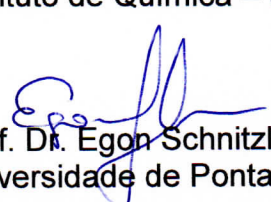
BANCA EXAMINADORA



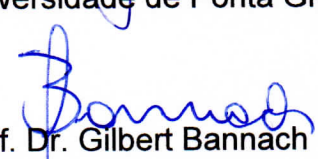
Prof. Dr. Massao Ionashiro (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



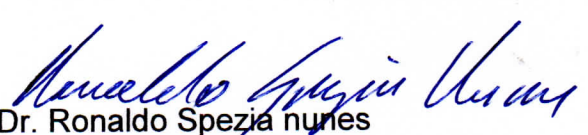
Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Egon Schnitzler
Universidade de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa



Prof. Dr. Gilbert Bannach
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes
Faculdade de Engenharia – UNESP, Gauratinguetá

Tiago André Denck Colman

Curriculum Vitae

DADOS PESSOAIS

Nome Tiago André Denck Colman
Filiação Alexandre Denck Colman Filho e Verginia Denck Colman
Nascimento 21/05/1987 - Ponta Grossa/PR - Brasil

Endereço residencial José Pedro Silveira de Godoy Gomes N°497
Boa Vista - Ponta Grossa
84073010, PR - Brasil
Telefone: 042 32361311

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2013 - 2016 Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil
Título: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NICOTINATOS DE LANTANÍDEOS E ÍTRIO NO ESTADO SÓLIDO
Orientador: Massao Ionashiro
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2011 - 2013 Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.
Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil
Título: CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, REOLÓGICA E ESTRUTURAL DE AMIDOS DE MANDIOCA NATIVO, ÁCIDO-MODIFICADO E OXIDADO EXPOSTO A RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS. Ano de obtenção: 2013
Orientador: Egon Schnitzler
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2007 - 2010 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. SILVA, R.C., CAIRES, F.J., GOMES, D.J.C, **COLMAN, T.A.D.**, IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid alkali metal mandelates in pyrolytic and oxidant atmosphere. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print). , v.117, p.157 - 161, 2016.

2. TEIXEIRA, J.A., NUNES, W.D.G., **COLMAN, T.A.D.**, DO NASCIMENTO, A.L.C.S., CAIRES, F.J., CAMPOS, F.X., GÁLICO, D.A., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic study to investigate p-aminobenzoic acid, sodium p-aminobenzoate and its compounds with some lighter trivalent lanthanides. *Thermochimica Acta (Print)*. , v.624, p.59 - 68, 2016.
3. MARINHO, MARINA TOLENTINO, BERSOT, LUCIANO DOS SANTOS, NOGUEIRA, ALESSANDRO, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, SCHNITZLER, EGON. Antioxidant effect of dehydrated rosemary leaves in ripened semi-hard cheese: A study using coupled TG-DSC-FTIR (EGA). *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie / Food Science Technology*. , v.Online, p.1 - 8, 2015.
4. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, MARISTELA DENCK, OLIVEIRA, CRISTINA SOLTOVSKI DE, SCHNITZLER, EGON. AVALIAÇÃO TERMOANALÍTICA E ESTRUTURAL DE MISTURAS BINÁRIAS ACECLOFENACO:AMIDO DE PINHÃO.. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. , v.4, p.44 - 47, 2015.
5. SILVA, E. C., CEREDA, M. P., COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, Demiate, Ivo Mottin, SCHNITZLER, E. Characterisation of cassava bagasse in different granulometries from two starch processing plants. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. , v.5, p.99 - 102, 2015.
6. ALBERTI, A., GRANATO, D., NOGUEIRA, A., MAFRA, L. I., **COLMAN T. A. D.**, SCHNITZLER, E. Modelling the thermal decomposition of 3,4,5-trihydroxybenzoic acid using ordinary least square regression. *International Food Research Journal*. , v.23, p.30 - 33, 2015.
7. CAMPOS, FRANCISCO X., NASCIMENTO, ANDRÉ L. C. S., **COLMAN, TIAGO A. D.**, GÁLICO, DIOGO A., TREU-FILHO, OSWALDO, CAIRES, FLÁVIO J., SIQUEIRA, ADRIANO B., IONASHIRO, MASSAO. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state of some mefenamate of trivalent lanthanides (La, Ce, Pr and Nd). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. , v.Online, p.1 - 13, 2015.
8. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, GOMES, DANILO JOSÉ COURA, CAIRES, FLÁVIO JUNIOR, FILHO, OSWALDO TREU, DA SILVA, RITA DE CASSIA, IONASHIRO, MASSAO. Synthesis, evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate in solid state. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print)*. , v.111, p.132 - 139, 2015.
9. NASCIMENTO, ANDRÉ CARNEIRO, CAIRES, FLAVIO, **COLMAN, TIAGO**, IONASHIRO, MASSAO. Thermal behavior of nicotinate of some bivalent transition metal ions in dry CO₂ and N₂ atmospheres. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*. , v.4, p.41 - , 2015.
10. DO NASCIMENTO, A.L.C.S., CAIRES, F.J., **COLMAN, T.A.D.**, GOMES, D.J.C., BANNACH, G., IONASHIRO, M. Thermal study and characterization of nicotinates of some alkaline earth metals using TG-DSC-FTIR and DSC-system photovisual. *Thermochimica Acta (Print)*. , v.604, p.7 - 15, 2015.

11. FARIAS, FABIANE OLIVEIRA, JASKO, A. C., **COLMAN, TAD**, PINHEIRO, L. A., SCHNITZLER, E., BARANA, A. C., DEMIATE, I. M. Characterisation of Cassava Bagasse and Composites Prepared by Blending with Low-Density Polyethylene. Brazilian Archives of Biology and Technology (Impresso). , v.57, p.821 - 830, 2014.
12. GRANZA, ANDRESSA GABARDO, TRAVALINI, ANA PAULA, FARIAS, FABIANE OLIVEIRA, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, SCHNITZLER, EGON, DEMIATE, IVO MOTTIN. Effects of acetylation and acetylation-hydroxypropylation (dual-modification) on the properties of starch from Carioca bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.119, p.769 - 777, 2014.
13. DE SOUZA LEONE, ROBERTA, FEDERAL UNIVERSITY OF PARANÁ, FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, CURITIBA, PR, BRAZIL, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, SCHNITZLER, EGON, ELLENDERSEN, LUCIANA NEVES, MASSON, MARIA LÚCIA. Evolved gas analysis (coupled TG-DSC-FT-IR) applied in the study of fructooligosaccharides from chicory. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. , v.4, p.10 - 12, 2014.
14. LEONE, ROBERTA DE SOUZA, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, SCHNITZLER, EGON, ELLENDERSEN, LUCIANA NEVES, MASSON, MARIA LÚCIA. Evolved gas analysis (coupled TG-DSC-FTIR) applied to the thermal behaviour of inulin. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print). , v.108, p.323 - 326, 2014.
15. RIBEIRO, LUCAS STIEGLER, DO PRADO CORDOBA, LAYSE, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, DE OLIVEIRA, CRISTINA SOLTOVSTI, ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, SCHNITZLER, EGON. Influence of some sugars on the thermal, rheological and morphological properties of -pinhão- starch. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.117, p.935 - 942, 2014.
16. SILVA, R. C., CAIRES, F. J., GOMES, D. J. C., **COLMAN, T. A. D.**, IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, and thermal study of solid-state alkaline earth metal mandelates, except beryllium and radium. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.117, p.217 - 221, 2014.
17. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, GOMES, DANILO JOSÉ COURA, CAIRES, FLÁVIO JUNIOR, FILHO, OSVALDO TREU, DA SILVA, RITA DE CASSIA, IONASHIRO, MASSAO. Synthesis, thermal and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate, in the solid state. Thermochemica Acta (Print). , v.591, p.111 - 118, 2014.
18. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, DEMIATE, IVO MOTTIN, SCHNITZLER, EGON. The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.115, p.2245 - 2252, 2014.
19. LACERDA, LUIZ GUSTAVO, DA SILVA CARVALHO FILHO, MARCO AURÉLIO, BAUAB, TÁBATA, DEMIATE, IVO MOTTIN, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, SCHNITZLER, EGON. The effects of heat-moisture treatment on avocado starch granules. Journal of Thermal Analysis

and Calorimetry. , v.120, p.387 - 393, 2014.

20. ALBERTON, C., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, ANDRADE, M. M. P., SCHNITZLER, E. THERMAL ANALYSIS, RHEOLOGY, X-RAY DIFFRACTOMETRY AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY IN THE EVALUATION OF BINARY MISTURES OF 'STARCH-HYDROCOLLOIDS'. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. , v.3, p.305 - 309, 2014.

21. OLIVEIRA, CRISTINA SOLTOVSKI, ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COSTA, FERNANDA JANAINA OLIVEIRA GOMES, SCHNITZLER, EGON. Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.115, p.13 - 18, 2014.

22. LACERDA, LUIZ GUSTAVO, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, BAUAB, TABATA, SILVA CARVALHO FILHO, MARCO AURÉLIO, DEMIATE, IVO MOTTIN, VASCONCELOS, ELIANE CARVALHO, SCHNITZLER, EGON. Thermal, structural and rheological properties of starch from avocado seeds (Persea americana, Miller) modified with standard sodium hypochlorite solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.115, p.1893 - 1899, 2014.

23. SCHNITZLER, E., RIBEIRO, L. S., CORDOBA, L. P., ANDRADE, M. M. P., OLIVEIRA, C. S., SILVA, E. C., **COLMAN, T. A. D.** THERMOANALYTICAL STUDY ON THE ACTION OF NITRIC ACID UP CASSAVA STARCH GRANULES. Brazilian Journal of Thermal Analysis. , v.3, p.20 - 25, 2014.

24. COSTA, FERNANDA JANAINA OLIVEIRA GOMES DA, LEIVAS, CAROLINA LOPES, WASZCZYNSKYJ, NINA, GODOI, ROSSANA CATIE BUENO DE, HELM, CRISTIANE VIEIRA, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, SCHNITZLER, EGON. Characterisation of Native Starches of Seeds of Araucaria Angustifolia from Four Germplasm Collections. Thermochemica Acta (Print). , v.565, p.172 - 177, 2013.

25. CORDOBA, L. P., RIBEIRO, L. S., COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., COSTA, F. J. O. G., SCHNITZLER, E. Effect of hydrochloric acid in different concentrations and temperatures up to some properties of organic cassava starch. Brazilian Journal of Thermal Analysis. , v.2, p.6 - 11, 2013.

26. ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, OLIVEIRA, CRISTINA SOLTOVSKI, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COSTA, FERNANDA JANAINA OLIVEIRA GOMES, SCHNITZLER, EGON. Effects of heat-moisture treatment on organic cassava starch. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.115, p.2115 - 2122, 2013.

27. BENINCA, CLEOCI, **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, LACERDA, LUIZ GUSTAVO, FILHO, MARCO AURÉLIO SILVA CARVALHO, BANNACH, GILBERT, SCHNITZLER, EGON. The thermal, rheological and structural properties of cassava starch granules modified with hydrochloric acid at different temperatures. Thermochemica Acta (Print). , v.552, p.65 - 69, 2013.

28. BENINCA, C., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, LACERDA, L. G., CARVALHO FILHO, M. A. S., DEMIATE, I. M., BANNACH, G., SCHNITZLER, E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.111, p.2217 - 2222, 2013.

29. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, BICUDO, S. C. W., LACERDA, L. G., CARVALHO FILHO, M. A. S., DEMIATE, I. M., BANNACH, G., SCHNITZLER, E. Characterization of wheat starch by thermoanalytical, rheological and atomic force microscopy techniques. Brazilian Journal of Thermal Analysis. , v.1, p.62 - 65, 2012.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. COLMAN, M. D., OLIVEIRA, C. S., RAMOS, E. S., **COLMAN, TIAGO A. D.**, SCHNITZLER, E. Caracterização de misturas aceclofenaco e amido de mandioca por análise térmica In: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015. v.7. p.369 - 372

2. RAMOS, E. S., OLIVEIRA, CRISTINA SOLTOVSKI, COLMAN, M. D., SOUZA, J. A., **COLMAN, T.A.D.**, SCHNITZLER, E. Estudo termoanalítico do óleo de pequi (Caryocar brasiliense) In: VII Simpósio de Análise Térmica. **Anais VII Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

3. CARVALHO FILHO, M. A. S., VASCONCELOS, ELIANE CARVALHO, LACERDA, L. G., CAIRES, FLÁVIO J., **COLMAN, TIAGO A. D.** ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS FÁRMACOS METRONIDAZOL E NITROFURANTOÍNA. In: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

4. CARVALHO FILHO, M. A. S., VASCONCELOS, ELIANE CARVALHO, LACERDA, L. G., CAIRES, F. J., **COLMAN, TIAGO A. D.** ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS FÁRMACOS TRIMETROPINA E SULFAMETOXAZOL In: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

5. **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 TERMOMICROSCÓPIO DO NICOTINATO DE SAMÁRIO. In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais VII Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

6. NUNES, W. D. G., **COLMAN, TIAGO 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: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015. v.7. p.39 - 42

7. **COLMAN, TIAGO 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: Simpósio de Análise

Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

8. CAMPOS, F. X., **COLMAN, TIAGO A. D.**, 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: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

9. COLMAN, M. D., **COLMAN, TIAGO A. D.**, SCHNITZLER, E. SÍNTESE E ESTUDO TERMOANALÍTICO DO ACECLOFENACO DE CÉRIO In: Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais do VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

10. TEIXEIRA, J. A., **COLMAN, T. A. D.**, NASCIMENTO, A. L. C. S., NUNES, W. D. G., CAMPOS, F. X., CAIRES, F. J., IONASHIRO, M. Síntese, estudo espectroscópico e termooanalítico do p-Aminobenzoato de Lantânio no estado sólido In: VII Simpósio de Análise Térmica, 2015, Bauru. **Anais VII Simpósio de Análise Térmica.** , 2015.

11. COLMAN, M. D., **COLMAN T. A. D.**, SCHNITZLER, E. Caracterização térmica, estrutural e análise dos gases evoluídos na decomposição térmica do aceclofenaco. In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2014, Serra Negra - SP. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria.** , 2014.

12. ROSA, L. S., CORDOBA, L. P., RIBEIRO, L. S., **COLMAN T. A. D.**, SCHNITZLER, E. Modificação e caracterização do amido de mandioca oxidado com permanganato de potássio em diferentes concentrações. In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2014, Serra Negra - SP. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria.** , 2014.

13. TOLENTINO, M. C., NOGUEIRA, A., BERSOT, L. S., ANDRADE, M. M. P., OLIVEIRA, C. S., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. AVALIAÇÃO TÉRMICA DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA MATURADO RECOBERTO COM ALECRIM In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas.** , 2013.

14. GRABOSKI, F. C., ZIELAK, J. C., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E., CARVALHO FILHO, M. A. S., LACERDA, L. G. CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA DE BIOMATERIAIS DE TRÊS CAMADAS EXTERNAS DE NÁCAR In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas.** , 2013.

15. ANDRADE, M. M. P., OLIVEIRA, C. S., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. COMPORTAMENTO TÉRMICO, ESTRUTURAL E REOLÓGICO DE AMIDO DE MILHO CEROSO NATIVO E MODIFICADO COM ACIDO CLORÍDRICO EM DIFERENTES TEMPERATURAS In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas.** , 2013.

16. CORDOBA, L. P., RIBEIRO, L. S., **COLMAN T. A. D.**, OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., COSTA, F. J. O. G., SCHNITZLER, E. EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID IN DIFFERENT CONCENTRATIONS AND TEMPERATURES UP TO SOME PROPERTIES OF ORGANIC CASSAVA STARCH In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2013.

17. OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. EFFECTS OF HEAT-MOISTURE TREATMENT ON ORGANIC CASSAVA STARCH: A THERMAL, RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL STUDY In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2013.

18. ANDRADE, M. M. P., OLIVEIRA, C. S., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALITICO , REOLÓGICO E NANO-ESTRUTURAL DE AMIDO DE MANDIOCA TRATADO COM ÁCIDO LÁTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E SECOS EM ESTUFA In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** 2013.

19. OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALÍTICO, MICROSCÓPICO E REOLÓGICO DE AMIDOS NATIVOS DE MANDIOCA, BATATA DOCE E BATATA, EXTRAÍDOS EM SOLUÇÃO AQUOSA In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2013.

20. ALBERTON, C., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., **COLMAN, T. A. D.**, SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALÍTICO, REOLÓGICO E ESTRUTURAL SOBRE SISTEMAS DE MISTURAS DE BIOPOLÍMEROS BASEADOS EM AMIDO In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2013.

21. **COLMAN, T. A. D.**, OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. THE EFFECT OF MICROWAVE RADIATION ON SOME THERMAL, RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CASSAVA STARCH In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2013, São Carlos. **Anais VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2013.

22. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, CORDOBA, L. P., RIBEIRO, L. S., DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. CARACTERÍSTICAS TERMOANALÍTICAS E REOLÓGICAS DE AMIDOS DE TRIGO E LENTILHA In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2011, São Carlos. **Anais: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** , 2011.

23. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, BENINCA, C., CORDOBA, L. P., DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALÍTICO, REOLÓGICO E NANO-ESTRUTURAL DE AMIDO DE MILHO TRATADO COM HCl EM DIFERENTES TEMPERATURAS In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas, 2011, São Carlos. **Anais: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termooanalíticas.** ,

2011.

24. **COLMAN TAD**, VECIA, C. D., ANDRADE, J. M. P., FREIRE, L. I. F., CAMPOS, S. X. ALFABETIZAÇÃO CIENTÍFICA ATRAVÉS DA EXPERIMENTAÇÃO In: 7.º CONEX, 2009, Ponta Grossa. **Anais 7.º CONEX.** , 2009.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. CAIRES, F. J., GOMES, D. C., CAMPOS, F. X., NASCIMENTO, A. L. C. S., **COLMAN T. A. D.**, SILVA, R. C., IONASHIRO, M. Estudo térmico de alguns compostos de oxamatos de terras raras In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras.** , 2014.

2. LACERDA, L. G., MALUCELLI, L. C., DEMIATE, I. M., BEDIN, A. C., CARVALHO FILHO, M. A. S., **COLMAN T. A. D.**, GRANATO, D., SCHNITZLER, E. Maize Starch Partially Hydrolyzed by a Commercial Enzyme Complex from *Trichoderma reesei* In: 17º World Congress of Food Science and Technology, 2014, Montreal. **Anais do 17º World Congress of Food Science and Technology.** , 2014.

3. NASCIMENTO, A. L. C. S., CAIRES, F. J., **COLMAN T. A. D.**, GOMES, D. C., CAMPOS, F. X., SILVA, R. C., IONASHIRO, M. Síntese, caracterização e comportamento térmico do ciprofloxacinato de lantânio no estado sólido. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras.** , 2014.

4. CAMPOS, F. X., GOMES, D. C., NASCIMENTO, A. L. C. S., CAIRES, F. J., **COLMAN, T. A. D.**, SILVA, R. C., IONASHIRO, M. Síntese e caracterização térmica do mefenamato de lantânio no estado sólido. In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras.** , 2014.

5. **COLMAN, T. A. D.**, NASCIMENTO, A. L. C. S., GOMES, D. C., CAIRES, F. J., CAMPOS, F. X., SILVA, R. C., IONASHIRO, M. Síntese e caracterização térmica do nicotinato de praseodímio no estado sólido In: 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2014, Recife. **Anais do 6º Encontro Nacional sobre Terras Raras.** , 2014.

6. COLMAN, M. D., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., **COLMAN, T. A. D.** Emprego da termogravimetria e da calorimetria exploratória diferencial na determinação do teor de princípio ativo em fármacos comerciais. In: V Simpósio de Graduação e Pós Graduação em Química da UEPG, 2013, Ponta Grossa. **Anais do V Simpósio de Graduação e Pós Graduação em Química da UEPG.** , 2013.

7. COLMAN, M. D., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, **COLMAN T. A. D.**, SCHNITZLER, E. Estudo térmico e da cinética de volatilização do ibuprofeno In: IX Jornada acadêmica e Mostra Científica de Farmácia, 2013, Ponta Grossa. **Anais da IX Jornada acadêmica e Mostra Científica de Farmácia.** , 2013.

8. COLMAN, M. D., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, MARINA MORENA PEREIRA, SOUZA, J. A., **COLMAN, T. A. D.** Estudo termogravimétrico e da cinética de

volatilização do ibuprofeno e da mistura binária ibuprofeno:amido In: V Simpósio de Graduação e Pós Graduação em Química da UEPG, 2013, Ponta Grossa. **Anais do V Simpósio de Graduação e Pós Graduação em Química da UEPG.** , 2013.

9. COSTA, F. J. O. G., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, GODOY, R. C. B., SCHNITZLER, E., WASZCZYNSKYJ, N. ANÁLISE TÉRMICA DE AMIDO DE PINHÃO (ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA) SOB ATMOSFERA OXIDATIVA In: IV Simposio em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, João Pessoa. **Anais IV SICTA.** , 2012.

10. BRITES, L. T. G. F., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, MOREIRA, D. C. APLICAÇÃO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) NA CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS DE MANDIOCA (MANIHOT ESCULENTA) OXIDADOS EM DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO. In: IV Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, João Pessoa. **Anais IV SICTA.** , 2012.

11. BRITES, L. T. G. F., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, MOREIRA, D. C., SCHNITZLER, E., DEMIATE, I. M. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE AMIDO DE MANDIOCA OXIDADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÃO METANÓLICA In: IV Simpósio em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, João Pessoa. **Anais IV SICTA.** , 2012.

12. RIBEIRO, L. S., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, CORDOBA, L. P., DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E REOLOGICA DE AMIDO DE MANDIOCA ORGÂNICA MODIFICADO POR ÁCIDO NÍTRICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS In: IV Simposio em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, João Pessoa. **Anais IV SICTA.** , 2012.

13. **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK, BRITES, L. T. G. F., DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. ESTUDO TÉRMICO DE DAS PROPIEDADES DE PASTA DO AMIDO DE MANDICO EXPOSTO A RADIAÇÃO DE MICROONDAS. In: IV Simposio em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2012, João Pessoa. **Anais IV SICTA.** , 2012.

14. BRITES, L. T. G. F., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, DEMIATE, I. M. OXIDATION OF CASSAVA STARCH (Manihot esculenta Crantz) WITH HYDROGEN PEROXIDE IN ANHYDROUS METHANOL In: 16º World Congress of Food Science and Technology, 2012, Foz do Iguaçu. **Anais 16º World Congress of Food Science and Technology.** , 2012.

15. GIOVANETTI, R., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, ANDRADE, J. M. P., VECHIA, C. D., HENRIQUE, F. A., BANNACH, G. Interdisciplinariedade no Ensino de Química e Biologia no Ensino Médio In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau. **Livro resumo do XVI Encontro de Química da Região Sul.** , 2008.

16. NIEBISCH, G., HENRIQUE, F. A., ANDRADE, J. M. P., **COLMAN, TIAGO**

ANDRÉ DENCK, PEREIRA, L. H. G. Pesquisa em sala de aula: O livro didático em questão. In: XIV Semana De Química da UEPG - A Química e o Desenvolvimento Sustentável, 2008, Ponta Grossa, PR. **Pesquisa em sala de aula: O livro didático em questão..** , 2008.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. RIBEIRO, L. S., SCHNITZLER, E., **COLMAN T. A. D.** ESTUDO TERMOANALÍTICO, REOLÓGICO E ESTRUTURAL DE AMIDO DE PINHÃO, TRATADOS COM ÁCIDO CLORÍDRICO EM PRESENÇA DE METANOL E ETANOL In: 22º Encontro Anual de Iniciação Científica e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2013, Foz do Iguaçu. **Anais do 22º Encontro Anual de Iniciação Científica e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação.** , 2013.

2. ALBERTON, C., OLIVEIRA, C. S., ANDRADE, M. M. P., **COLMAN T. A. D.**, SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALÍTICO, REOLÓGICO E ESTRUTURAL SOBRE SISTEMAS DE MISTURAS DE BIOPOLÍMEROS BASEADOS EM AMIDO In: 22º Encontro Anual de Iniciação Científica e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2013, Foz Iguaçu. **Anais do 22º Encontro Anual de Iniciação Científica e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação.** , 2013.

3. RIBEIRO, L. S., **COLMAN T. A. D.**, DEMIATE, I. M., SCHNITZLER, E. ESTUDO TERMOANALÍTICO SOBRE A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALGUNS MONO E DISSACARÍDEOS EM AMIDO DE PINHÃO In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2012, Maringá. **Anais do 21º Encontro Anual de Iniciação Científica e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação.** , 2012.

4. GIOVANETTI, R., HENRIQUE, F. A., **COLMAN, TIAGO ANDRÉ DENCK**, ANDRADE, J. M. P., VECIA, C. D., BANNACH, G. Trabalhando a interdisciplinaridade no Ensino de Química e Biologia no Ensino Médio a partir de temas geradores. In: XIV Semana De Química da UEPG - A Química e o Desenvolvimento Sustentável, 2008, Ponta Grossa, PR. **Trabalhando a interdisciplinaridade no Ensino de Química e Biologia no Ensino Médio a partir de temas geradores..** , 2008.

Dedicatoria

Aos meus pais Verginia e Alexandre (*in memoriam*), a minhas irmãs Vanessa e Maristela e a Elaine da S. Ramos, por todo amor, dedicação e incentivo a mim despendidos.

Agradecimentos

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

A Prof. Egon Schnitzler que é mais que prof. e orientador de mestrado, pois o tenho como exemplo de profissional e de pessoa.

Aos Profs. Elias Yuki Ionashiro e Gilbert Bannach, que foram os primeiros incentivadores de minha vida acadêmica, com toda certeza o incentivo de vocês foi primordial para que surgisse em mim a vontade de seguir na pesquisa.

A minha mãe Verginia e minhas irmãs Vanessa e Maristela, que sempre me apoiaram em minhas escolhas e sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos.

A Elaine da S. Ramos pelo companheirismo e compreensão em especial nos momentos onde precisei me ausentar para elaboração desta pesquisa.

Aos amigos Francisco, André, Flávio, Danilo, Rita, Jorge, José Augusto e Wilhan pelas excelentes discussões que muito contribuíram para o meu aprendizado.

Aos membros das bancas examinadoras de qualificação e defesa que contribuíram para elaboração deste documento.

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

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

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

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

Aos professores e funcionários do DEQUIM (UEPG) e PPGCTA (UEPG) que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

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

Epigrafe

Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo,
participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.

Marie Curie

RESUMO

Foram sintetizados os compostos $\text{LnL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes (La ao Lu e o ítrio (Y) e o L representa o nicotinato ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$). Os compostos foram sintetizados por adição do ácido nicotínico em carbonatos de lantanídeos e ítrio, sob agitação e aquecimento. A caracterização dos compostos no estado sólido, foi realizada utilizando as técnicas de difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pelas técnicas termo analíticas: termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dos gases desprendidos (EGA) por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (EGA:TG-FTIR) e termomicroscopia. Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, estequiometria dos compostos estudados, cristalinidade, sítios de coordenação e também foi possível identificar os principais produtos gasosos desprendidos durante o aquecimento.

Palavra-chave: Química analítica, Análise térmica, Termogravimetria, Metais de terras raras, Lantanídeos.

ABSTRACT

The $\text{LnL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds, where Ln represents the trivalent lanthanides (La to Lu) and yttrium (Y), and L represents nicotinate ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$) were synthesized. The synthesis was performed by addition of nicotinic acid lanthanides and yttrium carbonates, with stirring and heating. The characterization of the compounds in the solid state was carried out using the techniques of X-ray diffraction powder pattern, complexometry, infrared spectroscopy (FTIR) and by thermoanalytical techniques: simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC), differential scanning calorimetry (DSC), evolved gas analyses (EGA) by infrared spectroscopy (EGA: TG-FTIR) and thermalmicroscopy. The results provided information on the thermal behavior of the studied compounds stoichiometry, crystallinity, coordination sites. It was also possible to identify the main gaseous products evolved during heating.

