

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos
mandelatos de lantanídeos(III), exceto o promécio, e de ítrio(III)
no estado sólido

Andréa Cristina Gigante

Tese de Doutorado

2014

ANDRÉA CRISTINA GIGANTE

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos
mandelatos de lantanídeos (III), exceto o promécio, 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: Massao Ionashiro

Coorientador: Gilbert Bannach

Araraquara
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

G459s Gigante, Andréa Cristina
Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos mandelatos de lantanídeos(III), exceto o promécio, e de ítrio(III) no estado sólido / Andréa Cristina Gigante. – Araraquara : [s.n], 2014
115 f. : il.

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

1. Química analítica. 2. Mandelato. 3. Lantanídeos.
4. Comportamento térmico. 5. Análise espectral. I. Título.

ANDREA CRISTINA GIGANTE

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

Araraquara, 21 de março de 2014.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. ADELINO VIEIRA DE GODOY NETTO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara

Prof. Dr. SALVADOR CLARO NETO
Instituto de Química / USP / São Carlos



Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
Faculdade de Engenharia / UNESP / Guaratinguetá



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

DADOS CURRICULARES

Dados pessoais

Nome: Andréa Cristina Gigante

Filiação: Olímpio Gigante e Odília Alvaredo Gigante

Nascimento: 15/09/1979

Naturalidade: São Carlos/SP

Nacionalidade: Brasileira

Endereço eletrônico: andreacristina.gigante@gmail.com

1. Formação Acadêmica

1.1. Graduação

Licenciatura em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 1999 a 2003

Orientação (Iniciação Científica: 2001–2003): Profª Drª Helena Redigolo Pezza

1.2. Pós-Graduação

1.2.1. Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 2009 a 2011

Orientação: Profª Drª Helena Redigolo Pezza

1.2.2. Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP

Instituto de Química – Araraquara

Período: 2011 a 2014

Orientação: Prof. Dr. Massao Ionashiro

2. Artigos publicados

2.1 NASCIMENTO, A.L.C.S. do; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C.; GIGANTE, A.C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, V.575, p.212-218, 2014.

2.2 SILVA, R.C.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C.; GIGANTE, A.C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of alkaline earth glycolate, except beryllium and radium. **Thermochimica Acta**, v.573, p.170-174, 2013.

2.3 CAIRES, F.J.; GIGANTE, A.C.; GOMES, D.J.C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal behavior and spectroscopic study of trivalent lanthanide and yttrium(III) α -hydroxyisobutyrate, in solid state. **Thermochimica Acta**, v.569, p.8-16, 2013.

2.4 GIGANTE, A.C.; CAIRES, F.J.; GOMES, D.J.C.; LIMA, L.S.; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; IONASHIRO, M. Spectroscopic study and thermal behavior of trivalent lanthanides and yttrium(III) chelates of EDTA using TG-DSC, FTIR, and TG-DSC coupled to FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.115, n.1, p.127-135, 2013.

2.5 GOMES, D.J.C.; CAIRES, F.J.; LIMA, L.S.; GIGANTE, A.C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of α -hydroxyisobutyric acid, sodium α -hydroxyisobutyrate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v.564, p.7-12, 2013.

2.6 LIMA, L.S.; CAIRES, F.J.; GIGANTE, A.C.; GOMES, D.J.C.; SIQUEIRA, A.B.; CARVALHO, C.T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state compounds of heavy trivalent lanthanide succinates. **Thermochimica Acta**, v.557, p.31-36, 2013.

2.7 CAIRES, F.J.; LIMA, L.S.; GOMES, D.J.C.; GIGANTE, A.C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.111, n.1, p.349-355, 2013.

2.8 GOMES, D.J.C.; CAIRES, F.J.; LIMA, L.S.; GIGANTE, A.C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal study of solid mandelate of some bivalent transition metal ions in CO₂ and N₂ atmospheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.111, n.1, p.57-62, 2013.

2.9 GIGANTE, A.C.; GOMES, D.J.C.; LIMA, L.S.; CAIRES, F.J.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal analysis of solid-state lanthanide mandelates in CO₂ and N₂ atmospheres. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v.1, p.1-7, 2012.

2.10 GIGANTE, A.C.; GOMES, D.J.C.; LIMA, L.S.; CAIRES, F.J.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 536, p. 6-14, 2012.

2.11 GOMES, D.J.C.; CAIRES, F.J.; LIMA, L.S.; GIGANTE, A.C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 533, p.16 - 21, 2012.

2.12 GOTARDO, M.A.; GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determination of furosemide in pharmaceutical formulations by diffuse reflectance spectroscopy. **Talanta**, v. 64, n. 2, p. 361-365, 2004.

2.13 GIGANTE, A.C.; GOTARDO, M.A.; TOGNOLLI, J.O.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 1, p. 47-51, 2004.

2.14 GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determinação espectrofotométrica de ácido glicólico com ácido cromotrópico assistida por forno de microondas. **Eclética Química**, v. 27, p. 223-230, 2002.

3. Trabalhos apresentados em Congressos

3.1 GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. . Estudo espectroscópico e comportamento térmico dos quelatos de cério, samário, gadolínio e lutécio do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). In: VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, IQSC - USP São Carlos, 2013.

3.2 GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. . Síntese, caracterização e investigação do comportamento térmico dos mandelatos de térbio, disprósio e itérbio. In: 52º Congresso Brasileiro de Química – CBQ, Recife – PE, 2012.

3.3 CAIRES, F.J., LIMA, L.S.; GIGANTE, A.C., GOMES, D.J.C., IONASHIRO, M. Estudo do comportamento térmico dos oxamatos de La(III) e Sm(III). In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, IQSC - USP São Carlos, 2011.

3.4 LIMA, L.S., CAIRES, F.J., GIGANTE, A.C., GOMES, D.J.C., IONASHIRO, M. Estudo do comportamento térmico dos succinatos de lantânio, samário e gadolínio em atmosfera de nitrogênio. In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, IQSC - USP São Carlos, 2011.

3.5 GOMES, D.J.C., GIGANTE, A.C., CAIRES, F.J., LIMA, L.S., IONASHIRO, M. Síntese, caracterização e estudos termoanalíticos dos mandelatos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido. In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, IQSC - USP São Carlos, 2011.

3.6 GIGANTE, A.C., GOMES, D.J.C., LIMA, L.S., CAIRES, F.J., IONASHIRO, M. Síntese e estudo do comportamento térmico dos mandelatos de lantânio, neodímio e gadolínio. In: V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, IQSC - USP São Carlos, 2011.

3.7 GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determinação de Ureia em Fertilizantes por Reflectância Difusa. In: 17º Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional - Interior Paulista Waldemar Saffiotti – Araraquara/SP, 2009.

3.8 OLIVEIRA, J. K.; FURLAN, E. G. M.; GIGANTE, A.C.; L. Q. U. -. I. -. ; LACO, P. E. L. F. M. E. V. Estágio Supervisionado Presencial e Atividades de Formação de Professores: Do Rascunho À Arte Final. In: VI Jornada de Educação – Assis/SP, 2003.

3.9 GIGANTE, A.C.; PEZZA, H.R. Determinação Espectrofotométrica de Glicose em Soluções Parenterais. In: XI Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – São Carlos/SP, 2003.

3.10 GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determinação Espectrofotométrica de Formaldeído com Ácido Cromotrópico Assistida por Forno de Microondas. In: XXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas/MG, 2003.

3.11 GIGANTE, A.C.; PEZZA, H.R. Desenvolvimento de Método Espectrofotométrico para Análise de Glicose em Medicamentos. In: XV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Marília/SP, 2003.

3.12 GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determinação de Ácido Glicólico com Ácido Cromotrópico Usando Forno de Microondas. In: X Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – São Carlos/SP, 2002.

3.13 GIGANTE, A.C.; PEZZA, H.R. Desenvolvimento de Método Espectrofotométrico para Análise de Formaldeído Usando Forno de Microondas Doméstico. In: XIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Presidente Prudente/SP, 2002.

3.14 GIGANTE, A.C.; PEZZA, H.R. Desenvolvimento de Método Espectrofotométrico para Análise de Formaldeído Usando Forno de Microondas Doméstico. In: XXXII Semana da Química – Araraquara/SP, 2002.

3.15 GIGANTE, A.C.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. Determinação de Ácido Glicólico com Ácido Cromotrópico Usando Forno de Microondas. In: 11º Encontro Nacional de Química Analítica – Campinas/SP, 2001.

3.16 GIGANTE, A.C.; PEZZA, H.R. Desenvolvimento de Método Espectrofotométrico para Determinação de Ácido Glicólico com Ácido Cromotrópico usando Forno de Microondas. In: XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP – Bauru/SP, 2001.

4. Produção Técnica

Processos ou Técnicas com Patente

PEZZA, H.R.; PEZZA, L.; GIGANTE, A.C. Spectrophotometric determination, e.g. of ethanol in gasoline involves reaction with ammonium molybdate medium to generate molybdenum blue through controlled reduction. **Derwent Primary Accession Number:** 2005-102361 [12], 2004.

5. Atuação Profissional

5.1. Companhia Industrial e Comercial Brasileira de Produtos Alimentares

Nestlé, NESTLÉ Brasil LTDA – Fábrica de Araraquara

Vínculo institucional: Funcionária (2004-2008)

Enquadramento Funcional: Auxiliar Qualificado da Garantia da Qualidade III

Jornada: 44 horas semanais

5.2. Universidade de São Paulo - USP

Vínculo institucional: Funcionária (2010-2011)

Enquadramento Funcional: Técnico de Laboratório - Classe I - Nível A

Jornada: 40 horas semanais

DEDICATÓRIA

A Deus, por me guiar em minha vida, sempre me dando forças para contornar os obstáculos e seguir o meu caminho.

Aos meus pais Olímpio e Odília,

"A vocês, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que eu os trilhasse sem medo e cheia de esperanças, não bastaria um muito obrigado. A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos para que, muitas vezes, eu pudesse realizar os meus. A vocês, pais por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer que não tenho palavras para agradecer tudo isso: seu esforço, apoio, dedicação, carinho e amor dados incondicionalmente a mim para que eu pudesse chegar até aqui. Mas é o que me acontece agora, quando procuro arduamente uma forma verbal de expressar uma emoção ímpar. Uma emoção que jamais seria traduzida por palavras." (Autor desconhecido – Modificado). Amo vocês.

A minha irmã Patrícia,

"Algumas vezes na vida, encontramos uma amiga especial. Alguém que muda nossa vida simplesmente por estar nela. Alguém que nos faz rir até não podermos mais parar. Alguém que nos faz acreditar que realmente há algo de bom no mundo. Alguém que nos convence que há uma porta destrancada só nos esperando para abri-la. Isso é uma amizade pra sempre. Quando estamos pra baixo e o mundo parece escuro e vazio, nossa amiga pra sempre nos põe pra cima e faz com que o mundo escuro e vazio fique bem claro. Nossa amiga pra sempre nos ajuda nas horas difíceis, tristes e confusas. Se viramos e começamos a caminhar, nossa amiga pra sempre nos segue. Se perdemos nosso caminho, ela nos guia e nos põe no caminho certo. Nossa amiga pra sempre segura nossa mão e diz que tudo vai ficar bem. Nossa amiga é pra sempre, e pra sempre não tem fim." (Marilyn Monroe – Modificado). Obrigada, Paty, pelo seu amor e amizade incondicionais, que me dão forças pra eu trilhar o meu caminho. Amo você.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro meu profundo agradecimento por sua orientação, incentivo, apoio, auxílio, valiosos ensinamentos e conselhos dados.

Ao prof. Dr. Gilbert Bannach pela coorientação.

Aos membros da banca examinadora do exame geral de qualificação e da defesa de doutorado, pela atenção e importante colaboração na avaliação crítica deste trabalho.

Ao Ricardo José Giagio pelas análises de raios X e ao Oswaldo Treu Filho pelos cálculos químico-quânticos realizados.

Aos amigos do Grupo LATIG, Liliane, Flávio, Danilo, André, Rita e Tiago, pela convivência e pelo auxílio acadêmico e discussões construtivas que contribuíram para o meu aprendizado profissional e pessoal.

Às amigas Sandrinha e Cris Giollo pelo auxílio, pela amizade e pelo carinho a mim dispensados.

Aos amigos de graduação Elias, Fernanda, Edson (Ketu) e Beveraldo, às amigas Mayara Alberconi e Giselda Scolari e ao meu primo Tiago Tayama pelo incentivo, companheirismo, carinho e pela amizade sincera e incondicional de longos anos, que a distância não leva e o tempo não apaga. Vocês estão sempre no meu coração.

Aos amigos do IQ, Ana Flávia, Ângela, Aline, Natacha, Vitor Hugo e Tiago Catelani, pela amizade, força e carinho.

Aos demais amigos e familiares.

Ao pessoal da seção técnica de pós-graduação, da biblioteca e a todos os funcionários do Instituto de Química pelo atendimento sempre gentil e competente, meus sinceros agradecimentos.

“Não se incomode em ser melhor do que os seus contemporâneos ou predecessores. Tente ser melhor do que si mesmo.” (William Faulkner)

“O que fazemos para nós, morre conosco. O que fazemos pelos outros e pelo mundo, continua e é imortal.” (Albert Pine)

*“...E até lá, vamos viver
Temos muito ainda por fazer
Não olhe pra trás
Apenas começamos...
O mundo começa agora...
Apenas começamos.”
(Legião Urbana, in “Metal contra as nuvens”)*

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados em solução aquosa os compostos $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – onde Ln representa os íons lantanídeos trivalentes (La ao Lu, exceto o promécio) e o ítrio(III) e L representa o íon mandelato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$). Os compostos foram sintetizados por lenta adição de quantidades estequiométricas do ligante mandelato de sódio nas respectivas soluções de cloretos ou nitratos de lantanídeos e de ítrio, sob agitação contínua. A formação dos compostos de lantânio ao neodímio foi verificada após a manutenção das soluções em ebulição durante 30 minutos. Após a sua filtração, observou-se grande perda por solubilidade destes compostos durante a lavagem dos seus precipitados, sendo obtidas apenas pequenas quantidades dos mesmos. Devido a isso, foi realizada nova preparação destes compostos por meio da reação dos seus respectivos carbonatos com o ácido mandélico em ligeiro excesso. Já para os compostos de samário ao lutécio e ítrio a precipitação ocorreu de forma instantânea assim que se adicionou o ligante aos cloretos dos respectivos íons metálicos. A caracterização dos compostos no estado sólido foi realizada através da utilização das seguintes técnicas: complexometria; difratometria de raios X pelo método do pó; espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho; termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA); termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG); termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estas técnicas forneceram informações sobre a estequiometria, a desidratação, os sítios de coordenação, o comportamento térmico, composição e estrutura dos compostos sintetizados. Com os resultados obtidos pelas curvas TG e pela complexometria foi possível estabelecer a fórmula geral de cada composto sintetizado. Pela análise dos difratogramas de raios X foi observado que todos os compostos sintetizados são pouco cristalinos, com evidências de isomorfismo. A observação dos espectros na região do infravermelho sugeriu uma coordenação quelante-bidentada do ligante aos respectivos centros metálicos, com caráter predominantemente iônico. As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações importantes sobre o comportamento e a decomposição térmica dos compostos sintetizados.

Palavras-chave: Mandelato. Lantanídeos. Comportamento térmico.

ABSTRACT

In the present work, the compounds $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – where Ln represents trivalent lanthanide (La to Lu, except promethium) and yttrium(III) ions and L is mandelate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$) – have been synthesized. The compounds were synthesized by stoichiometric addition of the sodium mandelate ligand to the respective solutions of chloride or nitrate lanthanides and yttrium, slowly with stirring. The formation of the lanthanum to neodymium compounds occurred after maintaining the solutions under ebullition for 30 minutes. After filtration, due to a great loss during the washing of these precipitates, small quantity of these mandelates were obtained. Thus, the same were also prepared by neutralization of the respective lanthanide carbonates with mandelic acid in slight excesso. The characterization of these compounds in solid state was performed using the following techniques: complexometry; X-ray powder diffractometry; infrared spectroscopy; simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG–DTA); thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG); simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry coupled to absorption spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (TG-DSC / FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). These techniques provided information about stoichiometry, dehydration, coordination sites, thermal behavior, composition and structure of synthesized compounds. From TG curves and complexometry results, a general formula could be established for these compounds in the solid state. The X-ray powder patterns pointed out that the synthesized compounds have a low crystalline structure and evidence concerning the formation of isomorphous series. The infrared spectroscopy data suggest that the mandelate ion acts as a chelating bidentate ligand towards the metal ions considered in this work, with a prominently ionic character. The TG–DTA and DSC curves provided important information concerning the thermal behaviour and thermal decomposition of these compounds.

Keywords: Mandelate. Lanthanides. Thermal behavior.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do ácido mandélico	23
Figura 2 – Produção dos metais terras raras no mundo, ao longo dos anos	28
Figura 3 – Lei de Bragg	33
Figura 4 – Possíveis modos de coordenação do metal com o íon carboxilato. I. Coordenação unidentada; II. Coordenação bidentada-quelante; III. Coordenação bidentada em ponte	35
Figura 5 – Preparação dos cloretos metálicos	43
Figura 6 – Preparação do ligante mandelato de sódio	44
Figura 7 – Cálculo do valor de pH da reação entre um ácido fraco e base forte	44
Figura 8 – Preparação dos mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III)	45
Figura 9 – Curvas TG–DTA do composto $Ce(L)_3$ (m = 7,064 mg)	53
Figura 10 – Curvas TG/DTG do composto $Ce(L)_3$	53
Figura 11 – Curvas TG–DTA do composto $Tb(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,028 mg)	54
Figura 12 – Curvas TG/DTG do composto $Tb(L)_3 \cdot 2H_2O$	54
Figura 13 – Curvas TG–DTA do composto $Gd(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,109 mg)	56
Figura 14 – Curvas TG/DTG do composto $Gd(L)_3 \cdot 2H_2O$.	56
Figura 15 – Curvas TG–DTA do composto $Tm(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,237 mg)	57
Figura 16 – Curvas TG/DTG do composto $Tm(L)_3 \cdot 2H_2O$	57
Figura 17 – Curvas TG–DTA do composto $Yb(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,047 mg)	58
Figura 18 – Curvas TG/DTG do composto $Yb(L)_3 \cdot 2H_2O$	58
Figura 19 – Curvas TG–DTA do composto $Lu(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,021 mg)	59
Figura 20 – Curvas TG/DTG do composto $Lu(L)_3 \cdot 2H_2O$	59
Figura 21 – Curvas TG–DTA do composto $Sm(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,011 mg)	61
Figura 22 – Curvas TG/DTG do composto $Sm(L)_3 \cdot 2H_2O$	61
Figura 23 – Curvas TG–DTA do composto $Dy(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,076 mg)	62
Figura 24 – Curvas TG/DTG do composto $Dy(L)_3 \cdot 2H_2O$	62
Figura 25 – Curvas TG–DTA do composto $Ho(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,037 mg)	63
Figura 26 – Curvas TG/DTG do composto $Ho(L)_3 \cdot 2H_2O$	63
Figura 27 – Curvas TG–DTA do composto $Er(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,210 mg)	64
Figura 28 – Curvas TG/DTG do composto $Er(L)_3 \cdot 2H_2O$	64
Figura 29 – Curvas TG–DTA do composto $Y(L)_3 \cdot 2H_2O$ (m = 7,152 mg)	65
Figura 30 – Curvas TG/DTG do composto $Y(L)_3 \cdot 2H_2O$	65

Figura 31 – Curvas TG–DTA do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,136 \text{ mg}$)	67
Figura 32 – Curvas TG/DTG do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	67
Figura 33 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Eu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,078 \text{ mg}$)	68
Figura 34 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68
Figura 35 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,222 \text{ mg}$)	70
Figura 36 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70
Figura 37 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Nd(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,639 \text{ mg}$)	71
Figura 38 – Curvas TG–DTG do composto $\text{Nd(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71
Figura 39 – Curvas DSC dos mandelatos de lantanídeos: (a) La ($m = 2,384 \text{ mg}$); (b) Ce ($m = 2,369 \text{ mg}$); (c) Pr ($m = 2,139 \text{ mg}$); (d) Nd ($m = 2,295 \text{ mg}$); (e) Sm ($m = 2,290 \text{ mg}$); (f) Eu ($m = 2,042 \text{ mg}$); (g) Gd ($m = 2,058 \text{ mg}$), (h) Tb ($m = 2,239 \text{ mg}$), (i) Dy ($m = 2,138 \text{ mg}$), (j) Ho ($m = 2,273 \text{ mg}$), (k) Er ($m = 2,099 \text{ mg}$), (l) Tm ($m = 2,704 \text{ mg}$), (m) Yb ($m = 2,308 \text{ mg}$), (n) Lu ($m = 2,062 \text{ mg}$) e (o) Y ($m = 2,192 \text{ mg}$)	76
Figura 40 – Espectro de infravermelho dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do mandelato de itérbio ($\text{Yb(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	80
Figura 41 – Difrátogramas de raios X pelo método do pó dos mandelatos de lantanídeos: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu e (o) Y	82
Figura 42 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de sódio	85
Figura 43 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico	86
Figura 44 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de lantânio	87
Figura 45 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cério	87
Figura 46 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de praseodímio	88
Figura 47 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de neodímio	88
Figura 48 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de samário	89

Figura 49 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de európio	89
Figura 50 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de gadolínio	90
Figura 51 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de térbio	90
Figura 52 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de disprósio	91
Figura 53 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de hólmio	91
Figura 54 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de érbio	92
Figura 55 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de túlio	92
Figura 56 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de itérbio	93
Figura 57 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de lutécio	93
Figura 58 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de ítrio	94
Figura 59 – Modelos estruturais para o mandelato de lantânio: (a) lantânio coordenado pelo íon carboxilato; (b) lantânio coordenado pela hidroxila do carbono benzílico e pelo oxigênio do grupo carboxilato	98
Figura 60 – Modelos estruturais para o mandelato de ítrio: (a) ítrio coordenado pelo íon carboxilato e pela hidroxila do carbono benzílico mais oxigênio de um grupo carboxilato; (b) ítrio coordenado pela hidroxila do carbono benzílico e oxigênio do grupo carboxilato	99
Figura 61 – Modelo estrutural para o mandelato de sódio	100
Figura 62 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de sódio (preto: experimental; vermelho: teórico)	101
Figura 63 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de lantânio(III) (preto: experimental; vermelho: teórico)	102
Figura 64 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de ítrio(III) (preto: experimental; vermelho: teórico)	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos e seus íons mais comuns	26
Tabela 2 – Constantes de formação de complexos metal-EDTA (metal: terras raras)	37
Tabela 3 – Reagentes de grau analítico utilizados na síntese e na caracterização dos mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III)	42
Tabela 4 – Coloração observada para os compostos formados	52
Tabela 5 – Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (%) e temperaturas de pico observadas para cada etapa das curvas TG–DTA dos compostos	73
Tabela 6 – Temperatura do pico (T_p) e entalpia (ΔH) de desidratação dos compostos	77
Tabela 7 – Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln(L)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	79
Tabela 8 – Dados espectroscópicos experimentais para o ácido mandélico e os mandelatos de sódio, lantanídeos(III) e de ítrio(III)	84
Tabela 9 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de lantânio(III) (referentes à molécula (a) da Figura 59)	96
Tabela 10 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de ítrio(III) (referentes à molécula (a) da Figura 60)	97
Tabela 11 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de sódio (referentes à molécula da Figura 61)	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C Graus Celsius

g Grama

L Litros

pH Potencial hidrogeniônico

pK_a Cologaritmo da constante de acidez

pK_w Produto iônico da água

C_{sal} Concentração do sal

AHA Alfa-hidroxiácido

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada (sigla em inglês)