Keyword: Analytical Chemistry, Thermal analysis, Thermogravimetry, Rare earth metals, Lanthanide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido nicotínico.....	22
Figura 2 – Diagrama de blocos DSC-Fotovisual da Mettler Toledo.....	28
Figura 3 – Diagrama de blocos EGA (TG-FTIR).....	29
Figura 4 – Possíveis modos de coordenação do carboxilato.....	30
Figura 5 - Bureta de pistão utilizada para a complexometria.....	36
Figura 6 - TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.....	37
Figura 7 - DSC Q10 TaInstruments.....	37
Figura 8 - Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.....	38
Figura 9 – Sistema de termomicroscopia (DSC-Fotovisual).....	39
Figura 10 – Difratômetro de raios X.....	39
Figura 11 – Espectrômetro de IV.....	40
Figura 12 – Curvas TG de todos os compostos apresentadas pelo número de etapas de perda de massa.....	44
Figura 13 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Neodímio, m= 10,027mg.....	47
Figura 14 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Európio, m= 10,016 mg.....	48
Figura 15 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Lantânio, m= 10,006 mg.....	51

Figura 16 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Samário, m= 10,012 mg.....	52
Figura 17 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Gadolínio, m= 10,021 mg.....	53
Figura 18 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Túlio, m=10,031 mg.....	54
Figura19 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Praseodímio, m= 10,023 mg..	58
Figura 20 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Térbio, m= 10,041 mg.....	59
Figura 21 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Disprósio, m= 10,013 mg.....	60
Figura 22 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Hólmio, m= 10,028 mg.....	61
Figura 23 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Érbio, m= 10,015 mg.....	62
Figura 24 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Itérbio, m= 10,033 mg.....	63
Figura 25 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Lutécio, m= 10,030 mg.....	64
Figura 26 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Ítrio, m= 10,035 mg.....	65
Figura 27 - Curvas TG-DSC do composto de Cério, m= 10,009 mg.....	67
Figura 28 - Curvas DSC dos compostos: (a) $\text{La(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,003 mg), (b) $\text{Ce(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,011 mg), (c) $\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,021 mg), (d) $\text{Nd(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,009 mg), (e) $\text{Sm(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,014 mg).....	70
Figura 29 - Curvas DSC dos compostos: (f) $\text{Eu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,017 mg), (g) $\text{Gd(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,024 mg), (h) $\text{Tb(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,033 mg), (i) $\text{Dy(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,012 mg), (j) $\text{Ho(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,007 mg).....	71
Figura 30 - Curvas DSC dos compostos: (k) $\text{Er(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,037 mg), (l) $\text{Tm(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,011 mg), (m) $\text{Yb(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,008 mg), (n) $\text{Lu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,022 mg), (o) $\text{Y(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m= 2,032 mg).....	72
Figura 31 - Termomicroscopia do composto de Samário, m= 2,038 mg.....	73

Figura 32 - DSC com ciclo (aquecimento-resfriamento-aquecimento) do composto de cério (m= 2,012 mg).....	74
Figura 33 - Espectros FTIR e 3D do nicotinato de samário.....	75
Figura 34 - Espectros de FTIR dos compostos: (a) $\text{La}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77
Figura 35 - Espectros de FTIR dos compostos: (f) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (g) $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (h) $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (i) $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (j) $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78
Figura 36 - Espectros de FTIR dos compostos: (k) $\text{Er}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (l) $\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (m) $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (n) $\text{Lu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (o) $\text{Y}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	79
Figura 37 - Difractogramas do composto de Samário em temperatura ambiente (a), Após o aquecimento a 240 °C (b) e a 300 °C (c).....	81
Figura 38 - Difractogramas de raio X dos compostos: (a) $\text{La}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (g) $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (h) $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (i) $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (j) $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (k) $\text{Er}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (l) $\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (m) $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (n) $\text{Lu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (o) $\text{Y}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Principais reagentes e procedência.....	33
Tabela 2 – Resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados	42
Tabela 3 - Resultados TG-DSC dos compostos de: Neodímio e Európio.....	45
Tabela 4 - Resultados TG-DSC dos compostos de Lantânio, Samário, Gadolínio, Túlio.	49
Tabela 5 - Resultados TG-DSC dos compostos de Hólmio, Érbio, Túlio, Ítérbio, Lutécio e Ítrio.....	55
Tabela 6 - Resultados TG-DSC do composto de Cério.....	66
Tabela 7 - Resultados do DSC dos compostos sintetizados.....	68
Tabela 8 - Atribuições do FTIR do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76
Tabela 9 - Resultados do FTIR dos compostos.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1	Ácido Nicotínico	23
2.2	Lantanídeos e Ítrio	25
2.3	Análise Térmica	27
2.3.1	<i>Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)</i>	28
2.3.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	28
2.3.3	<i>Termomicroscopia</i>	29
2.3.4	<i>Análise dos gases desprendidos (EGA).....</i>	30
2.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	30
3	OBJETIVOS	33
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1	Reagentes	34
4.2	Síntese dos compostos.....	35
4.2.1	<i>Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos.....</i>	35
4.2.2	<i>Determinação dos parâmetros de sínteses</i>	35
4.2.3	<i>Síntese via carbonato</i>	35
4.2.4	<i>Reações envolvidas na síntese:</i>	36
4.3	Análise dos compostos preparados	36
4.3.1	<i>Complexometria</i>	36
4.3.2	<i>Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC).....</i>	37
4.3.3	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	38
4.3.4	<i>Análise dos gases desprendidos (EGA).....</i>	39
4.3.5	<i>Termomicroscopia</i>	39
4.4	Difratometria de raios X pelo método do pó	40
4.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Cálculo de fórmula geral e de perda de massa teórica	42
5.2	Análise térmica dos compostos	44
	Figura 12 – Curvas TG de todos os compostos apresentadas pelo número de etapas de perda de massa.	45
5.2.1	<i>Compostos de Neodímio e Európio</i>	46

5.2.2	<i>Compostos de Lantânio, Samário, Gadolínio, Túlio.</i>	50
5.2.3	<i>Compostos de Praseodímio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Itérbio, Lutécio e Ítrio.</i>	56
5.2.4	<i>Composto de Cério</i>	67
5.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termomicroscopia.	69
5.4	Análise dos gases desprendidos (EGA)	76
5.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	77
5.6	Difratometria de raios X (DRX)	82
6	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A - Resultados TG-DSC dos compostos sintetizados.	89
	APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.	90
	APÊNDICE C – Comportamento térmico dos compostos sintetizados.	98
	APÊNDICE D – Curvas TG/DTG-DTA do Ácido nicotínico.	99
	APÊNDICE E – Curvas TG/DTG-DTA do Nicotinato de sódio.	100
	APÊNDICE F – Espectros FTIR do Ácido nicotínico e do Nicotinato de sódio.	101
	ANEXO A - Espectros de referência utilizados para a determinação da natureza dos gases liberados durante a decomposição térmica dos compostos.	102

1. INTRODUÇÃO

O ácido nicotínico é um precursor biológico das coenzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP) que possuem grande importância no metabolismo de diversos animais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos relativos a derivados de compostos de ácido nicotínico com alguns metais têm sido descritos na literatura. Nestes trabalhos foram relatados estudos espectroscópicos, termogravimétricos e magnéticos de alguns complexos metálicos com o ácido nicotínico (KLEINSTEIN; WEBB, 1971); estudos sobre a estrutura cristalina do nicotinato de lantânio e samário hidratado (MOORE; GLICK; BAKER, 1972); da decomposição térmica do nicotinatos e isonicotinatos de cobre (II) (SILEO *et al.*, 1989); caracterização estrutural e estudos de luminescência de complexos de európio (III) e de érbio (III) com ácido nicotínico e isonicotínico N-óxidos de lantanídeos (III) (MAO *et al.*, 1998); síntese e caracterização de nicotinatos de cobre (II) com diferentes modos de coordenação (NIE *et al.*, 2003); análise térmica de nicotinato de cobalto (II) (LIU *et al.*, 2004); estudo da luminescência do nicotinato de európio (III) e térbio (III) funcionalizados em 1,10-fenantrolina (LENAERTS; GORLLER-WALRAND; BINNEMANS, 2006); síntese e estudo das estruturas cristalinas, e luminescência de complexos orgânicos-lantanídeos com nicotinatos e isonicotinatos (JIA *et al.*, 2008).

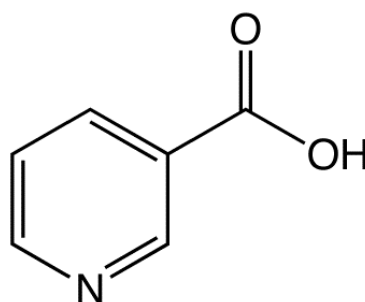
Investigações envolvendo síntese, caracterização e estudo termoanalítico de nicotinato de metais de transição bivalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn), têm sido realizadas no laboratório de análise térmica “Ivo Giolito” (LATIG), do IQ-Araraquara, UNESP (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O presente trabalho busca continuar os estudos iniciados no LATIG. Para isso foram realizadas sínteses e caracterizações de compostos de coordenação envolvendo o ácido nicotínico e os íons lantanídeos trivalentes (exceto Pm) e ítrio (III).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ácido Nicotínico

O Ácido nicotínico, que tem como nome oficial (IUPAC) ácido piridina-3-carboxílico, e também é chamado de niacina (Fig. 1), é um ácido orgânico com fórmula molecular ($C_6H_5NO_2$), pertencente ao grupo B de vitaminas, cujo ponto de fusão é de 236,6 °C. É conhecido como vitamina B3 e desempenha um importante papel em vários processos bioquímicos essenciais tanto para organismo humano quanto para o organismo de outros seres vivos (JINGYAN *et al.*, 2008).

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido nicotínico.



Fonte: próprio autor.

As coenzimas nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) e nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (NADP), atuam no transporte de hidrogênio, e são fundamentais no processo de oxigenação celular. Estas coenzimas são sintetizadas a partir do ácido nicotínico e são essenciais em nosso organismo atuando em diversos processos como:

- No metabolismo de carboidratos, aminoácidos e lipídeos
- Na síntese dos hormônios adrenocorticais a partir da acetilcoenzima-A

- Na dehidrogenação do álcool etílico e na conversão do ácido láctico em ácido pirúvico.

As coenzimas participam também no ciclo do ácido cítrico, processo este responsável pelo fornecimento de energia à célula. (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A carência orgânica de ácido nicotínico pode causar a pelagra que é uma doença caracterizada por dermatite, distúrbios gastrintestinais e psíquicos. Também a carência de triptofano (aminoácido essencial que é convertido em niacina pelos tecidos), ou o excesso de leucina, podem inibir a síntese de niacina isso pode favorecer o desenvolvimento da doença. A necessidade de um ser humano adulto saudável varia de 15 a 20 mg de ácido nicotínico por dia (KREHL, 1981; HENDRYX, 1991).

O ácido nicotínico pode ser classificado como uma base dura pela teoria de Pearson, pois possui dois potenciais sítios doadores: o nitrogênio do anel piridina e o grupo carboxilato. Em arranjos tridimensionais, ligantes multi-dentados são geralmente utilizados como ponte entre os centros metálicos e os ligantes, na formação de estruturas poliméricas (YANG *et al.*, 2001).

Uma pesquisa detalhada na literatura envolvendo complexos metálicos e ácido nicotínico, contudo, diversos parâmetros de síntese bem como de estrutura dos compostos não são relatados como neste trabalho. Nestes trabalhos foram relatados estudos espectroscópicos, termogravimétricos e magnéticos de alguns complexos metálicos com o ácido nicotínico (KLEINSTEIN; WEBB, 1971); estudos sobre a estrutura cristalina do nicotinato de lantânio e samário hidratado (MOORE; GLICK; BAKER, 1972); da decomposição térmica do nicotinatos e isonicotinatos de cobre (II) (SILEO *et al.*, 1989); caracterização estrutural e estudos de luminescência de complexos de európio (III) e de érbio (III) com ácido nicotínico e isonicotínico

N-óxidos (MAO *et al.*, 1998); síntese e caracterização de nicotinatos de cobre (II) com diferentes modos de coordenação (NIE *et al.*, 2003); análise térmica de nicotinato de cobalto (II) (LIU *et al.*, 2004); estudo da luminescência do nicotinato de európio (III) e térbio (III) funcionalizados em 1,10-fenantrolina (LENAERTS; GORLLER-WALRAND; BINNEMANS, 2006); síntese e estudo das estruturas cristalinas, e luminescência de complexos orgânicos-lantanídeos com nicotinatos e isonicotinato (JIA *et al.*, 2008). Um estudo detalhado do comportamento térmico de complexos e de ácido nicotínico com alguns metais de transição bivalentes já foi realizado por este grupo de pesquisa (LATIG) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O trabalho aqui descrito buscou aprofundar estes estudos devido à grande importância do ácido nicotínico para os processos bioquímicos. Esta pesquisa propôs a síntese de novos compostos de coordenação utilizando o ácido nicotínico (como ligante) e lantanídeos (exceto Pm) e Ítrio (como centro metálico). Uma vez caracterizados e estudados, os compostos servirão de apoio para futuras pesquisas que tenham como objetivo as áreas de aplicação.

2.2 Lantanídeos e Ítrio

A IUPAC classifica como sendo metais terras raras (TR) alguns metais presentes em muitas vezes no mesmo minério que possuem características químicas e físicas bastante semelhantes. São estes dezessete metais ao todo, dos quais quinze são os elementos de número atômico (Z) compreendido entre 57 e 71 (lantânio ao lutécio na tabela periódica) além do ítrio (Z= 39) e escândio (Z= 21) (LEIGH, 1990).

Esta nomenclatura (terras raras) tem origem devido a forma em que estes elementos ocorrem na natureza, na forma de mistura de óxidos, que antigamente eram conhecidas como “terras”, e o termo raras se dá ao fato de que acreditava-se que estes elementos fossem bastante escassos, contudo nos dias atuais sabemos que

estes elementos não são tão raros assim, com exceção do promécio. Na natureza o cério (Ce), primeiro terra rara descoberto, é o mais abundante com concentração aproximada de 44 ppm, enquanto o menos abundante entre as terras raras é o túlio (Tm) com concentração aproximada de 0,5 ppm. Em comparação com elementos como a prata (Ag, 0,07 ppm) e o bismuto (Bi, 0,008 ppm) pode-se observar que estes não são tão raros como se pensava antigamente (MARTINS; ISOLANI, 2005).

No estado fundamental os lantanídeos possuem configuração eletrônica $6s^2$ e o nível 4f com ocupação variável (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental). Enquanto que nos íons trivalentes observa-se um aumento regular no nível 4f com configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14), resumidamente temos como configuração eletrônica: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$, é possível observar que os orbitais 5s, 5p, 5d e 6s exercem uma proteção sobre o orbital 4f (efeito de blindagem) (LEE, 1999; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Na grande maioria dos casos as terras raras possuem estado de oxidação +3, porém também podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} , isso se deve a possibilidade da formação de espécies estáveis nas configurações f^0 , f^7 e f^{14} desses elementos. Pelo aquecimento de óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar, é possível formar o Pr^{+4} . O óxido Pr_6O_{11} é um caso especial, pois possui cinco espécies estáveis, contendo misturas de Pr^{+3} e Pr^{+4} . O ítrio apresenta-se na forma de cátion trivalente, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy. Com isso pode-se notar que a química das terras raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. (ABRÃO, 1994).

A teoria ácido-base de Pearson aplicada as terras raras, faz com que as mesmas sejam classificadas como ácidos duros, dessa forma sua coordenação ocorre preferencialmente com bases duras, ou seja, ligantes que possuem como átomos doadores: oxigênio, nitrogênio e enxofre (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Com o aumento no número atômico ocorre a diminuição dos raios atômicos e iônicos, fenômeno conhecido como contração lantanídica. Isso ocorre principalmente devido a associação entre o efeito eletrostático e o aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo ao núcleo protegem a carga nuclear efetiva), isso provoca certa blindagem resultando no aumento da carga nuclear sentida pelos elétrons da camada de valência (RUSSEL, 1994; LEE, 1999).

Os lantanídeos podem apresentar número de coordenação que varia entre 6 e 12 tanto em soluções como em compostos no estado sólido, sendo mais comum compostos com número de coordenação de 8 ou 9. Isso é possível devido ao tamanho dos íons Ln^{+3} (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As ligações ocorrem pelos orbitais mais externos (5d e 6s), dessa forma o orbital 4f fica blindado e conseqüentemente incompleto. Mesmo sem participação efetiva nas ligações covalentes, o orbital 4f faz interações com o campo ligante, ocasionando distorções na simetria em torno do íon metálico. (SILVA, 2008).

Há algum tempo passou-se a estudar extensivamente os elementos terras raras associados a sistemas biológicos, em geral estes estudos levam em conta as propriedades espectroscópicas e magnéticas destes elementos. As aplicações mais comuns das terras raras em sistemas biológicos ocorrem na elaboração de sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções e como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

2.3 Análise Térmica

A Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (ROUQUEROL, 2007; LEVER et al., 2014; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

O Prof. Dr. Ernesto Giesbrecht foi o pioneiro a trabalhar com as técnicas termoanalíticas no Brasil, com colaboração dos professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier, Lea Barbieri e Wesley W. Wendlandt. Este grupo publicou no início da década de 60, uma série de artigos sobre a decomposição térmica de selenatos e selenitos de terras raras (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Para que uma técnica seja considerada termoanalítica, ela deve satisfazer três critérios:

1. Uma propriedade física deve ser medida;
2. A medida deve ser (diretamente ou indiretamente) em função da temperatura;

3. A medida deve ser realizada sob um programa controlado da temperatura.

As técnicas termoanalíticas são diferenciadas uma das outras pela propriedade física medida. As técnicas utilizadas nesta pesquisa são descritas a seguir.

2.3.1 Termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG ou TGA)

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica é uma técnica onde massa da amostra é medida em função da temperatura. Isto é feito com auxílio de termobalanças, instrumentos que permitem a aferição contínua da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo, quando esta amostra é exposta a uma variação de temperatura controlada (ROUQUEROL, 2007; IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medido em função da temperatura ou tempo. Nesta técnica a propriedade física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos ou resfriados de maneira controlada em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou $dH/dT \times T$.

Esta técnica possibilita avaliar o efeito do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como:

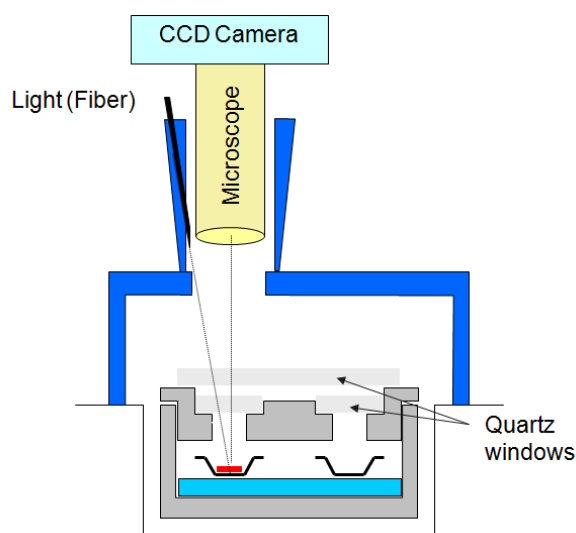
- Transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas);
- Reações de desidratação;
- Dissociação;
- Decomposição;
- Oxidação;
- Redução.

Geralmente transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição são identificados por eventos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição por eventos exotérmicos (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

2.3.3 Termomicroscopia

Segundo Castro (2000), a termomicroscopia permite a observação direta das transformações na amostra através de um feixe de luz proveniente do microscópio, quando a amostra se encontra sujeita a um programa controlado de temperatura . Neste trabalho utilizou-se um equipamento denominado pelo fabricante como DSC-Fotovisual, que possui uma arquitetura um pouco diferente do descrito por Castro, o diagrama de blocos DSC-Fotovisual é mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama de blocos DSC-Fotovisual da Mettler Toledo.



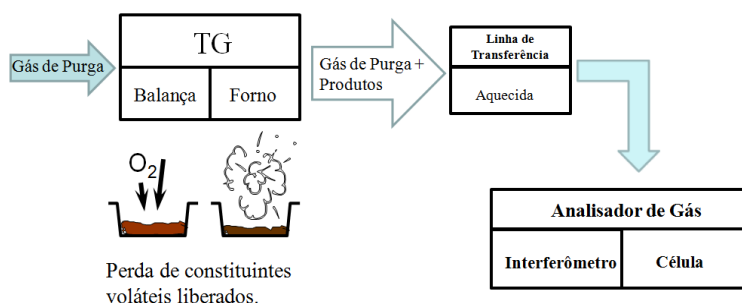
Fonte: Mettler Toledo.

Neste modelo de equipamento a aquisição das imagens é realizada simultaneamente à aquisição da curva DSC. Para que isso seja possível a tampa da célula calorimétrica possui janela de quartzo que permite a entrada de luz, bem como a observação do que ocorre dentro do cadinho. Para este tipo de análise o cadinho é utilizado sem tampa.

2.3.4 Análise dos gases desprendidos (EGA)

Esta análise permite o acompanhamento dos gases que são liberados pela decomposição térmica da amostra, possibilitando, em alguns casos, propôr os mecanismos de decomposição. As técnicas mais difundidas na detecção dos compostos liberados são a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (que foi utilizada neste trabalho) e espectrometria de massa (ROUQUEROL, 2007). O diagrama de blocos do equipamento utilizado neste trabalho é mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama de blocos EGA (TG-FTIR)



Fonte: próprio autor.

Esta análise utiliza o gás de purga (ou arraste) do próprio equipamento de termogravimetria para deslocar os gases liberados durante a decomposição térmica para um espectrômetro FTIR dotado de uma célula para análise de gases. Para que estes gases não se condensem no percurso entre os equipamentos de TG e FTIR, utiliza-se uma linha de transferência aquecida.

2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A radiação do infravermelho localiza-se entre as regiões do visível e das micro-ondas, nos comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm , que equivalem aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

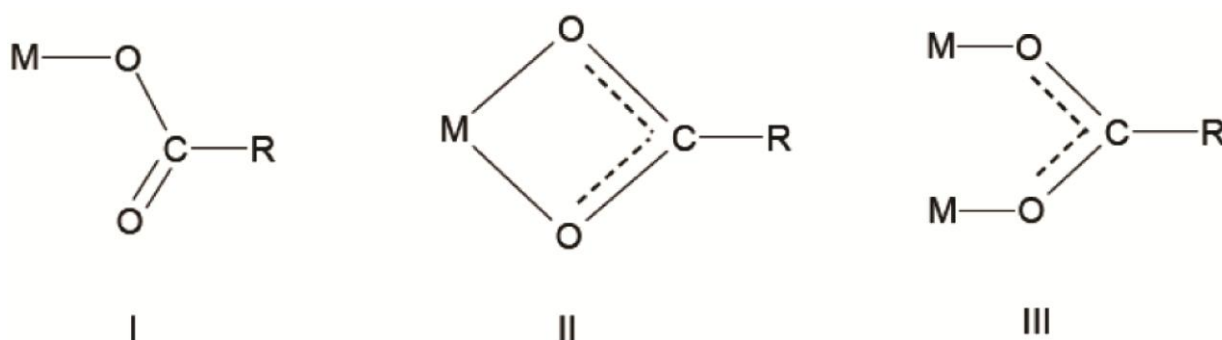
As vibrações características de ligante e/ou ânions em geral ocorrem na região de média frequência (4000 – 600 cm^{-1}) e as vibrações características da

ligação metal ligante são identificadas em região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligantes podem ser obtidas nesta região do espectro, já as informações referentes a estrutura do ligante são observadas na região de média frequência. As bandas correspondentes à ligação metal-ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem às vibrações de retículo, principalmente quando as amostras estão no estado sólido (NAKAMOTO, 2009).

O ácido nicotínico preferencialmente se coordena aos centros metálicos pelo grupo carboxilato, com isso é importante compreender a interação deste grupo com a radiação infravermelha, pois essas informações auxiliam na interpretação do modo de coordenação metal ligante.

Ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, com isso as bandas características do grupo carboxílico desaparecem dando origem a duas bandas referentes ao grupo carboxilato (COO^-), uma dessas bandas é intensa associada ao estiramento assimétrico (ν_{as}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e outra banda de menor intensidade referente ao estiramento simétrico (ν_{s}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} . O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por uma das seguintes formas (Figura 4) (NAKAMOTO, 2009; DEACON; PHILLIPS, 1980).

Figura 4 – Possíveis modos de coordenação do carboxilato.



Fonte: próprio autor.

Estudos envolvendo e relacionando a estrutura cristalina (determinada por difração de raios X) de compostos de coordenação de acetatos e trifluoroacetatos com centros metálicos, e seus espectros de absorção na região do infravermelho, Deacon e Phillips (1980) sugeriram que:

- $\Delta\nu$ é a diferença entre a frequência de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato [$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$];
- Estrutura I os valores de $\Delta\nu$ são muito maiores do que o observado em compostos iônicos do mesmo ligante;
- Estrutura II o valor de $\Delta\nu$ é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica;
- Estrutura III esses valores são muito maiores em relação aos compostos com estrutura II e próximos aos valores iônicos.

2.5 Difratometria raios X

O bombardeamento de um ânodo por elétrons oriundos de um cátodo geralmente de cobre, gera radiação de raios X. Que é uma radiação eletromagnética com comprimentos de onda (λ) entre aproximadamente 0,02 Å e 100 Å.

O movimento ondulatório da radiação pode dar origem a uma difração, que ocorre quando uma onda é “deformada” ao se chocar com obstáculos de dimensões próximas ao seu comprimento de onda. (CULLITY; STOCK, 2001).

A teoria que descreve o fenômeno de difração de raios X nos cristais e que relaciona os parâmetros do cristal e da radiação incidente é conhecida como Lei de Bragg, e é dada por:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Onde:

d – distância entre os planos de rede;

θ – ângulo de difração e complementar do ângulo de incidência;

n – número inteiro chamado de ordem de difração;

λ – comprimento de onda do raio incidente.

A Lei de Bragg diz que quando ondas incidentes são refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, há o surgimento de uma interferência construtiva desde que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio incidente (GUINIER, 1994).

3 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar os nicotínatos de lantanídeos trivalentes e Y (III), exceto Pm (III), no estado sólido. Investigar utilizando-se métodos de difratometria de raios X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termomicroscopia e complexometria, visando:

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

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 1. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 1 -Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido nicotínico, 99%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37% (m/m)	J. T. BAKER
Hidróxido de sódio, 99%	MERCK
Óxido de lantânio (La_2O_3), 99,9%	MERCK
Nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), 99,9%	Aldrich
Óxido de neodímio (Nd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de samário (Sm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de európio (Eu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de térbio (Tb_4O_7), 99,9%	Aldrich
Óxido de disprosio (Dy_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de hólmio (Ho_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de érbio (Er_2O_3), 99,9%	Sigma
Óxido de túlio (Tm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de itérbio (Yb_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de lutécio (Lu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de ítrio (Y_2O_3), 99,9%	Aldrich
Hidrogenocarbonato de sódio	MERCK
EDTA (sal dissódico)	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

Fonte: próprio autor.

4.2 Síntese dos compostos

4.2.1 Preparo das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos

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

4.2.2 Determinação dos parâmetros de sínteses

A rota via carbonato de ítrio e dos lantanídeos trivalentes foi escolhida para a síntese dos compostos. Para isso, os elementos de lantânio, cério e gadolínio trivalentes foram utilizados como representativos da série dos lantanídeos leves, uma vez que podem ocorrer diferenças no comportamento físico-químico entre os mais leves e os mais pesados da série, em parte, devido à diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico.

4.2.3 Síntese via carbonato

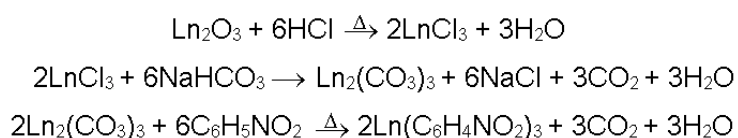
Para a síntese realizada via carbonato de lantanídeos, o carbonato de cério (III) foi preparado a partir do nitrato de cério (III) e o carbonato dos demais lantanídeos e ítrio foi preparado a partir dos cloretos preparados conforme o item 4.2.1.

Às soluções de cloretos e nitrato de lantanídeos e ítrio foram adicionados a solução de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) até precipitação total dos íons lantanídeos e ítrio. Deixou-se o precipitado de carbonato de lantanídeo/ítrio sedimentar.

Os precipitados foram lavados com água destilada, com consequente decantação, até completa eliminação dos íons cloretos ou nitratos (teste qualitativo com solução $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para íons cloreto ou difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato).

Os nicotinatos dos respectivos íons metálicos foram obtidos fazendo-se reagir os respectivos carbonatos preparados anteriormente com solução de ácido nicotínico em razão estequiométrica para formação de 1,0 g de composto. Deixaram-se os béqueres em repouso a 60 °C para evaporação e cristalização dos nicotinatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido. Os cristais formados foram lavados com etanol em ebulição para eliminação de eventuais excessos de ácido nicotínico ou demais contaminantes. Os compostos obtidos, após a lavagem, foram mantidos por 48 horas em estufa com circulação forçada e após dessecador até massa constante (COLMAN *et al.*, 2014; COLMAN *et al.*, 2015).

4.2.4 Reações envolvidas na síntese:



4.3 Análise dos compostos preparados

4.3.1 Complexometria

Cerca de 100 mg de cada composto sintetizado foi pesado com precisão de 0,1 mg, em seguida todos foram calcinados em uma mufla EDGECON 3000, sob temperatura de 800 °C, durante 30 minutos, para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béqueres de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico. Após a dissolução completa dos óxidos e eliminação do excesso de ácido clorídrico as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e o volume completado com água destilada.

Figura 5 - Bureta de pistão utilizada para a complexometria.



Fonte: próprio autor.

O teor total dos íons metálicos nos compostos sólidos foi determinado por complexometria com solução padrão de EDTA na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme a técnica descrita por Lyle e Rahman (1963), com modificações propostas por Ionashiro, Graner e Zuanon (1983). As titulações foram realizadas em triplicata com bureta de pistão (Figura 5) com precisão de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$ e com alíquotas de 10,00 mL das soluções dos cloretos ou nitratos metálicos.

4.3.2 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC)

As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas no equipamento da Mettler Toledo, Modelo TG/DSC 1 (Figura 6). Os termopares para a amostra e referência são de Pt/Pt-Rh 13% (m/m) e a sensibilidade da balança de $0,1 \text{ } \mu\text{g}$. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($150 \text{ } \mu\text{L}$), com massa de amostra de aproximadamente 7,00 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 30-1000 $^\circ\text{C}$.

Figura 6 - TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.



Fonte: próprio autor.

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q10 da TA Instruments (Figura 7). O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de alumínio com tampa perfurada (20 μL), massa da amostra em torno de 2,00 mg, razão de aquecimento e arrefecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 50 ml min^{-1} . Os intervalos de temperaturas utilizados foram de $30\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as curvas de aquecimento e de $50\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, com isotermas de 1 minuto a cada mudança de etapa no ciclo.

Figura 7 - DSC Q10 TA Instruments.



Fonte: próprio autor.

4.3.4 Análise dos gases desprendidos (EGA)

Os experimentos para análise dos gases desprendidos (EGA) foram realizados em um analisador termogravimétrico, Mettler TG-DSC 1, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer (Figura 8). A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável revestida com vidro de 120 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno, aquecida a uma temperatura constante de 225 °C. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de 250 °C. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂. Os espectros de FTIR foram registrados na região de 4000 – 400 cm⁻¹, constituídos por 16 varreduras por espectro em uma resolução de 4 cm⁻¹.

Figura 8 - Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.



Fonte: próprio autor.

4.3.5 Termomicroscopia

As imagens foram obtidas em um equipamento Mettler-Toledo DSC 1 com um sistema de aquisição de imagens acoplado (Figura 9). Este sistema de aquisição de imagens é composto por uma câmera digital Olympus, modelo SC 30, incorporada por um sensor CMOS de 3,3 megapixel, sistema óptico de zoom Navitar 1-6232D com zoom 6,5x.

Figura 9 – Sistema de termomicroscopia (DSC-Fotovisual)



Fonte: próprio autor.

As condições experimentais são semelhantes às utilizadas para obter a curva DSC, com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa da amostra aproximadamente 2,00 mg, e atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml min^{-1} .

4.4 Difratometria de raios X pelo método do pó

A cristalinidade dos compostos e a caracterização dos resíduos da decomposição térmica foram verificadas empregando-se o Difratorômetro Siemens D 5000, Figura 10.

Figura 10 – Difratorômetro de raios X



Fonte: próprio autor.

As análises foram realizadas utilizando-se tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\lambda\text{CuK}\alpha = 1,5406\text{ \AA}$. As amostras foram colocadas em suporte de vidro e expostas à radiação sob ângulos de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$.

4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR), modelo Nicolet iS10 FT-IR, Figura 11.

Figura 11 – Espectrômetro de IV.



Fonte: próprio autor.

O equipamento possui resolução de 4 cm^{-1} , capaz de fazer varreduras na região compreendida entre $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

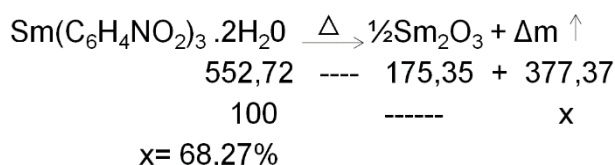
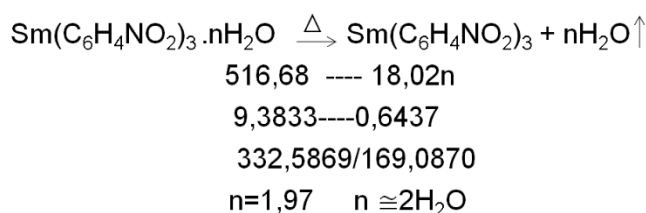
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados analíticos (complexometria) e termoanalíticos (TG) para os compostos sintetizados são apresentados na Tabela 2. Tais resultados permitiram estabelecer a fórmula mínima para todos os compostos sintetizados (como demonstrado na seção 5.1) que está de acordo com a fórmula geral: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os íons lantanídeos trivalentes e Ítrio, e L o ligante nicotinato.

5.1 Cálculo de fórmula geral e de perda de massa teórica

Os dados das curvas TG fornecem uma grande variedade de informações a respeito da amostra, desde que o produto final da decomposição térmica seja um resíduo de estequiometria conhecida. Para facilitar o entendimento das relações entre os compostos sintetizados e os valores teóricos referentes a eles, utilizou-se o nicotinato de samário (Figura 16) como representativo dos cálculos realizados para determinação da fórmula molecular, bem como o cálculo de variação de massa teórica.

$\text{Sm} = 150,35 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = 122,11 \text{ g mol}^{-1}$; $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3 = 175,35 \text{ g mol}^{-1}$
 Massa inicial = 10,027 mg; Perda total (TG) = 68,49%



Perda teórica = 68,46%

Perda experimental (TG) = 68,49%

Erro = 0,03%

Pureza = 99,96%

Tabela 2: Resultados analíticos e termoanalíticos dos compostos sintetizados.

Compostos	Ln(óxido) / %				L / %				H ₂ O / %				C / %				N / %				H / %				Óxido formado
	Calc.	EDTA	TG		Calc.	TG			Calc.	TG			Calc.	TG			Calc.	TG			Calc.	TG			
La(L) ₃ -2H ₂ O	30,10	29,83	29,75	63,24	63,34	63,34	6,66	6,91	39,94	40,14	15,53	15,61	2,99	3,00											La ₂ O ₃
Ce(L) ₃ -2H ₂ O	31,73	30,96	31,63	61,63	61,73	61,73	6,64	6,64	39,85	39,91	15,50	15,52	2,98	2,98											CeO ₂
Pr(L) ₃ -2H ₂ O	31,34	31,31	31,12	62,03	62,38	62,38	6,63	6,50	39,79	39,92	15,47	15,52	2,97	2,98											Pr ₆ O ₁₁
Nd(L) ₃ -2H ₂ O	30,78	30,53	31,08	62,63	62,15	62,15	6,59	6,77	39,55	38,38	15,34	15,27	2,96	2,94											Nd ₂ O ₃
Sm(L) ₃ -2H ₂ O	31,54	31,05	31,51	61,94	62,07	62,07	6,52	6,42	39,12	39,13	15,21	15,22	2,92	2,92											Sm ₂ O ₃
Eu(L) ₃ -2H ₂ O	31,75	32,07	31,83	61,75	61,45	61,45	6,50	6,72	39,00	38,95	15,16	15,14	2,92	2,91											Eu ₂ O ₃
Gd(L) ₃ -2H ₂ O	32,39	32,05	33,01	61,17	60,82	60,82	6,44	6,17	38,63	38,28	15,02	14,88	2,89	2,86											Gd ₂ O ₃
Tb(L) ₃ -2H ₂ O	33,30	30,45	33,44	60,28	60,22	60,22	6,42	6,34	38,51	38,43	14,98	14,95	2,88	2,87											Tb ₄ O ₇
Dy(L) ₃ -2H ₂ O	33,02	33,36	33,23	60,60	60,30	60,30	6,38	6,47	38,27	38,15	14,88	14,83	2,86	2,85											Dy ₂ O ₃
Ho(L) ₃ -2H ₂ O	33,30	33,52	33,07	60,35	60,63	60,63	6,35	6,30	38,11	38,24	14,82	14,87	2,85	2,86											Ho ₂ O ₃
Er(L) ₃ -2H ₂ O	33,58	33,40	33,23	60,09	60,52	60,52	6,33	6,25	37,95	38,15	14,76	14,84	2,84	2,85											Er ₂ O ₃
Tm(L) ₃ -2H ₂ O	33,77	33,51	33,52	59,92	59,96	59,96	6,31	6,52	37,84	37,98	14,71	14,77	2,83	2,84											Tm ₂ O ₃
Yb(L) ₃ -2H ₂ O	34,24	34,09	34,06	59,50	59,60	59,60	6,26	6,34	37,57	37,67	14,61	14,65	2,81	2,82											Yb ₂ O ₃
Lu(L) ₃ -2H ₂ O	34,41	34,10	34,18	59,34	59,55	59,55	6,25	6,27	37,48	37,61	14,57	14,62	2,80	2,81											Lu ₂ O ₃
Y(L) ₃ -2H ₂ O	22,98	22,90	22,88	69,68	69,63	69,63	7,34	7,49	44,00	43,71	17,11	17,00	3,29	3,27											Y ₂ O ₃

L = nicotinato, Ln= Lantanídeos (La ao Lu e Y, exceto Pm).

Fonte: próprio autor.

5.2 Análise térmica dos compostos

As curvas TG/DTG-DSC mostram perdas de massa em seis, cinco, quatro e três etapas, correspondendo a picos endotérmicos atribuídos a desidratação ou decomposição térmica e picos exotérmicos devido à oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. As etapas observadas nas curvas DSC e DTG sugerem que a decomposição térmica ocorre em um grande número de etapas consecutivas e/ou sobrepostas e através de um caminho mais complexo do que o observado somente a partir das curvas TG.

Para todos os compostos, após a desidratação há formação de compostos anidros estáveis. Estes compostos anidros apresentam decomposição térmica sem a formação de intermediários estáveis.

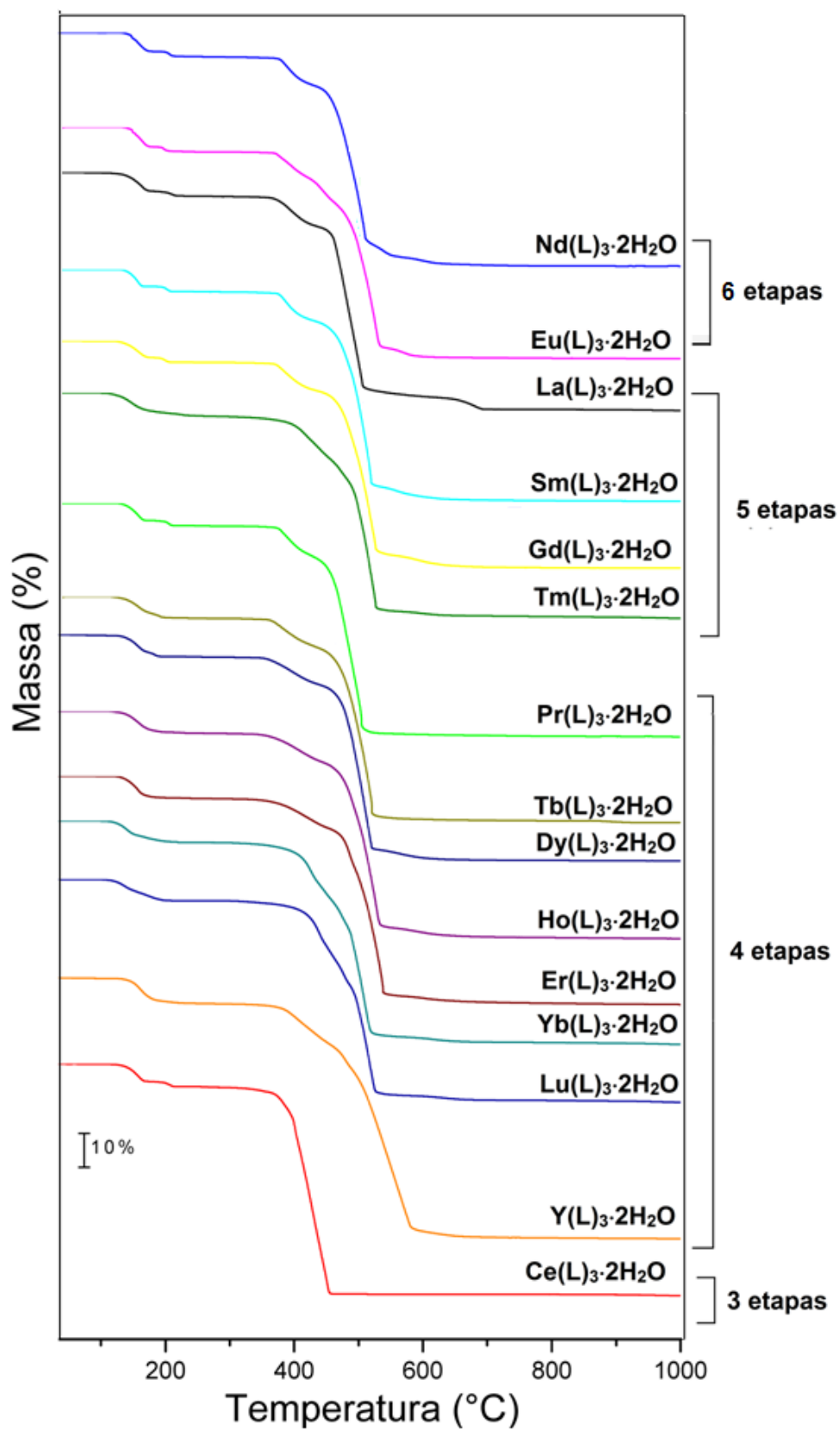
A estabilidade dos compostos anidros (I) e a temperatura final de decomposição térmica (II) mostrada pelas curvas TG/DTG-DSC depende da natureza do íon metálico e segue a seguinte ordem (Anexo A):

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

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

As curvas TG/DTG-DSC apresentaram grande similaridade entre alguns compostos. Devido a esta similaridade, principalmente no perfil das curvas TG, os compostos foram divididos em grupos, e serão discutidos com base no número de etapas de decomposição térmica. Os 15 compostos foram divididos em 4 categorias, conforme a Figura 12, onde o neodímio e o európio fazem parte de um grupo com 6 etapas de perda massa, o lantânio, samário, gadolínio e túlio fazem parte do grupo com 5 etapas de perda de massa, o praseodímio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, itérbio, lutécio e ítrio fazem parte do grupo com 4 etapas de perda de massa e o cério apresenta 3 etapas de perda de massa. O resultado das curvas TG/DTG-DSC de todos os compostos é mostrado no apêndice A.

Figura 12 – Curvas TG de todos os compostos apresentadas pelo número de etapas de perda de massa.



Fonte: próprio autor.

5.2.1 Compostos de Neodímio e Európio

As curvas TG-DSC simultâneos são mostradas nas Figuras 13 e 14. Estas curvas mostram perdas de massa em seis etapas com eventos térmicos correspondentes a essas perdas, ou devido a fenômenos físicos (Tabela 3). As duas primeiras perdas de massa entre 135-180 °C, 200-220 °C (Nd), 140-180 °C, 190-210 °C (Eu), com picos endotérmicos correspondentes, são atribuídos à desidratação, com perdas de 1,5 e 0,5H₂O em cada etapa, respectivamente.

Tabela 3 - Resultados TG-DSC dos compostos de: Neodímio e Európio.

Compostos		Etapas TG-DSC					
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
Nd(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	135-180	200-220	370-410	410-505	505-545	545-680
	Tp / °C	165↓	210↓	405↑	490↑	530↑	-
	Δm / %	5,52	1,25	7,25	47,13	4,66	3,11
Eu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	140-180	190-210	360-425	425-475	475-530	530-640
	Tp / °C	170↓	200↓	-	452↑	520↑	-
	Δm / %	6,00	0,72	8,13	9,77	40,05	3,55

Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (Tp) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico.

L= nicotinato

Fonte: Próprio autor.

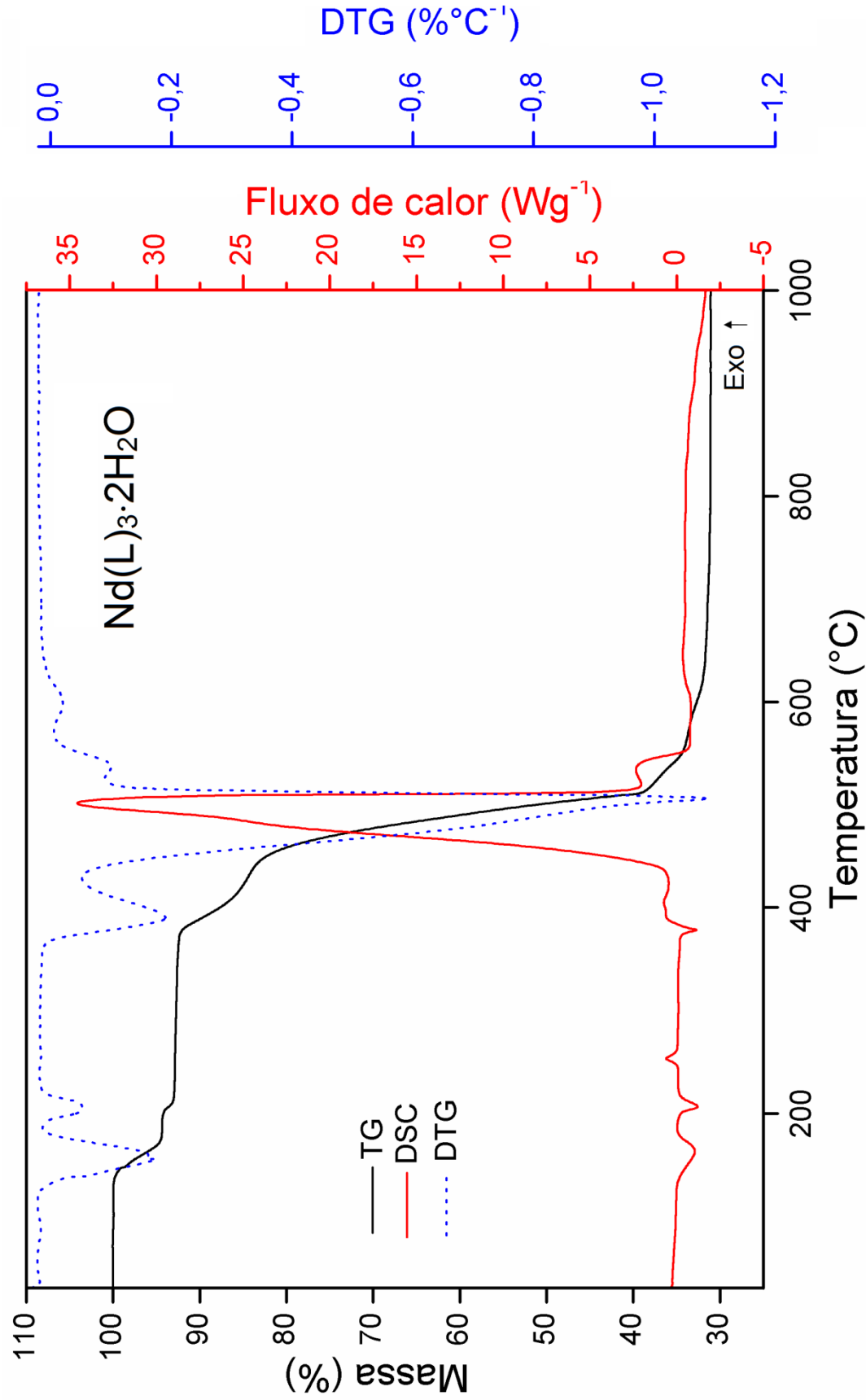
Os compostos anidros são estáveis até 370 °C (Nd) e 360 °C (Eu). A partir destas temperaturas as perdas de massa ocorrem em quatro etapas consecutivas 370-410 °C, 410-505 °C, 505-545 °C, 545-680 °C (Nd) e 360-425 °C, 425-475 °C, 475-530 °C, 530-640 °C (Eu), correspondentes a picos exotérmicos a 405, 490, 530 °C (Nd) e 452 e 520 °C (Eu), atribuídos à oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica.

Entre a terceira e a quarta etapa de decomposição do composto anidro há a formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. O composto foi aquecido até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e testado com solução diluída de ácido clorídrico com o posterior aquecimento da solução evidenciou-se a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuída à formação de CO₂.

A última perda de massa ocorre até 680 °C (Nd) e 640 °C (Eu) com a formação de óxido de neodímio (Nd₂O₃) e óxido de európio (Eu₂O₃) como resíduo

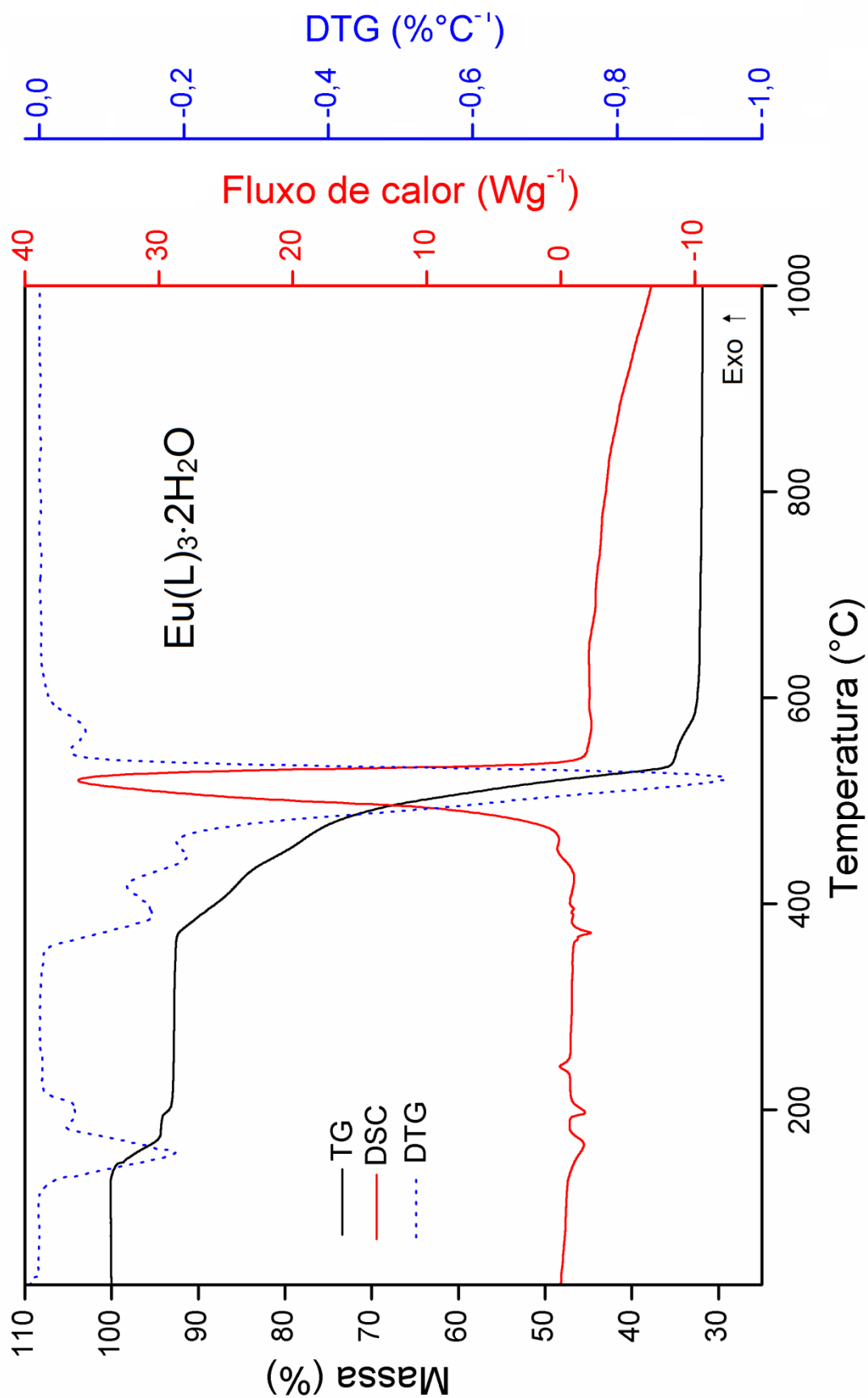
final. A formação desses óxidos foi confirmada por difratometria de raios x (apêndice B).

Figura 13 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Neodímio, m= 10,027mg.



Fonte: próprio autor.

Figura 14 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Európio, m= 10,016 mg.



Fonte: próprio autor.

5.2.2 Compostos de Lantânio, Samário, Gadolínio, Túlio.

As curvas TG-DSC simultâneas (Figuras 15 a 18) mostram perdas de massa em cinco etapas com eventos térmicos correspondentes a essas perdas. Os resultados das curvas TG-DSC são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados TG-DSC dos compostos de Lantânio, Samário, Gadolínio, Túlio.

Compostos		Etapas TG-DSC				
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
	$\theta / ^\circ\text{C}$	120-180	200-220	358-425	425-505	505-700
La(L) ₃ ·2H ₂ O	$T_p / ^\circ\text{C}$	170↓	215↓	-	-	585↑ 685↓
	$\Delta m / \%$	5,12	1,79	8,60	44,48	6,26
	$\theta / ^\circ\text{C}$	135-175	195-220	365-410	410-520	520-680
Sm(L) ₃ ·2H ₂ O	$T_p / ^\circ\text{C}$	165↓	210↓	-	500↑	545↑
	$\Delta m / \%$	4,88	1,54	7,38	49,86	4,83
	$\theta / ^\circ\text{C}$	125-175	185-210	360-420	420-525	525-690
Gd(L) ₃ ·2H ₂ O	$T_p / ^\circ\text{C}$	165↓	205↓	-	500↑	570↑
	$\Delta m / \%$	4,51	1,66	7,48	48,86	4,48
	$\theta / ^\circ\text{C}$	115-220	220-246	330-445	445-520	520-900
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	$T_p / ^\circ\text{C}$	149↓	228	410↑	510↑	-
	$\Delta m / \%$	5,57	0,95	10,36	46,14	3,46

Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (T_p) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico.

L= nicotinato

Fonte: próprio autor.

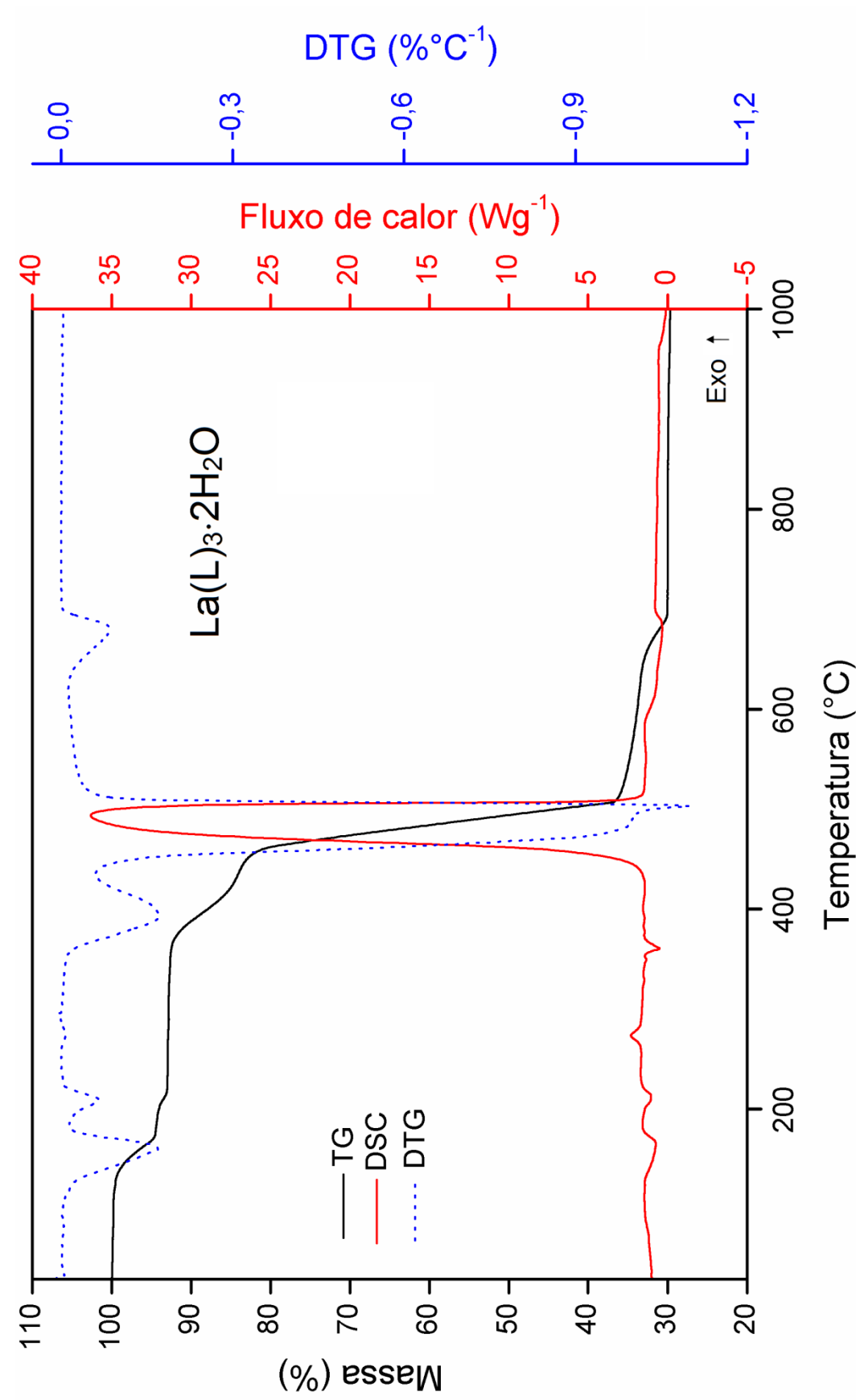
Em todos os compostos, as duas primeiras perdas de massa entre 120-180 °C e 200-220 °C (La), 135-175 °C e 195-220 °C (Sm), 125-175 °C e 185-210 °C (Gd), 115-220 °C, 220-246 °C (Tm) correspondendo aos picos endotérmicos a 170 e 215 °C (La), 165 e 210 °C (Sm), 165 e 205 °C (Gd), 149 e 228 °C (Tm) são atribuídos à desidratação, com perdas de 1,5 e 0,5H₂O em cada etapa, respectivamente.

Os compostos anidros são estáveis até 358 °C (La), 365 °C (Sm), 360 °C (Gd), 330 °C (Tm). A decomposição dos compostos anidros ocorrem em três etapas consecutivas de perda de massa entre 358-700 °C (La), 365-680 °C (Sm), 360-690 °C (Gd), 330-900 °C (Tm). Para essas perdas de massa a curva DSC mostra picos exotérmicos correspondentes, atribuídos à oxidação da matéria orgânica e liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica em 585 °C (La), 500 e 545 °C (Sm), 500 e 570 °C (Gd), 410 e 510 °C (Tm).

Entre a segunda e a terceira etapa de decomposição do composto anidro há formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. Uma certa massa dos compostos foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas, atribuída à formação de CO_2 .

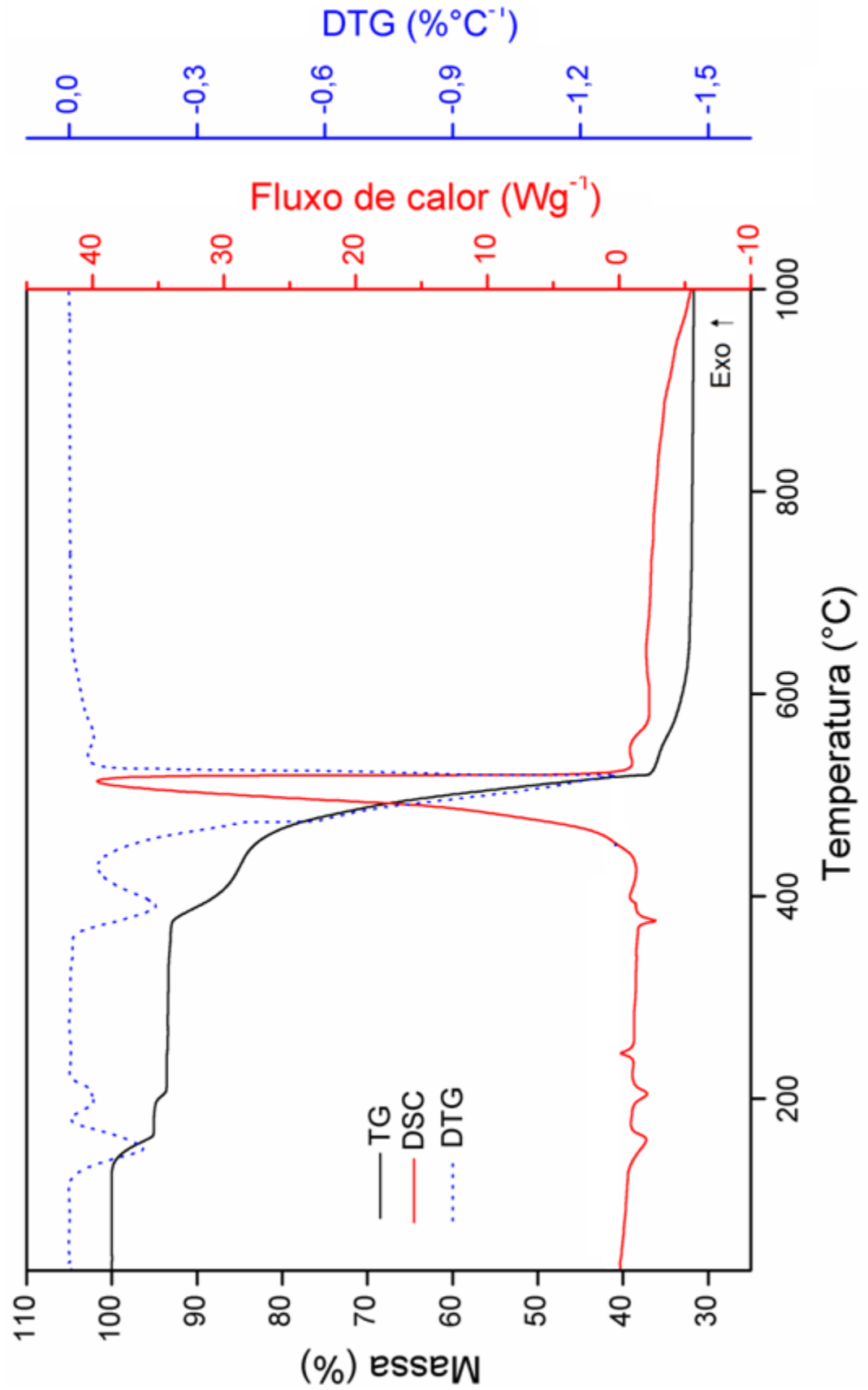
Os resultados das curvas TG-DSC mostram a temperatura final de decomposição em 700 °C (La), 680 °C (Sm), 690 °C (Gd), 900 °C (Tm), com a formação dos respectivos óxidos La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tm_2O_3 , como resíduo final. A formação destes óxidos foi comprovada por difratometria de raios X (apêndice B).

Figura 15 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Lantânio, m= 10,006 mg.