Ln³⁺ Íons lantanídeos trivalentes

ICTAC Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (sigla em inglês)

TG Termogravimetria

DTA Análise térmica diferencial

DSC Calorimetria exploratória diferencial

EGD Detecção de gás desprendido

DMA Análise dinâmico mecânica

DTG Termogravimetria derivada

ΔT Diferença de temperatura

ΔP Diferença de energia

dQ/dt Fluxo de calor

Å Angstrom

nm Nanômetro

DRX Difractometria de raios X

λ Comprimento de onda

ν Número de onda

ν Frequência

cm Centímetro

ν_{as} (COO^-) Estiramento assimétrico do grupo carboxilato

ν_s (COO^-) Estiramento simétrico do grupo carboxilato

$\Delta\nu$ Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato

EDTA Ácido etilenodiaminotetracético

K_f Constante de formação

TG-DTA Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas

TG-DSC/FTIR Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

FTIR Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ Ácido Mandélico

Ln Íons lantanídeos(III) e ítrio(III)

L Mandelato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$)

ATR Reflectância total atenuada

ΔH Entalpia

I/I_0 Transmitância

δ Frequência de dobramento angular

DFT Teoria de densidade funcional

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução	22
I.1. Considerações gerais sobre o ácido mandélico e seus derivados	23
I.2. Considerações gerais sobre terras raras	25
I.3. Análise Térmica	29
I.3.1 Termogravimetria (TG)	30
I.3.2 Termogravimetria Derivada (DTG)	31
I.3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)	31
I.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	31
I.4 Difratometria de raios X	32
I.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	33
I.6 Complexometria com EDTA	36
Capítulo II – Objetivos	38
Capítulo III – Parte Experimental	40
III.1 Equipamentos, Reagentes e Preparo de Soluções	41
III.1.1 Equipamentos	41
III.1.2 Reagentes	41
III.1.3 Preparo de soluções utilizadas na síntese dos compostos	43
III.1.3.1 Preparação dos cloretos metálicos	43
III.1.3.2 Preparação do ligante mandelato de sódio 0,10 mol L⁻¹	43
III.1.3.3 Preparação dos mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) no estado sólido	44
III.2 Caracterização dos compostos sintetizados	46
III.2.1 Termogravimetria – análise térmica diferencial simultâneas (TG–DTA)	46
III.2.2 Termogravimetria – termogravimetria derivada (TG-DTG)	46
III.2.3 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR)	47
III.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	47
III.2.5 Difratometria de raios X pelo método do pó	47
III.2.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	48

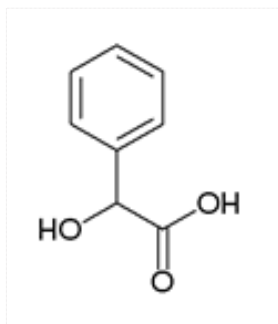
III.2.7 Titulometria de Complexação	48
III.2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho teórico	48
III.2.8.1 Métodos Computacionais	48
III.2.8.2 Núcleo de Computação Científica (NCC) – GridUnesp	49
Capítulo IV – Resultados e discussão	51
IV.1 Análise Térmica dos compostos	52
IV.1.1 Curvas TG–DTA simultâneas e curvas TG/DTG	52
IV.1.1.1 Mandelatos de cério e térbio	53
IV.1.1.2 Mandelatos de gadolínio, túlio, itérbio e lutécio	55
IV.1.1.3 Mandelatos de samário, disprósio, hólmio, érbio e ítrio	60
IV.1.1.4 Mandelatos de lantânio e európio	66
IV.1.1.5 Mandelatos de praseodímio e neodímio	69
IV.1.2 Resultados gerais obtidos pelas curvas TG	73
IV.1.3 Curvas DSC	75
IV.1.4 Resultados obtidos por meio da complexometria em conjunto com as curvas TG	78
IV.1.5 Análise dos gases liberados	80
IV.2 Difrátogramas de raios X	81
IV.3 Espectros de absorção na região do infravermelho	83
IV.4 Espectros de absorção na região do infravermelho teórico	95
Capítulo V – Conclusão	105
Referências	107
Apêndice A – Cálculo da estequiometria dos compostos sintetizados	112
Apêndice B – Cálculo para obtenção da quantidade de carbono (%) e hidrogênio (%) por meio das curvas TG	113

Capítulo I – Introdução

I.1 Considerações gerais sobre o ácido mandélico e seus derivados

O ácido mandélico, também chamado de ácido α -hidróxi-benzoacético ou ácido fenilglicólico, é um sólido branco cristalino que pode escurecer sob efeito da luz. Apresenta a fórmula molecular $C_6H_5CH(OH)COOH$ (Figura 1). Possui massa molar igual a $152,15 \text{ g mol}^{-1}$ e ponto de fusão em 119°C^1 .

Figura 1 – Fórmula estrutural do ácido mandélico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Sua solubilidade em água é alta (1000 g L^{-1} em $\text{pH} = 8$ e à 25°C) e seu pK_a é $3,41 \pm 0,25$ à 25°C^2 . É solúvel também em etanol, éter e álcool isopropílico. O sal de sódio do ácido mandélico, de fórmula molecular $C_6H_5CH(OH)COONa$, é um pó cristalino de odor característico de compostos aromáticos, muito solúvel em água e solúvel em etanol. Sua solução aquosa é neutra ou ligeiramente alcalina¹.

O ácido mandélico é um alfa-hidroxiácido aromático. Os alfa-hidroxiácidos (AHA) apresentam um grupo carboxila terminal com um ou dois grupamentos hidroxila na posição alfa e uma cadeia carbônica de comprimento variável. A interação dos AHA com materiais biológicos como a pele pode ocorrer através dos seus grupos funcionais: ácido carboxílico e hidroxila alcoólica³.

Alguns AHA ocorrem espontaneamente em frutas, cana-de-açúcar e iogurte^{3,4}, como os ácidos glicólico, láctico, málico, tartárico e cítrico. Provenientes dessas fontes ou não, como os ácidos glicérico, ascórbico, mandélico e benzílico, os AHA têm sido amplamente utilizados em formulações dermatológicas e cosméticas utilizadas para o controle da pele seca; de sintomas de pele fotoenvelhecida; tratamento de verrugas, melasmas, manchas senis, acne e de várias outras condições cutâneas⁵.

O ácido mandélico possui uma longa história de uso na comunidade médica, particularmente no tratamento de infecções do trato urinário⁶, atraindo o interesse de

pesquisadores por ser um AHA e por possuir propriedades antibacterianas. Devido a essas propriedades, ele é utilizado tanto em antibióticos de via oral quanto em cosméticos para tratamento de acne, pigmentação irregular e rejuvenescimento de pele envelhecida pela ação da luz solar⁷.

Estudos envolvendo mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III) são encontrados na literatura. Alguns dos trabalhos relatam a preparação e o estudo de algumas propriedades destes compostos em meio aquoso.

As constantes de estabilidade e as entalpias e entropias de formação de íons lantanídeos(III) com o mandelato foram estudadas por Dagdar e Choppin⁸ por meio da utilização da potenciometria e calorimetria, e por Yanping et al⁹ através de titulação calorimétrica, enquanto Thun et al¹⁰ determinaram as constantes de formação sucessivas para mandelatos de alguns lantanídeos, onde observaram um aumento do seu valor em função do número atômico do metal. Outros estudos de constantes de formação sucessivas foram posteriormente relatados¹¹.

Estudos de cinética de complexação de sete mandelatos de lantanídeos para determinação de ordens de reação foram realizados através de titulação calorimétrica empregando a 1,10-fenantrolina¹².

Trabalhos relacionados à síntese e estudo de alguns mandelatos de lantanídeos(III) no estado sólido são igualmente descritos. Complexos de terras raras com o ligante fenil-hidroxiaacetato foram preparados e seus parâmetros espectroscópicos e de raios X foram observados por Krasovskaya e Pirkes¹³, onde determinaram que os compostos são isoestruturais e suas ligações Ln-O são predominantemente iônicas. Outros trabalhos envolvendo síntese, estudos espectroscópicos e estruturais são igualmente relatados^{14,15,16,17}.

Tendências de ligações nos mandelatos de lantanídeos foram avaliadas por Koppikar e Soundararajan¹⁸ por meio de caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectro eletrônico, além de estudos de decomposição térmica. O íon mandelato apresenta coordenação através dos átomos dos grupos hidroxila e carboxilato na forma bidentada.

Plyushchev et al¹⁹ prepararam mandelatos de lantânio, neodímio e ítrio a partir de solução alcoólica do ácido mandélico e soluções saturadas de acetatos desses metais. Os compostos obtidos foram submetidos a estudos de certas propriedades, tais como densidade, solubilidade e decomposição térmica, com formação de óxidos a 750 °C.

Embora os trabalhos acima relatados envolvam alguns estudos sobre decomposição térmica dos mandelatos de alguns lantanídeos(III) e ítrio(III), poucas informações relacionadas ao comportamento térmico desses compostos foram exploradas.

1.2 Considerações gerais sobre terras raras

As terras raras são dezessete elementos químicos que englobam o lantânio até o lutécio e também o ítrio e o escândio. Segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos (Ln) para designar os elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$) e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$)^{20,21}.

O termo “terras raras” foi atribuído a esses elementos devido à sua ocorrência em mistura de óxidos (na nomenclatura antiga, “terras”), embora atualmente esse termo seja impróprio, uma vez que sua abundância na crosta terrestre é grande²⁰ (exceto o promécio, que é um elemento artificial). Um exemplo é dos elementos túlio (Tm) e lutécio (Lu), que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre; no entanto, são mais comumente encontrados do que a prata (Ag) e o bismuto (Bi)²¹.

As energias de ionização das terras raras são relativamente baixas, de modo que são altamente eletropositivas e os compostos por elas formados são necessariamente iônicos. Desta forma, a química das terras raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho dos seus cátions trivalentes (Ln^{3+}). O ítrio, analogamente aos outros elementos, também se apresenta como cátion trivalente e possui raios atômico e iônico com valores próximos aos dos elementos térbio e disprósio²⁰.

Os elementos lantanídeos possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes, sendo elas um efeito da sua configuração eletrônica. Na Tabela 1 são apresentadas as configurações eletrônicas de cada um dos elementos e seus íons mais comuns.

Tabela 1 – Configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos e seus íons mais comuns.

Elemento	Átomo	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	-	-
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	-
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	-
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	-	-
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	-	[Xe] 4f ⁶
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	-	[Xe] 4f ⁷
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	-	-
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	-
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	-	-
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	-	-
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	-	[Xe] 4f ¹³
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	-	[Xe] 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	-	-
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	-	-

Fonte: Cotton, (2006, p. 10)²²

De acordo com a Tabela 1, os átomos neutros dos lantanídeos possuem em comum a configuração eletrônica 6s² e uma ocupação variável no nível 4f (exceto o lantânio, que não possui nenhum elétron no subnível 4f e sim, no subnível 5d, pois este apresenta menor energia do que aquele e, portanto, é mais estável). No entanto, este efeito desaparece nos seus íons trivalentes e um aumento regular na configuração 4fⁿ (n = 1 a 14) é observado.

A configuração eletrônica para os átomos neutros de cério e gadolínio é explicada da seguinte maneira: conforme mais prótons são adicionados ao núcleo, os orbitais 4f se contraem rapidamente e se tornam mais estáveis que os orbitais 5d. Deste modo, o cério possui a configuração [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s² e os elementos posteriores a ele apresentam somente o subnível 4f preenchido, repetindo-se esse padrão até o

elemento európio. No elemento gadolínio, o subnível 4f está semi-preenchido e a sua estabilidade é tal que o próximo elétron é adicionado no subnível 5d. Portanto, o gadolínio possui a configuração $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ ²².

A configuração eletrônica dos elementos lantanídeos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$ e por meio desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p (presentes no cerne do xenônio) e também por 5d e 6s ²¹.

No que se refere aos estados de oxidação, alguns lantanídeos podem apresentar os estados +2 e +4, como pode ser visualizado na Tabela 1 para os elementos cério, praseodímio, neodímio, samário, európio, térbio, disprósio, túlio e itérbio ²². No caso do cério, térbio, európio e itérbio, a formação de Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} é devido à possível formação das configurações f^0 , f^7 e f^{14} desses elementos ²¹. No caso do praseodímio, o estado de oxidação Pr^{+4} é formado pelo aquecimento dos óxidos e sais de Pr^{+3} ao ar. O óxido Pr_6O_{11} é um caso especial, apresentando cinco fases estáveis, cada uma contendo Pr^{+3} e Pr^{+4} entre Pr_2O_3 e o verdadeiro PrO_2 ²⁰.

Os elementos terras raras apresentam um fenômeno denominado “contração lantanídica”, que consiste na diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número atômico dos elementos. A origem do aparecimento da contração lantanídica é a blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital, de modo que a cada novo elétron adicionado no subnível 4f, a carga nuclear efetiva aumenta, causando a diminuição em tamanho dos átomos e íons do elemento da série ^{20,23}.

Em relação ao seu arranjo espacial, os íons Ln^{+3} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes porque são maiores; por esta razão, há um aumento do número de coordenação, o qual varia de 6 a 12 ²² tanto no estado sólido como em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns ²¹.

Os elementos terras raras são difíceis de ser encontrados com alto grau de pureza e concentração. As dificuldades na sua separação e isolamento retardaram o seu uso tecnológico. Entretanto, atualmente, são intensamente estudados pois encontram aplicação nos mais variados setores. Eles são considerados bons condutores de eletricidade e de calor, além de altamente magnetizáveis e possuem também importantes propriedades espectroscópicas.

Geralmente tais elementos são empregados na produção de bens de tecnologia de ponta e alto valor agregado. Por isso, encontram inúmeras aplicações

na indústria, como a fabricação de componentes para smartphones, vidros de tablets, ligas metálicas utilizadas em supercondutores, cabos de fibra ótica, computadores, televisores, aparelhos de som, catalisadores, geradores de energia eólica, mísseis e aviões^{24,25}. Encontram, ainda, aplicações na indústria petrolífera, materiais luminescentes e magnéticos, lasers, baterias de carros elétricos, em ímãs empregados em telefones celulares e responsáveis pela vibração dos mesmos, assim como aplicações biológicas de investigação de sítios de ligações em proteínas, dentre muitos outros²¹.

Atualmente, as minas chinesas produzem mais de 90% dos metais terras raras usados na indústria mundial, sendo a China, portanto, detentora do monopólio no comércio mundial de terras raras (conforme Figura 2). O Brasil é detentor de grandes reservas, mas o déficit tecnológico dificulta a extração e o aproveitamento dessas substâncias. A monazita (mineral que contém terras raras) tem ocorrência comum na areia de praias do Espírito Santo e da Bahia²⁵ e alguns grupos privados estudam o início da extração dessas riquezas minerais. Outros três importantes depósitos com bons teores e reservas se localizam em Catalão-GO (Córrego do Garimpo), Araú-MG (Área Zero) e Poços de Caldas-MG (Morro do Ferro). Novas jazidas também começarão a ser exploradas em outros países, como Austrália e EUA.

Figura 2 – Produção dos metais terras raras no mundo, ao longo dos anos.



Fonte: Daltro, (2012, p. 95)²⁵

Os elementos terras raras, assim como os metais alcalinos e de transição, são objeto de estudo dos integrantes do grupo LATIG (Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito – Instituto de Química – Unesp) há mais de vinte anos, sob liderança do professor Massao Ionashiro, e apresenta um relevante número de publicações envolvendo ligantes orgânicos com os elementos terras raras, contribuindo expressivamente para o estudo e caracterização destes compostos por meio de técnicas termoanalíticas e espectroscópicas, difratometria de raios X e complexometria. Algumas de suas recentes publicações são referentes a estudos envolvendo – além do íon mandelato^{26,27} – os ligantes nicotinato²⁸, glicolato²⁹, α -hidroxi-isobutirato^{30,31}, succinato³² e oxamato³³ com os elementos terras raras, metais de transição e alcalinos, dentre muitos outros trabalhos significativos.

I.3 Análise Térmica

A análise térmica, em definição adotada pelo ICTAC em 2006 e publicada por Rouquerol em 2007, é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada³⁴. Uma técnica deve satisfazer três critérios para ser considerada termoanalítica, os quais são:

1. Uma propriedade física deve ser medida;
2. A medida deve ser direta ou indiretamente expressa como uma função da temperatura;
3. A medida deve ser realizada com um programa controlado de temperatura.

Se a técnica falhar em atender a um desses critérios ela não é considerada termoanalítica³⁵.

Nos sistemas termoanalíticos a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas por meio de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída, após a amplificação adequada, é aplicado a um instrumento de leitura. O programador de temperatura pode ser ajustado para manter a temperatura da amostra constante (operação isotérmica) ou pode ser ajustado para fazer com que a sua temperatura varie linearmente com o tempo; a razão de aquecimento pode e deve ser ajustada de

acordo com as peculiaridades próprias das transformações a serem experimentadas pela amostra³⁶.

As técnicas termoanalíticas mais difundidas e utilizadas são a Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de Gás Desprendido (EGD), Análise Dinâmico Mecânica (DMA), dentre outras. Tais técnicas são utilizadas para a caracterização e estudo de comportamento térmico de materiais e fornecem informações relativas à variação de massa do composto, sua estabilidade térmica, água livre e ligada presente no mesmo, estequiometria, pureza, pontos de fusão e ebulição, entalpias de reação e calor específico, transição vítrea, cinética de reações, expansão, etc^{36,37}.

A introdução da Análise Térmica no Brasil se deu pelo professor Ernesto Giesbrecht na década de sessenta, em colaboração com os professores Ivo Giolito, Geraldo Vicentini, Madeleine Perrier e Wesley W. Wendlandt. O campo da Análise Térmica é abrangente e sua aplicação tem crescido em grandes áreas, tais como Química, Metalurgia, Mineralogia, Botânica, Agronomia, Engenharia de Alimentos e até mesmo na Ciência Forense.

I.3.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica onde a propriedade física medida é a variação de massa da amostra (seja ganho ou perda de massa) em função da temperatura ou do tempo enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. A curva resultante da variação de massa em função da temperatura é chamada de curva termogravimétrica e fornece informações sobre a composição inicial da amostra e sua estabilidade térmica, composição e estabilidade térmica de intermediários de reação, e finalmente composição do resíduo formado (se houver)³⁵. A análise ocorre em um instrumento denominado termobalança.

As termobalanças permitem a pesagem contínua da amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A temperatura do forno e/ou da amostra é determinada através de um par termoeletrico, ou, mais raramente através de um termômetro de resistência, cuja localização deve estar o mais próximo possível da amostra³⁶.

I.3.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG, onde os degraus obtidos nas curvas TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra³⁶.

I.3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica termoanalítica onde a propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte, sendo essa diferença registrada em função da temperatura do forno, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados numa razão constante³⁵. A técnica consiste de um forno dotado de um suporte com duas ou mais câmaras idênticas e simétricas. Nestas câmaras, que possuem um par termoeletrico, são colocados a amostra e o material de referência termicamente inerte. Tanto a amostra como o material de referência são aquecidos ou resfriados de maneira linear e a diferença de temperatura ($\Delta T = (T_r - T_a)$) entre ambos é registrado em função da temperatura do forno ou do tempo.

As mudanças de temperatura que ocorrem na amostra são geralmente devidas às transições de fase, fusão, ebulição, sublimação, evaporação, desidratação, decomposição, reações de oxidação e redução, destruição da rede cristalina, dentre outras. Geralmente transições de fase, desidratação, reações de redução e de decomposição produzem eventos endotérmicos na curva DTA, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem eventos exotérmicos³⁶.

I.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica onde a diferença de energia entre a amostra e um material de referência termicamente inerte é medida em função da temperatura ou tempo enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura^{35,36,37}.

Há dois tipos de equipamentos conhecidos, de acordo com o método de medição utilizado. Um deles é o DSC com compensação de potência, onde a amostra e a referência são aquecidas individualmente por sensores geralmente feitos de platina. A diferença de temperatura é mantida próxima à zero, enquanto a energia

elétrica necessária para manter as temperaturas iguais ($\Delta P = d(\Delta Q/dt)$) é medida. A outra modalidade de DSC é chamada DSC com fluxo de calor, onde a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte de calor e a diferença de temperatura entre elas é medida (ΔT). O sinal é convertido em diferença de energia (ΔP). A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT ³⁷.

A técnica de DSC permite acompanhar os mesmos efeitos de calor associados às alterações físicas ou químicas da amostra, conforme já relatados para a técnica DTA³⁶.

I.4 Difratometria de raios X

Entende-se por raios X a região do espectro eletromagnético compreendida entre 10^{-5} Å e 100 Å (10^{-6} nm a 10 nm), na região de comprimento de onda curto. A geração desta energia eletromagnética se deve à aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou às transições de elétrons nos átomos. A difratometria de raios X convencional é uma técnica espectroscópica que utiliza raios X na região de 0,1 Å a 25 Å (0,01 nm a 2,5 nm).

A compreensão desta radiação com a matéria trouxe grandes avanços no desenvolvimento das Ciências e Tecnologia. Fótons desta região são utilizados para analisar estruturas desde a escala atômica até dimensões de galáxias. A difratometria de raios X (DRX) é um método excelente para investigar a estrutura atômica dos sólidos, fornecendo grande quantidade de informação com a vantagem de não ser destrutivo³⁸.

Um material desconhecido pode ser identificado usando as posições e as intensidades das reflexões de Bragg. A lei de Bragg descreve a difração de um feixe de raios X que incide em um plano de átomos de um cristal. Quando os raios incidentes em paralelo atingem os planos do cristal em um ângulo θ , eles são espalhados (difratados) em todas as direções pelos átomos do cristal nesse mesmo ângulo, sem perda de energia.

Os ângulos de dispersão ou espalhamento são então relacionados com as distâncias entre os planos das moléculas na estrutura por meio da lei de Bragg (Figura 3):³⁸

Figura 3 - Lei de Bragg.