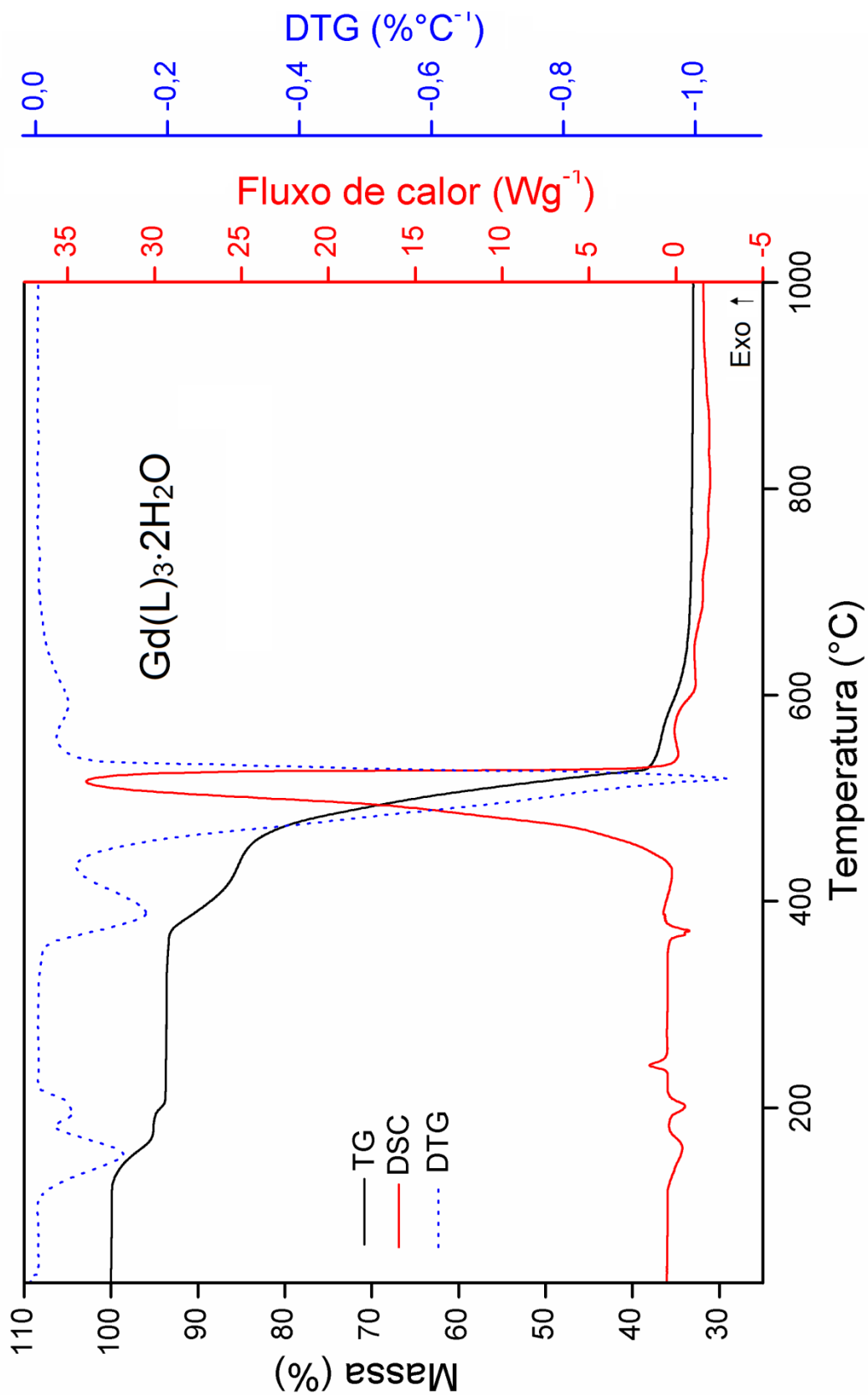
Fonte: próprio autor.

Figura 16 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Samário, m= 10,012 mg.



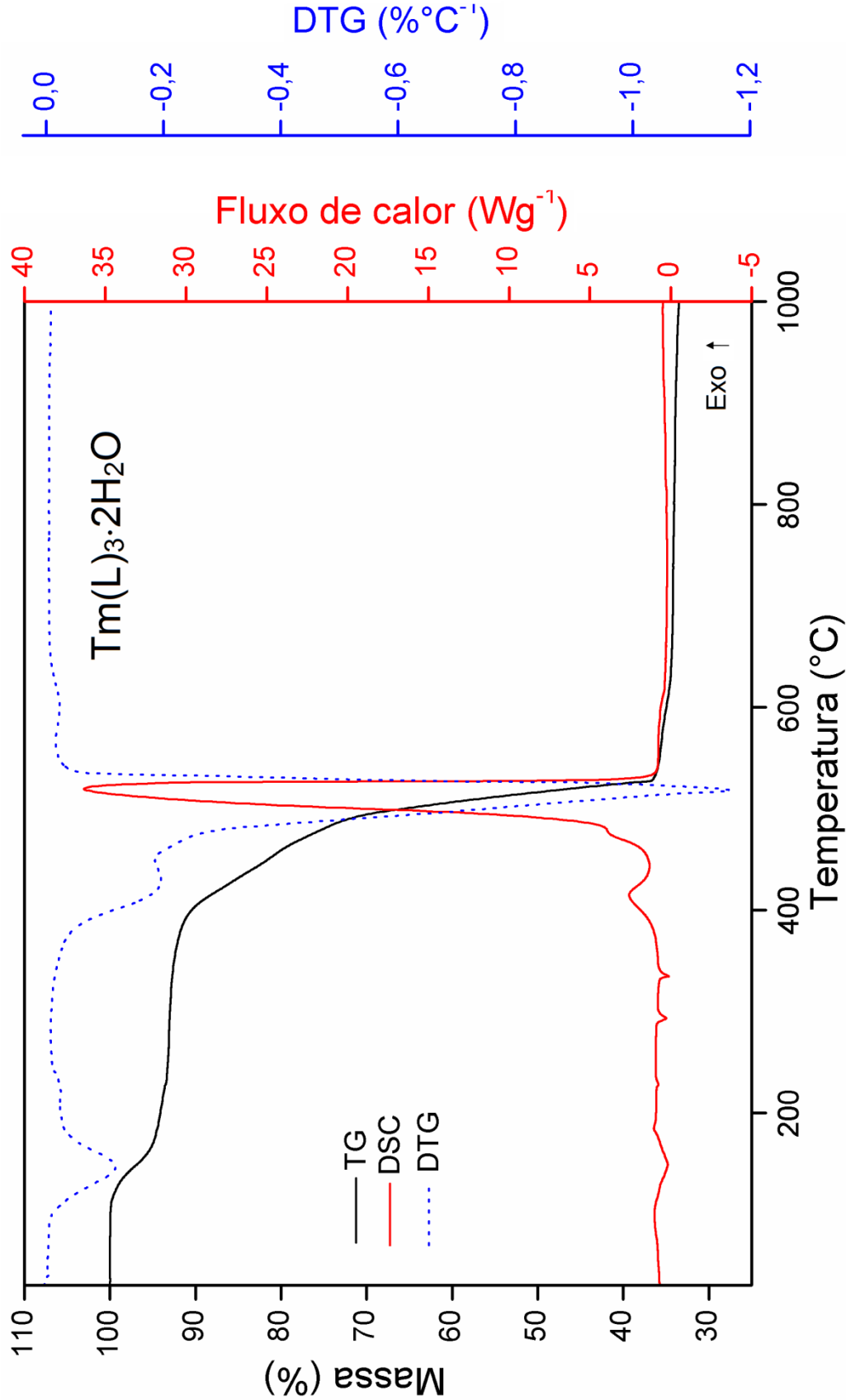
Fonte: próprio autor.

Figura 17 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Gadolínio, m= 10,021 mg.



Fonte: próprio autor.

Figura 18 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Túlio, m=10,031 mg.



Fonte: próprio autor.

5.2.3 Compostos de Praseodímio, Térbio, Disprósio, Hólmio, Érbio, Itérbio, Lutécio e Ítrio.

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas nas Figuras 19 a 26. As curvas mostram perdas de massa em quatro etapas com eventos térmicos relativos às mesmas. Os resultados das curvas TG-DSC são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados TG-DSC dos compostos de Hólmio, Érbio, Túlio, Itérbio, Lutécio e Ítrio.

Compostos		Etapas TG-DSC			
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Pr(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	135-175	190-215	365-415	415-540
	Tp / °C	165↓	210↓	-	485↑
	Δm / %	4,75	1,75	7,93	54,45
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	120-200	354-430	430-780	860-960
	Tp / °C	160↓ ; 195↓	-	510↑	899↓
	Δm / %	6,34	8,12	50,62	1,48
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	120-195	340-420	420-520	520-670
	Tp / °C	160↓ ; 190↓	-	500↑	550↑
	Δm / %	6,47	7,41	48,94	3,95
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	125-200	335-430	430-530	530-830
	Tp / °C	165↓	-	510↑	-
	Δm / %	6,30	7,27	49,61	3,75
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	130-195	330-445	445-530	530-840
	Tp / °C	165↓	440↓	515↑	-
	Δm / %	6,25	8,00	49,27	3,25
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	115,220	320-440	440-520	520-900
	Tp / °C	150↓	425↑	460↑ ; 495↑	600↑
	Δm / %	6,34	12,51	43,90	3,19
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	105-200	310-440	440-520	520-900
	Tp / °C	140↓	425↑	465↑ ; 495↑	-
	Δm / %	6,27	10,29	46,07	3,19
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	130-220	355-445	445-580	580-720
	Tp / °C	170↓	390↑	545↑	-
	Δm / %	7,49	10,89	55,59	3,15

Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (Tp) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico.

L= nicotinato

Fonte: Próprio autor.

Para o composto de praseodímio, as duas primeiras perdas de massa entre 135-175 °C e 190-215 °C, correspondendo aos picos endotérmicos a 165 e 210 °C, são atribuídos à desidratação, com perdas de 1,5 e 0,5H₂O em cada etapa, respectivamente. Após a desidratação o composto de praseodímio anidro é estável

até 365 °C. A decomposição do composto anidro ocorre em duas etapas de perda de massa entre 365-415 °C e 415-540 °C, com pico exotérmico em 485 °C associado a essa última etapa de perda de massa e atribuído à oxidação da matéria orgânica e liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica.

Os resultados das curvas TG-DSC mostram a temperatura final de decomposição em 540 °C (Pr), com a formação do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), como resíduo final. A formação deste óxido foi comprovada por difratometria de raios x (apêndice B).

O composto de térbio apresenta desidratação em uma única etapa de perda de massa entre 120-200 °C, com picos endotérmicos associados na curva DSC em 160 e 195 °C. O composto anidro é estável até 340 °C. A partir dessa temperatura a decomposição ocorre em duas etapas de perda de massa entre 340 e 780 °C, com pico exotérmico na curva DSC em 510 °C, associado à essas etapas de perda de massa e atribuído à oxidação da matéria orgânica e liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica.

Os resultados das curvas TG-DSC mostram a temperatura final de decomposição em 780 °C, com a formação do óxido de térbio (Tb_4O_7), como resíduo final. A identidade do resíduo foi comprovada por difratometria de raios x (apêndice B). Após a formação do óxido (Tb_4O_7), devido à deficiência de oxigênio a alta temperatura, parte do Tb_4O_7 é reduzido a Tb_2O_3 . Esse fenômeno pode ser observado por uma pequena variação de massa entre 860-960 °C, com evento endotérmico associado em 899 °C.

Para os compostos de disprósio, hólmio, érbio, itérbio, lutécio e ítrio a desidratação ocorre em uma única etapa de perda de massa entre 120-195 °C (Dy), 125-200 °C (Ho), 130-195 °C (Er), 115-235 °C (Tm), 115-220 °C (Yb), 105-200 °C (Lu), 130-220 °C (Y), com picos endotérmicos correspondentes em 160 e 195 °C (Tb), 160 e 190 °C (Dy), 165 °C (Ho, Er), 150 °C (Yb), 140 °C (Lu), 170 °C (Y).

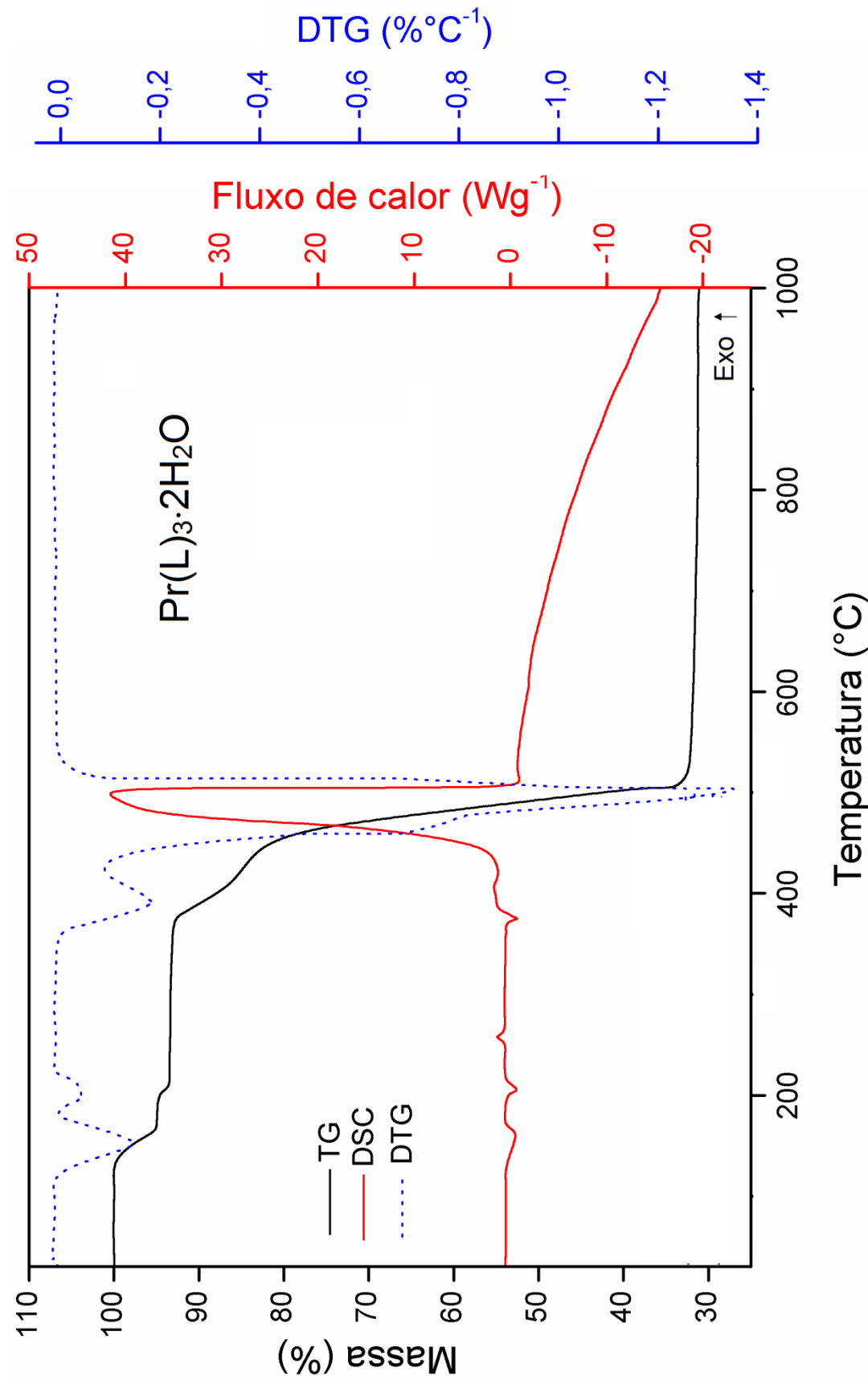
Os compostos anidros são estáveis até 340 °C (Dy), 335°C (Ho), 330 °C (Er), 320 °C (Yb), 310 °C (Lu), 355 °C (Y). A decomposição dos compostos anidros ocorre em três etapas consecutivas de perda de massa entre, 340-670 °C (Dy), 335-830 °C (Ho), 330-840 °C (Er), 320-900 °C (Yb), 310-900 °C (Lu), 355-720 °C (Y). Associado a essas perdas de massa as curvas DSC mostram um pico endotérmico em 440 °C (Er) atribuído à primeira etapa de decomposição, e

picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e/ou liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica em 510 °C (Ho), 500 e 550 °C (Dy), 515 °C (Er), 425, 460, 495 e 600 °C (Yb), 425, 465 e 495°C (Lu), 390 e 545 °C (Y).

Para os compostos de disprósio, hólmio, érbio, itérbio, lutécio e ítrio, entre a segunda e a terceira etapa de decomposição do composto anidro, há a formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato. Certa massa dos compostos foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas, atribuída à formação de CO₂.

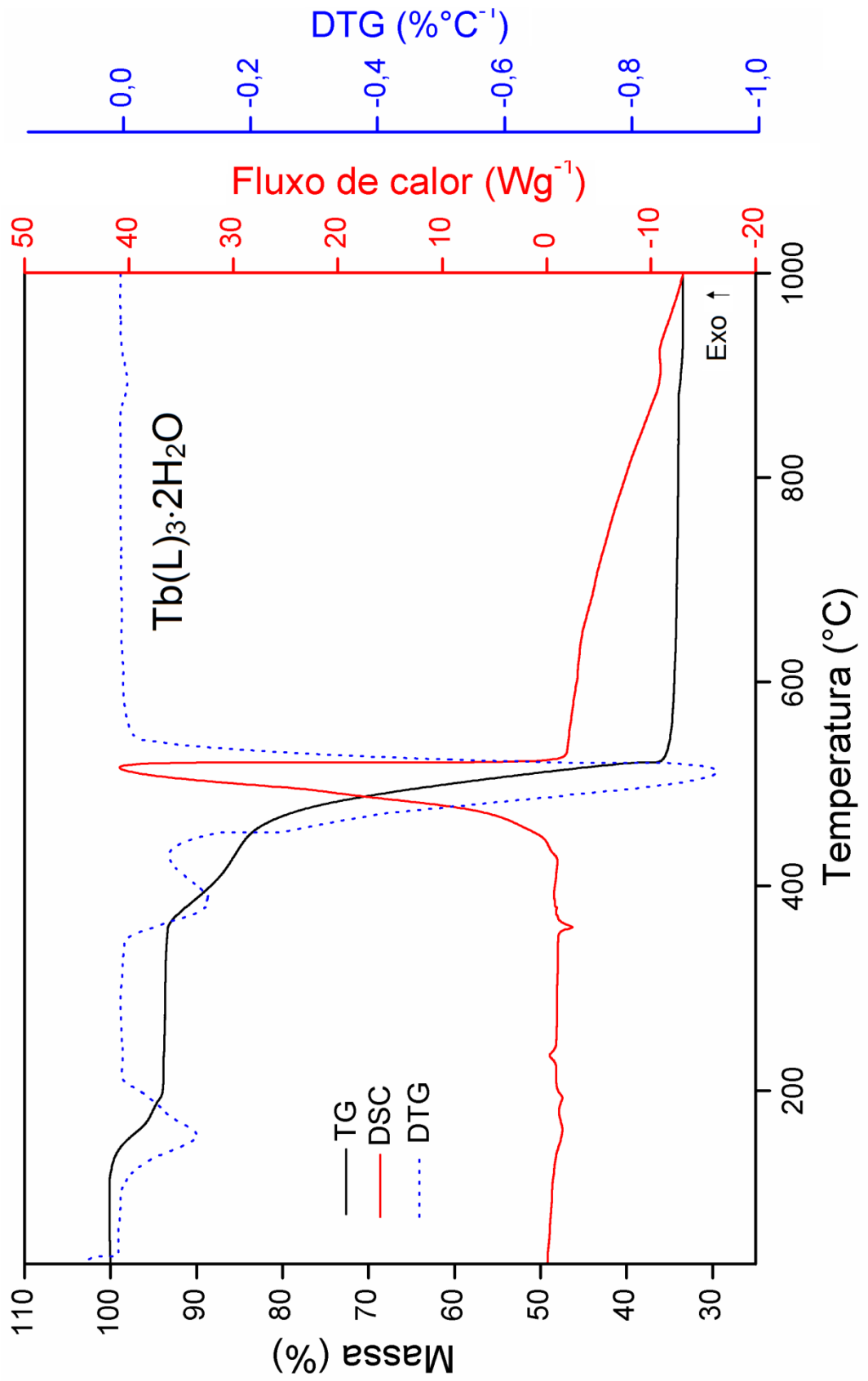
Os resultados das curvas TG-DSC mostram a temperatura final de decomposição em 930 °C (Tb), 670 °C (Dy), 830 °C (Ho), 840 °C (Er), 900 °C (Yb, Lu) e 720 °C (Y), com a formação dos respectivos óxidos Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ e Y₂O₃ como resíduo final. A identidade dos resíduos foi comprovada por difratometria de raios x (apêndice B).

Figura19 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Praseodímio, m= 10,023 mg.



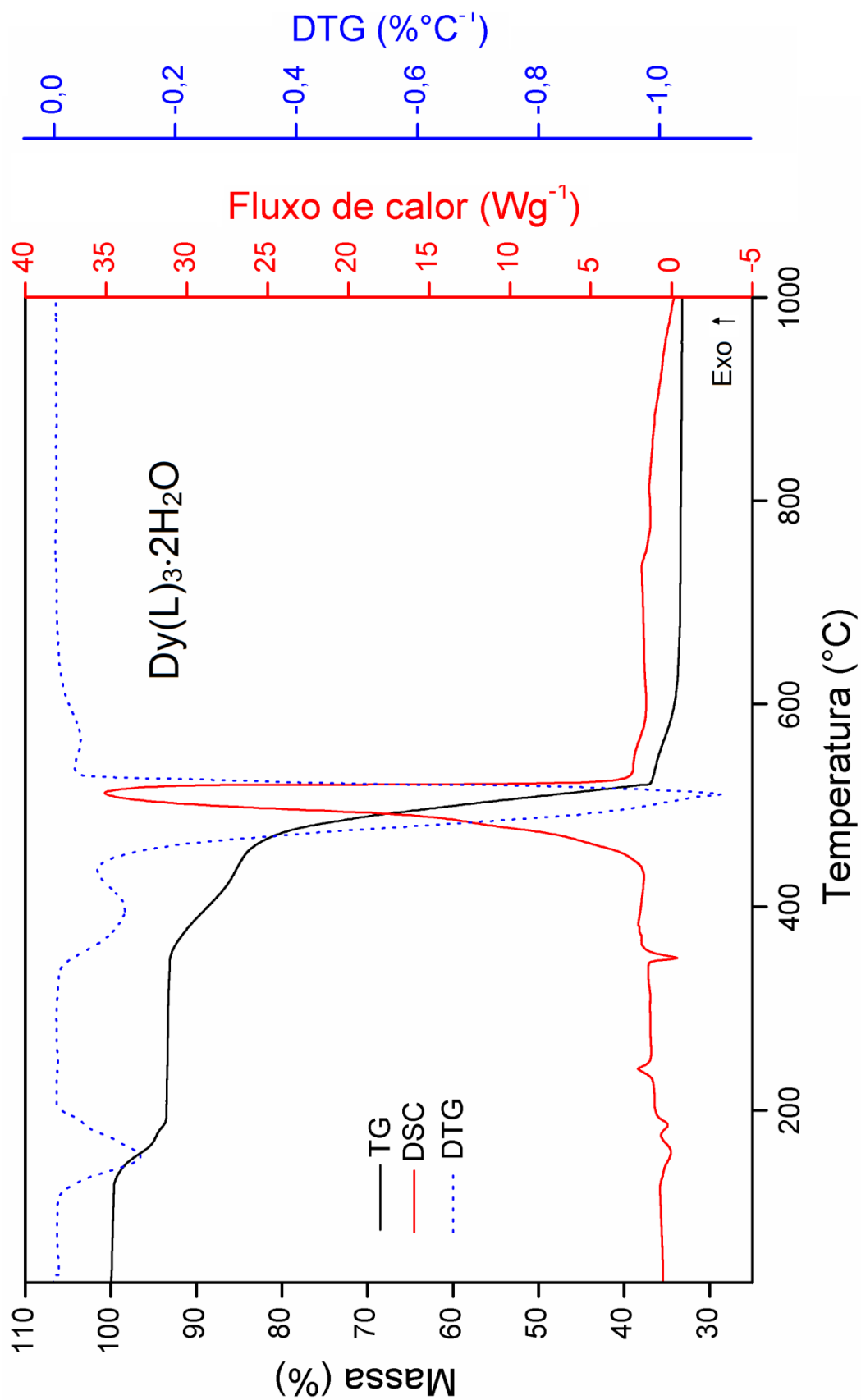
Fonte: próprio autor.

Figura 20 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Térbio, m= 10,041 mg.



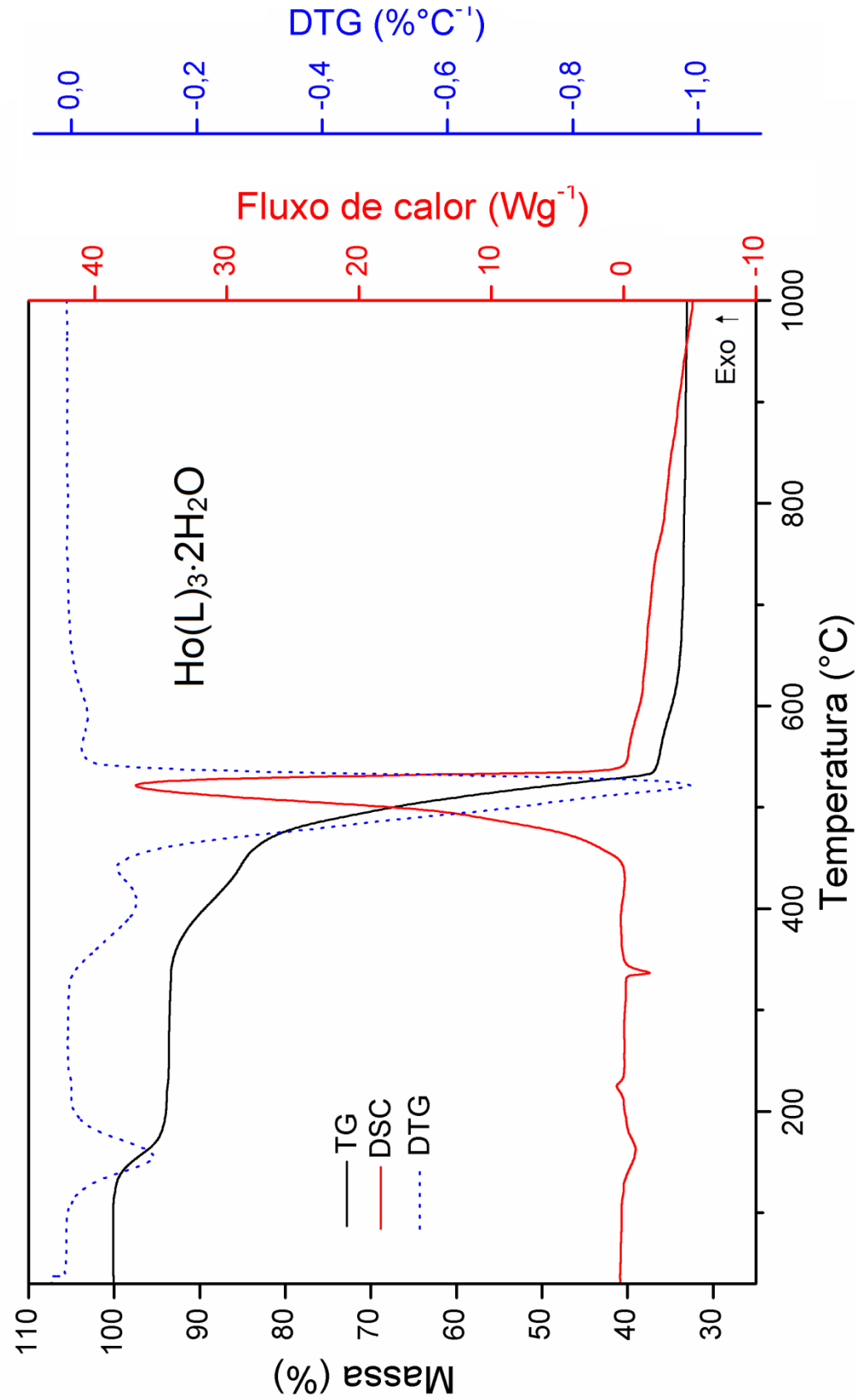
Fonte: próprio autor.

Figura 21 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Disprósio, m= 10,013 mg.



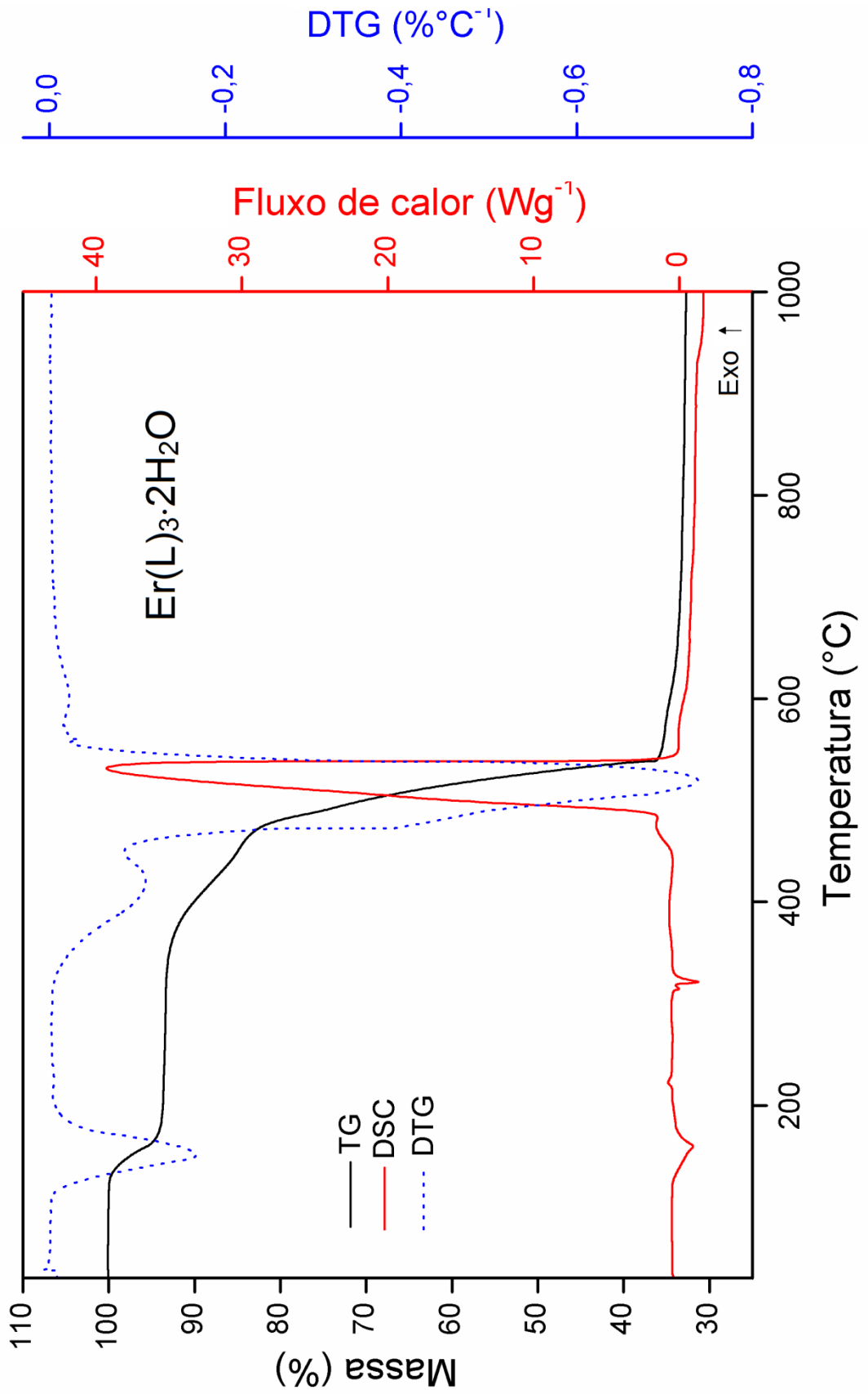
Fonte: próprio autor.

Figura 22 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Hólmio, m= 10,028 mg.



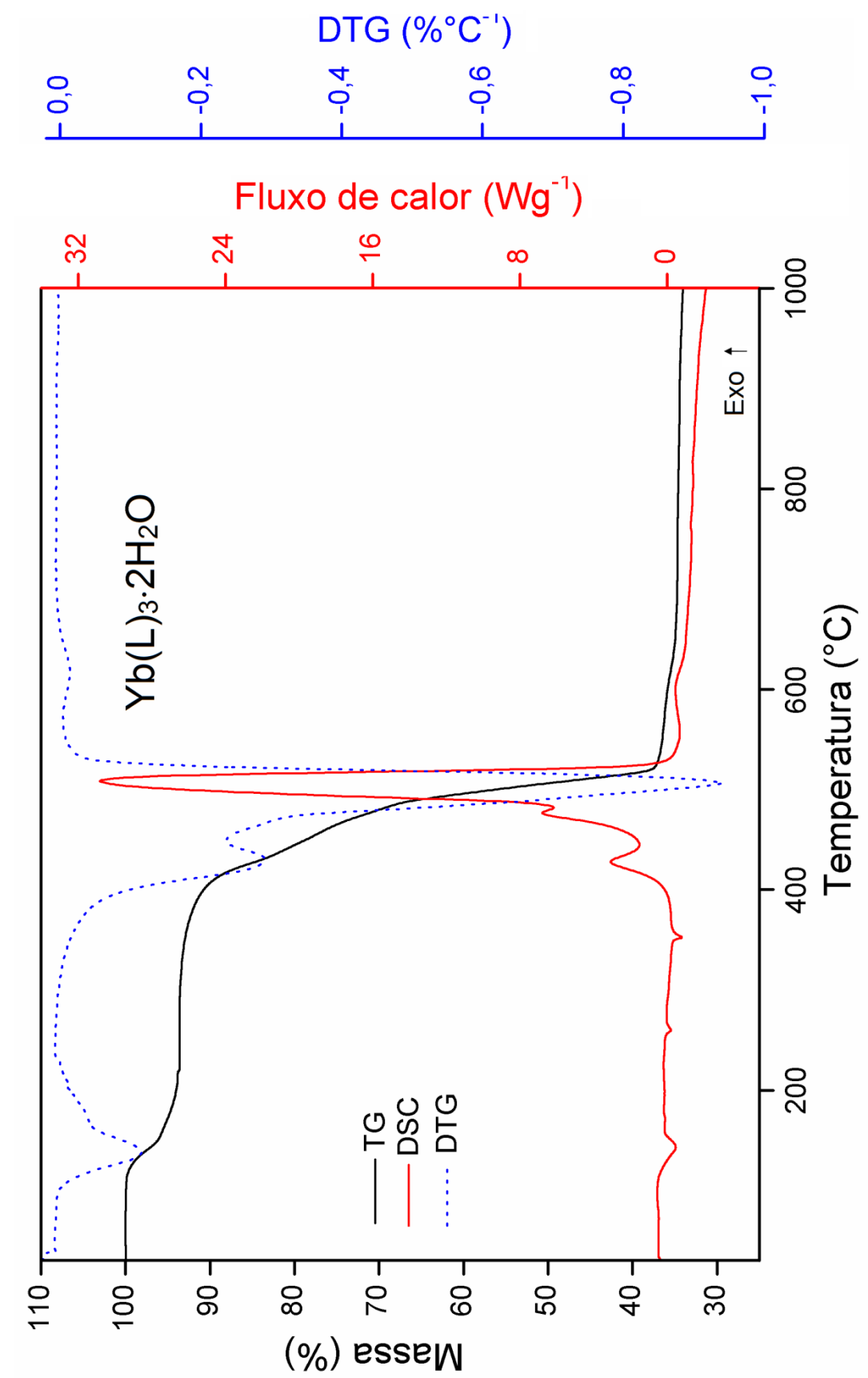
Fonte: próprio autor.

Figura 23 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Érbio, m= 10,015 mg.



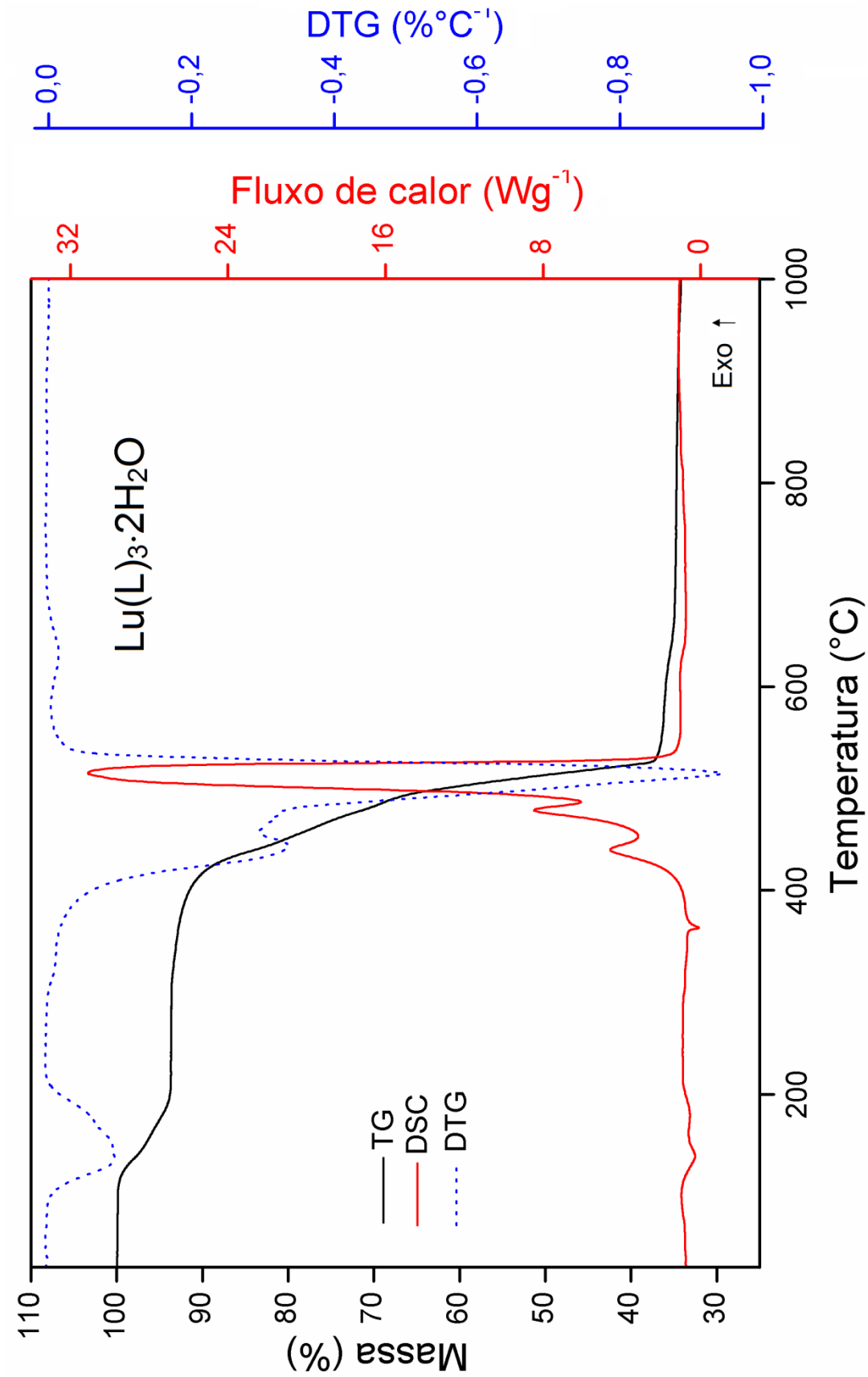
Fonte: próprio autor.

Figura 24 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Itérbio, m= 10,033 mg.



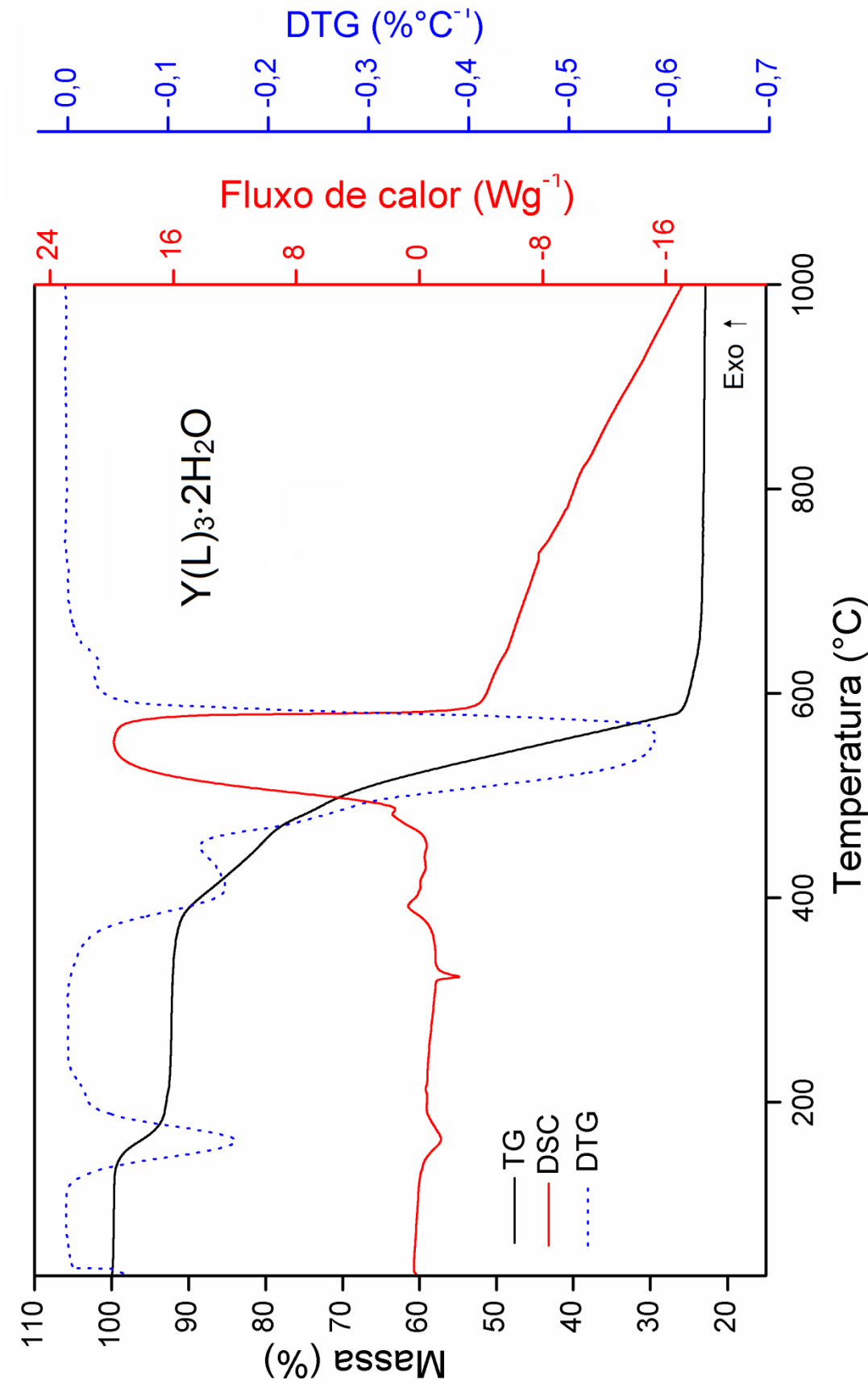
Fonte: próprio autor.

Figura 25 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Lutécio, m= 10,030 mg.



Fonte: próprio autor.

Figura 26 - Curvas TG/DTG-DSC do composto de Ítrio, m= 10,035 mg.



Fonte: próprio autor.

5.2.4 Composto de Cério

As curvas TG-DSC simultâneas são mostradas na Figura 27. E mostram perdas de massa em três etapas com eventos térmicos correspondentes a estas perdas ou devido a fenômeno físico. Os resultados das curvas TG-DSC são mostrados na Tabela 6.

As duas etapas de perda de massa entre 130-175 °C e 190-215 °C, correspondendo aos picos endotérmicos a 170 e 210 °C são atribuídas à desidratação com perdas de 1,5 e 0,5 H₂O em cada etapa, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados TG-DSC do composto de Cério.

Composto		Etapas TG-DSC		
		1 ^a	2 ^a	3 ^a
	θ / °C	130-175	190-215	315-455
Ce(L)₃·2H₂O	Tp / °C	170↓	210↓	360↓ ; 415↑
	Δm / %	4,92	1,72	61,73

Intervalo de temperatura (θ), temperatura de pico (Tp) e perda de massa (Δm) observadas nas curvas TG-DSC, ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico.

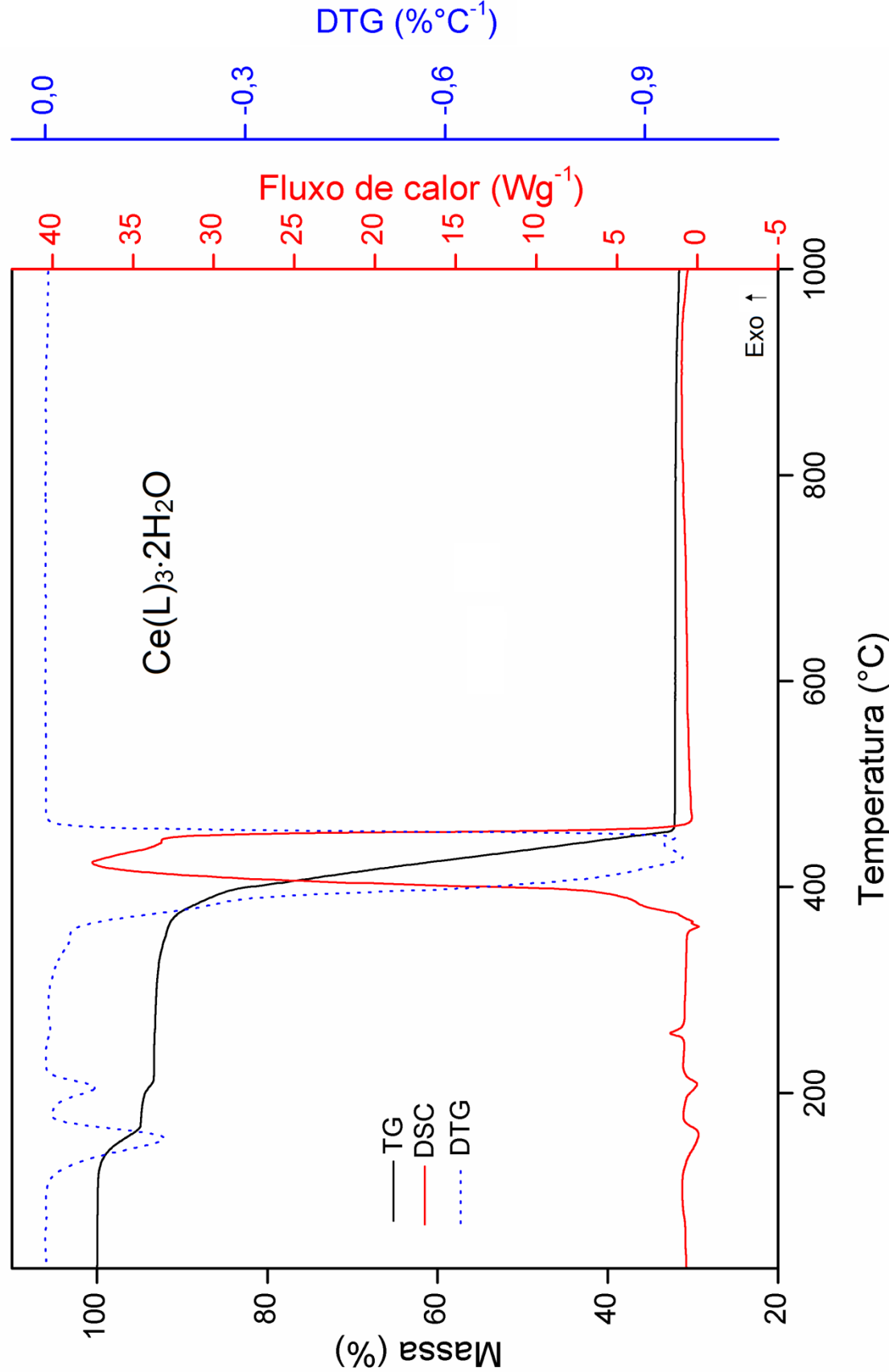
L= nicotinato

Fonte: Próprio autor.

O composto anidro é estável até 315 °C e acima desta temperatura o mesmo perde massa em uma única etapa até 455 °C, com picos DSC correspondentes: endotérmico em 360 °C; ombro em 362 °C, exotérmico em 415 °C, ombro em 430 °C, atribuído ao início da decomposição térmica e de oxidação da matéria orgânica e/ou liberação de produtos gasosos durante a decomposição térmica e oxidação de Ce (III) para Ce (IV).

O final da decomposição ocorre a 455 °C com formação de óxido de cério (IV) (CeO₂) como resíduo final. A identidade do resíduo foi comprovada por difratometria de raios X (apêndice B).

Figura 27 - Curvas TG-DSC do composto de Cério, m= 10,009 mg.



Fonte: próprio autor.

5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termomicroscopia.

As curvas DSC são mostradas nas Figuras 28 a 30 e foram obtidas com intuito de quantificar as entalpias de hidratação (A), cristalização (B) e transição de fase cristalina (C) dos compostos. Os resultados das curvas DSC são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados do DSC dos compostos sintetizados.

Compostos	DSC					
	A		B		C	
	Tp	$\Delta H / \text{J mol}^{-1}$	Tp	$\Delta H / \text{J mol}^{-1}$	Tp	$\Delta H / \text{J mol}^{-1}$
La(L)₃·2H₂O	172 ; 208	90,3 ; 25,6	271	26,8	362	35,8
Ce(L)₃·2H₂O	166 ; 209	95,6 ; 36,6	256	20,8	363 ; 368	27,9
Pr(L)₃·2H₂O	166 ; 205	99,3 ; 44,2	258	22,7	376	36,1
Nd(L)₃·2H₂O	172 ; 260	104,2 ; 48,3	256	22,8	380	40,3
Sm(L)₃·2H₂O	166 ; 203	101,5 ; 50,2	245	26,9	377	43,2
Eu(L)₃·2H₂O	170 ; 196	94,9 ; 40,2	239	27,8	373	51,3
Gd(L)₃·2H₂O	168 ; 200	87,5 ; 41,1	238	29,9	368 ; 372	25,5
Tb(L)₃·2H₂O	169 ; 190	130,6	230	13,8	360	45,6
Dy(L)₃·2H₂O	166 ; 183	132,7	242	14,9	348	37,8
Ho(L)₃·2H₂O	169	109,8	224	13,3	337	34,0
Er(L)₃·2H₂O	161	115,7	224	14,1	315 ; 321	65,2
Tm(L)₃·2H₂O	157 ; 228	135,8	-	-	292 ; 335	32,8 ; 31,9
Yb(L)₃·2H₂O	149 ; 167; 181	167,9	-	-	260 ; 352	19,8 ; 32,5
Lu(L)₃·2H₂O	141 ; 158; 177	172,5	-	-	364	35,2
Y(L)₃·2H₂O	163	127,8	210	14,9	320	38,1

Tp= temperatura de pico, A= desidratação (evento endotérmico), B= cristalização (evento exotérmico) e C= mudança de fase cristalina (evento endotérmico).

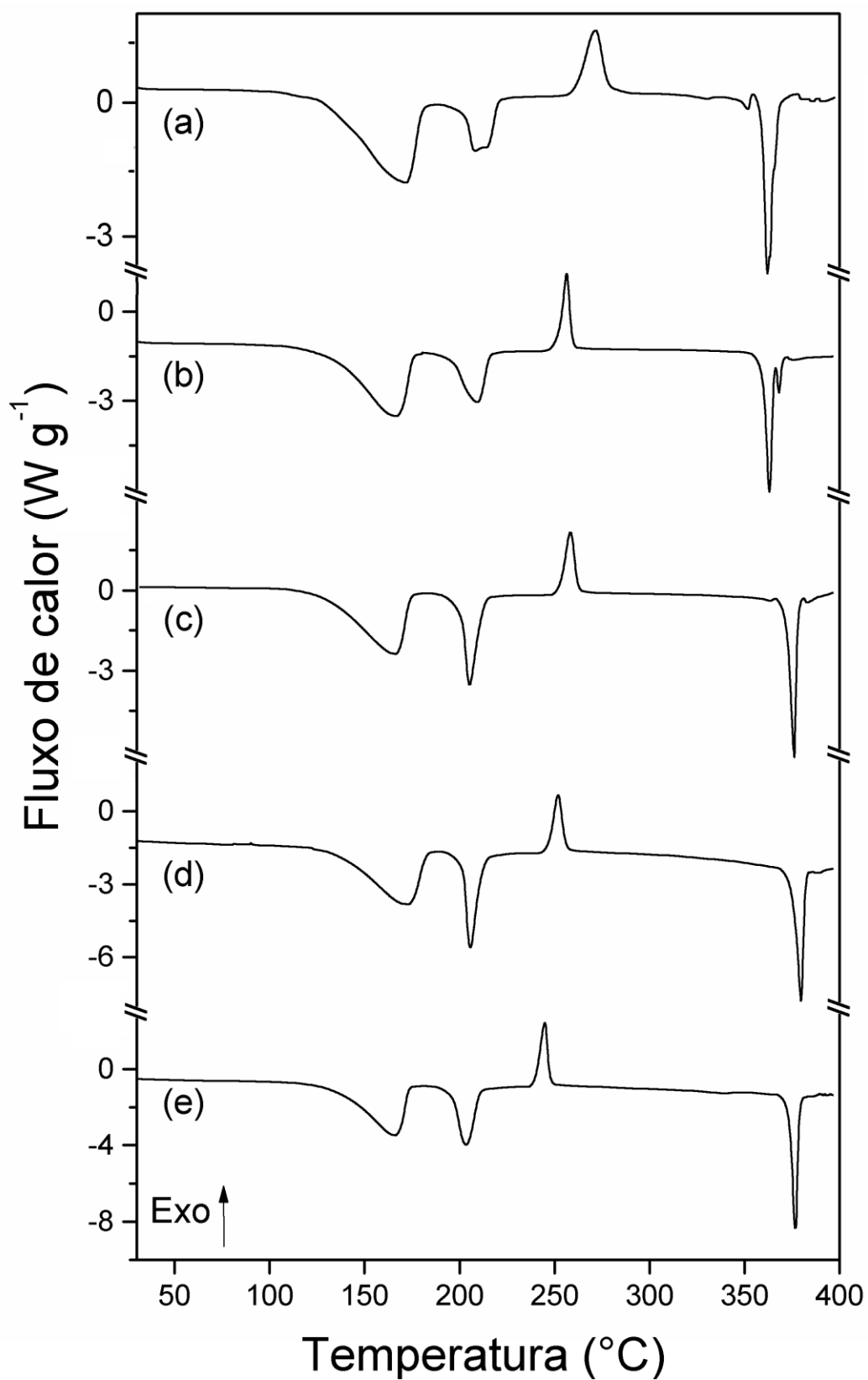
L= nicotinato

Fonte: próprio autor.

O perfil das curvas DSC para os compostos do lantânio ao disprosio e túlio é semelhante, com um evento endotérmico atribuído à desidratação dos compostos

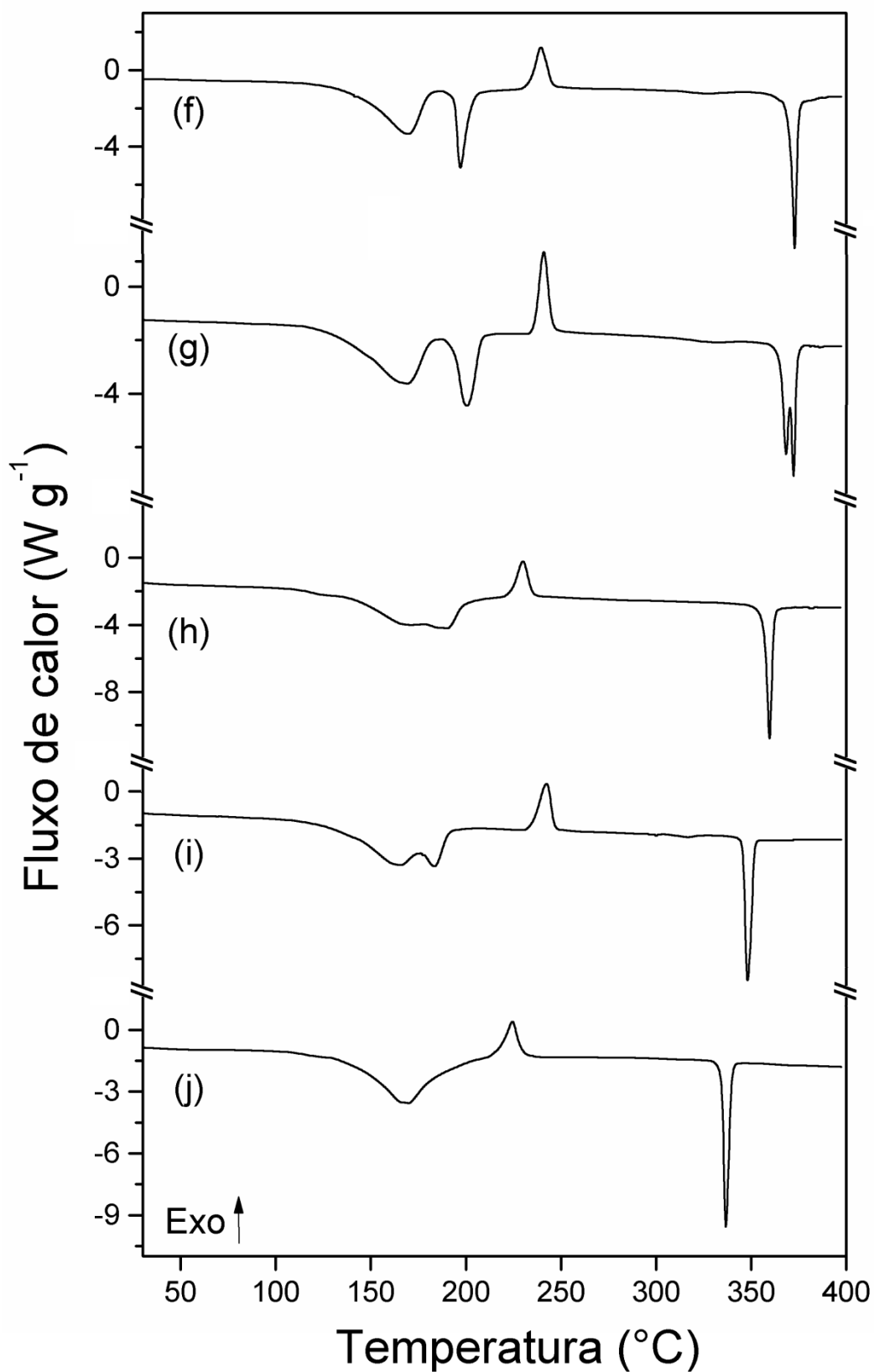
com a perda de $1,5\text{H}_2\text{O}$ como mostrado pela curva TG, seguido por um segundo evento endotérmico atribuído ao final da desidratação do composto com perda de $0,5\text{H}_2\text{O}$. Os compostos de hólmio, érbio e ítrio apresentam apenas um pico endotérmico associado à desidratação enquanto os compostos de itérbio e lutécio apresentam um evento endotérmico com indicio de três picos endotérmicos, associados à desidratação.

Figura 28 - Curvas DSC dos compostos: (a) $\text{La}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,003 \text{ mg}$), (b) $\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,011 \text{ mg}$), (c) $\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,021 \text{ mg}$), (d) $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,009 \text{ mg}$), (e) $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,014 \text{ mg}$).



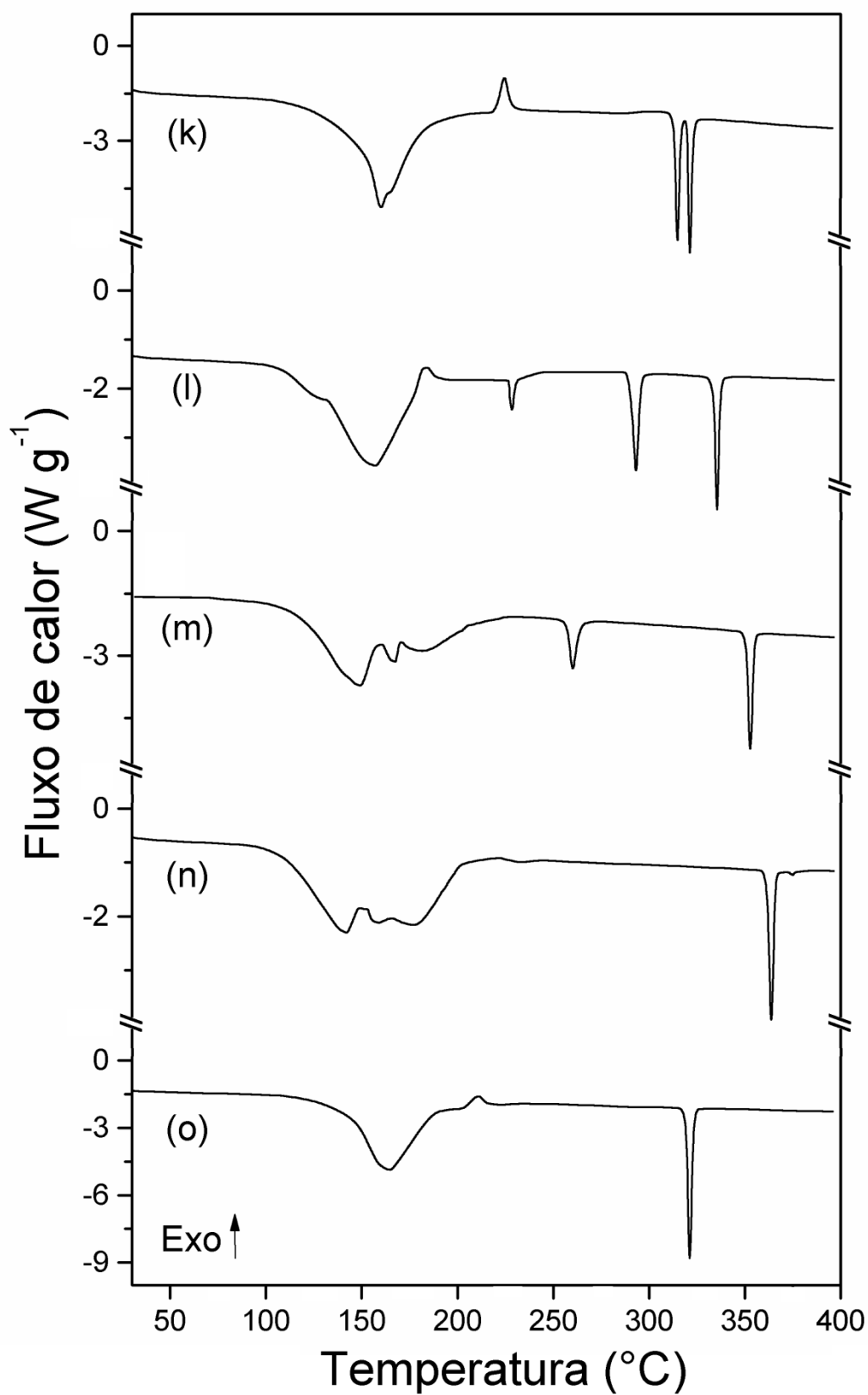
Fonte: próprio autor.