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

Fonte: HALLIDAY; RESNICK; WALKER, (2007,p. 130)

onde:

m = número inteiro (ordem de difração)

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes

d = distância entre os planos do cristal

θ = ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos)

A lei de Bragg fornece somente os ângulos de dispersão ou espalhamento do feixe de raios X incidente, porém não diz nada sobre a intensidade relativa da radiação difratada. Nos estudos de estrutura atômica, os experimentos de DRX são utilizados para determinar não apenas o espaçamento dos planos cristalinos, mas também a estrutura da célula unitária.

Um exame externo de cristais revela que muitas vezes eles contêm facetas e que cristais bem formados são delimitados por superfícies planas não encontradas na natureza. Portanto, as características morfológicas de um cristal são inerentes a sua estrutura interior e dependem de arranjos estruturais ao nível atômico ou molecular. Cada cristal é formado de unidades fundamentais muito pequenas que se repetem indefinidamente em todas as direções³⁸.

1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os compostos que apresentam ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, são capazes de absorver as frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa região está compreendida entre as regiões do visível e das micro-ondas, cujos comprimentos de onda são 400-800 nm e 1 mm, respectivamente³⁹.

A região de maior uso na área da Química, no entanto, é a região vibracional que está situada entre os comprimentos de onda (λ) de 2,5 μm e 25 μm . Esses valores, em termos de número de onda (ν) – unidade mais comumente utilizada pelos químicos ao invés de comprimento de onda – correspondem a 4000 e 400 cm^{-1} ^{39,40}. O principal

motivo desta preferência é que o número de onda é diretamente proporcional à energia (número de onda maior corresponde a uma maior energia).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, juntamente com demais técnicas espectroscópicas modernas, constitui-se como um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas através das suas funções químicas⁴⁰. Quando uma substância é exposta à radiação de infravermelho, a quantidade de radiação absorvida é diferente para cada componente, ou seja, os grupos funcionais presentes na substância apresentam diferentes modos vibracionais e comprimentos de onda característicos que possibilitam a determinação do grupo funcional existente na substância⁴¹.

A absorção de energia na região do infravermelho é um processo quantizado, onde somente as ligações que possuem um momento de dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho³⁹. As moléculas absorvem apenas energias (frequências) selecionadas de radiação no infravermelho, sendo, então, excitadas para atingir um estado de maior energia. Essas energias englobam as frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido muito importante para a química de coordenação. Através dela é possível identificar as vibrações características do ligante, as quais ocorrem comumente na região de média frequência ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) e as vibrações características do metal – ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). Nessa região são obtidas informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal – ligante, enquanto que na região de média frequência as informações obtidas estão relacionadas ao efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante⁴².

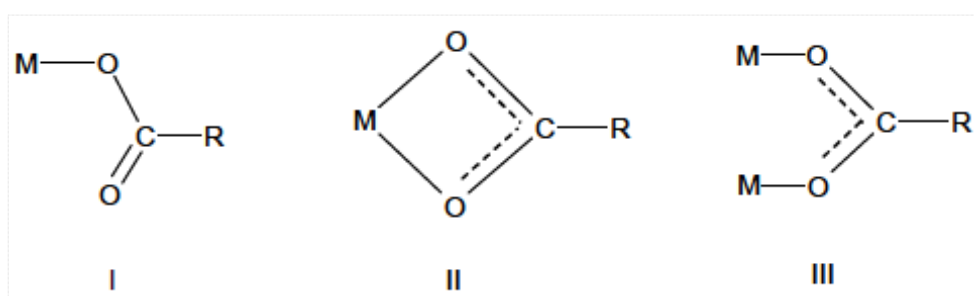
As bandas correspondentes à ligação metal – ligante são de difícil interpretação, pois nessa região também ocorrem as vibrações de retículo, principalmente quando amostras estão no estado sólido. A observação do espectro vibracional de um composto permite verificar as vibrações dos átomos envolvidos na complexação ou próximo a estes. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas⁴².

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O–H e C=O. As vibrações de estiramento O–H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} (dímero). Devido à formação de ligação de hidrogênio forte, os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado sólido e líquido; isto faz com que ocorra somente a vibração de estiramento assimétrico da ligação C=O através da absorção em frequências mais baixas, pois a ligação de hidrogênio, somada à ressonância, diminui a energia da ligação⁴¹.

Quando os ácidos carboxílicos são convertidos a carboxilatos, as bandas características do grupo carboxílico desaparecem e são substituídas por duas bandas referentes ao grupo carboxilato. O íon carboxilato (COO^-) dá origem a duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (ν_{as}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1} , e a outra banda mais fraca referente ao estiramento simétrico (ν_{s}), que é observada em torno de 1400 cm^{-1} ⁴³.

O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por meio de um dos seguintes modos⁴³:

Figura 4 – Possíveis modos de coordenação do metal com o íon carboxilato. I. Coordenação unidentada; II. Coordenação bidentada-quelante; III. Coordenação bidentada em ponte.



Fonte: Deacon; Phillips, (1980, p. 228)⁴³

Por meio de estudos de espectroscopia na região do infravermelho de muitos compostos de acetatos e trifluoroacetatos, determinação estrutural por difração de raios X e, ainda, considerando o valor de $\Delta\nu$ como a diferença entre as frequências de estiramentos assimétrico e simétrico do íon carboxilato [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$], foi concluído que⁴³, para valores de $\Delta\nu$ muito maiores que os observados para

compostos iônicos do mesmo ligante; o composto apresentará o modo de coordenação da estrutura I (unidentada); quando os valores de Δv do composto são inferiores aos observados para compostos iônicos, o composto poderá apresentar ou o modo de coordenação da estrutura II (bidentado-quelante) ou o da estrutura III (bidentada em ponte) ou as duas formas concomitantemente. A literatura ainda diz que os valores de Δv para o modo de coordenação bidentado em ponte são muito menores que os valores para o sal de sódio, enquanto os valores de Δv para o modo de coordenação bidentado-quelante são menores, mas próximos dos valores obtidos para o sal de sódio⁴³.

1.6 Complexometria com EDTA

O nome EDTA é uma abreviatura para o ácido etilenodiaminotetracético, composto muito usado em química analítica e que forma complexos estáveis com a maioria dos íons metálicos na proporção 1:1. A principal aplicação do EDTA é como agente complexante, capaz de se ligar fortemente a íons metálicos. Os íons metálicos são ácidos de Lewis, substâncias capazes de receber pares de elétrons provenientes das bases de Lewis, que são os ligantes, doadores de elétrons⁴⁴. A grande maioria dos íons metálicos se liga a seis átomos de ligantes. Um ligante multidentado, ou ligante quelante, é aquele que se liga a um íon metálico por meio de mais de um átomo ligante⁴².

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e também de grande valor em química analítica, devido às elevadas constantes de estabilidade (ou constantes de formação, K_f) dos complexos metal – EDTA⁴⁵. O EDTA atua como ligante hexadentado formando um quelato, o qual forma complexos octaédricos com vários íons⁴². Na Tabela 2 é possível visualizar os valores das constantes de estabilidade dos complexos de EDTA com íons de terras raras.

Tabela 2 – Constantes de formação de complexos metal-EDTA (metal: terras raras).

Íon	log K _f
La ³⁺	15,50
Ce ³⁺	15,98
Pr ³⁺	16,40
Nd ³⁺	16,61
Pm ³⁺	17,0
Sm ³⁺	17,14
Eu ³⁺	17,35
Gd ³⁺	17,37
Tb ³⁺	17,93
Dy ³⁺	18,30
Ho ³⁺	18,62
Er ³⁺	18,85
Tm ³⁺	19,32
Yb ³⁺	19,51
Lu ³⁺	19,83
Y ³⁺	18,09

Fonte: Harris, (2005, p. 256)⁴⁴

As primeiras titulações complexométricas de terras raras foram feitas com pH 8-9 na presença de ácido tartárico ou cítrico para evitar a hidrólise e precipitação dos metais, porém, é mais adequado usar as soluções em pH 5-6, sem ácido tartárico ou cítrico, com solução sólida de alaranjado de xilenol como indicador^{42,46}.

Capítulo II – Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos a síntese e a caracterização dos mandelatos de lantanídeos(III), exceto o promécio, e de ítrio(III) no estado sólido. Após a reação entre o ligante mandelato e os respectivos íons lantanídeos(III) e ítrio(III) com formação de mandelatos no estado sólido, a investigação desses compostos será realizada por meio da utilização das seguintes técnicas: complexometria; difratometria de raios X pelo método do pó; espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho; termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA); termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG); termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas e acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Cálculos químico-quânticos para alguns compostos também serão realizados para a obtenção de parâmetros estruturais (geometria, distância entre átomos, ângulos de diedro), informações sobre energia e estabilidade e aquisição de dados de infravermelho teórico para auxiliar na atribuição e descrição dos modos vibracionais presentes na molécula do composto.

Os resultados analíticos obtidos para os compostos sintetizados deverão permitir o estabelecimento da estequiometria, verificar a cristalinidade, o sítio de coordenação e o comportamento térmico, assim como caracterizar os produtos gasosos eliminados durante a sua decomposição térmica.

Capítulo III – Parte Experimental

III.1 EQUIPAMENTOS, REAGENTES E PREPARO DE SOLUÇÕES

III.1.1 Equipamentos

A caracterização e investigação do comportamento térmico dos compostos sintetizados foi realizada por meio do emprego dos seguintes equipamentos:

- Balança analítica Quimis modelo Q-500L210;
- Banho-maria, modelo Marconi;
- Peagâmetro, modelo Tec-2 da Tecnal;
- Mufla da EDG Equipamentos modelo EDGCON 3P;
- Estufa com circulação e renovação de ar da Tecnal modelo TE-394/1;
- Equipamento TG-DTA simultâneos modelo SDT 2960 da TA Instruments e cadinhos de α -alumina;
- Equipamento DSC Q10 da TA Instruments e cadinhos de alumínio com tampa perfurada;
- Difratorômetro de raios X Siemens D 5000 com tubo de cobre;
- TGA/DSC 1 Mettler Toledo acoplado a espectrofotômetro com Transformada de Fourier modelo Nicolet iS10 FT-IR;
- Vidraria e material volumétrico, utilizados nas medidas volumétricas;
- Papel de filtro Whatman 40, utilizado nos procedimentos de filtração;
- Bureta de pistão, utilizada nas titulações complexométricas.

As soluções utilizadas para a síntese dos compostos destinados à investigação térmica foram preparadas com água destilada.

III.1.2 Reagentes

Os reagentes de grau analítico utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes de grau analítico utilizados na síntese e na caracterização dos mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III).

Reagentes	Procedência
La ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Aldrich Chem. Co.
Pr ₆ O ₁₁	Aldrich Chem. Co.
Nd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Sm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Eu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Gd ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Tb ₄ O ₇	Aldrich Chem. Co.
Dy ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Ho ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Er ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Tm ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Yb ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
Lu ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co.
YCl ₃ ·9H ₂ O	Aldrich Chem. Co.
Ácido mandélico (C ₆ H ₅ CH(OH)CO ₂ H) 99,9%	Sigma Aldrich
HCl (36,5 - 38%)	J.T. BAKER
NaOH	MERCK
NaHCO ₃	Sigma Aldrich
Acetato de amônio	MERCK
EDTA	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

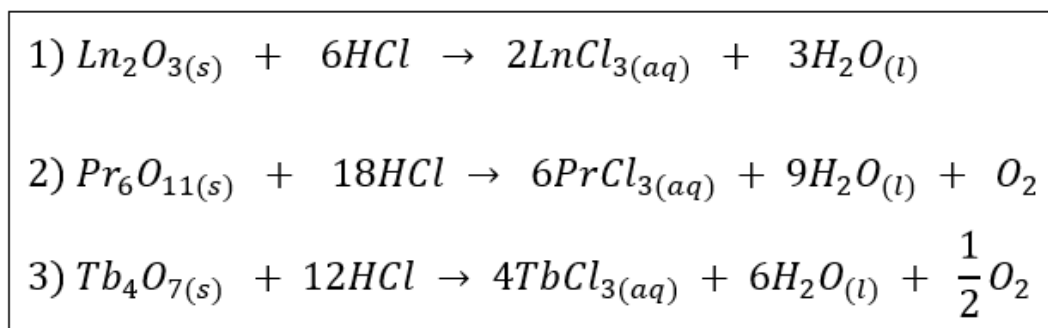
Fonte: elaborada pela autora.

III.1.3 Preparo de soluções utilizadas na síntese dos compostos

III.1.3.1 Preparação dos cloretos metálicos

Os cloretos metálicos foram preparados a partir dos correspondentes óxidos metálicos (exceto para o cério e o ítrio, que se encontravam na forma de nitrato e de cloreto, respectivamente) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado, de acordo com a reação da Figura 4. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos foram redissolvidos em água destilada e as soluções novamente evaporadas até próximo à secura para a eliminação do excesso de ácido clorídrico. Em seguida, os resíduos foram redissolvidos em água destilada e diluídos de maneira a se obter soluções de concentração da ordem de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O pH destas soluções foi ajustado para 5,0 com a adição de ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio diluídos. Em pH menores que 5,0, o ligante pode se protonar durante a síntese e em pH acima de 6,0 pode ocorrer hidrólise destes metais. As soluções aquosas aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos íons cério(III) e ítrio(III) foram preparadas pela pesagem direta e dissolução dos sais nitrato de cério e cloreto de ítrio.

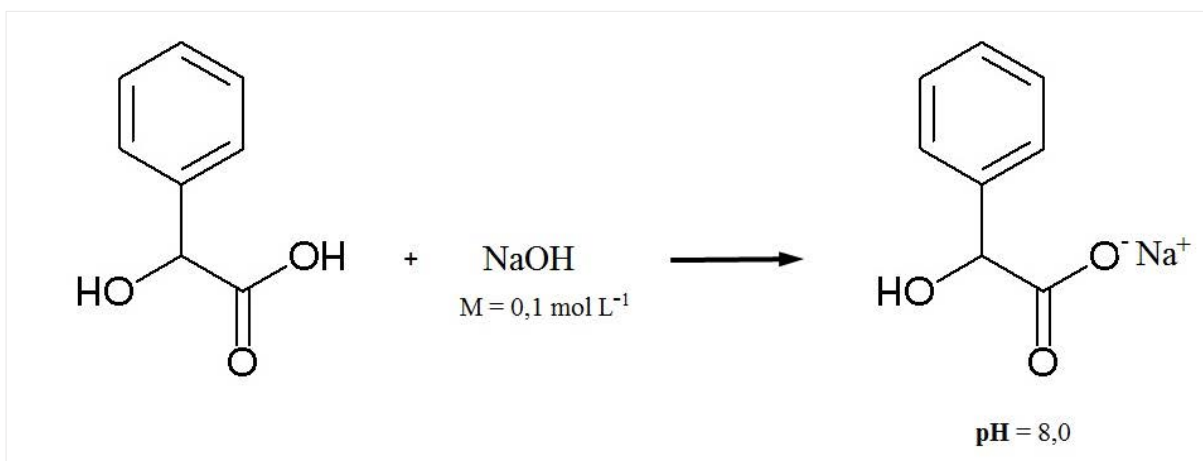
Figura 5 – Preparação dos cloretos metálicos.



Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III); Pr = praseodímio; Tb = térbio. (Elaborada pela autora).

III.1.3.2 Preparação do ligante mandelato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

A solução aquosa $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ do ligante mandelato de sódio foi preparada por meio da neutralização das soluções aquosas de ácido mandélico e hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ até a sua total neutralização, de acordo com a reação da Figura 5. A solução foi filtrada através de papel de filtro Whatman n° 40 e diluída de forma a se obter a concentração da ordem de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 6 – Preparação do ligante mandelato de sódio.

Fonte: elaborada pela autora.

O valor do pH da solução de mandelato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi ajustado para 8,0 por meio da adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico. O cálculo para o valor desse pH da solução de mandelato de sódio foi efetuado baseando-se no ponto de equivalência da reação de ácido fraco com base forte e de acordo com a equação da Figura 6:

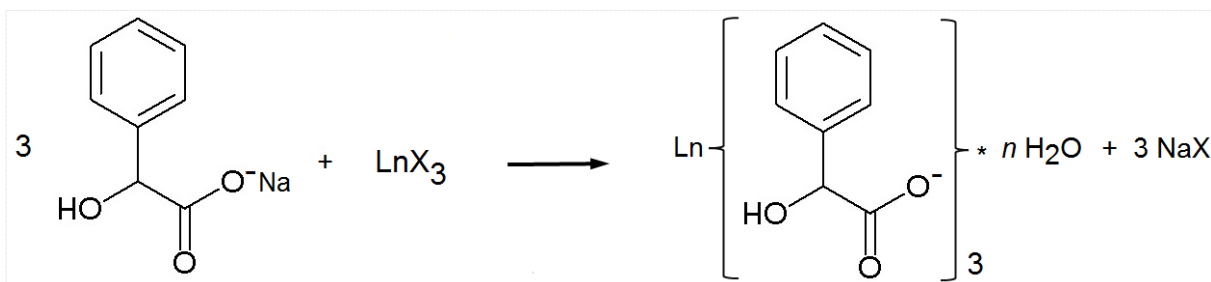
Figura 7 – Cálculo do valor de pH da reação entre um ácido fraco e base forte.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_{sal}$$

Fonte: Vogel, (1979, p. 42)⁴⁷

III.1.3.3 Preparação dos mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) no estado sólido

Os mandelatos de lantanídeos(III), exceto promécio, e ítrio(III) no estado sólido, foram preparados pela adição estequiométrica, lenta e sob agitação contínua de 150,0 mL da solução do ligante mandelato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ à 50,0 mL das soluções $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ dos respectivos cloretos ou nitrato dos metais (Figura 7), ambos aquecidos até próximo à ebulição.

Figura 8 – Preparação dos mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III).

Onde: Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III); X = cloreto ou nitrato; n = n° de moléculas de água. (Elaborada pela autora).

A formação do precipitado foi observada durante a adição da solução de mandelato de sódio para todos os compostos. Entretanto, para os compostos de lantânio ao neodímio, a formação do precipitado ocorreu apenas após a manutenção das respectivas soluções à ebulição por 30 minutos. Testes com solução de oxalato de sódio na água-mãe foram realizados e mostraram que os mandelatos de lantânio ao neodímio são mais solúveis que os mandelatos de samário ao lutécio e ítrio.

Os precipitados e suas soluções – após o seu resfriamento à temperatura ambiente – foram filtrados através de papel de filtro Whatman nº 40, lavados com água destilada até a total eliminação dos íons cloretos e nitrato (teste qualitativo foi realizado com solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para íons cloreto e solução de difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato). Em seguida, foram filtrados e secos à 50°C em uma estufa de circulação forçada de ar por 12 horas. Após a secagem, foram mantidos em dessecador com cloreto de cálcio anidro.

Devido à grande perda por solubilidade durante a lavagem dos precipitados, pequenas quantidades de mandelatos de lantânio ao neodímio foram obtidas. Dessa forma, os compostos foram novamente preparados fazendo-se reagir os respectivos carbonatos com ácido mandélico. Os carbonatos foram preparados pela adição vagarosa e agitação contínua de uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio à solução de cloreto (ou nitrato, para cério) do respectivo metal até total precipitação dos íons metálicos. Os precipitados formados foram lavados com água destilada até a eliminação dos íons cloreto ou nitrato (teste qualitativo com solução de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para íons cloreto e de difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato) e mantidos em suspensão aquosa.

Após a obtenção dos carbonatos de lantânio ao neodímio, os mesmos foram neutralizados por meio da adição de ácido mandélico em ligeiro excesso para a

formação dos respectivos mandelatos desses metais. A suspensão aquosa obtida foi aquecida até próximo à ebulição para a total neutralização do carbonato. As soluções dos respectivos mandelatos desses metais foram evaporadas à secura em banho-maria, lavadas com etanol para eliminação do excesso de ácido mandélico, secas à 50 °C em uma estufa de circulação e renovação de ar durante 12 horas e os compostos obtidos foram mantidos em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

III.2 Caracterização dos compostos sintetizados

III.2.1 Termogravimetria – análise térmica diferencial simultânea (TG–DTA)

As curvas TG–DTA foram obtidas no termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments. O sistema se baseia em um comparador de massa horizontal com capacidade de 200 mg e precisão de 0,1 µg e forno que proporciona aquecimento uniforme e controlado até 1500 °C, cujo limite superior de temperatura é alcançado de forma consistente sem comprometer a vida útil do forno. Um anel de refrigeração facilita a entrada direta do gás de purga de maneira a promover o rápido resfriamento entre um experimento e outro. Possui um sistema de termopares controlados pelo software Thermal Solutions da TA Instruments.

As calibrações recomendadas pelo fabricante foram realizadas e verificadas através de uma curva TG–DTA de oxalato de cálcio. O oxalato de cálcio é um material padrão frequentemente utilizado para verificar o desempenho do equipamento na termogravimetria. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 °C a 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 100 mL min⁻¹, cadinhos de α -alumina de capacidade para 70 µL e massa de amostra de aproximadamente 7 mg.

III.2.2 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG-DTG)

Como já mencionado no item I.3.2, a termogravimetria derivada é um tratamento matemático – a primeira derivada – aplicado à curva TG, sendo os picos resultantes desse tratamento proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra em estudo. As curvas TG-DTG foram obtidas sob as mesmas condições de obtenção das curvas TG-DTA no item III.2.1.

III.2.3 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial acopladas à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-DSC/FTIR)

A análise dos produtos gasosos provenientes da decomposição dos mandelatos de lantanídeos foi conduzida utilizando-se um analisador termogravimétrico TG-DSC 1 da Mettler Toledo acoplado a um espectrômetro modelo Nicolet iS10 FT-IR da Thermo Scientific composto por célula de gás e detector DTGS KBr. O forno e a célula de gás aquecida (temperatura constante de 250 °C) foram acoplados através de uma linha de transferência aquecida (temperatura constante de 225 °C), a qual é constituída por um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N₂. Os espectros obtidos foram registrados com 16 varreduras por espectro numa resolução de 4 cm⁻¹.

III.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no analisador Q10 da TA Instruments com dispositivo acoplado para resfriamento forçado por água e gelo. Este sistema atua na faixa de temperatura ambiente até 725 °C e é controlado pelo software Thermal Solutions da TA Instruments. O sistema foi utilizado após a realização das calibrações com padrão de índio 99,99% recomendadas pelo fabricante. Os cadinhos utilizados para a amostra e a referência foram de alumínio com tampa perfurada, ambos colocados sobre o sensor térmico responsável pela medida da diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de 30 a 300 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL min⁻¹ e massa de amostra de aproximadamente 2 mg.

III.2.5 Difractometria de raios X pelo método do pó

A cristalinidade dos mandelatos de lantanídeos foi verificada através da técnica de difratometria de raios X pelo método do pó utilizando-se o difratômetro Siemens D 5000. Para isso foi empregado tubo de cobre submetido a 40 kV e corrente de 20 mA, radiação CuK α = 1,544 Å. A amostra foi colocada em suporte de vidro e exposta à radiação sob ângulos 5° < 2 θ < 70°.

III.2.6 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o emprego do espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FT-IR, com resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ usando acessório para a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

III.2.7 Titulometria de Complexação

O teor total dos metais foi determinado por titulometria de complexação utilizando-se solução de EDTA $1,000 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 (0,1% m/m) como indicador, conforme descrito por Ionashiro e colaboradores⁴⁶ e por Flaschka⁴⁸.

As soluções de íons metálicos foram preparadas a partir da pesagem de 0,2 g dos compostos (com precisão de 0,1 mg) e sua calcinação em uma mufla EDGCON 3P sob temperatura de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos para a conversão dos compostos nos seus respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram dissolvidos em ácido clorídrico concentrado. Estas soluções foram devidamente tratadas e tituladas com a solução de EDTA $1,000 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se a solução sólida de alaranjado de xilenol como indicador e solução de acetato de amônio 2 mol L^{-1} para tamponar o meio após o acerto do pH na faixa de 5,0–6,0⁴⁶. As titulações foram realizadas em triplicata com bureta de pistão de precisão $2,500 \times 10^{-3}\text{ mL}$ e com alíquotas de 5,00 mL das soluções dos cloretos metálicos.

III.2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho teórico

III.2.8.1 Métodos Computacionais

Os métodos computacionais para obtenção de espectros teóricos na região do infravermelho compreendem um número de ferramentas e metodologias capazes de entender e prever o comportamento de sistemas reais. Essas ferramentas são utilizadas na descrição de estruturas eletrônicas de moléculas e suas propriedades e envolvem estudos de otimização de energia de moléculas e simulações de dinâmica molecular, dentre outros⁴².

A escolha de um conjunto de bases atômicas flexível para o sistema que se pretende estudar constitui uma ferramenta valiosa para qualquer cálculo químico quântico. A Teoria Dos Orbitais Moleculares utilizada nos cálculos é baseada no

modelo teórico da equação de Schrödinger. Ela foi criada em 1932 por Robert Mulliken, Friedrich Hund, John C. Slater e John Lennard-Jones e constitui uma aproximação da equação de Schrödinger não relativística. Seus diversos métodos têm como objetivo aproximar-se do hamiltoniano da equação de Schrödinger e as bases atômicas procuram reproduzir a função de onda dessa equação⁴⁹.

Para o estudo em questão, foi utilizado o Método das Coordenadas Geradoras Hartree-Fock-Roothan na obtenção dos conjuntos de bases atômicas para as moléculas de mandelatos de lantânio e de sódio. As estruturas eletrônicas e o espectro teórico na região do infravermelho foram calculados através do método químico quântico DFT – B3LYP proposto por Becke⁵⁰, sendo assim estabelecida uma metodologia eficaz para o estudo destes compostos.

O cálculo químico quântico deste trabalho foi realizado através do Núcleo de Computação Científica da Universidade Estadual Paulista, usando as tecnologias em Grid e foi conduzido pelo químico quântico Oswaldo Treu Filho.

III.2.8.2 Núcleo de Computação Científica (NCC) – GridUNESP

O Núcleo de Computação Científica (NCC) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) tem como objetivo principal promover a integração computacional de toda a Unesp usando o poder das tecnologias em Grid. Ele foi criado em 12 de Novembro de 2008 com o intuito de abrigar importantes projetos acadêmicos vinculados à Universidade Estadual Paulista, como o GridUNESP ⁵¹.

O GridUNESP é um projeto destinado a todos os pesquisadores da Universidade e contempla uma das maiores estruturas em Grid da América Latina, com aproximadamente 3 mil núcleos de processamento interligados entre os sete *campi* da Universidade em alta velocidade (1 a 10 Gbps) ⁵¹.

O GridUNESP visa atender à demanda de docentes, pesquisadores e grupos de pesquisa da Unesp cujos projetos científicos requeiram grande capacidade de processamento e armazenamento de dados. Tem a finalidade também de fornecer treinamento a professores, pesquisadores, estudantes e analistas de informática e estabelecer parcerias com órgãos voltados à educação e pesquisa, nacionais e internacionais, e empresas públicas e privadas com o intuito de aprimorar o ensino e a pesquisa na Universidade⁵¹.

A Unesp, com sua estrutura multicampi, possui o perfil de uma instituição que pode se beneficiar muito com esta abordagem. Uma rede interligando os principais centros de processamento e armazenagem de dados da universidade permitirá uma igual distribuição desses recursos, permitindo o acesso de todos a uma infraestrutura computacional que de outra forma seria inviável ou extremamente dispendiosa. Além de sua importância para o desenvolvimento científico e tecnológico da Unesp, esta iniciativa permitirá que a universidade acompanhe os avanços mais modernos em tecnologia da informação e participe do que hoje é chamado “A Internet do Futuro”⁵¹.

Capítulo IV – Resultados e discussão

IV.1 Análise Térmica dos Compostos

IV.1.1 Curvas TG–DTA simultâneas e curvas TG/DTG

Os mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III) sintetizados apresentam cores características dos respectivos metais conforme indicado na Tabela 4.

Tabela 4 – Coloração observada para os compostos formados.

Composto	Cor
Lantânio	Branca
Cério	Amarelada
Praseodímio	Verde
Neodímio	Lilás
Samário	Branca
Európio	Branca
Gadolínio	Branca
Térbio	Branca
Disprósio	Branca
Hólmio	Alaranjada
Érbio	Rosa
Túlio	Branca
Itérbio	Branca
Lutécio	Branca
Ítrio	Branca

Fonte: elaborada pela autora.

As curvas TG–DTA simultâneas e TG/DTG dos mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) revelam que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas e exibem as perdas de massa em três (Ce, Tb), quatro (Gd, Tm, Yb, Lu), cinco (Sm, Dy, Ho, Er, Y), seis (La, Eu) ou sete (Pr, Nd) com seus respectivos eventos térmicos. Já as curvas TG/DTG revelam que as perdas de massa ocorrem em mais etapas, evidenciando processos bem mais complexos do que os observados nas curvas TG.

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

IV.1.1.1 Mandelatos de cério e térbio

O composto de cério foi obtido no estado anidro e o composto de térbio foi obtido na forma dihidratada. A decomposição térmica destes compostos exhibe perdas de massas em três etapas. As curvas TG–DTA e TG/DTG dos mandelatos de cério e térbio são apresentadas na Figuras 8 a 11, respectivamente.

Figura 9 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Ce}(\text{L})_3$ ($m = 7,064 \text{ mg}$). *

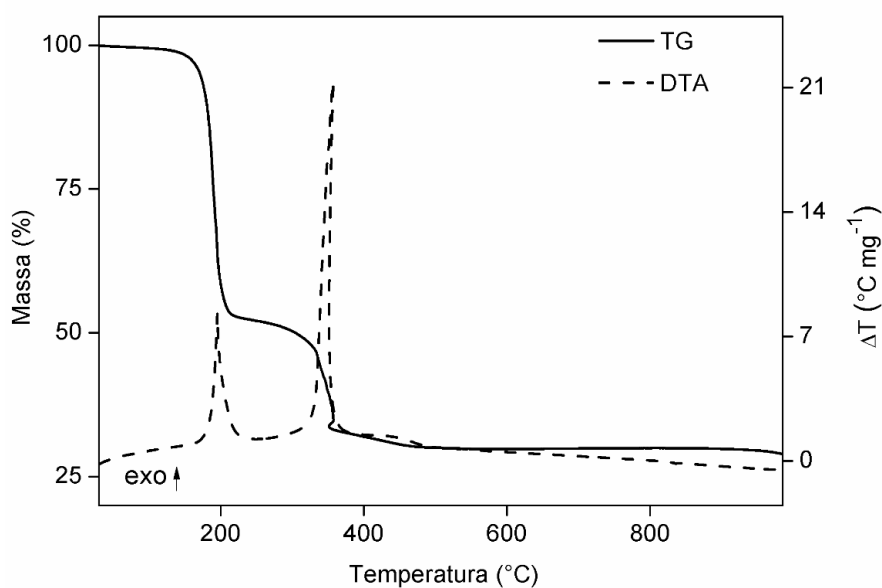
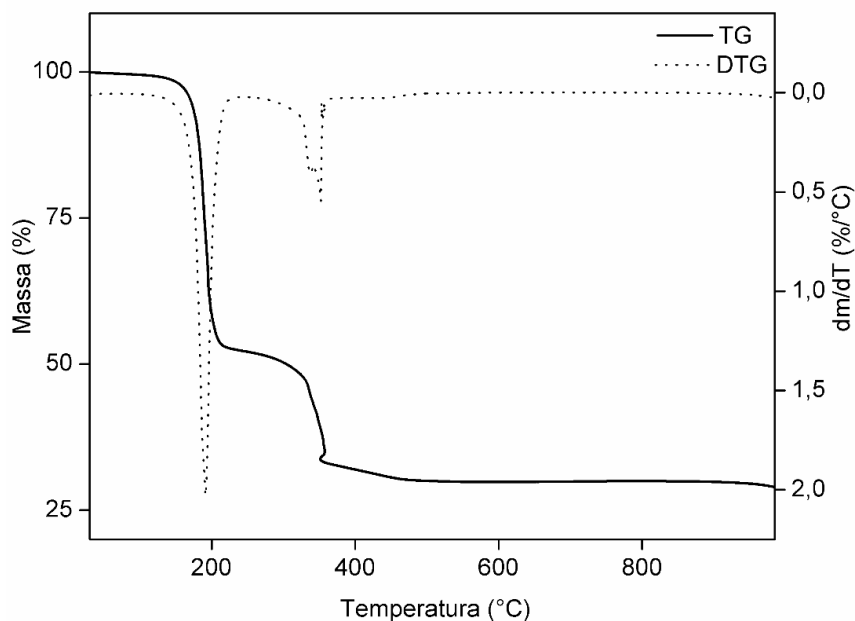


Figura 10 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Ce}(\text{L})_3$.



* As figuras de 9 a 64 foram elaboradas pela autora.

Figura 11 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,028 \text{ mg}$).

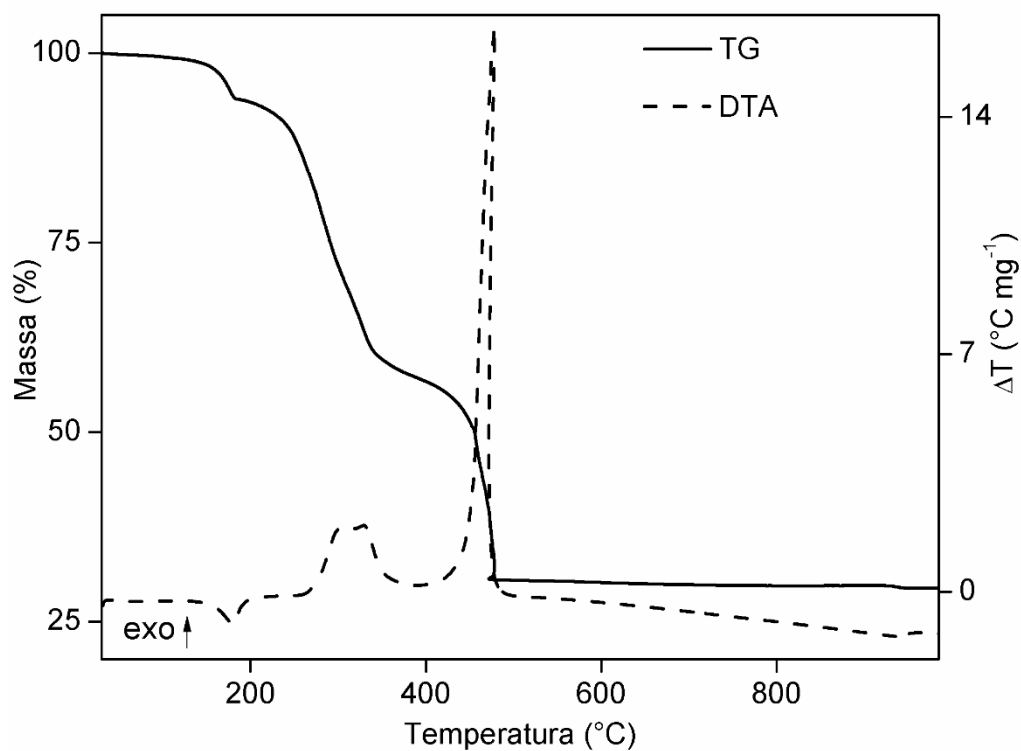
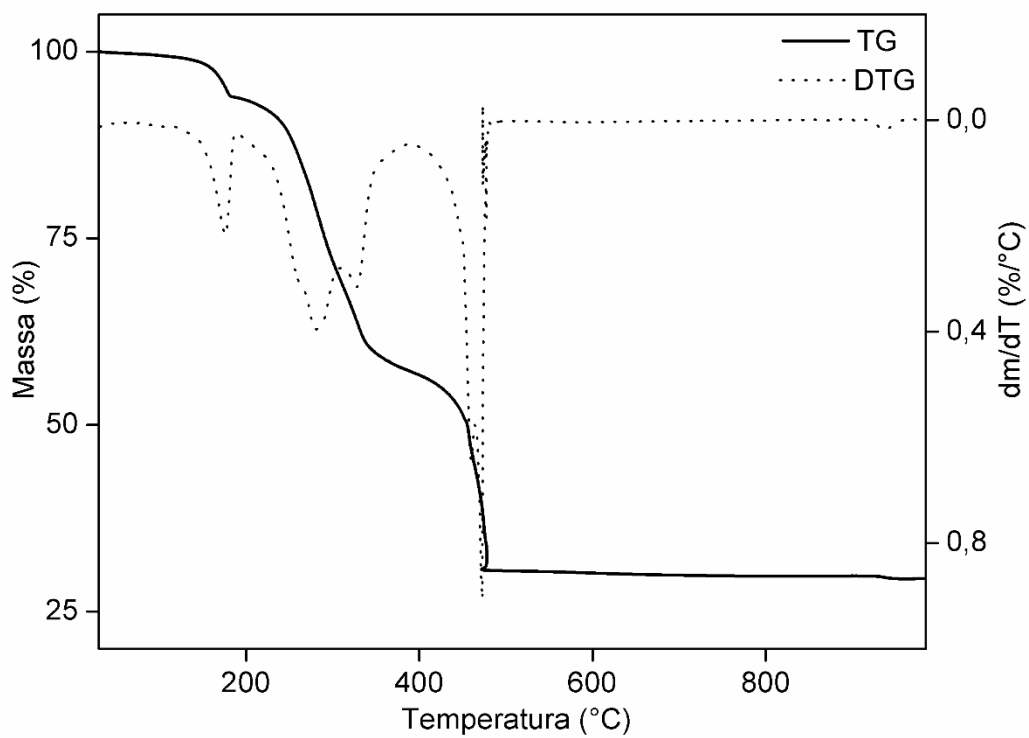


Figura 12 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



As perdas de massa para o composto de cério correspondem a picos exotérmicos presentes na curva DTA atribuídos à oxidação da matéria orgânica dos compostos degradados e também à reação de oxidação de Ce(III) a Ce(IV). O perfil das curvas TG–DTA correspondente à segunda etapa de perda de massa evidencia que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão.

Para o composto de térbio, a primeira etapa de perda de massa entre 70 e 190 °C correspondente a um pico endotérmico em 180 °C, está relacionada à desidratação, com a perda de 2 moléculas de água em um único estágio (Calculado: 5,56%; TG: 5,61%). O composto anidro é estável de 190 °C até 200 °C e acima desta temperatura a sua decomposição térmica acontece em duas etapas relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica.

A perda de massa total para os compostos de cério e térbio acontece em 490 °C (Ce) e 480 °C (Tb) e está em concordância com a formação de óxidos de cério (IV) (CeO_2)²⁶ e de térbio (Tb_4O_7) como resíduos finais (Calculado: 71,00% (Ce)²⁶, 71,17% (Tb); TG: 71,14% (Ce)²⁶, 70,58% (Tb)).

IV.1.1.2 Mandelatos de gadolínio, túlio, itérbio e lutécio

As curvas TG–DTA e TG/DTG dos mandelatos de gadolínio²⁶, túlio, itérbio e lutécio são apresentadas na Figuras 12 a 19, respectivamente, e exibem perdas de massa em quatro etapas. A primeira etapa de perda de massa entre 90 e 181 °C (Gd), 70 e 190 °C (Tm, Yb) e 70 e 195 °C (Lu), correspondente a um pico endotérmico em 175 °C (Gd), 180 °C (Tm, Yb) e 190 °C (Lu), está relacionada à desidratação, com a perda de 2 moléculas de água em um único estágio (Calculado: 5,57% (Gd)²⁶, 5,47% (Tm), 5,44% (Yb), 5,43% (Lu); TG: 6,07% (Gd)²⁶, 5,40% (Tm), 5,57% (Yb), 5,38% (Lu)).

Figura 13 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,109 \text{ mg}$).

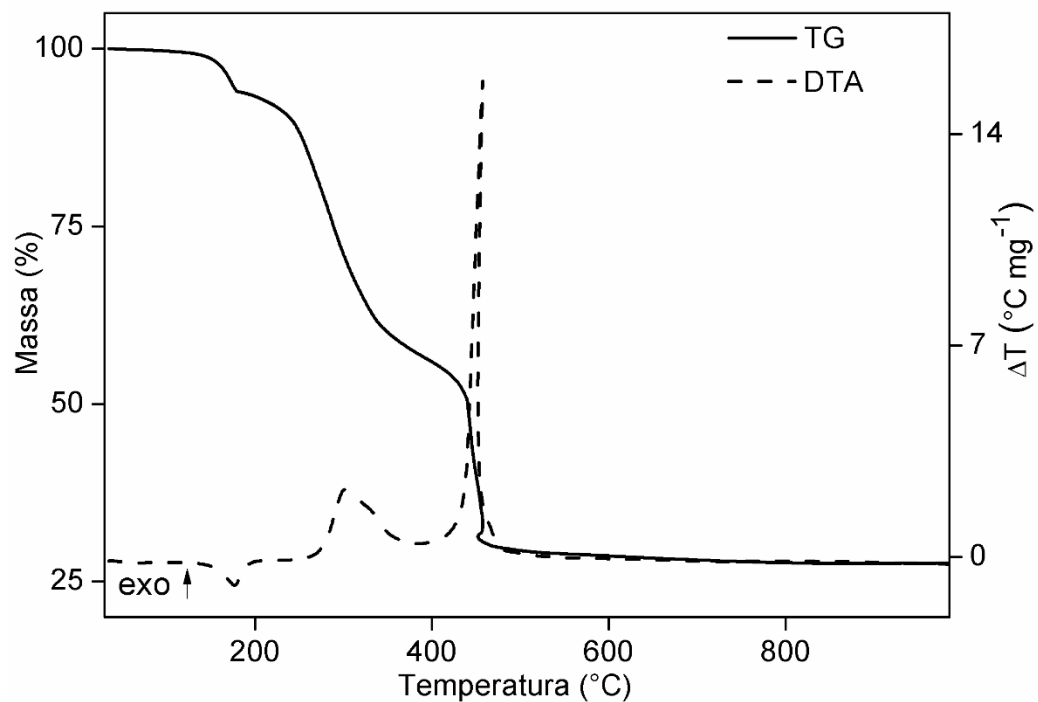


Figura 14 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

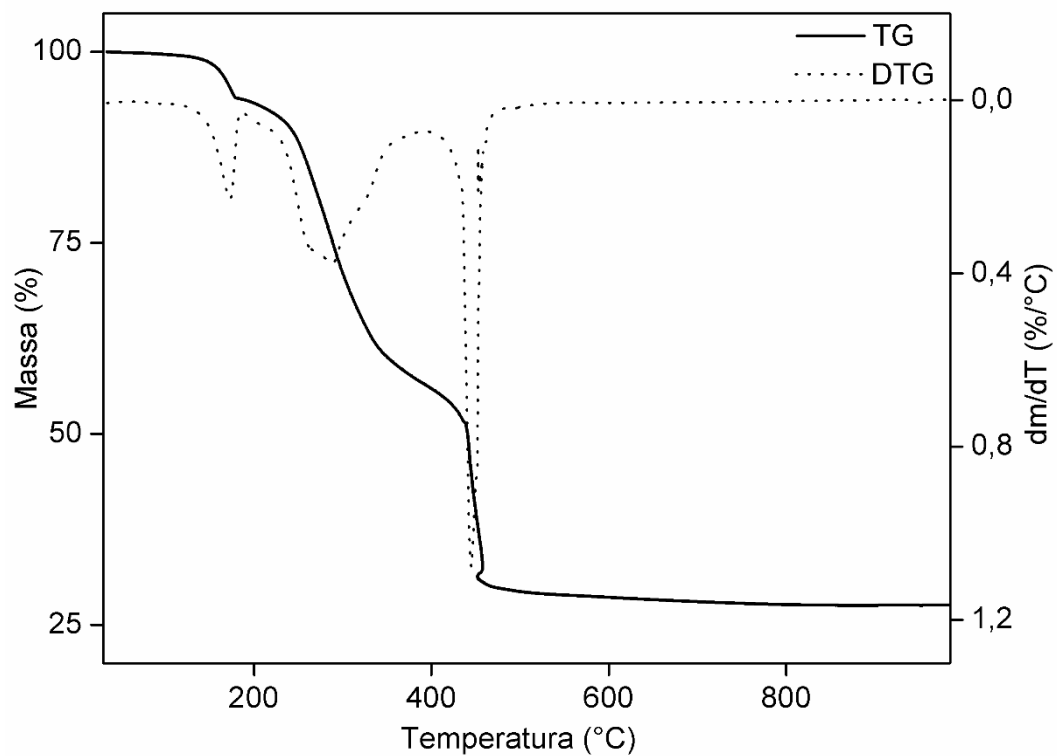


Figura 15 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,237 \text{ mg}$).