Figura 29 - Curvas DSC dos compostos: (f) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,017 \text{ mg}$), (g) $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,024 \text{ mg}$), (h) $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,033 \text{ mg}$), (i) $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,012 \text{ mg}$), (j) $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,007 \text{ mg}$).



Fonte: próprio autor.

Figura 30 - Curvas DSC dos compostos: (k) $\text{Er(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,037 \text{ mg}$), (l) $\text{Tm(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,011 \text{ mg}$), (m) $\text{Yb(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,008 \text{ mg}$), (n) $\text{Lu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,022 \text{ mg}$), (o) $\text{Y(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2,032 \text{ mg}$).

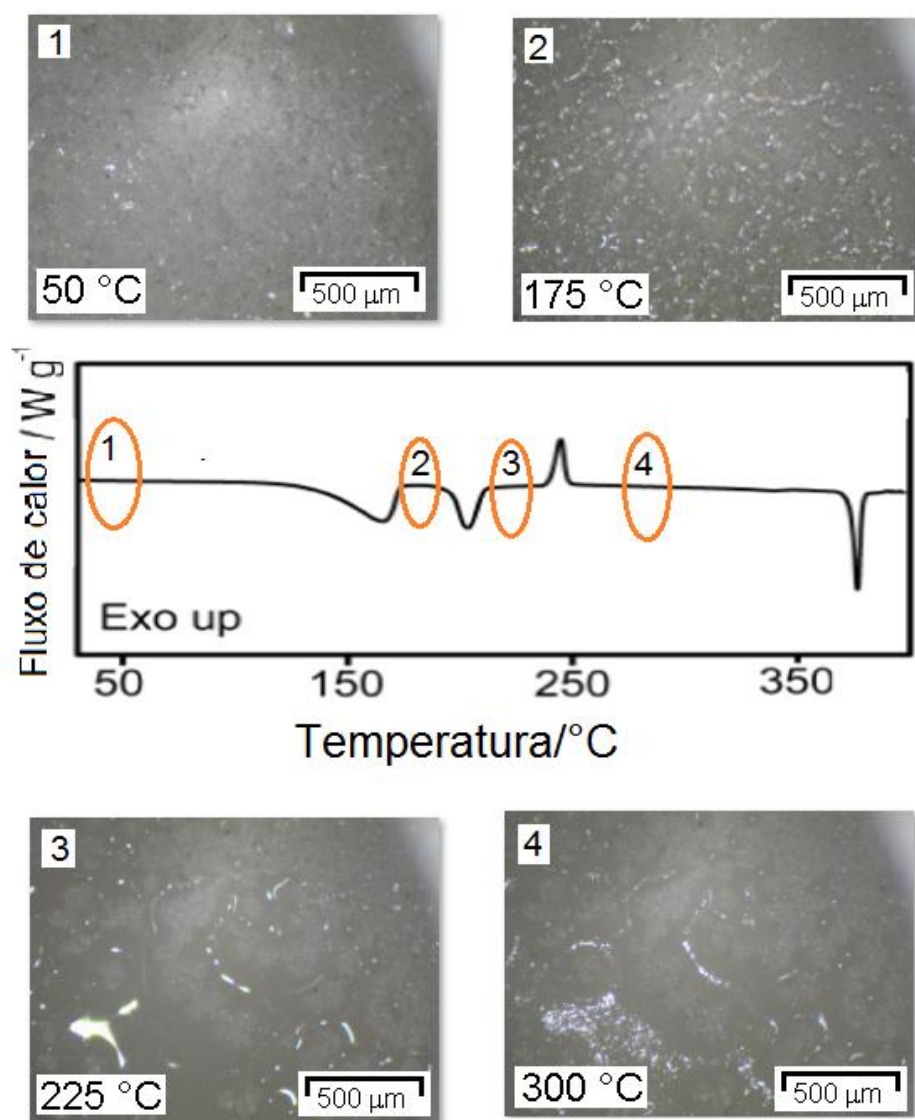


Fonte: próprio autor.

Imediatamente após a desidratação ocorre a fusão do composto anidro para os compostos de lantânio ao érbio e ítrio. Esse fenômeno ocorre simultaneamente a última etapa de perda de água, por isso na curva DSC visualiza-se apenas um evento associado aos processos de desidratação e fusão do composto anidro.

O processo de fusão foi identificado com o auxílio da termomicroscopia. Devido à grande semelhança no perfil das curvas DSC dos compostos, a termomicroscopia do nicotinato de samário é apresentada como representativa dos demais compostos na Figura 31.

Figura 31 - Termomicroscopia do composto de Samário, $m = 2,038$ mg.

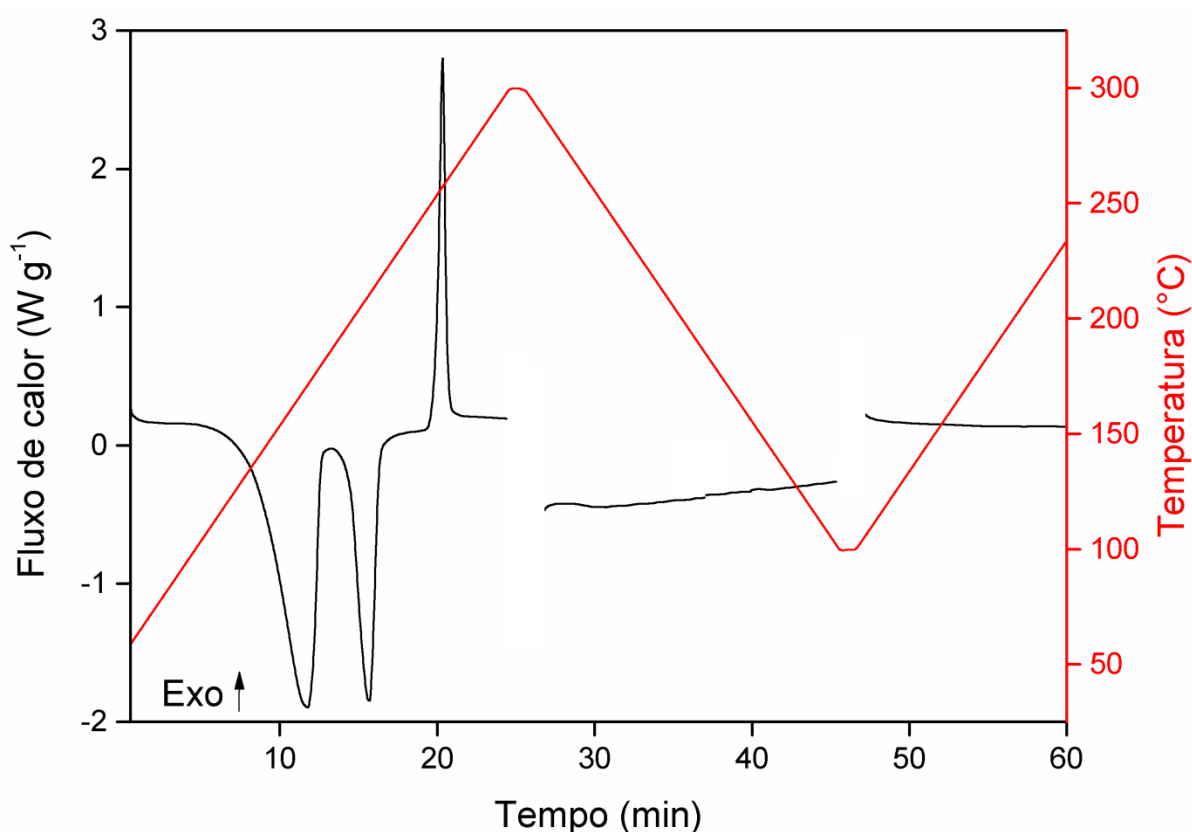


Fonte: próprio autor.

A análise visual mostra também que o evento exotérmico existente na curva DSC é associado ao processo de cristalização dos compostos de lantânio ao érbio e ítrio. Este fenômeno pode ser comprovado com auxílio da difratometria de raios X (Figura 37).

Este fenômeno de cristalização é irreversível, fato que foi comprovado pela realização de ciclos de aquecimento e resfriamento no DSC. A Figura 32 mostra a curva DSC do ciclo para o composto de cério como representativo.

Figura 32 - DSC com ciclo (aquecimento-resfriamento-aquecimento) do composto de cério (m= 2,012 mg).



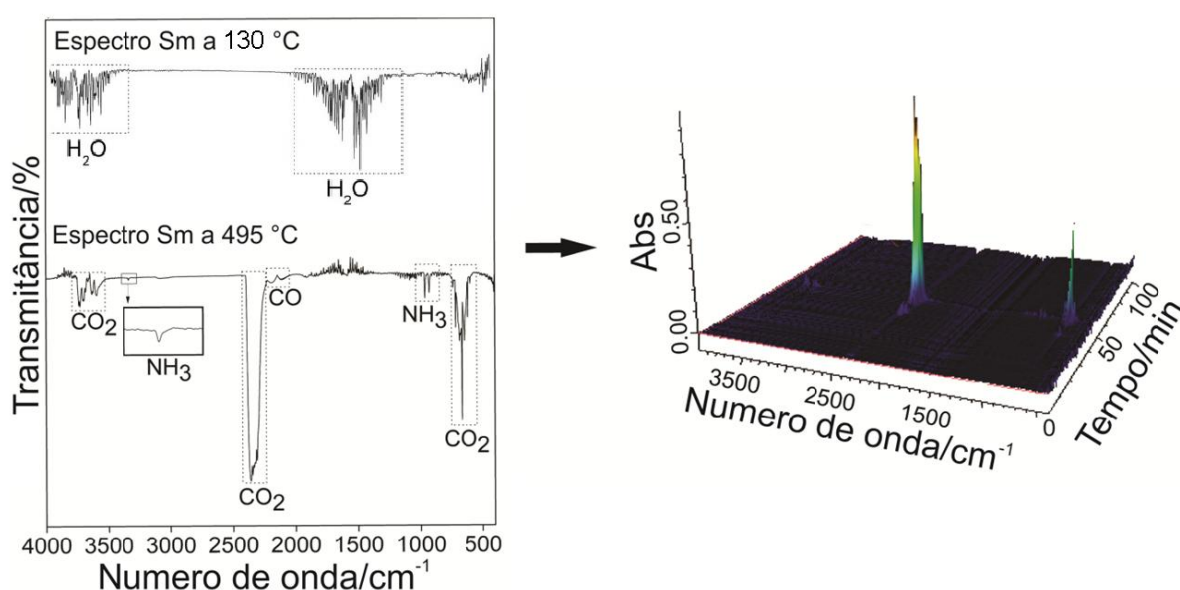
Fonte: próprio autor.

Por fim as curvas DSC mostram eventos endotérmicos agudos em 362°C (La), 363 e 368°C (Ce), 376°C (Pr), 380°C (Nd), 377°C (Sm), 373°C (Eu), 368 e 372°C (Gd), 360°C (Tb), 348°C (Dy), 337° (Ho), 315 e 321°C (Er), 292 e 335°C (Tm), 352°C (Yb), 364°C (Lu) e 320°C (Y) para todos os compostos, atribuídos à transição de fase cristalina.

5.4 Análise dos gases desprendidos (EGA)

A análise dos gases desprendidos foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) simultaneamente a análise de TG-DSC. Os espectros de FTIR do nicotinato de samário foram escolhidos como representativos, pois todos os compostos apresentaram os mesmos produtos voláteis da decomposição térmica (Figura 33).

Figura 33 - Espectros FTIR e 3D do nicotinato de samário.



Fonte: próprio autor.

Os espectros FTIR foram comparados com os existentes na biblioteca do *software* (OMNIC 8.0.0.322) e foram identificados como produtos de degradação: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e amônia (NH₃). Os espectros padrões das espécies identificadas são mostrados no anexo B.

Os espectros obtidos entre 120-250 °C mostram bandas características de vapor de água (ν O-H na faixa 4000 – 3400 cm⁻¹ e δ na faixa 2060–1260 cm⁻¹), atribuída a desidratação dos compostos, como já indicado pelas curvas TG/DTG-DSC. Durante a decomposição térmica dos compostos anidros (acima de 310 °C) as principais espécies gasosas identificadas foram amônia (bandas características em 3334 cm⁻¹ (ν NH₃) e 1626, 966 cm⁻¹ (δ NH₃); CO₂ (bandas de

absorção característica em 2355 e 2311 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}_2$) e 669 cm^{-1} ($\delta\text{ CO}_2$); CO (banda característica em 2154 cm^{-1} ($\nu\text{ CO}$)).

5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros FTIR de todos os compostos são mostrados nas Figuras 34 a 36. A análise os espectros revela que para todos os compostos os espectros IV são muitos semelhantes. As atribuições feitas com auxílio das referências (NAKAMOTO, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010) são apresentadas na Tabela 8, para o composto de lantânio.

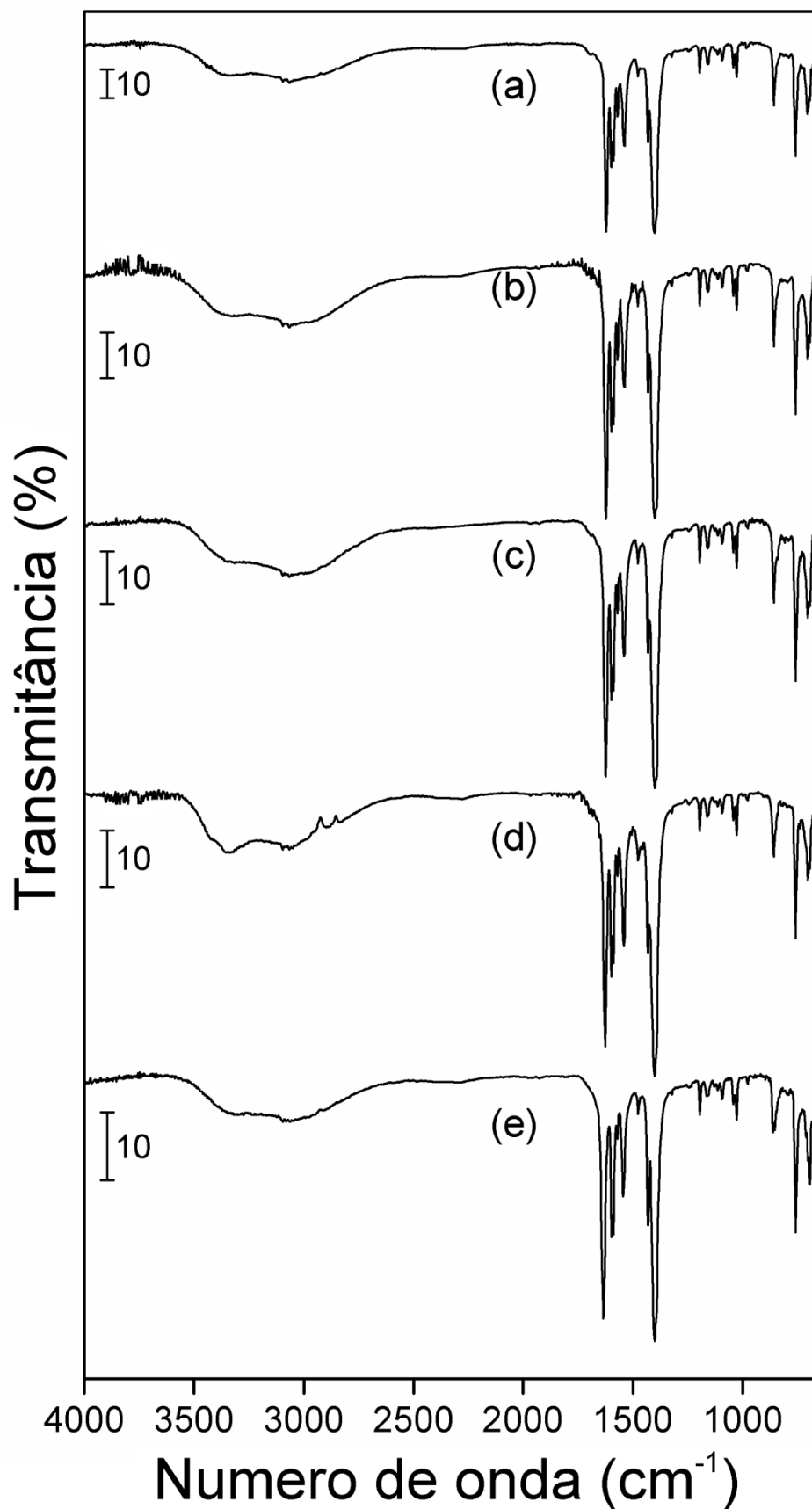
Tabela 8 - Atribuições do FTIR do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Frequência	Estiramento	Frequência	Estiramento
3334 (largo)	H_2O	1397	COO^-_{s} ; Res. Anel
2985 (largo)			
3098	CH (anel)	1320	COO^-_{as} ; Res. Anel
3068			
3145			
1618	$\text{COO}^-_{\text{as}} + \text{H}_2\text{O}$	1190	Res. Anel
1595	$\text{COO}^-_{\text{s}} + \text{H}_2\text{O}$	1153	Res. Anel
1585	COO^-_{as} ; Res. Anel	1107	Res. Anel
		1088	
1535	$\text{COO}^-_{\text{As}} + \text{Res. Anel}$	1039	Res. Anel
		1023	
1566	$\text{COO}^-_{\text{As}} + \text{Res. Anel}$	853	$\text{COO}^-_{\text{s}} + \text{Res. Anel}$
1428	$\text{COO}^-_{\text{s}} + \text{Res. Anel}$		

COO^-_{as} = estiramento assimétrico do grupo carboxilato, COO^-_{s} = frequência de estiramento simétrico do grupo carboxilato, Res. Anel= ressonância do anel.

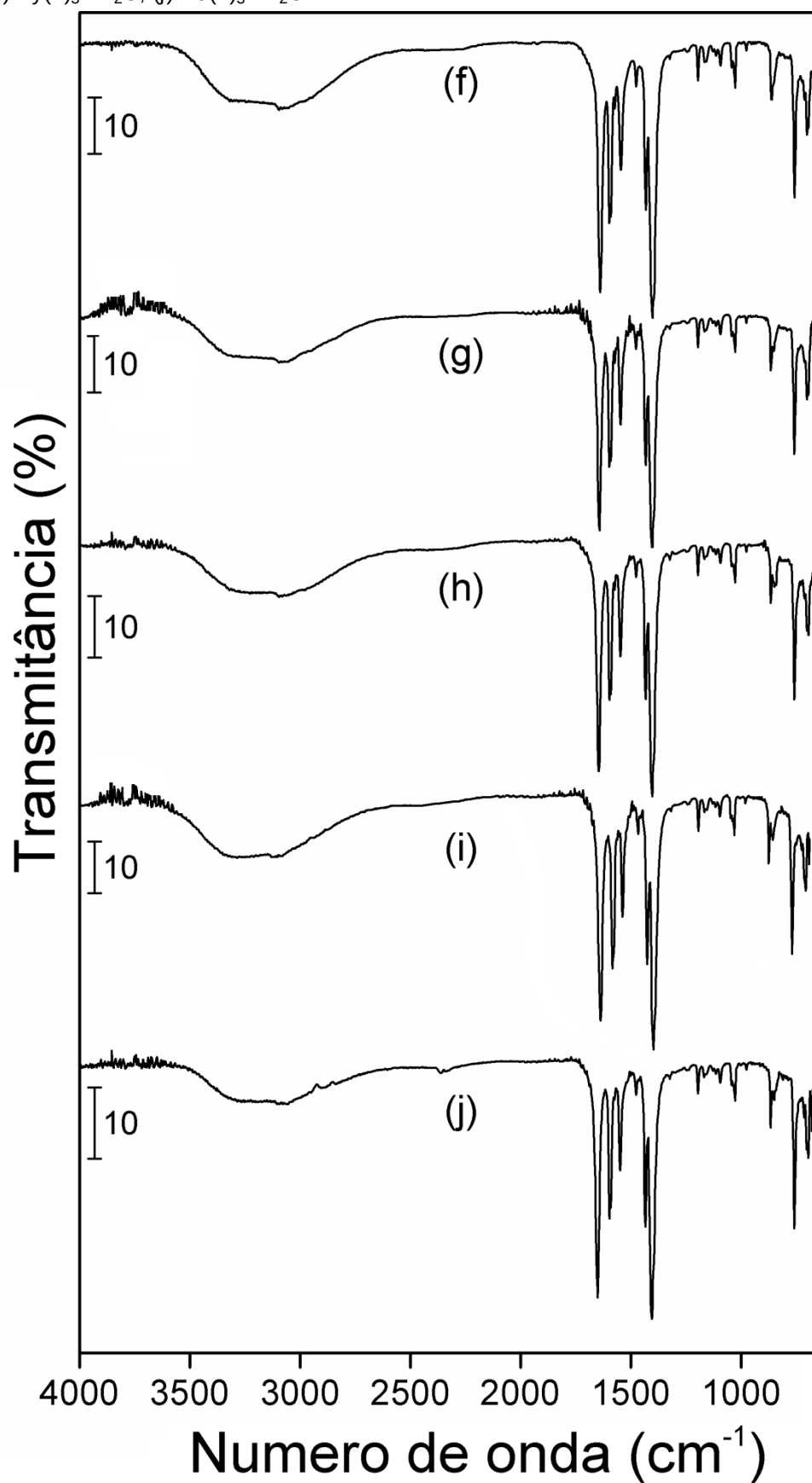
Segundo o trabalho descrito por Deacon e Phillips (1980), as principais bandas a serem consideradas para elucidar o modo de coordenação metal ligante são as bandas correspondentes ao grupo carboxilato e estão localizadas entre 1600 e 1300 cm^{-1} .

Figura 34 - Espectros de FTIR dos compostos: (a) $\text{La}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



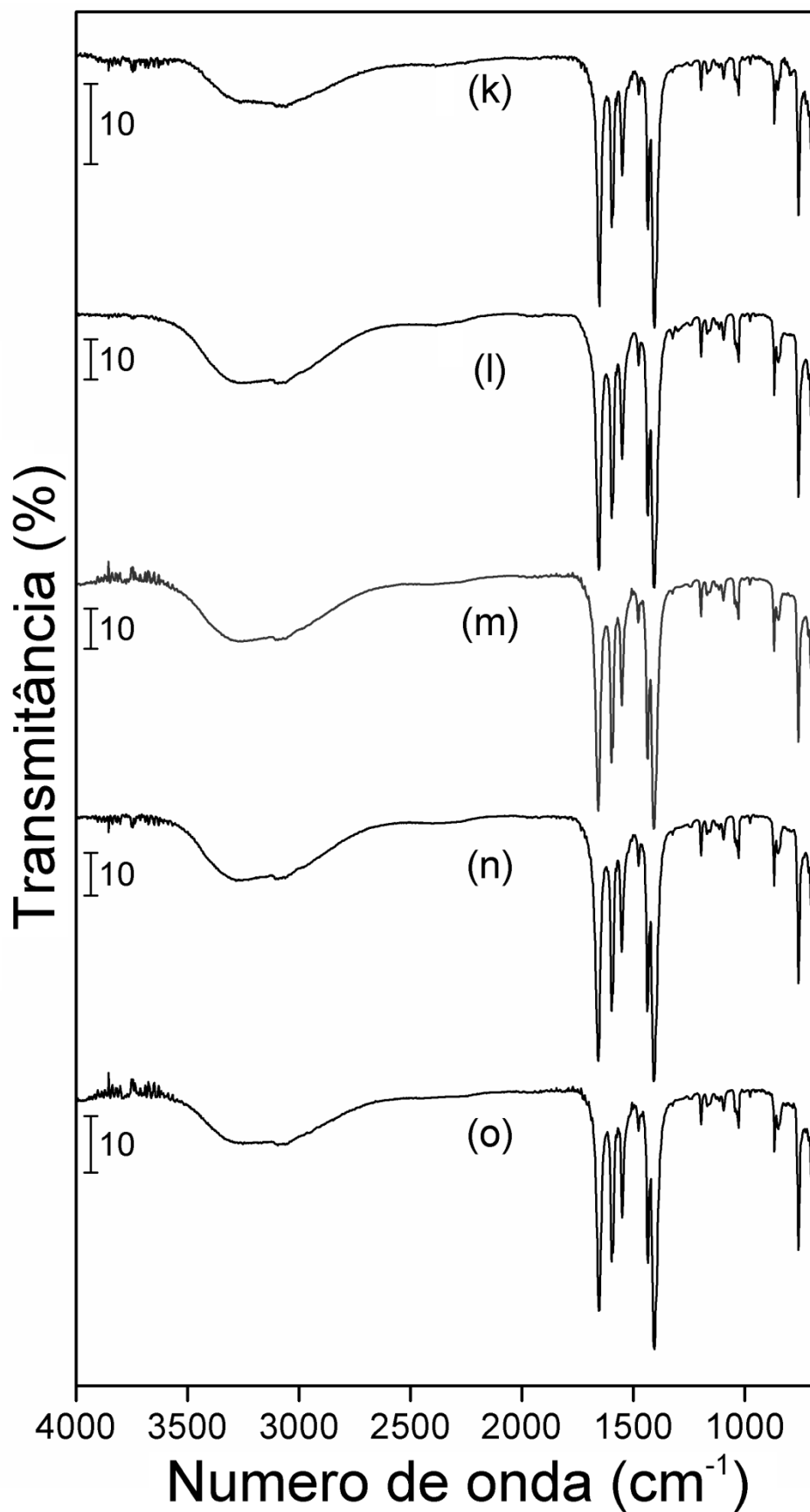
Fonte: próprio autor

Figura 35 - Espectros de FTIR dos compostos: (f) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (g) $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (h) $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (i) $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (j) $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: próprio autor

Figura 36- Espectros de FTIR dos compostos: (k) $\text{Er(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (l) $\text{Tm(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (m) $\text{Yb(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (n) $\text{Lu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (o) $\text{Y(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: próprio autor

Para auxiliar na previsão dos prováveis sítios de coordenação do ligante ao metal, na Tabela 9 são apresentadas as frequências das vibrações mais significativas para atribuição dos sítios de coordenação, relativas ao sal de sódio e aos compostos. A investigação foi focada principalmente no intervalo de 1600 e 1300 cm^{-1} por ser a região mais informativa ao se tentar atribuir sítios de coordenação. No nicotinato de sódio, a banda de média intensidade em 1566 cm^{-1} e banda forte localizada em 1402 cm^{-1} são atribuídas às frequências assimétricas e simétricas do grupo carboxilato.

Tabela 9 - Resultados do FTIR dos compostos.

Compostos	FTIR		
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
NaL	1566 m	1402 s	164
La(L)₃·2H₂O	1539 m	1432 m	107
Ce(L)₃·2H₂O	1539 m	1432 m	107
Pr(L)₃·2H₂O	1539 m	1432 m	107
Nd(L)₃·2H₂O	1541 m	1433 m	109
Sm(L)₃·2H₂O	1541 m	1433 m	109
Eu(L)₃·2H₂O	1545 m	1432 m	103
Gd(L)₃·2H₂O	1547 m	1433 m	104
Td(L)₃·2H₂O	1548 m	1433 m	115
Dy(L)₃·2H₂O	1550 m	1434 m	116
Ho(L)₃·2H₂O	1549 m	1435 m	114
Er(L)₃·2H₂O	1550 m	1535 m	115
Tm(L)₃·2H₂O	1550 m	1535 m	115
Yb(L)₃·2H₂O	1551 m	1535 m	116
Lu(L)₃·2H₂O	1552 m	1436 m	116
Y(L)₃·2H₂O	1550 m	1434 m	116

L= nicotinato; f= fraco; a= alargado; i= intenso; m= médio. $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrico do grupo carboxilato, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico do grupo carboxilato, $\Delta\nu$ = diferença entre $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.

Fonte: próprio autor.

Para os compostos sintetizados, as frequências de estiramento assimétricas e simétricas estão localizadas entre 1552-1539 e 1436-1432 cm^{-1} , respectivamente.

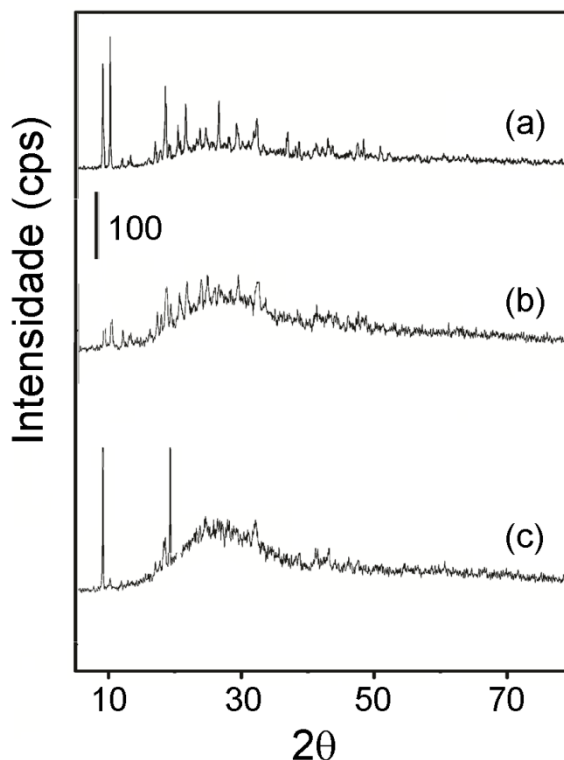
A análise das frequências das bandas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$ nos permitem sugerir que coordenação se dá através do grupo carboxilato (NAKAMOTO, 2009).

Os valores calculados de $\Delta\nu$ ($\nu_{as}\text{COO}^- - \nu_s\text{COO}^-$) para os compostos sintetizados são menores do que para o sal de sódio (Tabela 9), sugerindo que a coordenação ocorre através do grupo carboxilato sugerindo uma estrutura em ponte e/ou quelante (DEACON; PHILLIPS, 1980; CAIRES *et al.*, 2010).

5.6 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X do nicotinato de samário como representativo dos demais compostos é mostrada na Figura 37. O composto foi aquecido a 240 e 300 °C, temperatura imediatamente anterior e posterior à temperatura do pico exotérmico observado na curva DSC, respectivamente. A difratometria do composto de samário está de acordo com o observado na termomicroscopia, pois nota-se que o pico exotérmico após a desidratação é correspondente a uma cristalização dos compostos sintetizados.