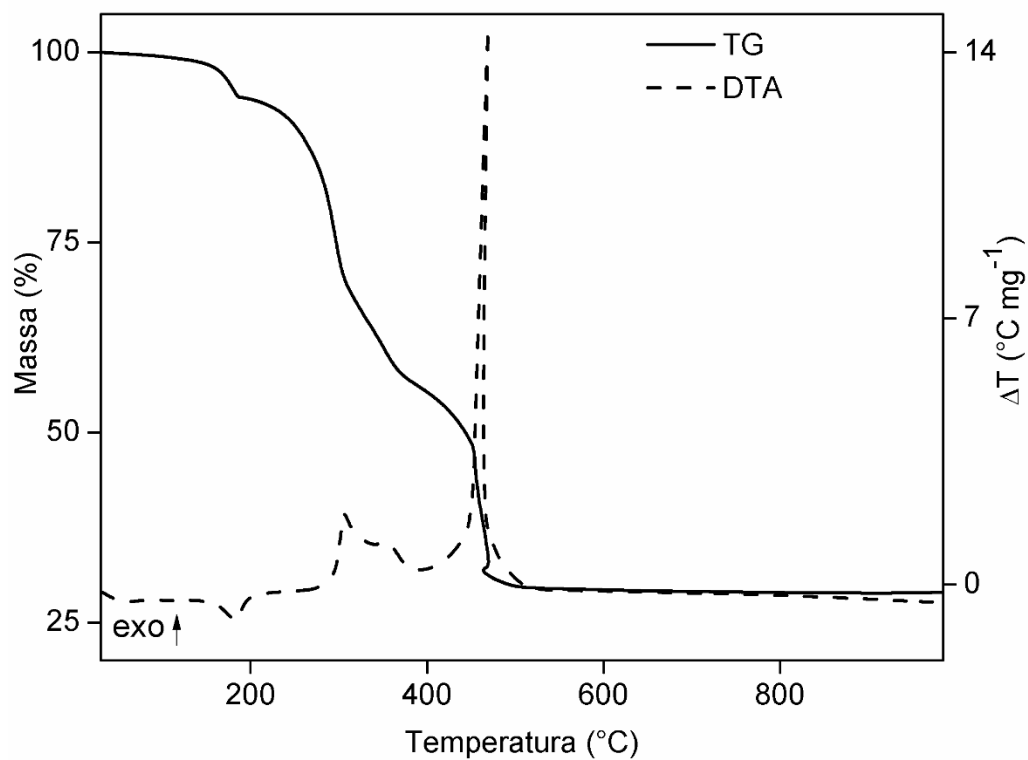


Figura 16 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

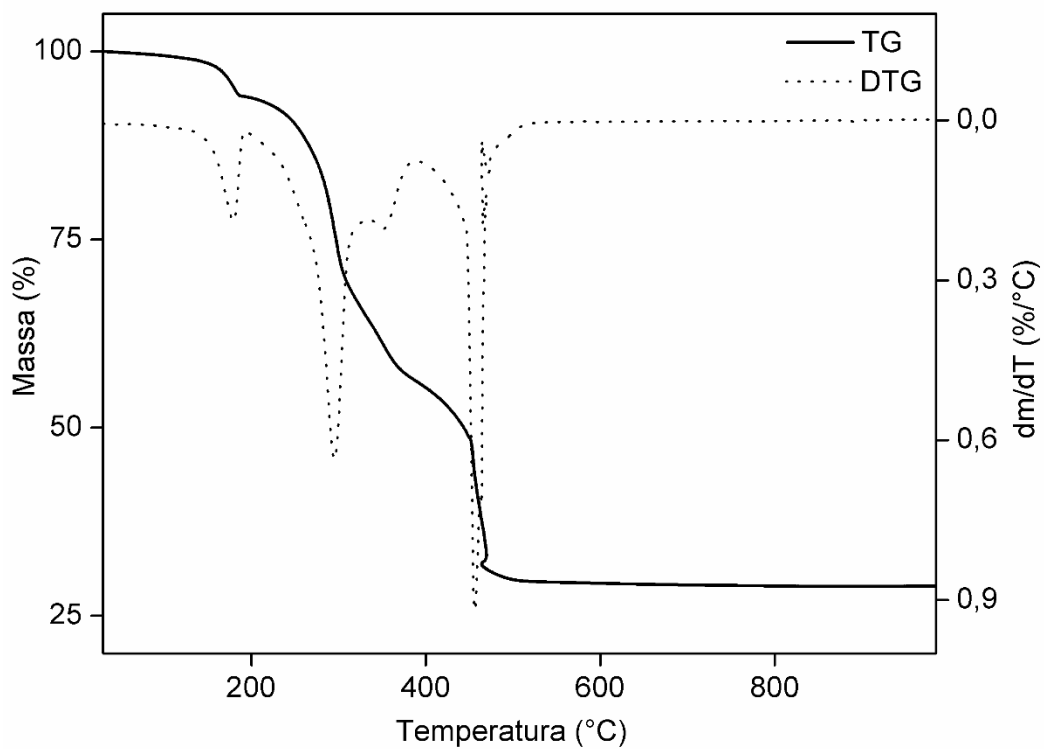


Figura 17 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,047 \text{ mg}$).

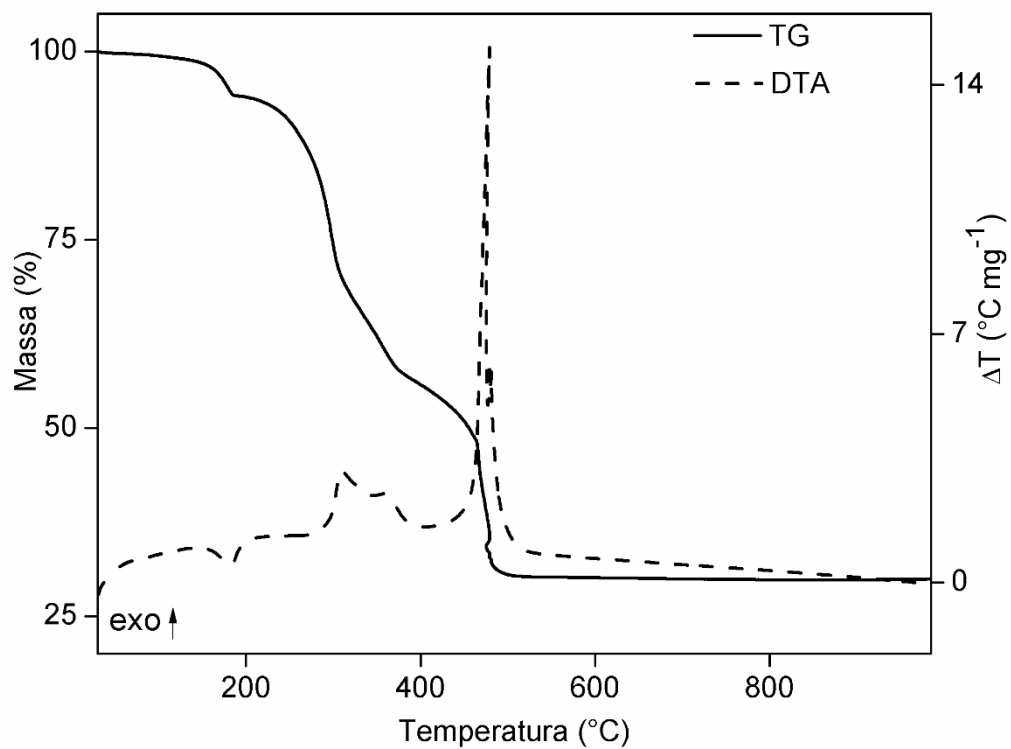


Figura 18 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

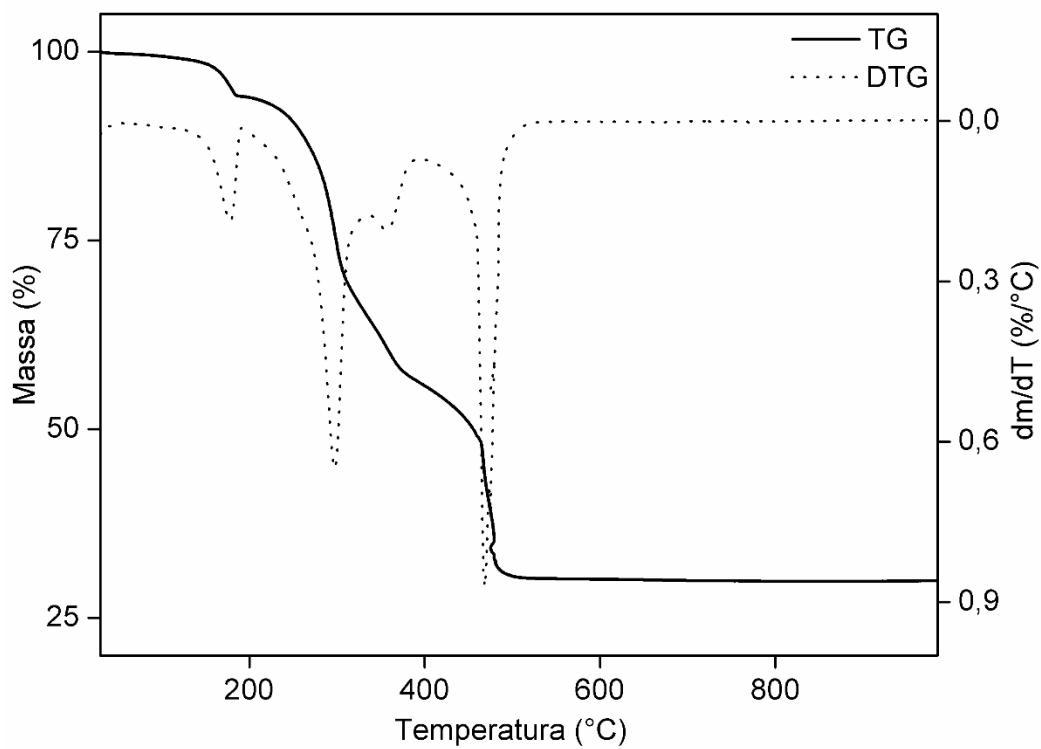


Figura 19 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Lu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,021 \text{ mg}$).

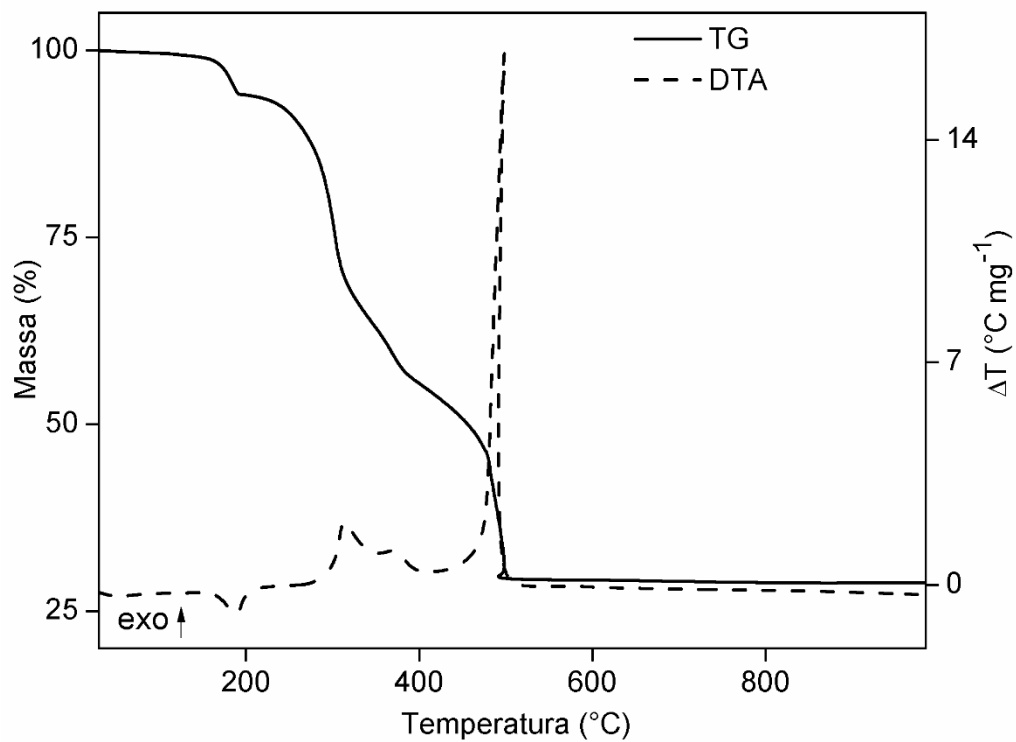
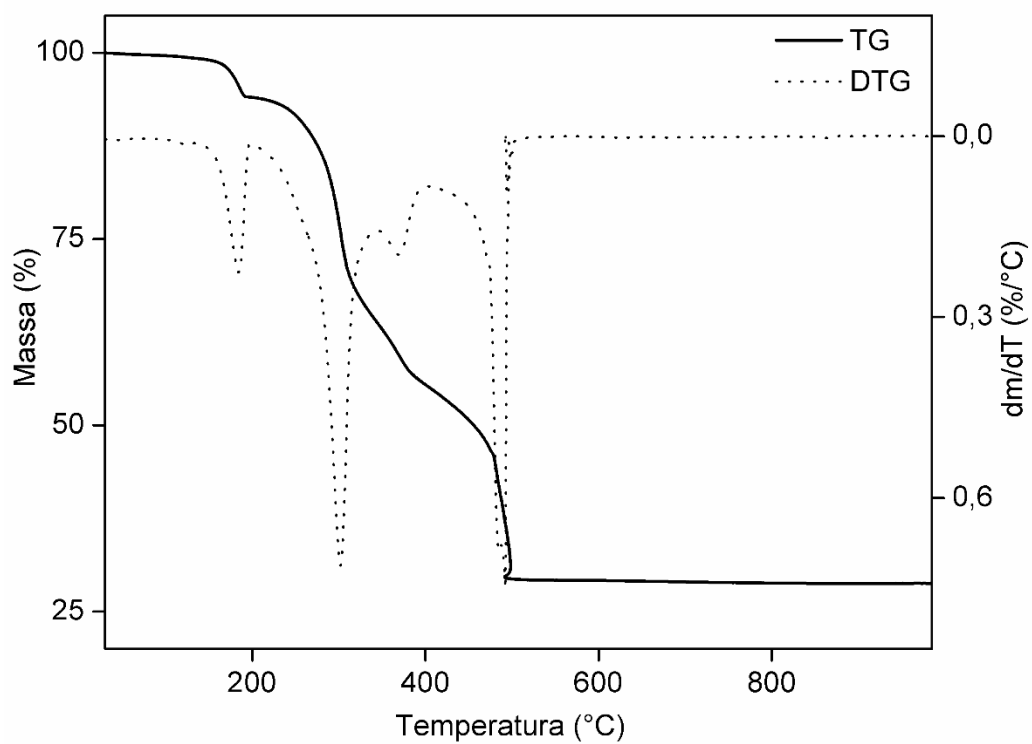


Figura 20 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Lu(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Os compostos anidros são estáveis até 181 °C (Gd) e 200 °C (Tm, Yb e Lu) e acima desta temperatura a sua decomposição térmica acontece em três etapas relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, exceto para o composto de gadolínio, onde a última etapa de perda de massa ocorre de forma lenta e cujo calor envolvido não é suficiente para promover um evento térmico para visualização na curva DTA e na curva DTG. A similaridade das curvas TG–DTA destes compostos sugere que o seu mecanismo de decomposição térmica deve ser o mesmo.

A perda de massa total acontece em 500 °C (Yb), 550 °C (Tm) e 600 °C (Gd, Lu) e está em concordância com a formação de óxidos de itérbio (Yb_2O_3), túlio (Tm_2O_3), gadolínio (Gd_2O_3)²⁶ e lutécio (Lu_2O_3) como resíduos finais (Calculado: 70,26% (Yb), 70,70% (Tm), 71,97% (Gd)²⁶, 70,10% (Lu); TG: 70,05% (Yb), 71,02% (Tm), 72,37% (Gd)²⁶, 70,54% (Lu)).

IV.1.1.3 Mandelatos de samário, disprosio, hólmio, érbio e ítrio

As curvas TG–DTA e TG/DTG dos mandelatos de samário²⁶, disprosio, hólmio, érbio e ítrio são apresentadas nas Figuras 20 a 29, respectivamente, e exibem perdas de massa em cinco etapas. A primeira etapa de perda de massa entre 110 e 180 °C (Sm), 70 e 190 °C (Dy, Ho, Er) e 70 e 195 °C (Y), correspondente a um pico endotérmico em 175 °C (Sm), 180 °C (Dy, Ho, Er) e 185 °C (Y), está relacionada à desidratação, com a perda de 2 moléculas de água em um único estágio (Calculado: 5,63% (Sm)²⁶, 5,53% (Dy), 5,51% (Ho), 5,49% (Er), 6,23% (Y); TG: 5,82% (Sm)²⁶, 5,55% (Dy), 5,40% (Ho), 5,51% (Er), 6,68% (Y)).

Figura 21 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,011 \text{ mg}$).

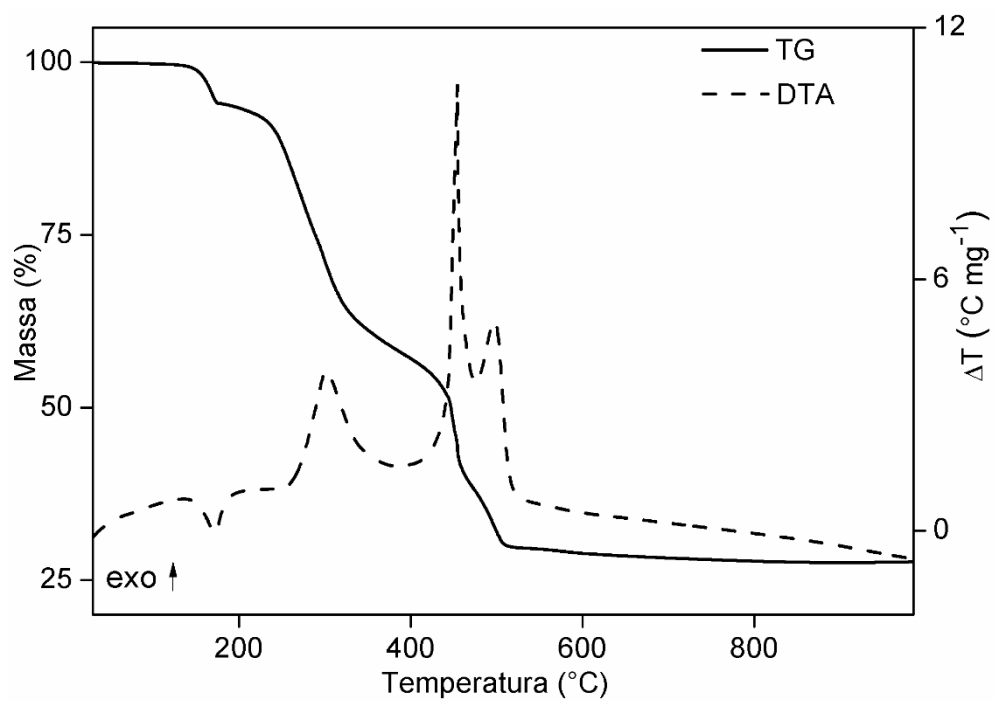


Figura 22 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

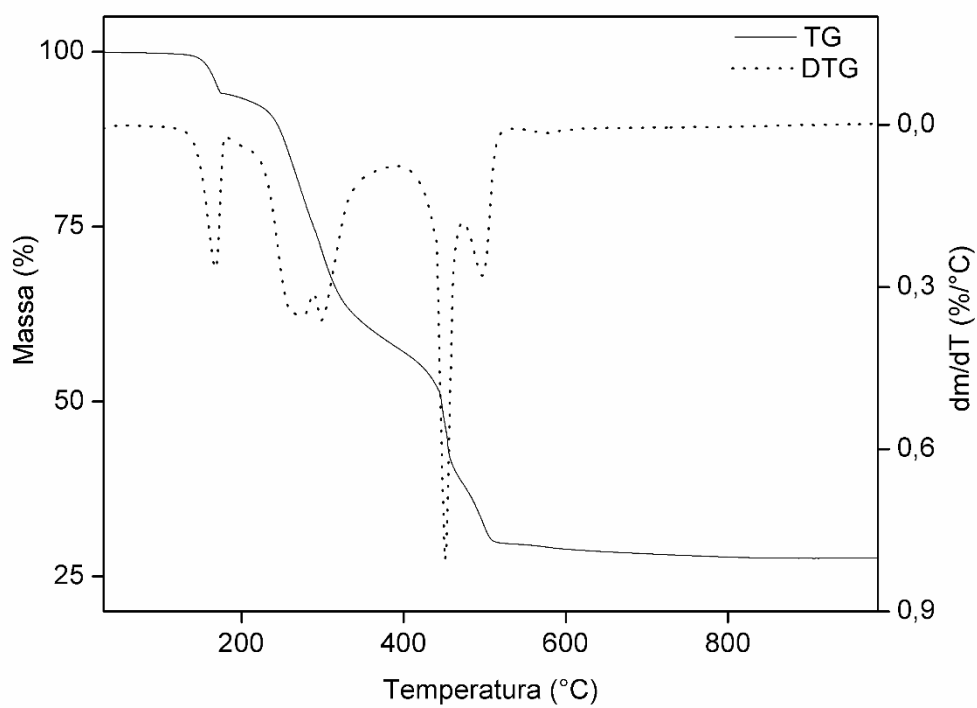


Figura 23 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,076 \text{ mg}$).

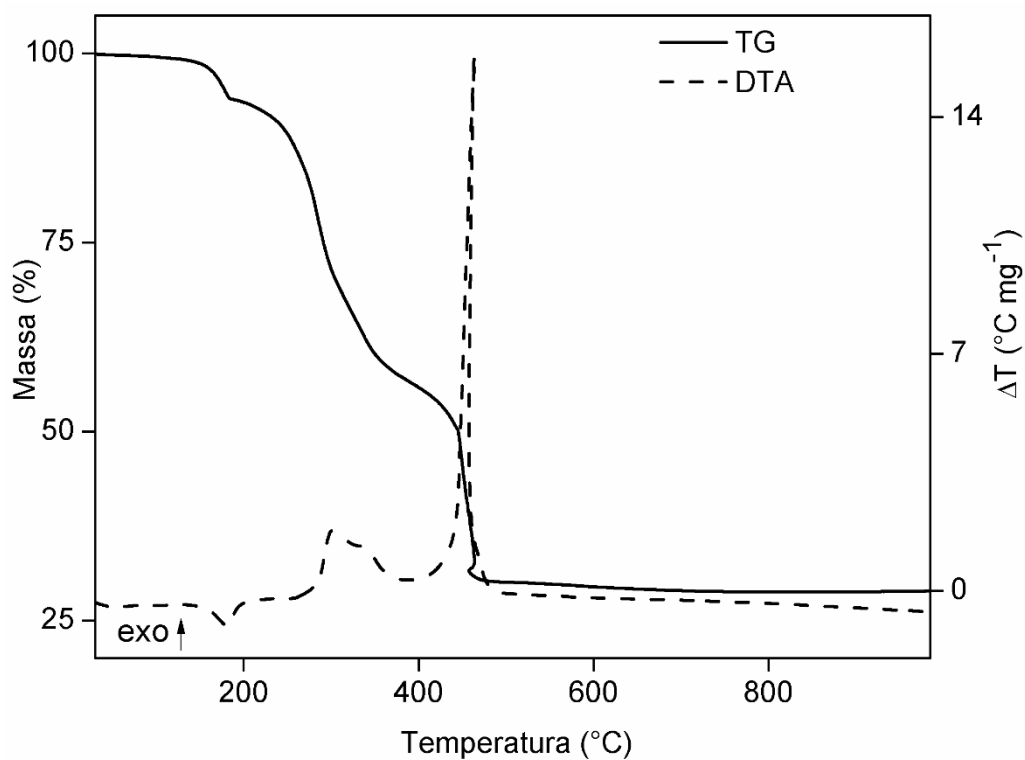


Figura 24 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

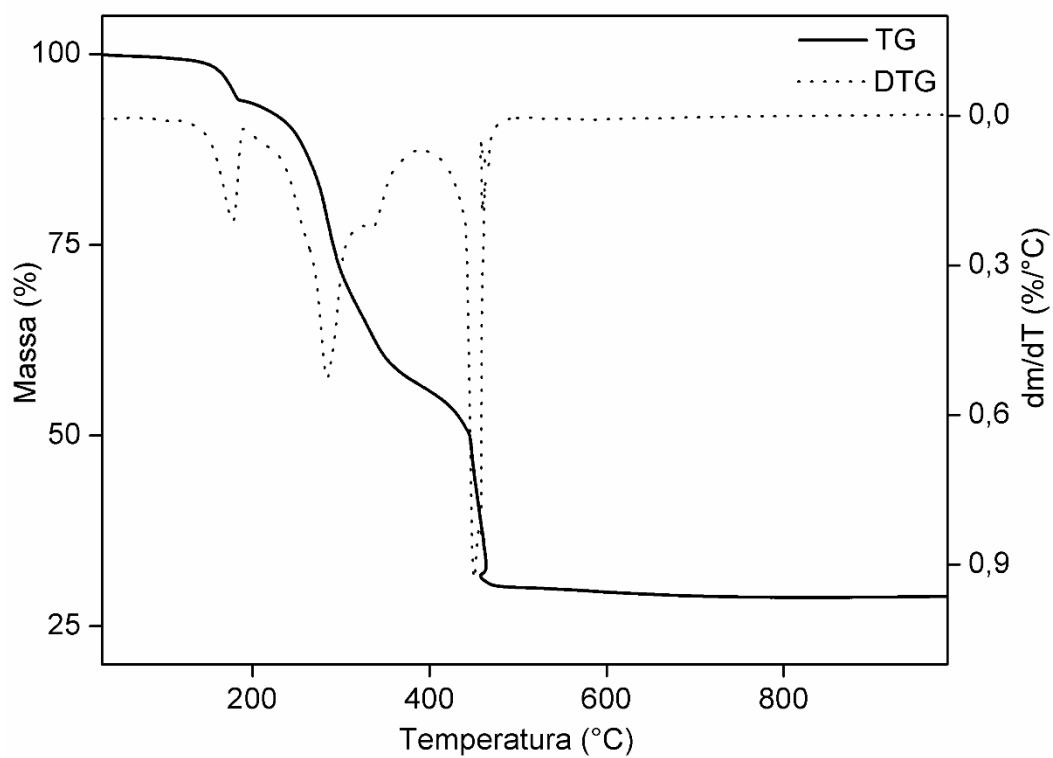


Figura 25 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,037 \text{ mg}$).