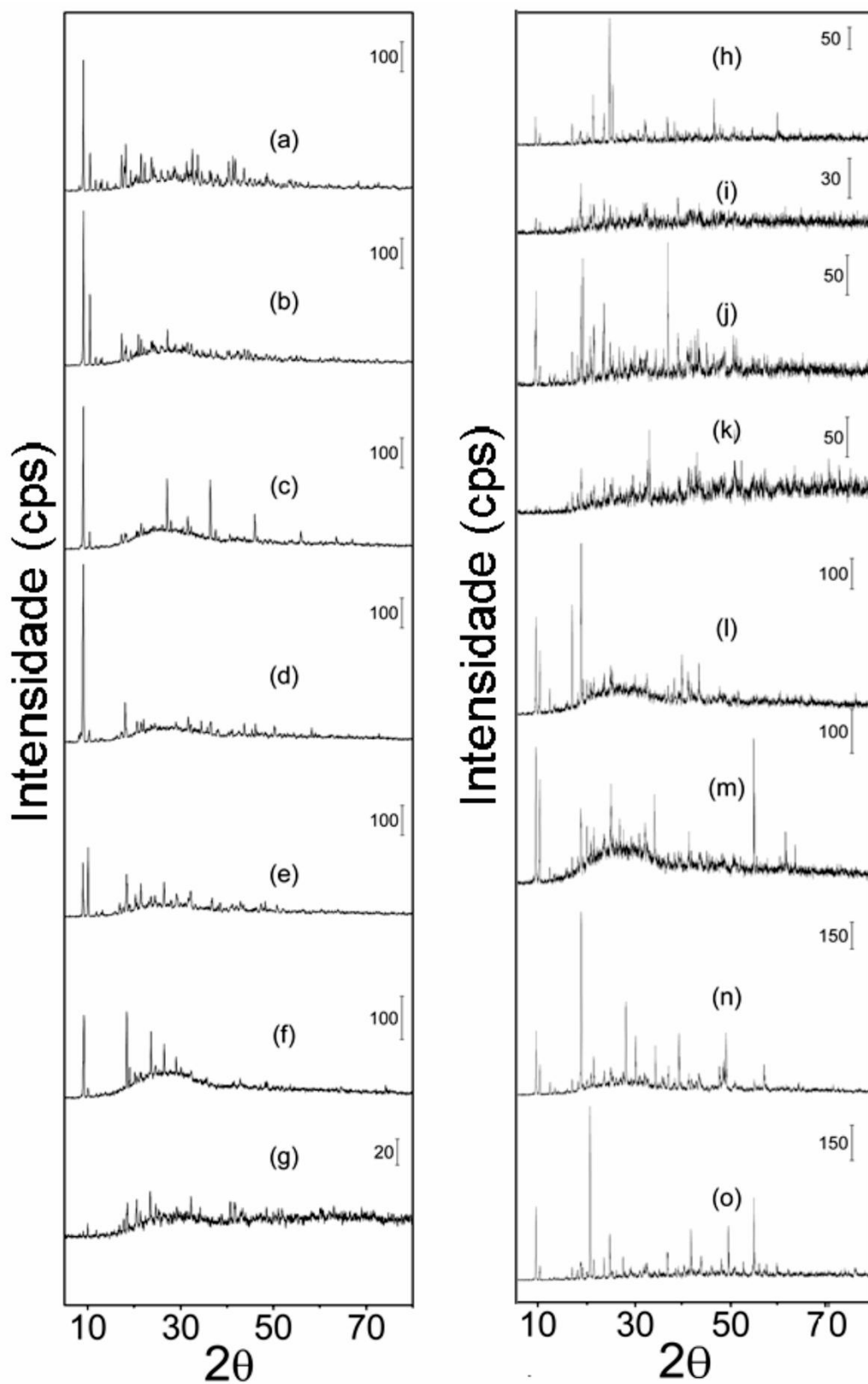
Figura 37 - Difratogramas do composto de Samário em temperatura ambiente (a), Após o aquecimento a 240 °C (b) e a 300 °C (c).



Fonte: próprio autor.

Os difratogramas de raios X de todos os compostos são mostrados na Figura 38. Os resultados da difratometria mostram que os compostos em sua maioria apresentam estrutura cristalina, com exceção dos compostos de gadolínio e disprósio que apresentam baixa cristalinidade. A análise dos difratogramas sugere a formação de uma série isomórfica entre os compostos de lantânio e cério.

Figura 38 - Difratogramas de raios X dos compostos: (a) $\text{La}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ce}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (g) $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (h) $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (i) $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (j) $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (k) $\text{Er}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (l) $\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (m) $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (n) $\text{Lu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (o) $\text{Y}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: próprio autor.

6 CONCLUSÕES

Os nicotinatos de lantanídeos e de ítrio trivalentes foram sintetizados, caracterizados por TG/DTG-DSC, EGA(TG-FTIR), termomicroscopia, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X pelo método do pó e complexometria com EDTA.

Baseado nas curvas TG e nos resultados de titulação complexométrica uma fórmula mínima geral pôde ser estabelecida para os compostos sintetizados: $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde Ln = lantanídeos e ítrio, L = nicotinato.

As curvas TG/DTG-DSC simultâneas forneceram informações sobre o comportamento térmico desses compostos (desidratação, estabilidade e etapas de decomposição térmica), e mostram que a decomposição dos compostos ocorre em seis (Nd e Eu), cinco (La, Sm, Gd e Tm), quatro (Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e Y) e três etapas para o composto de cério.

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica foram os mesmos para todos os compostos sintetizados: água durante as etapas de desidratação, e amônia (NH_3), dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) durante a decomposição e oxidação da matéria orgânica.

A termomicroscopia possibilitou a identificação de uma fusão dos compostos (exceto para Yb e Lu) logo após a desidratação dos mesmos, e as curvas DSC permitiram quantificar as energias envolvidas nos processos de desidratação, cristalização e transição de fase.

Os dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugerem que o nicotinato atua como um ligante quelante e/ou em ponte, ligado aos íons metálicos através dos oxigênios do grupo carboxilato. A grande similaridade entre os espectros de infravermelho dos complexos sugere que todos estão coordenados na mesma maneira.

Os difratogramas de raios X (método do pó) mostraram que a maioria dos compostos são cristalinos. Além disso, os difratogramas dos compostos sugerem a formação de uma série isomórfica, sendo uma composta por La e Ce.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p.
- CAIRES, F. J. et al. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compound with some transition metal ions. **Thermochim. Acta**, v. 500, p. 6-12, 2010.
- CASTRO, R. A. E. **Estudos de termomicroscopia e calorimetria de solução de derivados hidroxilados do ciclo-hexano**. 2000. 140 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2000.
- COLMAN, T. A. D. et al. Synthesis, thermal and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate, in the solid state. **Thermochim. Acta**, v. 591, p. 111-118, 2014.
- COLMAN, T. A. D. et al. Synthesis, evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate in solid state. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v. 111, p. 132-139, 2015.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664 p.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. San Francisco: Courier Corporation, 1994. 378 p.
- HENDRYX, W. M. Pellagra and pellagralike dermatoses: etiology, differential diagnosis, dermatopathology and treatment. **Semin. Kermatol.**, v. 10, p. 282-292, 1991.
- IONASHIRO M.; CAIRES F. J.; GOMES D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.
- JIA, H. G. et al. Synthesis, crystal structures, and luminescence of organic-lanthanaide complex with nicotinate and isonicotinate ligands. **Inorg. Chem.**, v. 47, p. 9431-9438, 2008.
- JINGYAN, S. et al. Investigation of thermal behavior of nicotinic acid. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 93, n. 2, p. 403-409, 2008.
- KLEINSTEIN, A.; WEBB, G. A. Spectroscopic, thermogravimetric and magnetic studies on some metal complexes with pyridine carboxylic acids. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 33, p. 405-412, 1971.

KREHL, W. A. Discovery of the effect of tryptofan on niacin deficiency. **Fed. Proc.**, v. 40, p. 1527-1530, 1981.

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

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

LENAERTS, P.; GORLLER W. C.; BINNEMANS, K. Luminescent europium (III) and terbium (III) nicotinate complexex covalently linked to a 1,10-phenanthroline functionalized sol-gel glass. **J. Lumin.**, v. 117, p. 163-169, 2006.

LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure Appl. Chem.**, v. 86, n. 4, p. 545-553, 2014.

LIU, Y. et al. Simultaneous thermal analysis of a cobalt (II) complex with nicotinate. **Thermochim. Acta**, v. 419, p. 115-117, 2004.

MAO, J. G. et al. Structural characterization and luminescence studies of new lanthanide (III) complexes with nicotinate and isonicotinate acid N-oxides. **Polyhedron**, v. 17, n. 23/24, p. 3999-4009, 1998.

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

MOORE, J. W.; GLICK, M. D.; BAKER, W. A. Crystal structures of hydrated lanthanide (III) nicotinates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 94, n. 6, p. 1858-1865, 1972.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 6th ed. New York: John Wiley, 2009. 432 p.

NASCIMENTO, A. L. C. S. et al. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochim. Acta**, v. 575, p. 212-218, 2014.

NIE, F. et al. Synthesis and characterization of copper (II) complexes with nicotinate in different coordination style. **J. Inorg. Biochem.**, v. 96, p. 201-206, 2003.

OLIVEIRA, J. V. et al. Pelagra. **Rev. Soc. Bras. Clín. Méd.**, v. 6, p. 139-141, 2008.

PAVIA D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.

ROUQUEROL, J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis & calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, p. 21-62.

RUSSEL, J. B. Sólidos. In: _____. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1, cap. 9, p. 436-441.

SILEO, E. E. et al. The thermal decomposition of copper (II) nicotinate and isonicotinate. **Thermochim. Acta**, v. 138, p. 233-239, 1989.

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

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

YANG, G. et al. Syntheses and crystal structures of four metal-organic co-ordination networks constructed from cadmium (II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds. **J. Chem. Soc.**, v. 5, p. 580-585, 2001.

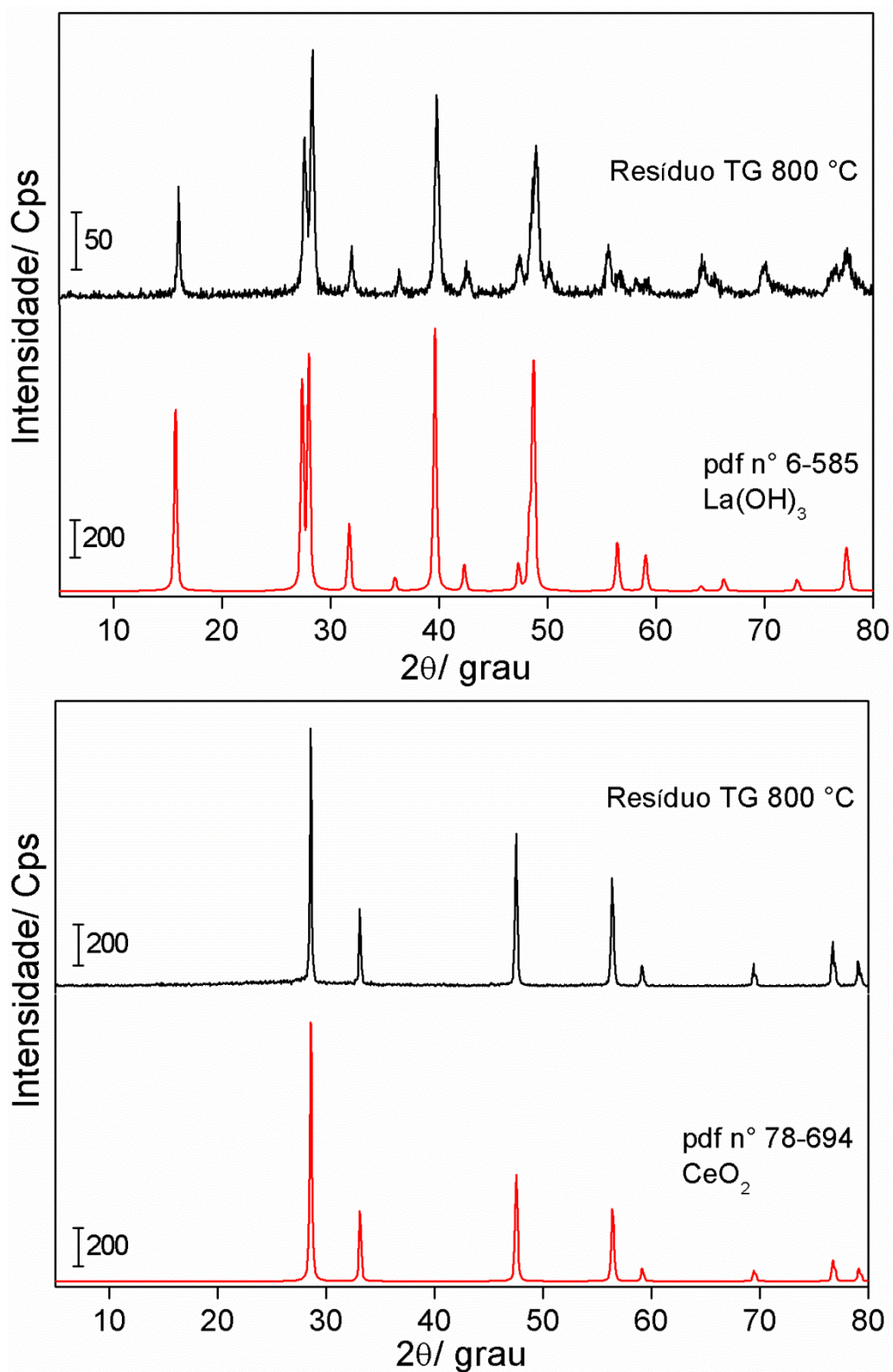
APÊNDICE A - Resultados TG-DSC dos compostos sintetizados.

Compostos		Etapas TG-DSC					
		1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
La(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	120-180	200-220	358-425	425-505	505-700	-
	Tp / °C	170↓	215↓	-	-	585↑ 685↓	-
	Δm / %	5,12	1,79	8,60	44,48	6,26	-
Ce(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	130-175	190-215	315-455	-	-	-
	Tp / °C	170↓	210↓	360↓; 415↑	-	-	-
	Δm / %	4,92	1,72	61,73	-	-	-
Pr(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	135-175	190-215	365-415	415-540	-	-
	Tp / °C	165↓	210↓	-	485↑	-	-
	Δm / %	4,75	1,75	7,93	54,45	-	-
Nd(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	135-180	200-220	370-410	410-505	505-545	545-680
	Tp / °C	165↓	210↓	405↑	490↑	530↑	-
	Δm / %	5,52	1,25	7,25	47,13	4,66	3,11
Sm(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	135-175	195-220	365-410	410-520	520-680	-
	Tp / °C	165↓	210↓	-	500↑	545↑	-
	Δm / %	4,88	1,54	7,38	49,86	4,83	-
Eu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	140-180	190-210	360-425	425-475	475-530	530-640
	Tp / °C	170↓	200↓	-	452↑	520↑	-
	Δm / %	6,00	0,72	8,13	9,77	40,05	3,55
Gd(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	125-175	185-210	360-420	420-525	525-690	-
	Tp / °C	165↓	205↓	-	500↑	570↑	-
	Δm / %	4,51	1,66	7,48	48,86	4,48	-
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	120-200	354-430	430-780	860-960	-	-
	Tp / °C	160↓ ; 195↓	-	510↑	899↓	-	-
	Δm / %	6,34	8,12	50,62	1,48	-	-
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	120-195	340-420	420-520	520-670	-	-
	Tp / °C	160↓ ; 190↓	-	500↑	550↑	-	-
	Δm / %	6,47	7,41	48,94	3,95	-	-
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	125-200	335-430	430-530	530-830	-	-
	Tp / °C	165↓	-	510↑	-	-	-
	Δm / %	6,30	7,27	49,61	3,75	-	-
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	130-195	330-445	445-530	530-840	-	-
	Tp / °C	165↓	440↓	515↑	-	-	-
	Δm / %	6,25	8,00	49,27	3,25	-	-
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	115-220	220-246	330-445	445-520	520-900	-
	Tp / °C	149↓	228	410↑	510↑	-	-
	Δm / %	5,57	0,95	10,36	46,14	3,46	-
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	115,220	320-440	440-520	520-900	-	-
	Tp / °C	150↓	425↑	460↑ ; 495↑	600↑	-	-
	Δm / %	6,34	12,51	43,90	3,19	-	-
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	105-200	310-440	440-520	520-900	-	-
	Tp / °C	140↓	425↑	465↑ ; 495↑	-	-	-
	Δm / %	6,27	10,29	46,07	3,19	-	-
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	θ / °C	130-220	355-445	445-580	580-720	-	-
	Tp / °C	170↓	390↑	545↑	-	-	-
	Δm / %	7,49	10,89	55,59	3,15	-	-

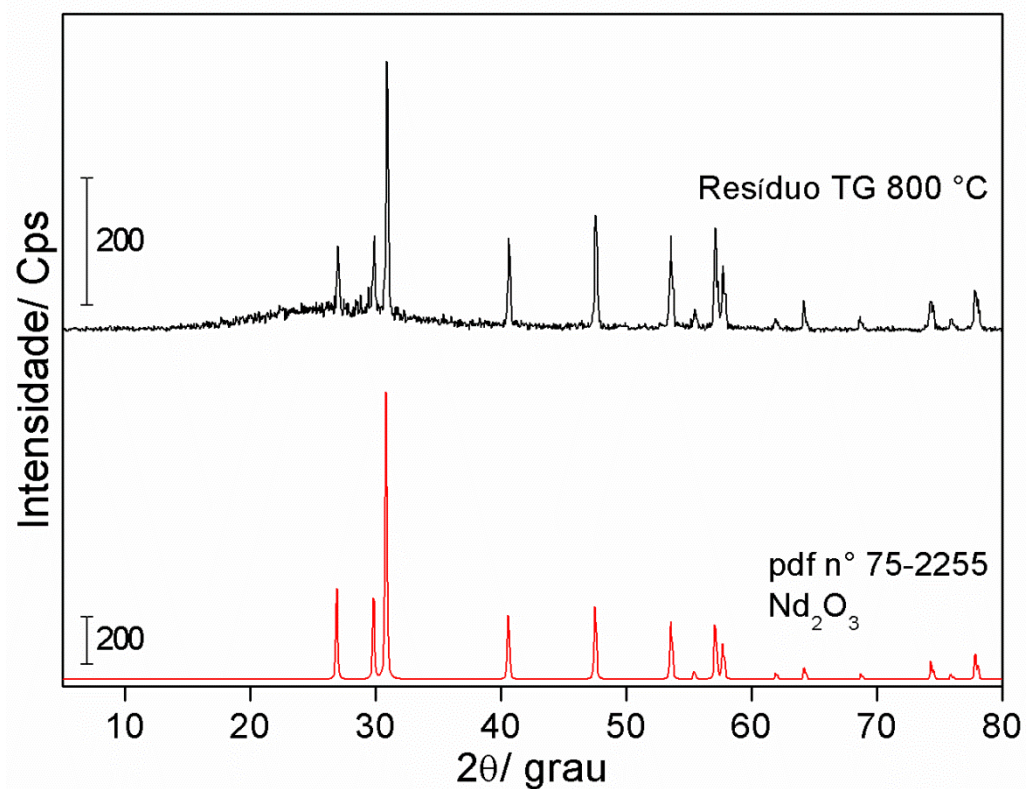
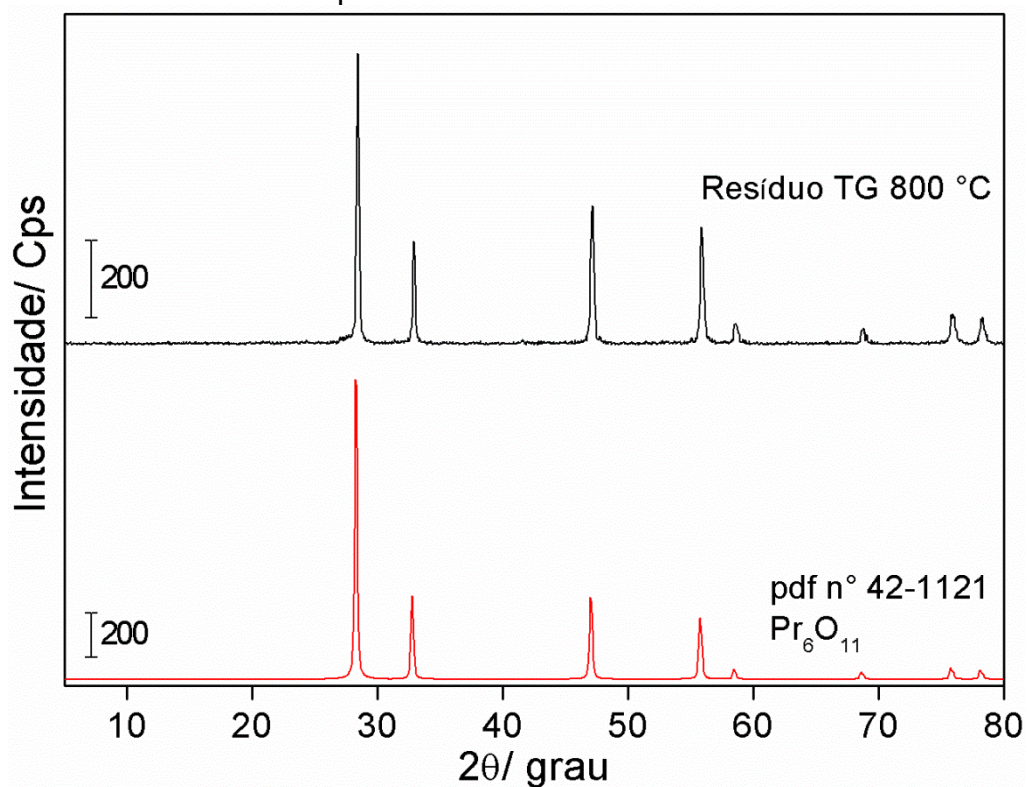
L= nicotinato, Faixa de Temperatura (θ), temperatura de pico (p) e percentual de perda de massa (m). ,
 ↑ evento exotérmico, ↓ evento endotérmico.

Fonte: próprio autor.

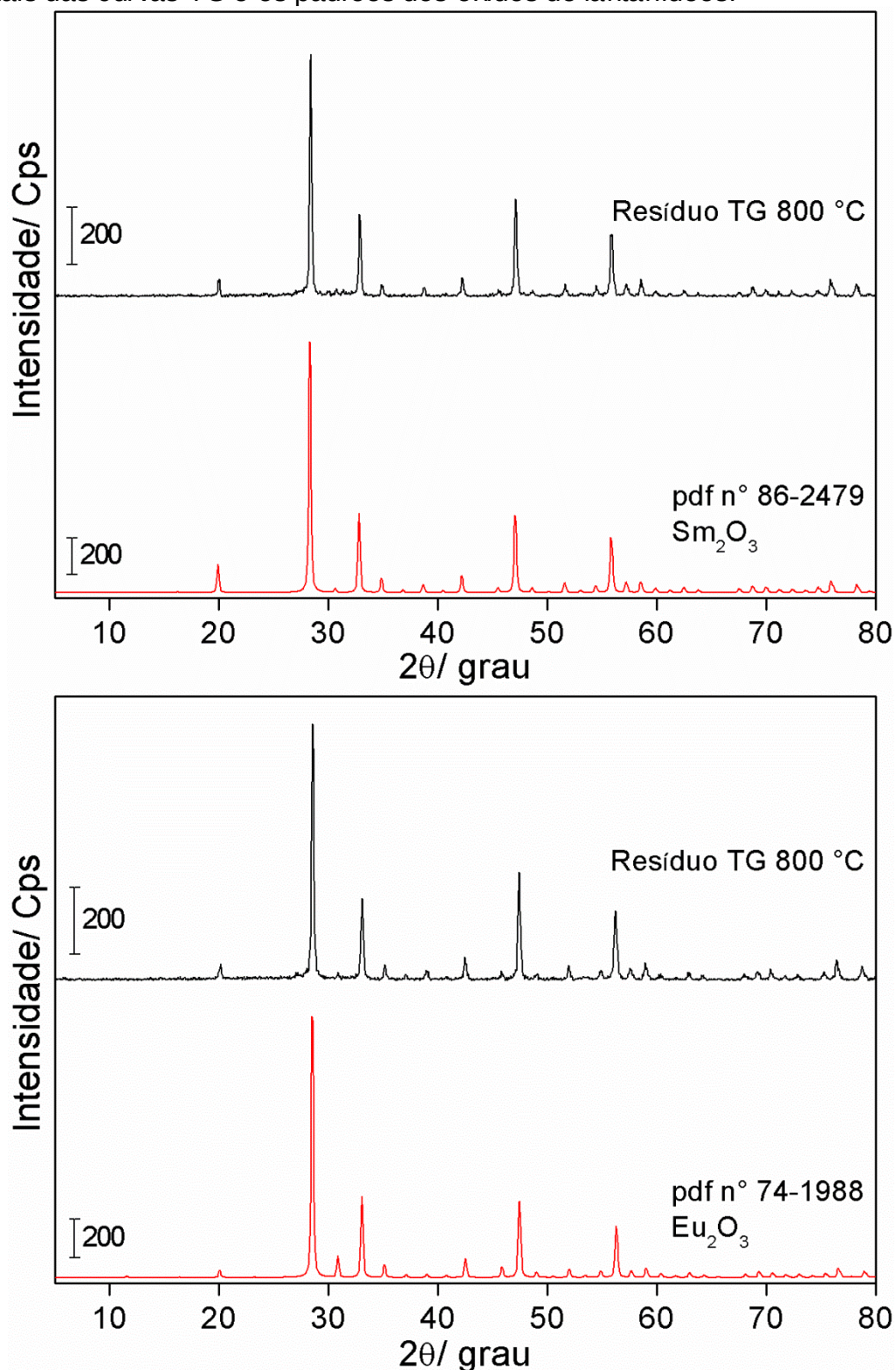
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



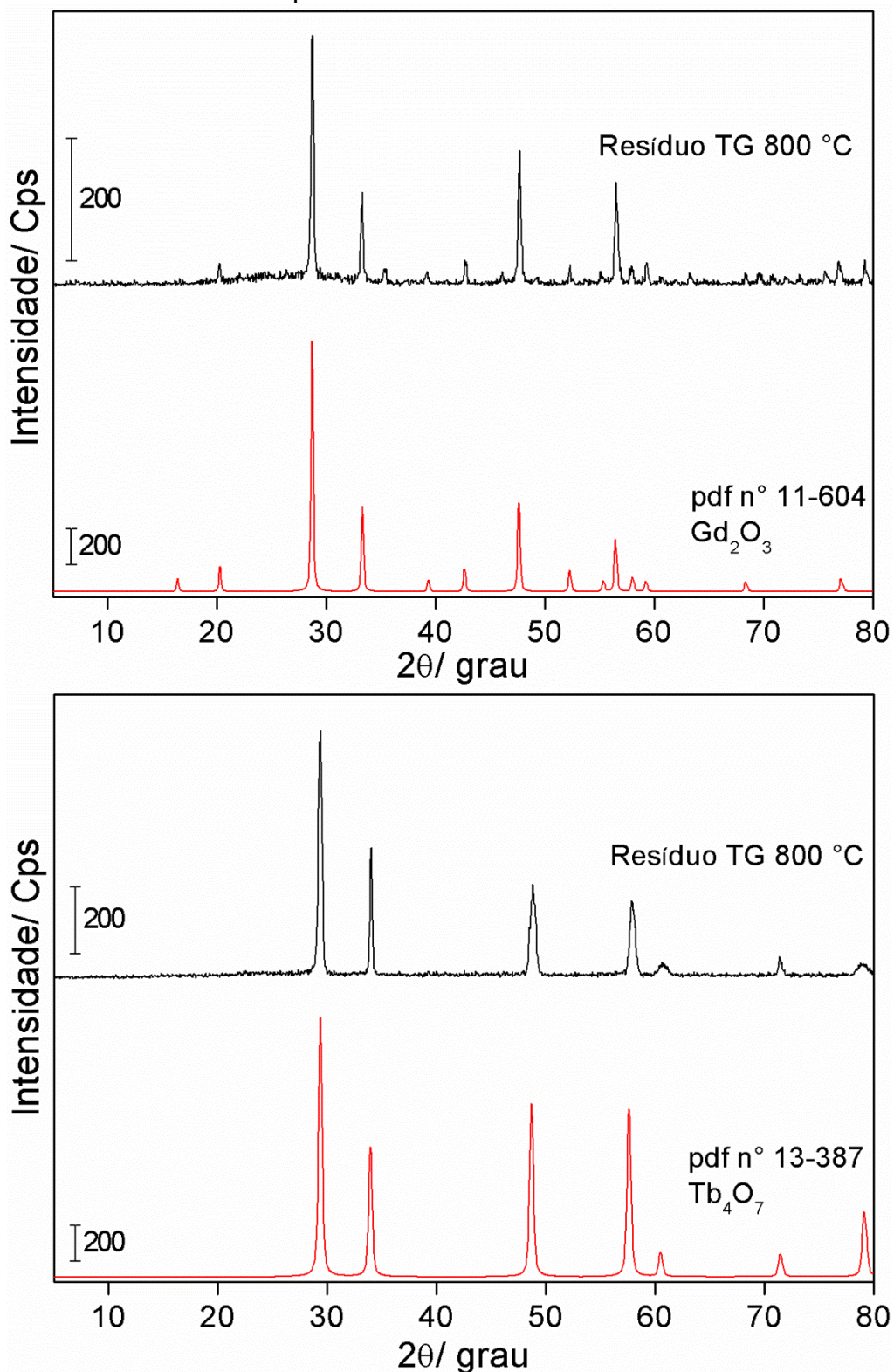
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



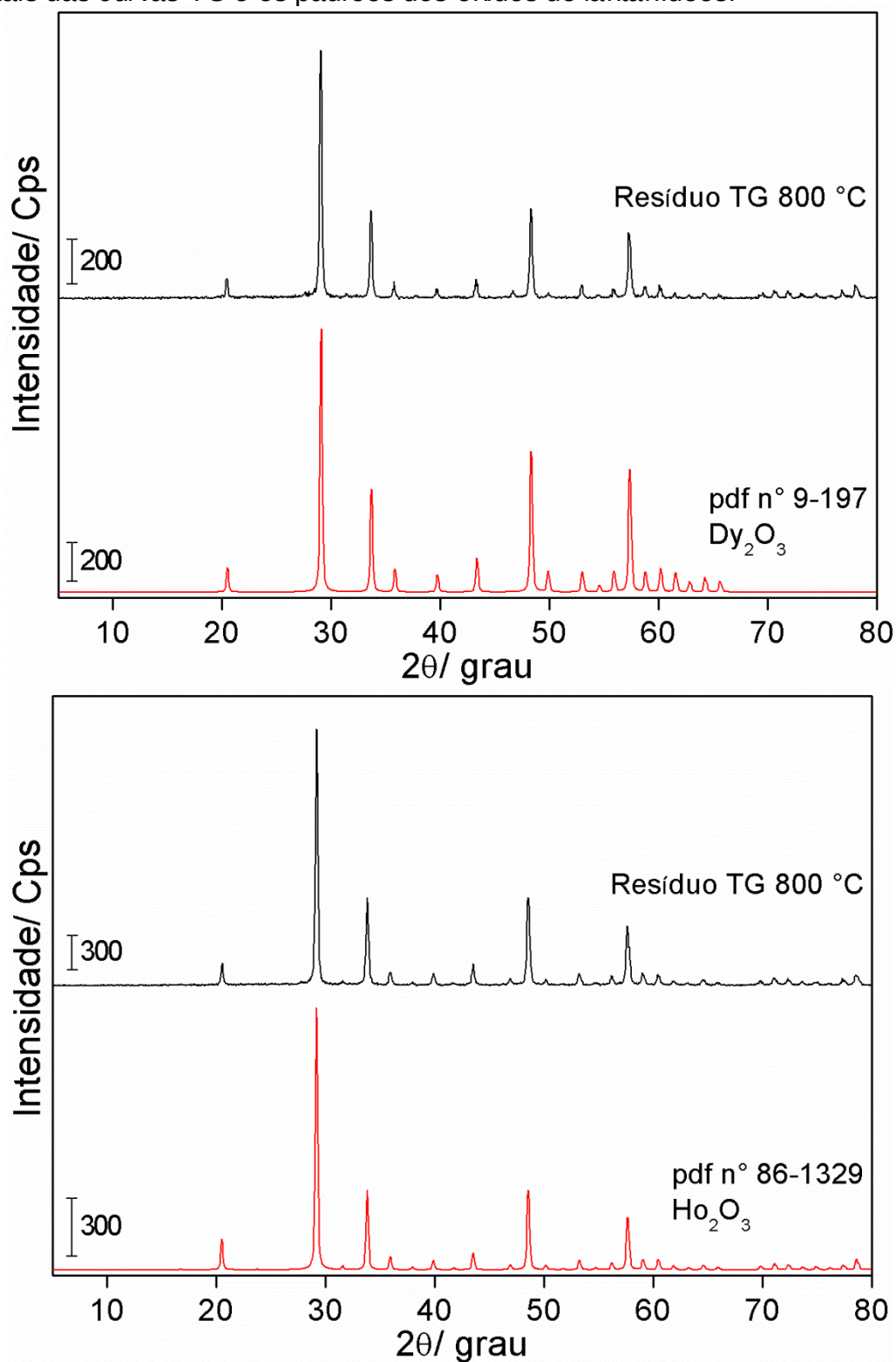
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



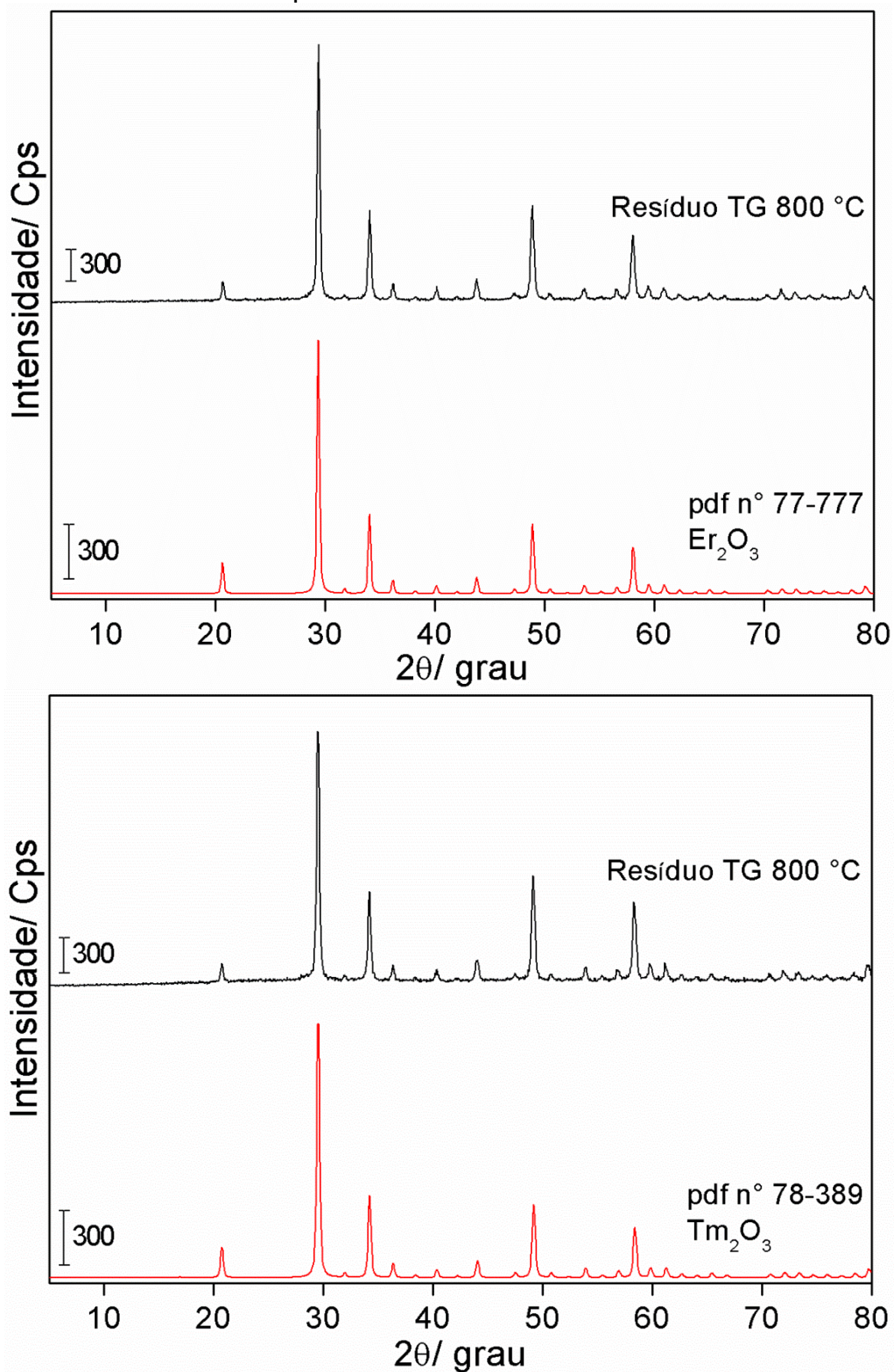
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



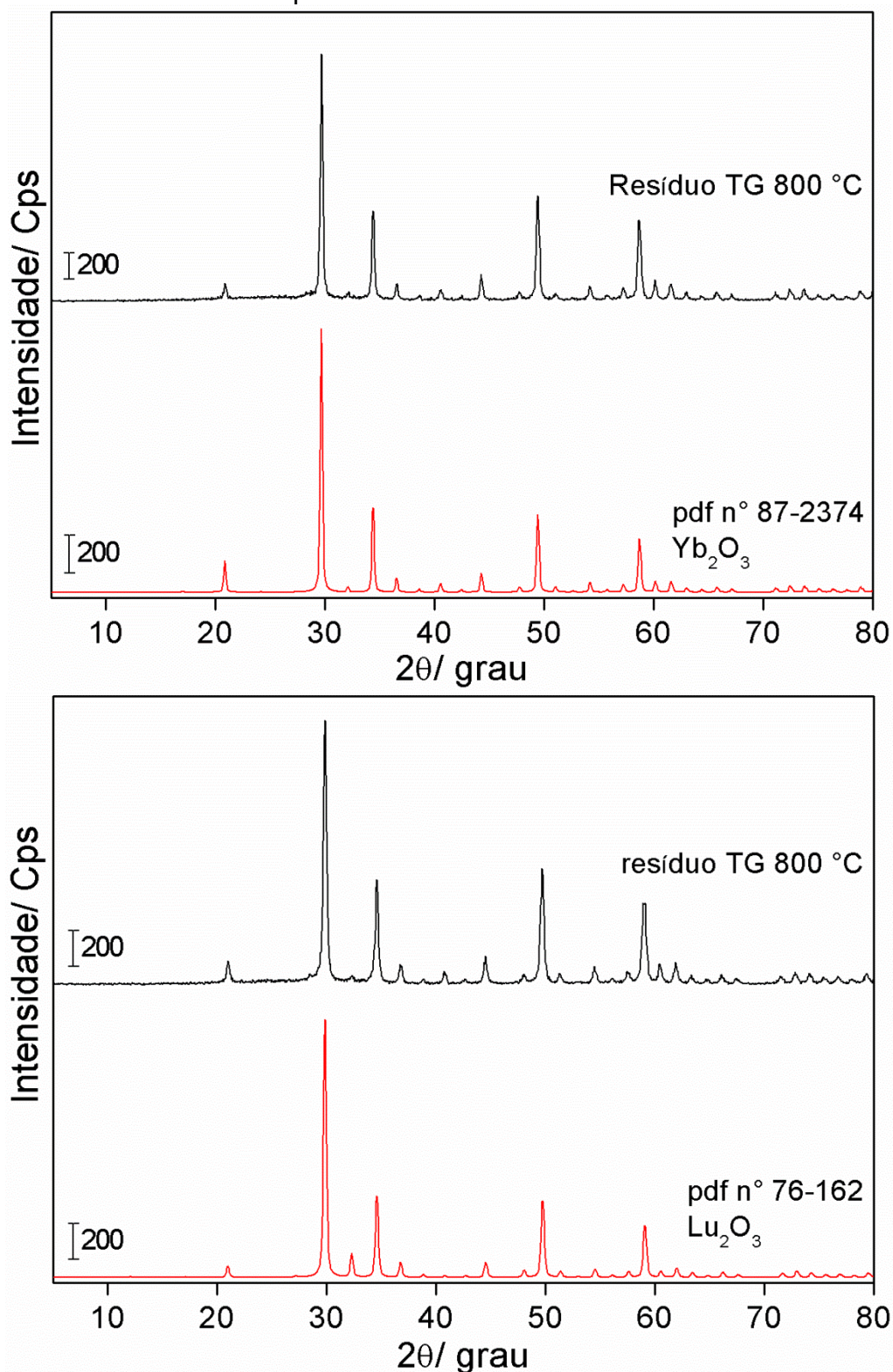
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



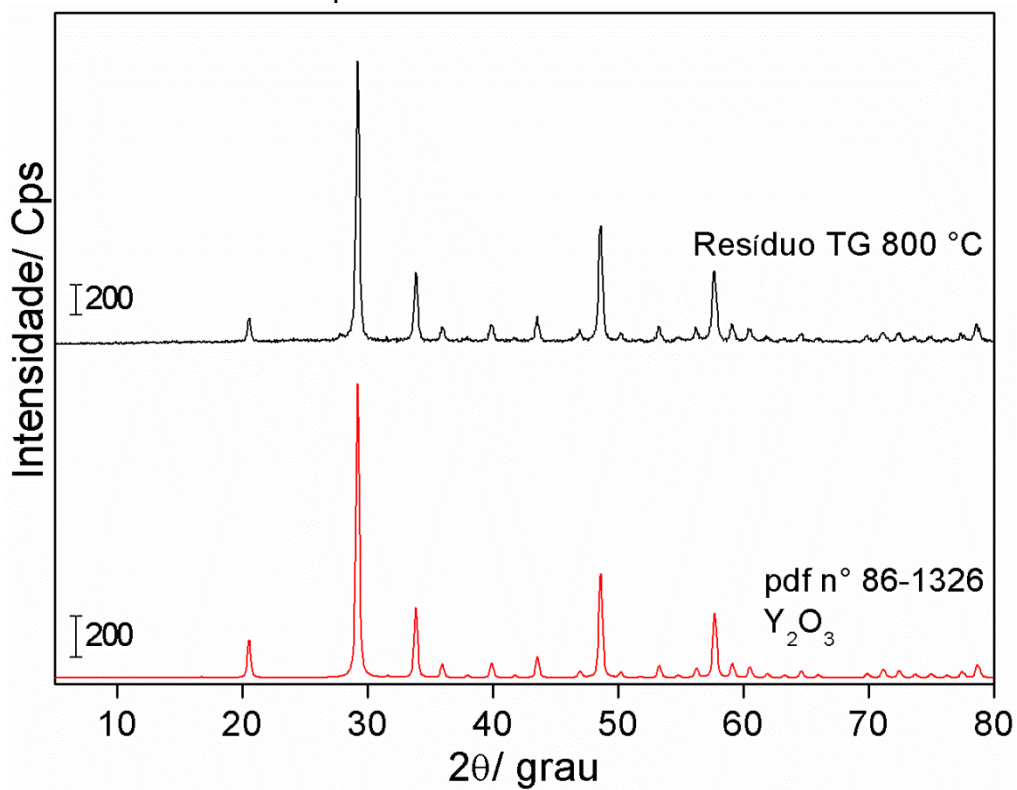
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.

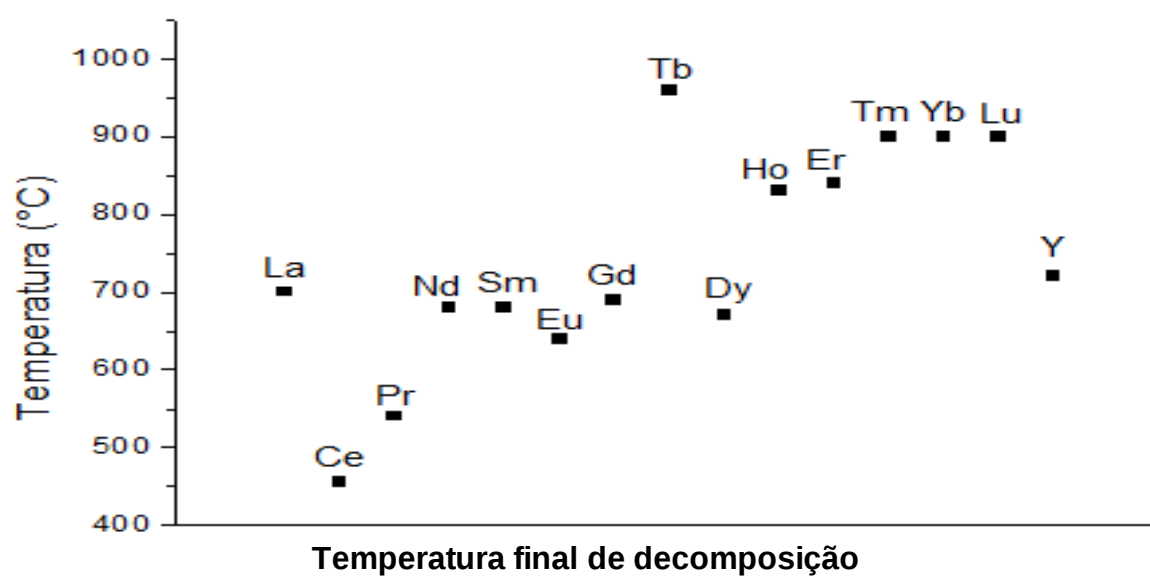
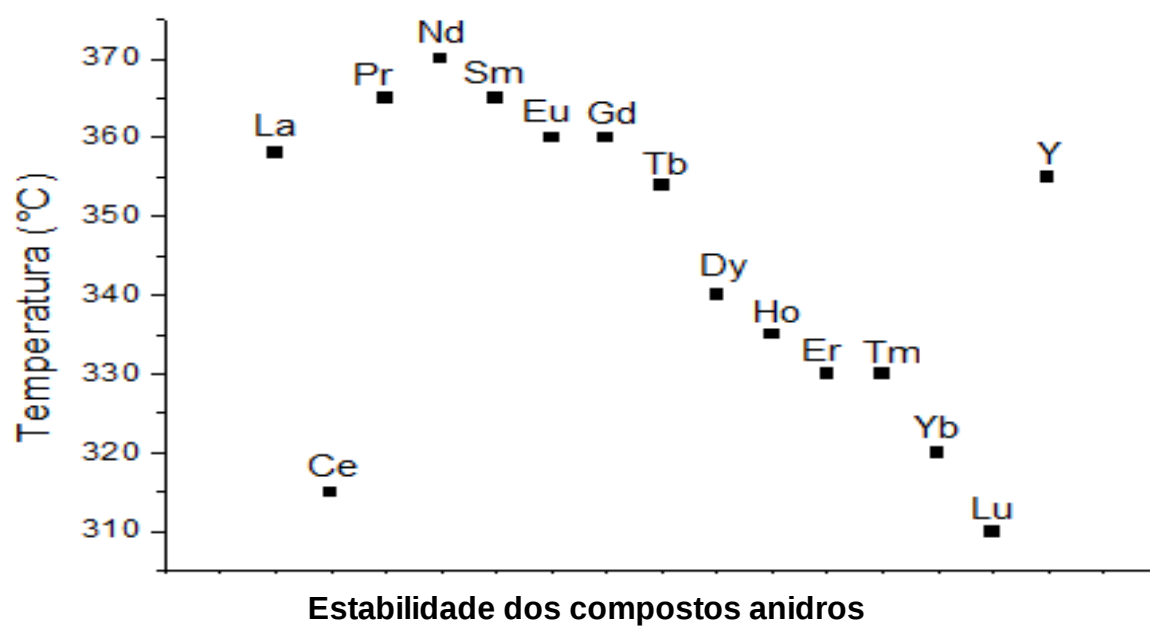


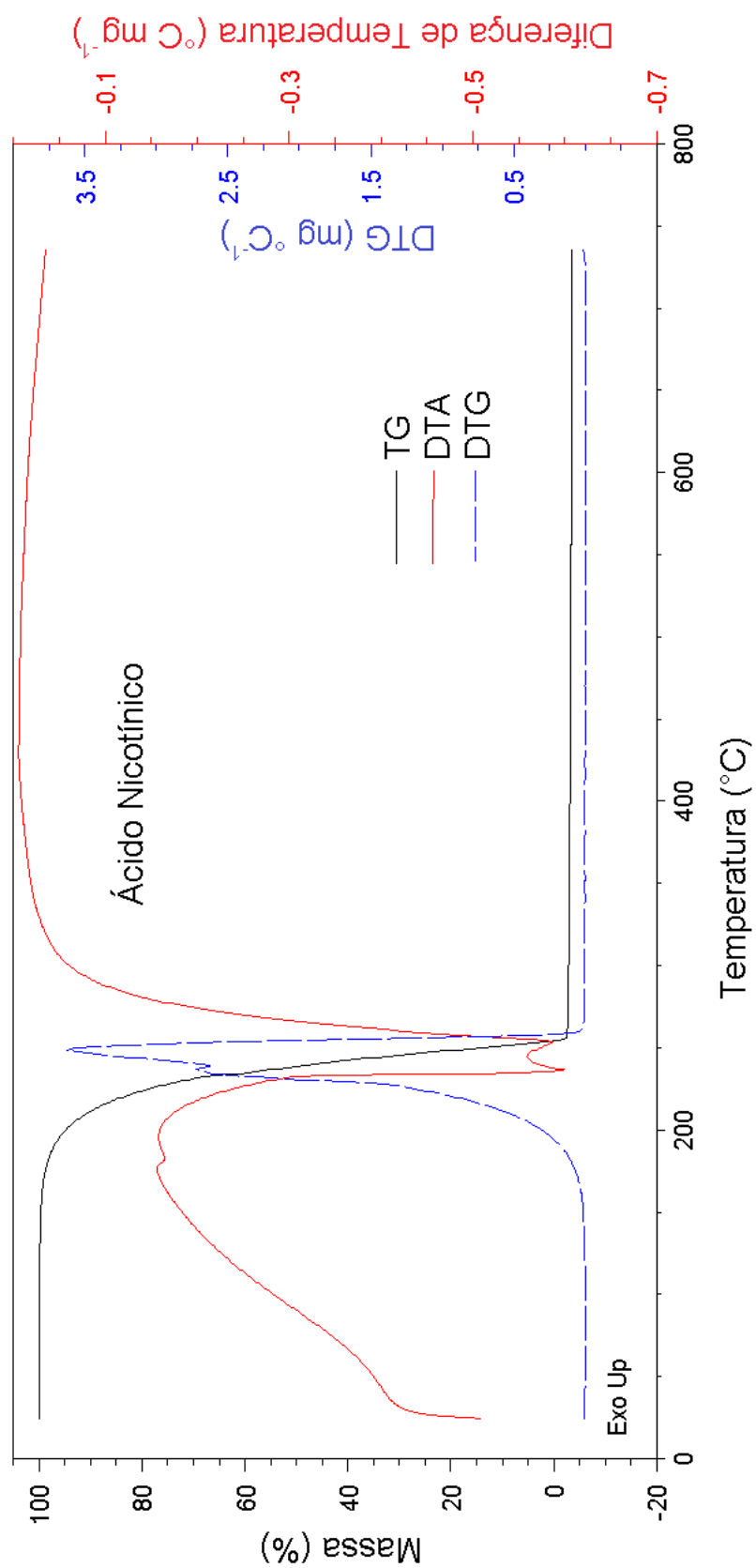
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.

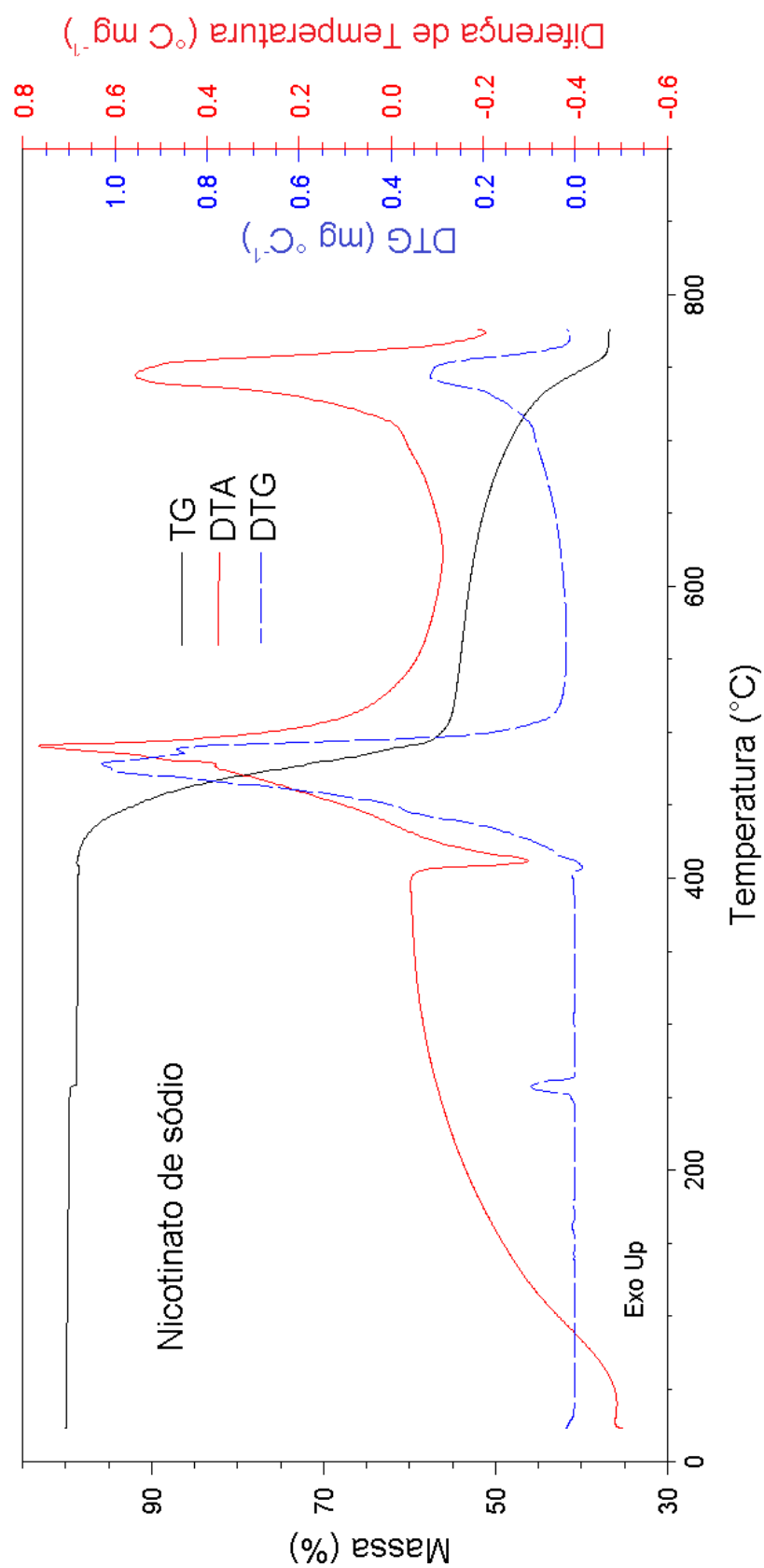


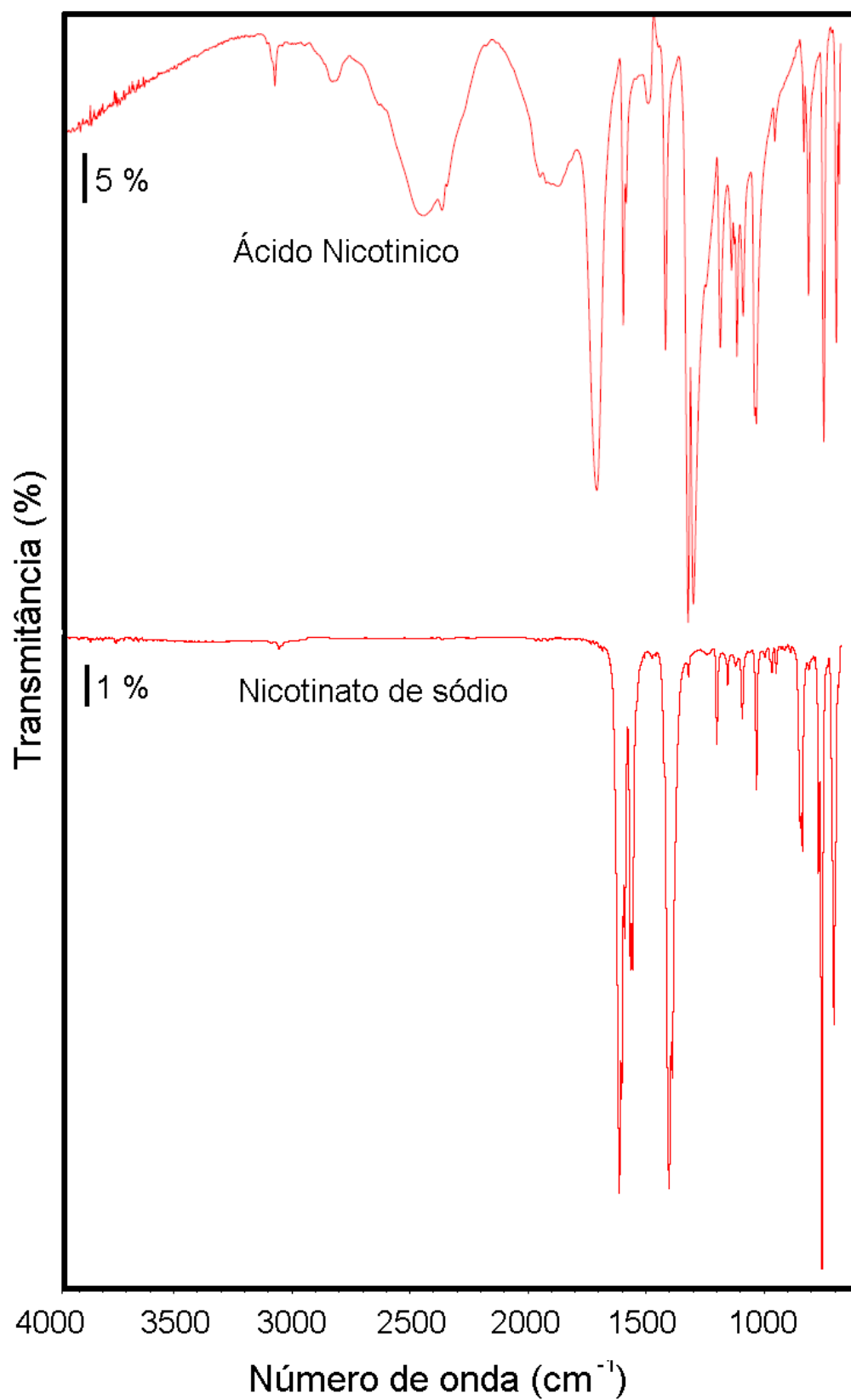
APÊNDICE B - Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.



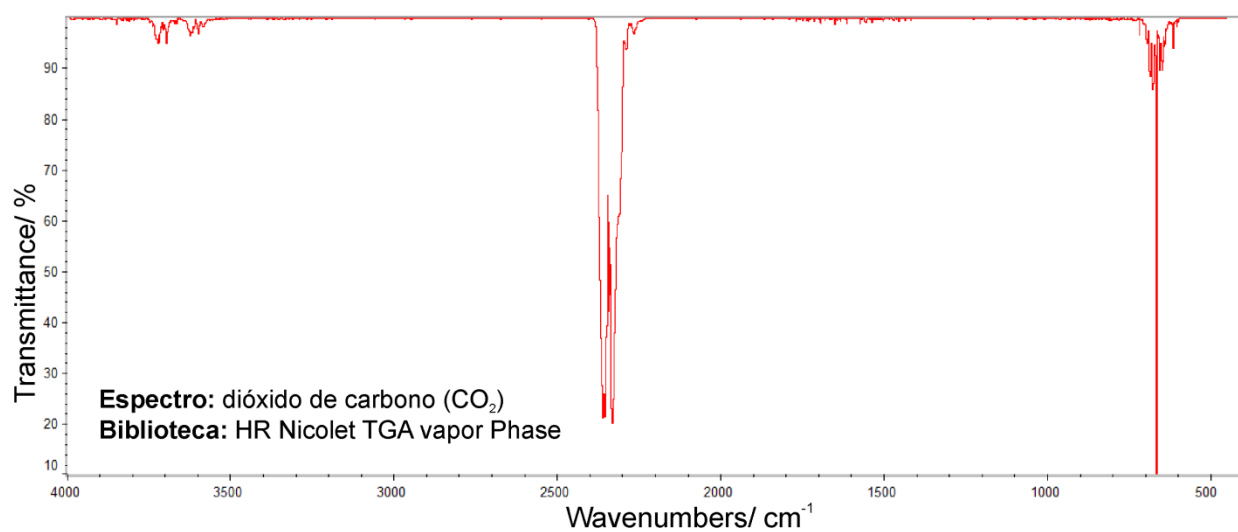
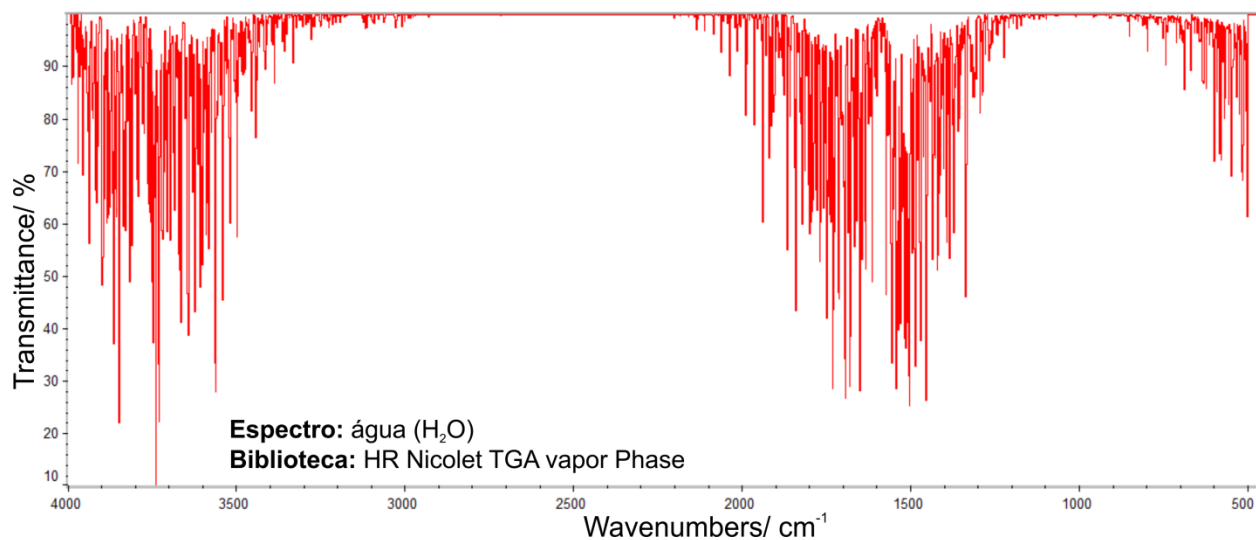
APÊNDICE C – Comportamento térmico dos compostos sintetizados.

APÊNDICE D – Curvas TG/DTG-DTA do Ácido nicotínico.

APÊNDICE E – Curvas TG/DTG-DTA do Nicotinato de sódio.

APÊNDICE F – Espectros FTIR do Ácido nicotínico e do Nicotinato de sódio.

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



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