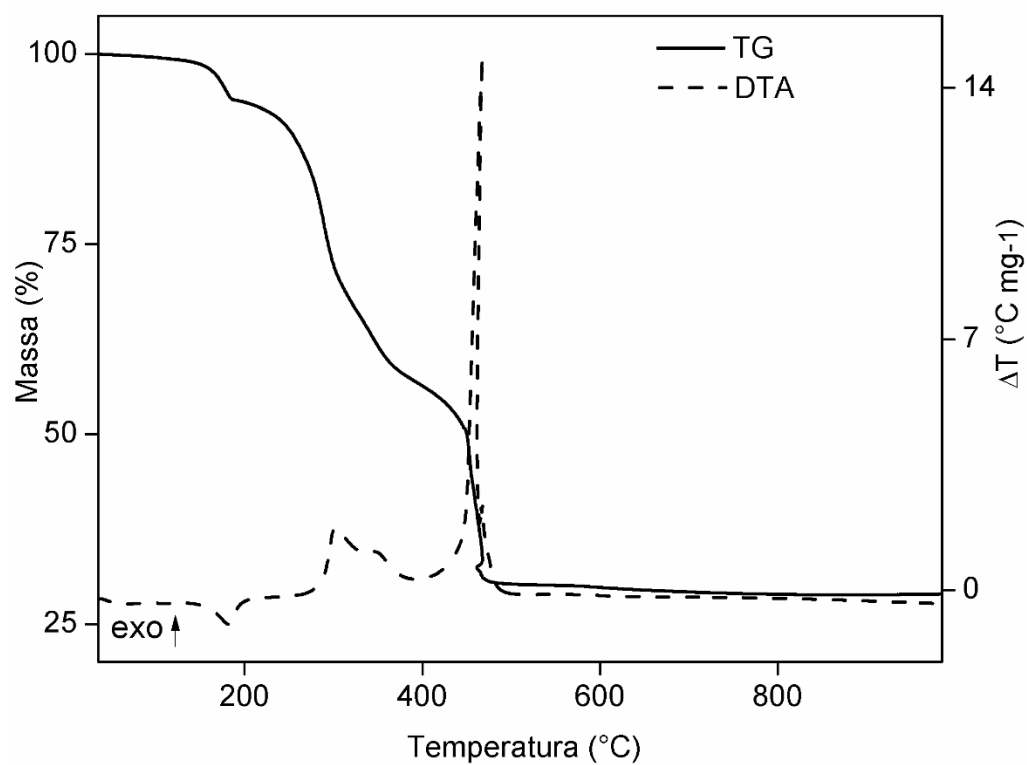


Figura 26 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

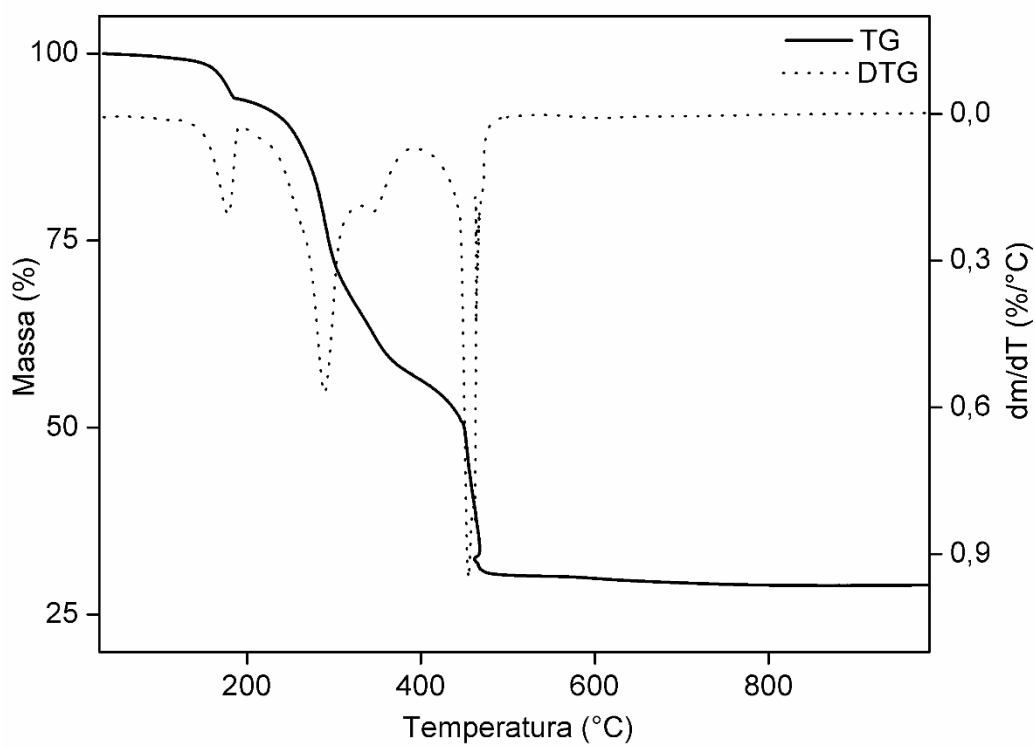


Figura 27 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Er(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,210 \text{ mg}$).

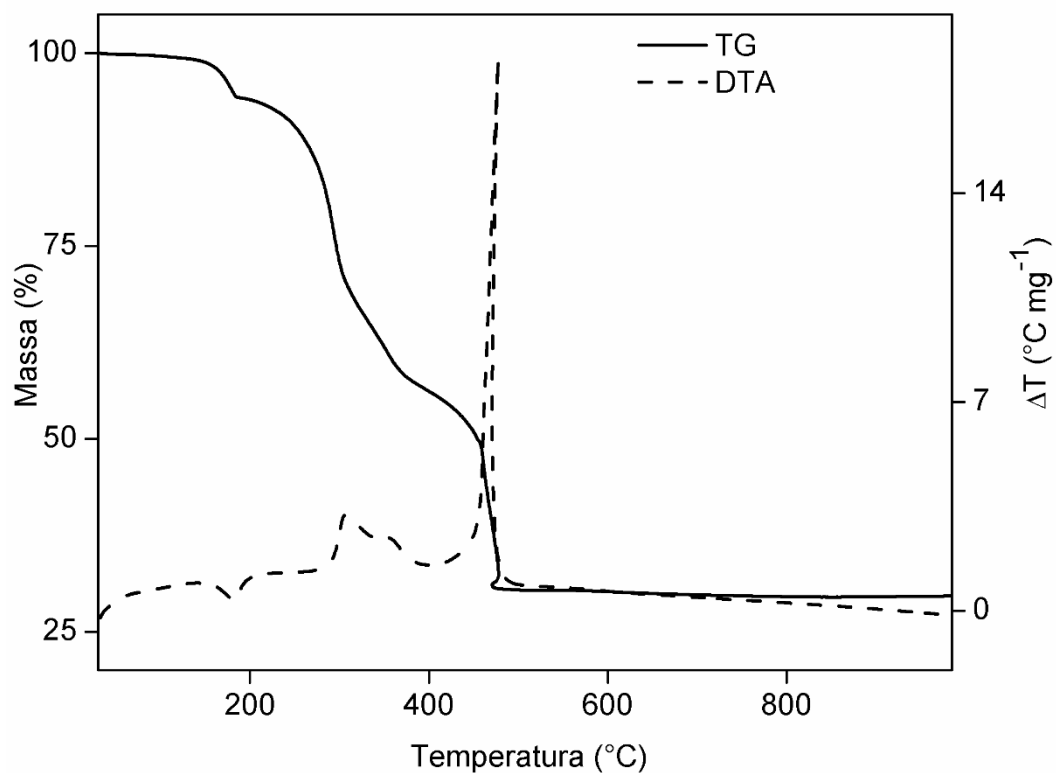


Figura 28 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Er(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

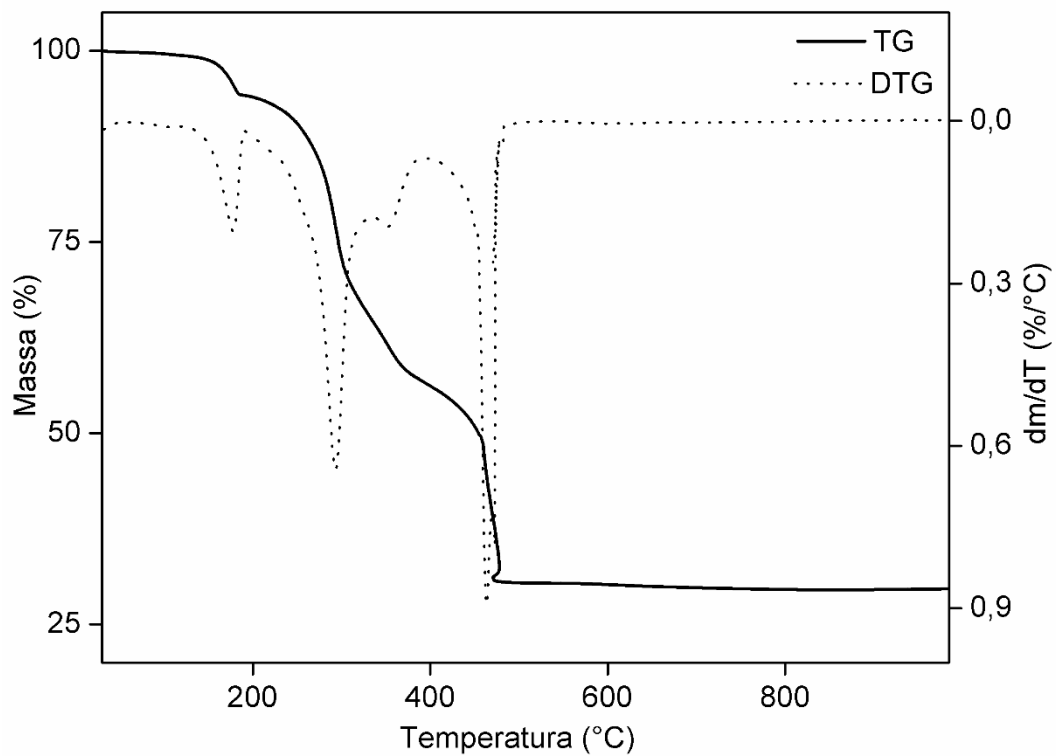


Figura 29 – Curvas TG–DTA do composto $Y(L)_3 \cdot 2H_2O$ ($m = 7,152$ mg).

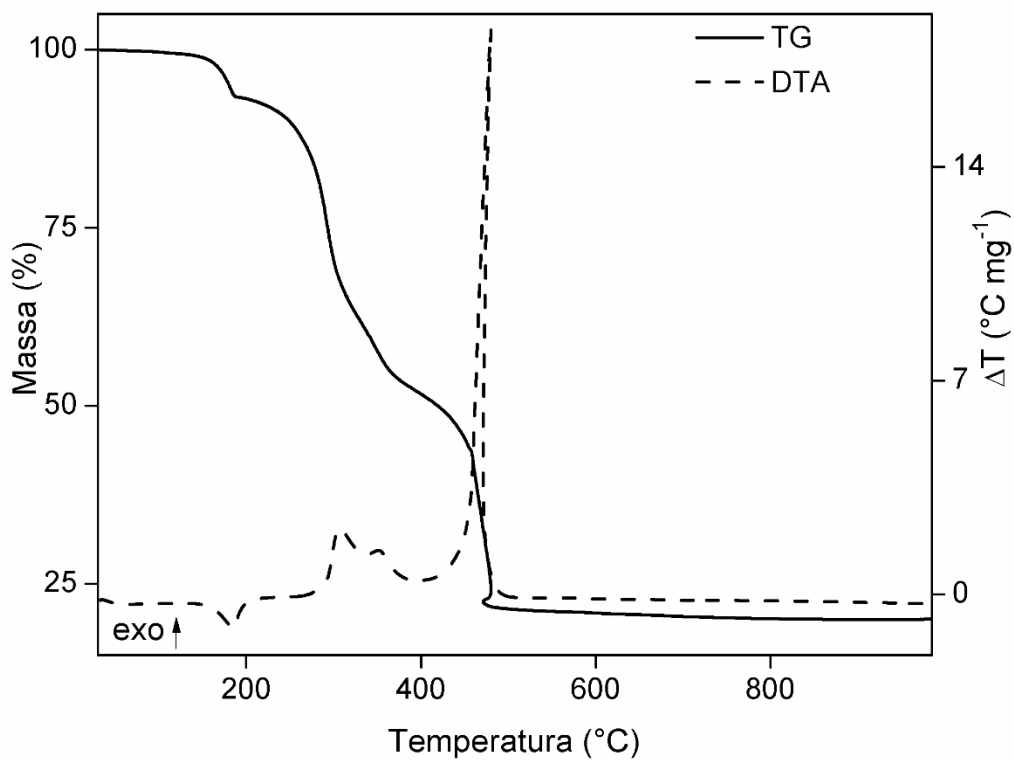
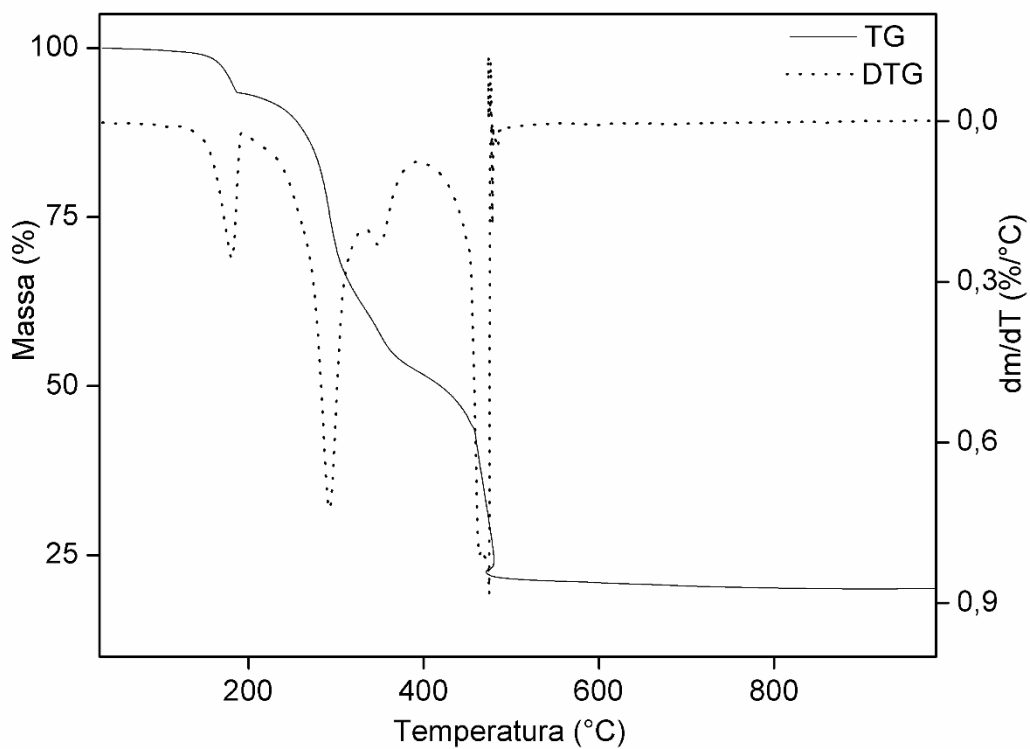


Figura 30 – Curvas TG/DTG do composto $Y(L)_3 \cdot 2H_2O$.



Os compostos anidros são estáveis até 190 °C (Sm) e 200 °C (Dy, Ho, Er, Y) e acima desta temperatura a sua decomposição térmica acontece em quatro etapas relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Nenhum evento térmico relacionado à última etapa de perda de massa é observado na curva DTA, provavelmente devido à pequena perda de massa que ocorre lentamente e cujo calor envolvido não é suficiente para produzir o evento térmico.

A similaridade das curvas TG-DTA destes compostos sugere que o seu mecanismo de decomposição térmica deve ser o mesmo.

A perda de massa total acontece em 665 °C (Dy), 770 °C (Ho, Sm), 720 °C (Er) e 700 °C (Y) e está em concordância com a formação de óxidos de disprósio (Dy_2O_3), hólmio (Ho_2O_3), samário (Sm_2O_3)²⁶, érbio (Er_2O_3) e ítrio (Y_2O_3) como resíduos finais (Calculado: 72,75% (Sm)²⁶, 71,40% (Dy), 71,13% (Ho), 70,88% (Er), 80,48% (Y); TG: 72,34% (Sm)²⁶, 71,08% (Dy), 71,03% (Ho), 72,37% (Er), 79,96% (Y)).

IV.1.1.4 Mandelatos de lantânio e európio

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos mandelatos de lantânio²⁶ e európio são apresentadas nas Figuras 30-31 e 32-33, respectivamente, e exibem perdas de massas em seis etapas. A primeira etapa de perda de massa entre 90 e 180 °C (Eu) e 150 e 215 °C (La), correspondente a um pico endotérmico em 175 °C (Eu) e 200 °C (La) na curva DTA, é referente à desidratação dos compostos, com a perda de uma molécula de água (La) e 2 moléculas de água (Eu) em um único estágio (Calculado: 2,95% (La)²⁶, 5,62% (Eu); TG: 3,08% (La)²⁶, 5,87% (Eu)).

Figura 31 – Curvas TG–DTA do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,136 \text{ mg}$).

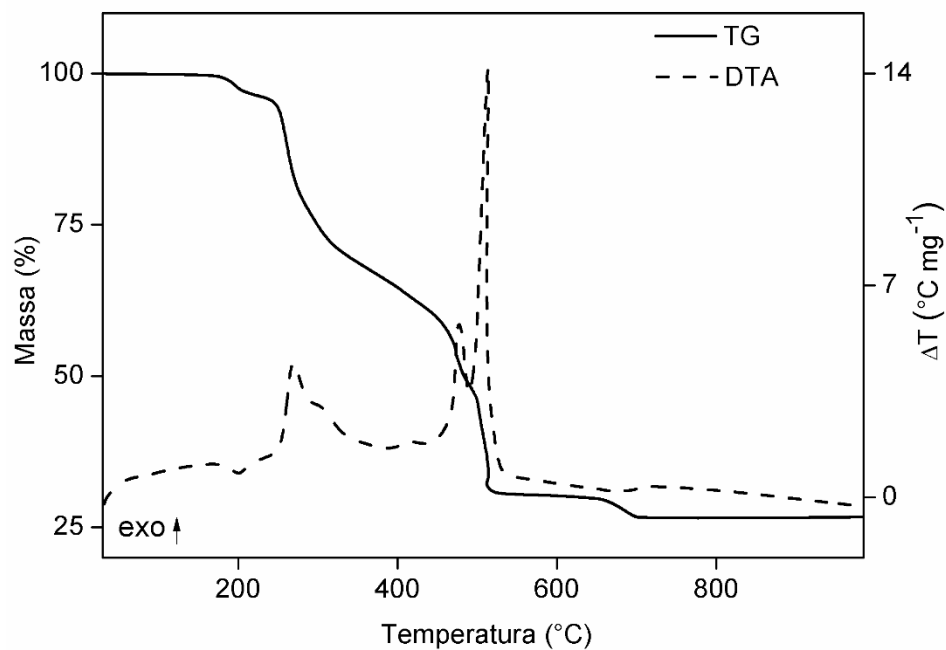


Figura 32 – Curvas TG/DTG do composto $\text{La(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

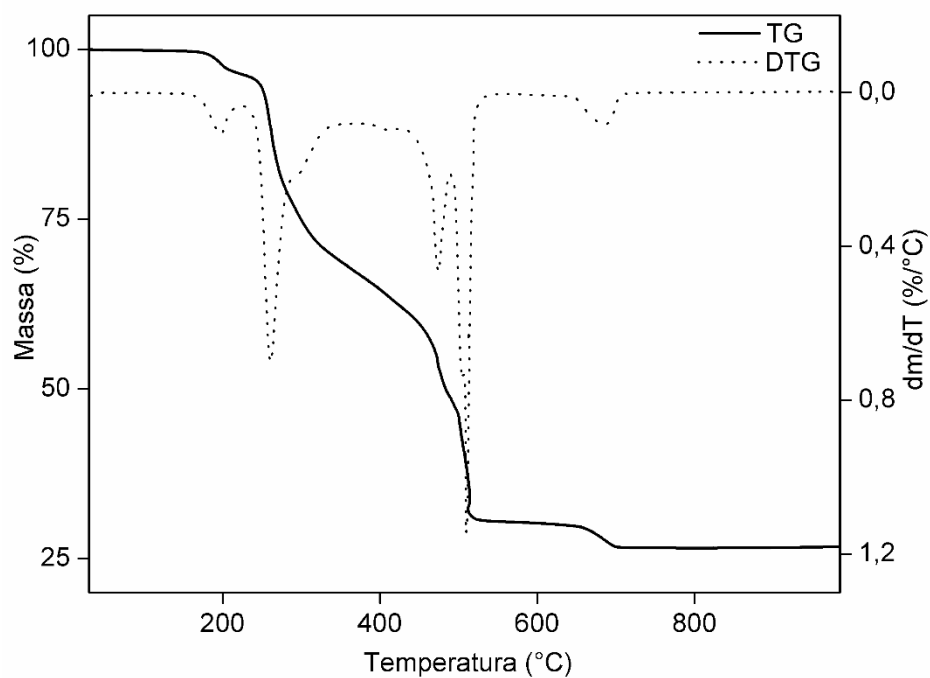


Figura 33 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,078 \text{ mg}$).

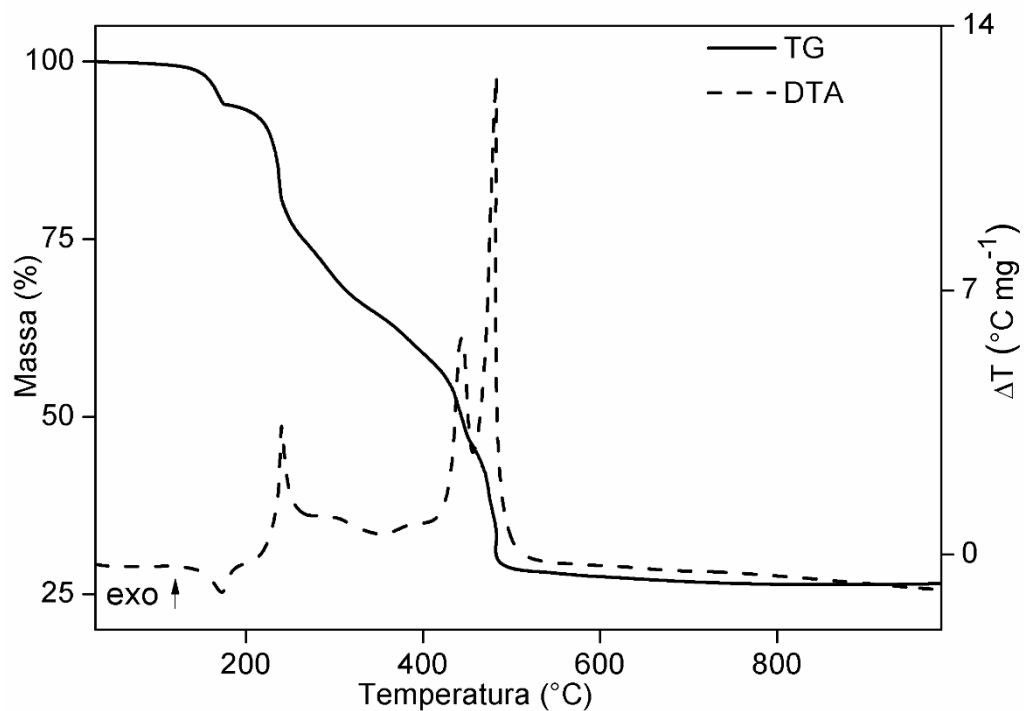
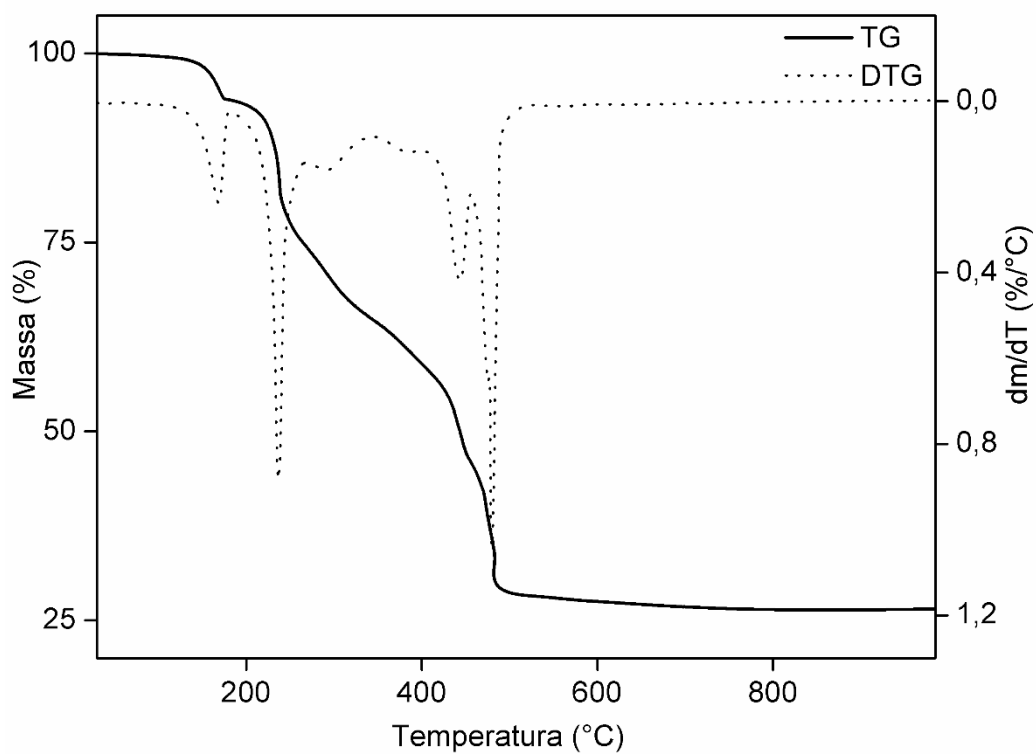


Figura 34 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Para o composto de lantânio, a decomposição térmica do composto anidro ocorre imediatamente após a desidratação e é indubitavelmente devido a maior estabilidade térmica do composto hidratado. Ela envolve cinco etapas, das quais quatro primeiras são consecutivas e sobrepostas (entre 215 e 525 °C), relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica dos compostos degradados. A oxidação da matéria orgânica produz um derivado intermediário, acompanhado de um resíduo carbonáceo. Este intermediário foi testado com solução de ácido clorídrico na amostra aquecida até a temperatura de sua formação (aproximadamente 550 °C), cuja formação foi confirmada por meio da liberação de CO₂ e presença de resíduo carbonáceo. O referido intermediário se trata do dioxicarbonato de lantânio, La₂O₂CO₃, como já observado para outros complexos^{52,53,54} com íons lantanídeos (III). A última etapa (entre 645 e 710 °C), que é correspondente a um pico endotérmico, é atribuída à decomposição térmica do derivado de carbonato (Calculado: 3,61%; TG: 4,23%) junto com o resíduo carbonáceo.

Para o mandelato de európio, o composto anidro é estável até 190 °C e acima desta temperatura a sua decomposição térmica acontece em cinco etapas, que são relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica, exceto para a última etapa que ocorre com lenta perda de massa e cujo calor envolvido não é suficiente para promover um evento térmico para visualização na curva DTA.

A perda de massa total ocorre em 710 °C (La) e 750 °C (Eu) e está em concordância com a formação de óxido de lantânio (La₂O₃) e de európio (Eu₂O₃) como resíduos finais²⁶ (Calculado: 73,31% (La), 72,56% (Eu); TG: 73,25% (La), 73,02% (Eu)).

IV.1.1.5 Mandelatos de praseodímio e neodímio

As curvas TG-DTA e TG/DTG dos mandelatos de praseodímio e neodímio²⁶ são apresentadas nas Figuras 34-35 e 36-37, respectivamente, e exibem perdas de massa em sete etapas. As duas primeiras etapas de perdas de massa até 165 °C (Pr) e 170 °C (Nd) são correspondentes a picos endotérmicos em 100 e 155 °C (Pr) e 110 e 160 °C (Nd) relacionados à desidratação, havendo a perda de, respectivamente, 0,5 e 1,5 moléculas de água (Pr, Nd) (Calculado: 1,31 e 4,47% (Pr); 1,32 e 4,62% (Nd); TG: 1,43 e 4,29% (Pr); 1,42 e 4,27% (Nd))²⁶.

Figura 35 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,222 \text{ mg}$).

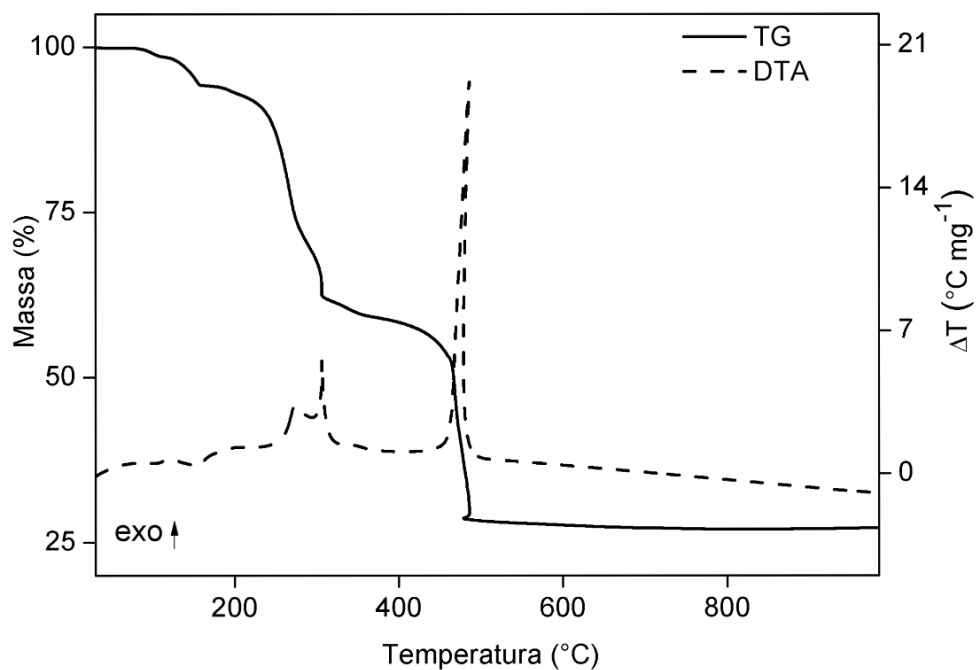


Figura 36 – Curvas TG/DTG do composto $\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

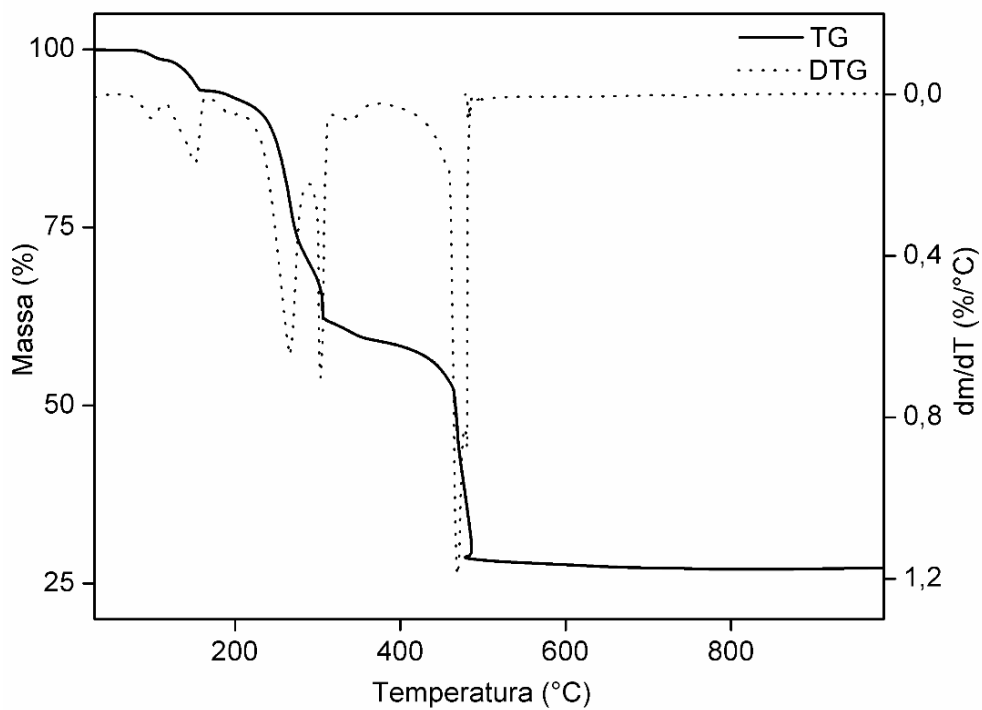


Figura 37 – Curvas TG–DTA do composto $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($m = 7,639 \text{ mg}$).

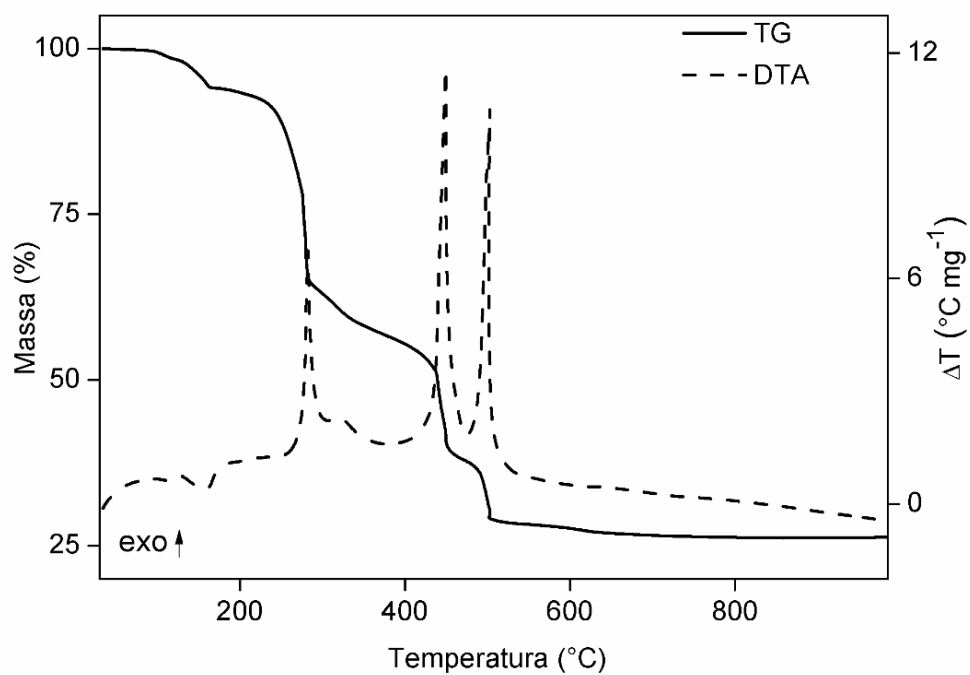
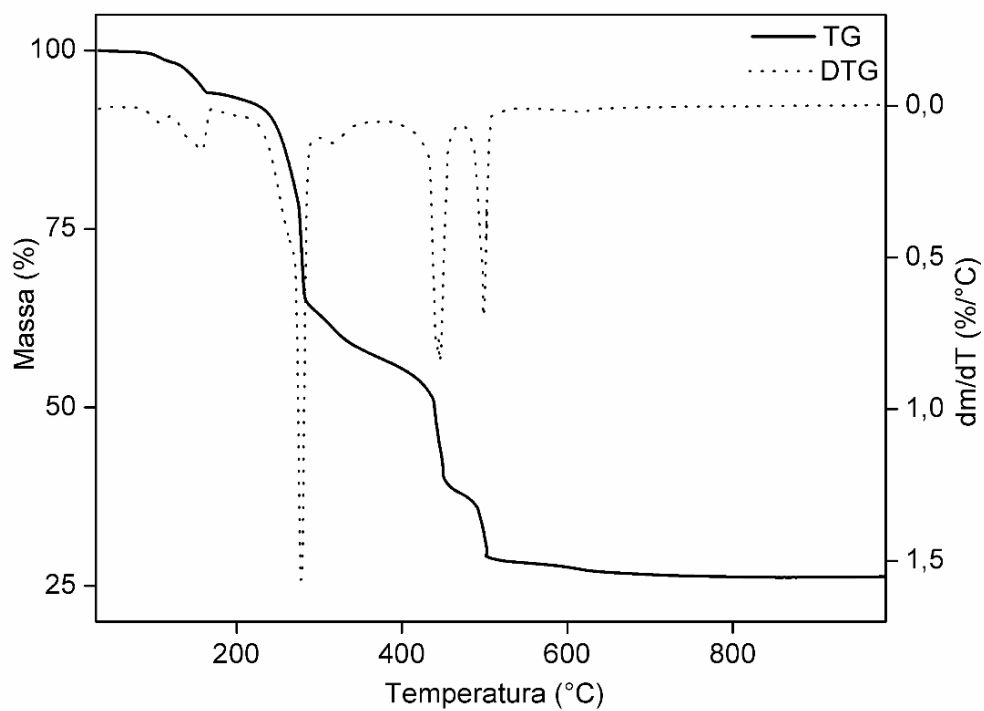


Figura 38 – Curvas TG–DTG do composto $\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Os compostos anidros são estáveis até 180 °C e acima desta temperatura a sua decomposição térmica ocorre em cinco etapas, que são relacionadas a picos exotérmicos atribuídos à oxidação da matéria orgânica (Pr, Nd) e à oxidação de Pr(III) a Pr_6O_{11} . O perfil das curvas TG–DTA correspondente à quarta etapa de perda de massa do composto de praseodímio confirma que a oxidação da matéria orgânica ocorre com combustão. Nenhum evento térmico relacionado à última perda de massa para ambos os compostos é observado na curva DTA. Isso provavelmente se deve à pequena perda de massa que ocorre lentamente, cujo calor envolvido não é suficiente para produzir o evento térmico.

A perda de massa total acontece em 650 °C (Pr) e 700 °C (Nd) e está em concordância com a formação de óxidos de praseodímio (Pr_6O_{11}) e neodímio (Nd_2O_3), respectivamente, como resíduos finais (Calculado: 72,99% (Pr) e 73,45% (Nd); TG: 72,79% (Pr) e 73,52% (Nd))²⁶.

IV.1.2 Resultados gerais obtidos pelas curvas TG

As curvas TG–DTA simultâneas e TG/DTG dos mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) revelam que a decomposição térmica dos compostos ocorre em etapas consecutivas e/ou sobrepostas e mostram os seus respectivos eventos térmicos. As curvas TG/DTG revelam que tais perdas de massa acontecem em mais etapas, evidenciando processos bem mais complexos que os observados nas curvas TG.

A estabilidade térmica dos compostos hidratados (I) e dos compostos anidros (II), bem como a temperatura final de decomposição térmica (III) apresentada pelas curvas TG–DTA dependem da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

- (I) $\text{La} > \text{Sm} > \text{Eu} \cong \text{Gd} > \text{Pr} \cong \text{Nd} > \text{Tb} \cong \text{Dy} \cong \text{Ho} \cong \text{Er} \cong \text{Tm} \cong \text{Yb} \cong \text{Lu} \cong \text{Y}$
 (II) $\text{La} > \text{Tb} \cong \text{Dy} \cong \text{Ho} \cong \text{Er} \cong \text{Tm} \cong \text{Yb} \cong \text{Lu} \cong \text{Y} > \text{Sm} \cong \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Pr} \cong \text{Nd} > \text{Ce}$
 (III) $\text{Sm} \cong \text{Ho} > \text{Eu} > \text{Er} > \text{La} > \text{Nd} \cong \text{Y} > \text{Dy} > \text{Pr} > \text{Gd} \cong \text{Lu} > \text{Tm} > \text{Yb} > \text{Ce} > \text{Tb}$

Os dados sobre os intervalos de temperatura, perdas de massa e temperaturas de pico observados em cada etapa das curvas TG–DTA para todos os mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Intervalos de temperatura (θ), perdas de massa (%) e temperaturas de pico observadas para cada etapa das curvas TG–DTA dos compostos.

Compostos		Primeira	Segunda	Terceira	Etapas Quarta	Quinta	Sexta	Sétima
$\text{La(L)}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\theta/^\circ\text{C}$	150-215	215-335	335-450	450-490	490-525	645-710	
	Pico/ $^\circ\text{C}$	200 (*)	270 (**)	415 (**)	480 (**)	515 (**)	685 (*)	–
	Perda/%	3,08	26,38	10,02	12,13	17,41	4,23	
Ce(L)_3	$\theta/^\circ\text{C}$	80-220	220-360	360-490				
	Pico/ $^\circ\text{C}$	195 (**)	360 (**)	–	–	–	–	–
	Perda/%	48,33	15,55	7,26				
$\text{Pr(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\theta/^\circ\text{C}$	75-110	110-165	180-285	285-315	315-370	370-485	485-650
	Pico/ $^\circ\text{C}$	100 (*)	155 (*)	275 (**)	305 (**)	–	485 (**)	–
	Perda/%	1,43	4,29	22,95	8,97	2,64	31,36	1,09
$\text{Nd(L)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\theta/^\circ\text{C}$	75-125	125-170	180-290	290-350	350-460	460-500	500-700
	Pico/ $^\circ\text{C}$	110 (*)	160 (*)	280 (**)	320 (**)	450 (**)	500 (**)	–
	Perda/%	1,42	4,27	28,95	7,24	17,11	11,52	2,96

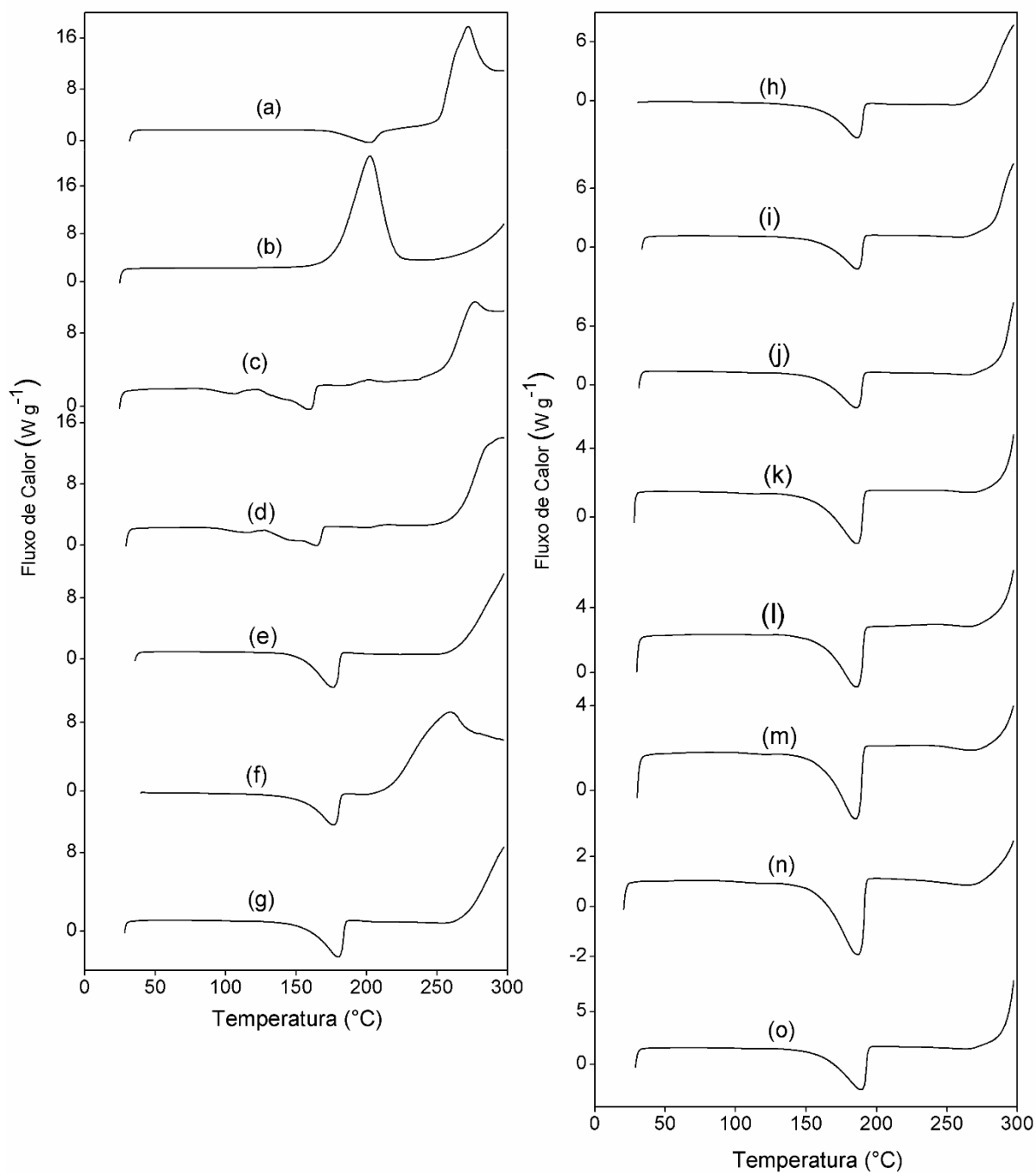
Sm(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	110-180	190-380	380-460	460-520	520-770		
	Pico/ °C	175 (*)	300 (**)	450 (**)	495 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,82	34,92	18,29	11,31	2,00		
Eu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	90-180	190-255	255-390	390-455	455-490	490-750	
	Pico/ °C	175 (*)	240 (**)	350 (**)	445 (**)	480 (**)	—	—
	Perda/%	5,87	14,09	19,33	13,76	17,03	2,94	
Gd(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	90-181	181-348	348-486	486-600			
	Pico/ °C	175 (*)	303 (**)	458 (**)	—	—	—	—
	Perda/%	6,07	33,69	30,61	2,00			
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-345	345-480				
	Pico/ °C	180 (*)	306; 335 (**)	480 (**)	—	—	—	—
	Perda/%	5,61	34,36	30,61				
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-305	305-360	360-460	460-665		
	Pico/ °C	180 (*)	305 (**)	340 (**)	460 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,55	23,28	11,98	28,94	1,33		
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-310	310-370	370-470	470-770		
	Pico/ °C	180 (*)	305 (**)	340 (**)	470 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,40	23,82	11,64	28,32	1,85		
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-315	315-375	375-480	480-720		
	Pico/ °C	180 (*)	310 (**)	360 (**)	480 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,51	26,55	11,18	28,12	1,01		
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-310	310-375	375-550			
	Pico/ °C	180 (*)	305 (**)	355 (**)	470 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,40	25,19	11,27	29,16			
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-190	200-315	315-375	375-500			
	Pico/ °C	180 (*)	310 (**)	365 (**)	477; 482 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,57	25,79	10,75	27,94			
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-195	200-320	320-390	390-600			
	Pico/ °C	190 (*)	315 (**)	375 (**)	500 (**)	—	—	—
	Perda/%	5,38	26,33	11,19	27,64			
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	θ/°C	70-195	200-305	305-360	360-480	480-700		
	Pico/ °C	185 (*)	307 (**)	350 (**)	480 (**)	—	—	—
	Perda/%	6,68	25,38	12,44	31,82	3,64		

L = mandelato (C₆H₅CH(OH)CO₂⁻); (*) evento endotérmico; (**) evento exotérmico.

IV.1.3 Curvas DSC

As curvas DSC dos mandelatos de lantanídeos são apresentadas na Figura 38 (a-o). Nessas curvas são visualizados eventos endotérmicos e exotérmicos até 300 °C que são correspondentes às perdas de massa exibidas pelas curvas TG-DTA. As diferenças observadas entre as curvas TG-DTA e DSC no que dizem respeito às temperaturas de pico e ao seu perfil são explicadas pela instrumentação e pelas condições experimentais distintas empregadas em sua obtenção. As curvas TG-DTA são obtidas em cadinho de α -alumina sem tampa e as curvas DSC são obtidas em cadinho de alumínio com tampa perfurada, sendo a sensibilidade do equipamento DSC maior do que a do DTA.

Figura 39 – Curvas DSC dos mandelatos de lantanídeos: (a) La ($m = 2,384$ mg); (b) Ce ($m = 2,369$ mg); (c) Pr ($m = 2,139$ mg); (d) Nd ($m = 2,295$ mg); (e) Sm ($m = 2,290$ mg); (f) Eu ($m = 2,042$ mg); (g) Gd ($m = 2,058$ mg), (h) Tb ($m = 2,239$ mg), (i) Dy ($m = 2,138$ mg), (j) Ho ($m = 2,273$ mg), (k) Er ($m = 2,099$ mg), (l) Tm ($m = 2,704$ mg), (m) Yb ($m = 2,308$ mg), (n) Lu ($m = 2,062$ mg) e (o) Y ($m = 2,192$ mg).



Os picos endotérmicos em 202 °C (La); 106 e 160 °C (Pr); 114 e 165 °C (Nd); 176 °C (Sm); 177 °C (Eu); 180 °C (Gd); 186 ° (Ho, Tm, Yb); 187 °C (Tb, Dy, Er, Lu) e 190 °C (Y) se referem à desidratação. As entalpias de desidratação encontradas para estes compostos foram: 61,7 (La); 9,9 e 93,5 (Pr); 7,9 e 89,3 (Nd); 135,5 (Sm); 120,5 (Eu); 124,2 (Gd); 102,3 (Tb); 110,4 (Dy); 119,9 (Ho); 121,4 (Er); 107,0 (Tm); 119,1 (Yb); 125,0 (Lu) e 119,5 (Y) kJ mol⁻¹. Estes resultados mostram que nenhuma correlação é observada entre o aumento das temperaturas dos picos de desidratação e suas entalpias. O aumento das temperaturas dos picos de desidratação (I) assim como das entalpias de desidratação (II) segue a ordem:

(I) Pr < Nd < Sm $\cong$ Eu < Gd < Ho = Tm = Yb $\cong$ Tb = Dy = Er = Lu < Y < La

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

Na Tabela 6 podem ser observados os valores das temperaturas dos picos endotérmicos atribuídos às desidratações de cada um dos compostos e os respectivos valores de suas entalpias de desidratação. O composto de cério é anidro e o pico exotérmico em 202,4 °C visualizado na curva DSC é devido à oxidação da matéria orgânica.

Tabela 6 – Temperatura do pico (Tp) e entalpia (ΔH) de desidratação dos compostos.

Compostos	T_p (°C)	ΔH (kJ mol⁻¹)
La(L) ₃ ·1H ₂ O	202	61,7
Pr(L) ₃ ·2H ₂ O	106 / 160	9,9 / 93,5
Nd(L) ₃ ·2H ₂ O	114 / 165	7,9 / 89,3
Sm(L) ₃ ·2H ₂ O	176	135,5
Eu(L) ₃ ·2H ₂ O	177	120,5
Gd(L) ₃ ·2H ₂ O	180	124,2
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	187	102,3
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	187	110,4
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	186	119,9
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	187	121,4
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	186	107,0
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	186	119,1
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	187	125,0
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	190	119,5

IV.1.4 Resultados obtidos por meio da complexometria em conjunto com as curvas TG

Os dados analíticos e termoanalíticos apresentados na Tabela 7 foram obtidos, respectivamente, por meio da titulometria de complexação com EDTA e das curvas termogravimétricas (curvas TG). Eles permitiram determinar o número de moléculas de água de hidratação e os teores do metal e do ligante nos compostos sintetizados, visto que a sua decomposição térmica em atmosfera dinâmica de ar produz um resíduo cuja estequiometria é conhecida.

Em função dos dados supracitados foi definida a fórmula geral $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para os compostos, onde Ln representa os íons lantanídeos(III) e ítrio(III), L é o ligante mandelato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$) e n é o número de moléculas de água de hidratação do composto, sendo $n = 0$ para Ce(III), $n = 1$ para La(III) e $n = 2$ para Pr(III) ao Lu(III) e Y(III). Os cálculos para a estequiometria dos compostos e para os teores de carbono e hidrogênio obtidos por meio das curvas TG se encontram nos Apêndices A e B.

Tabela 7 – Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

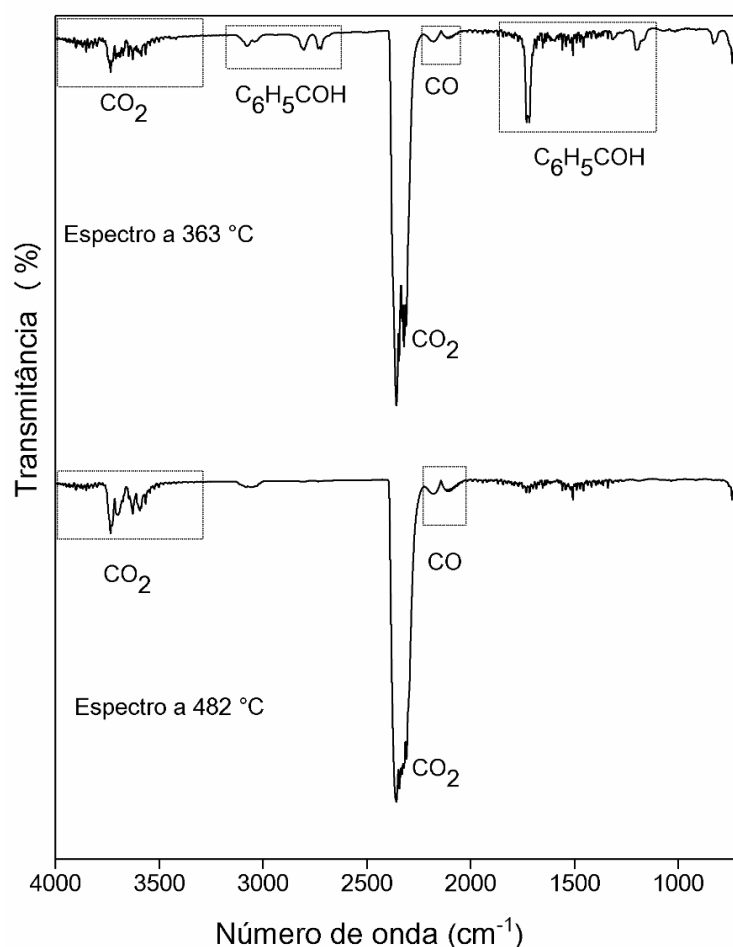
Compostos	Ln (óxido) (%)			Perda de ligante (%)		H ₂ O (%)		C (%)		H (%)		Resíduo Final
	Calcd.	EDTA	TG	Calcd.	TG	Calcd.	TG	Calcd.	TG	Calcd.	TG	
$\text{La}(\text{L})_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	26,69	26,99	26,75	70,36	70,17	2,95	3,08	47,22	47,09	3,81	3,80	La_2O_3
$\text{Ce}(\text{L})_3$	29,00	29,11	28,86	71,00	71,14	-	-	48,56	48,66	3,57	3,58	CeO_2
$\text{Pr}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,01	27,36	27,21	67,27	67,01	5,78	6,72	45,72	45,54	4,01	3,99	Pr_6O_{11}
$\text{Nd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,55	26,65	26,48	67,76	67,78	5,94	5,69	45,48	45,49	3,98	3,98	Nd_2O_3
$\text{Sm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,25	27,65	27,66	67,12	66,52	5,63	5,82	45,05	44,65	3,95	3,91	Sm_2O_3
$\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,44	28,07	26,98	66,94	67,15	5,62	5,87	44,93	45,07	3,94	3,95	Eu_2O_3
$\text{Gd}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,03	28,88	28,11	66,40	66,29	5,57	6,07	44,57	44,50	3,91	3,90	Gd_2O_3
$\text{Tb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,83	28,52	29,42	65,61	64,97	5,56	5,61	44,45	44,02	3,89	3,86	Tb_4O_7
$\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,60	28,87	28,92	65,87	65,53	5,53	5,55	44,21	44,44	3,87	3,89	Dy_2O_3
$\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28,87	29,40	28,97	65,62	65,63	5,51	5,40	44,05	44,04	3,86	3,87	Ho_2O_3
$\text{Er}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,12	30,21	29,65	65,39	64,84	5,49	5,51	43,89	44,26	3,84	3,87	Er_2O_3
$\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,30	29,43	28,98	65,23	65,62	5,47	5,40	43,78	43,52	3,83	3,81	Tm_2O_3
$\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,74	30,08	29,95	64,82	64,48	5,44	5,57	43,51	43,74	3,81	3,82	Yb_2O_3
$\text{Lu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,90	30,66	29,71	64,67	65,16	5,43	5,38	43,41	43,08	3,80	3,78	Lu_2O_3
$\text{Y}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,52	20,06	20,19	74,25	73,26	6,23	6,68	49,83	49,50	3,67	3,64	Y_2O_3

Ln = lantanídeos(III) e ítrio(III); L = mandelato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$).

IV.1.5 Análise dos gases liberados

Os produtos gasosos formados durante a decomposição térmica dos compostos estudados neste trabalho foram monitorados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A sua identificação foi realizada por meio da comparação com os espectros presentes no banco de dados atualizado do software do equipamento. Verificou-se em todos os compostos, além da liberação de água próxima à temperatura de 100 °C, a liberação de benzaldeído, monóxido de carbono e dióxido de carbono como produtos principais devido à descarboxilação e oxidação da matéria orgânica. O espectro de absorção na região do infravermelho dos produtos gasosos desprendidos durante a decomposição térmica do itérbio é apresentado na Figura 39, como representativo dos demais compostos.

Figura 40 – Espectro de infravermelho dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do mandelato de itérbio ($\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



IV.2 Difrátogramas de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos pelo método do pó são apresentados na Figura 40. Apesar de os difratogramas revelarem que os compostos foram obtidos com baixa cristalinidade, foi verificada a evidência de formação de isomorfismo, sendo separados em quatro séries:

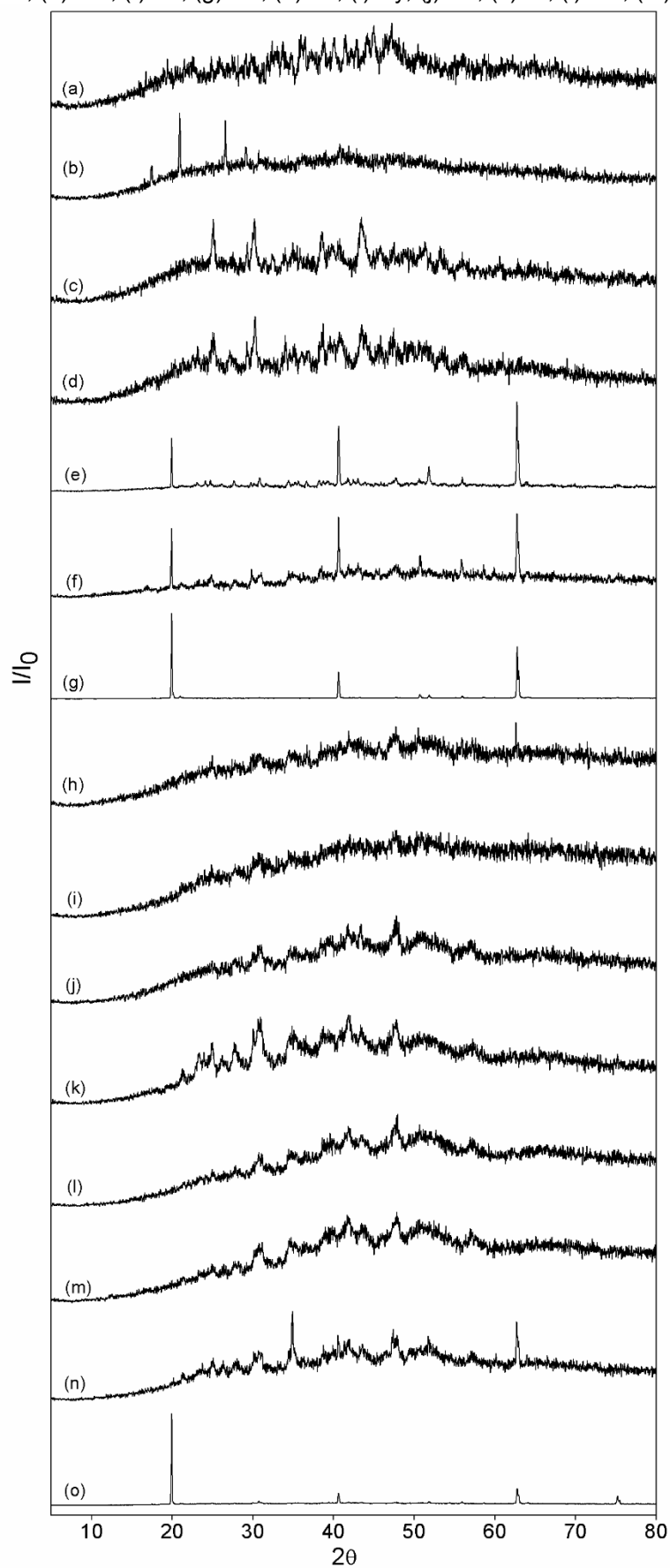
- 1) compostos de praseodímio e neodímio;
- 2) compostos de samário ao gadolínio;
- 3) compostos de térbio e disprósio; e
- 4) compostos de hólmio ao itérbio.

Os difratogramas de raios X revelam também que a cristalinidade dos mandelatos de lantanídeos segue a seguinte ordem:

$$Y > Gd > Sm > Eu > Ce \cong Lu > Er \cong Tm \cong Yb \cong Ho > Nd \cong Pr > Tb \cong Dy > La$$

A diferença no grau de cristalinidade destes compostos se deve provavelmente à solubilidade de cada composto, já que a velocidade de evaporação e precipitação dos mesmos não foram controladas.

Figura 41 – Difratomogramas de raios X pelo método do pó dos mandelatos de lantanídeos: (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Nd, (e) Sm, (f) Eu, (g) Gd, (h) Tb, (i) Dy, (j) Ho, (k) Er, (l) Tm, (m) Yb, (n) Lu e (o) Y.



IV.3 Espectros de absorção na região do infravermelho

Os dados espectroscópicos experimentais obtidos a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho para o ácido mandélico, mandelato de sódio e os compostos de mandelato com os íons lantanídeos(III) e ítrio(III) são apresentados na Tabela 8. O estudo foi realizado na faixa entre $3500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, pois esta região é capaz de apresentar as informações necessárias para atribuir sítios de coordenação.

Tabela 8 – Dados espectroscópicos experimentais para o ácido mandélico e os mandelatos de sódio, lantanídeos(III) e de ítrio(III).

Compostos	$\nu(\text{OH})^a$ cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)^b$ cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)^c$ cm^{-1}	$\Delta\nu^d$ cm^{-1}	$\delta(\text{O-H})^e$ cm^{-1}	$\nu(\text{C-OH})^f$ cm^{-1}
HL	3395 _m	1711 _f	-	-	1377 _{fr}	1062 _m
NaL	3458 _m	1606 _f	1410 _m	196	1358 _m	1065 _{fr}
La(L) ₃ ·1H ₂ O	3186 _m	1581 _f	1453 _m	128	1394 _m	1064 _{fr}
Ce(L) ₃	3050 _m	1583 _f	1449 _m	134	1384 _m	1037 _{fr}
Pr(L) ₃ ·2H ₂ O	3217 _m	1591 _f	1431 _m	160	1377 _m	1020 _{fr}
Nd(L) ₃ ·2H ₂ O	3213 _m	1592 _f	1432 _m	160	1377 _m	1023 _{fr}
Sm(L) ₃ ·2H ₂ O	3177 _m	1595 _f	1429 _m	166	1377 _m	1032 _{fr}
Eu(L) ₃ ·2H ₂ O	3163 _m	1595 _f	1429 _m	166	1377 _m	1033 _{fr}
Gd(L) ₃ ·2H ₂ O	3172 _m	1595 _f	1430 _m	165	1379 _m	1033 _{fr}
Tb(L) ₃ ·2H ₂ O	3205 _m	1595 _f	1406 _m	189	1379 _m	1033 _m
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	3201 _m	1596 _f	1407 _m	189	1380 _m	1033 _m
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	3209 _m	1597 _f	1409 _m	188	1381 _m	1034 _m
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	3216 _m	1598 _f	1410 _m	188	1382 _m	1034 _m
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	3219 _m	1598 _f	1411 _m	187	1383 _m	1035 _m
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	3219 _m	1599 _f	1412 _m	187	1383 _m	1035 _m
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	3219 _m	1599 _f	1413 _m	186	1385 _m	1035 _m
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	3215 _m	1598 _f	1409 _m	189	1382 _m	1034 _m

L = mandelato; fr = fraco; f = forte; m = médio.

^a $\nu(\text{OH})$ = frequência de estiramento da hidroxila.^b $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento assimétrico do grupo carboxilato.^c $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ = frequência de estiramento simétrico do grupo carboxilato.^d $\Delta\nu$ = diferença entre as frequências $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.^e $\delta(\text{OH})$ = frequência de dobramento hidrogênio–oxigênio da hidroxila.^f $\nu(\text{C-OH})$ = frequência de estiramento carbono–hidroxila.

O ânion carboxilato apresenta duas bandas de absorção na região supracitada. As absorções ocorrem na região compreendida entre $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e em aproximadamente 1400 cm^{-1} , sendo referentes aos estiramentos assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_s), respectivamente, do referido ânion.

O mandelato de sódio, Figura 41, apresenta uma banda de forte intensidade em 1606 cm^{-1} e uma banda de média intensidade em 1410 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, às frequências de estiramentos assimétrico ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) do grupo carboxilato^{39,40,41}, resultando em $\Delta\nu [(\nu_{as}(\text{COO}^-) - (\nu_s(\text{COO}^-))]$ igual a 196.

Figura 42 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de sódio.

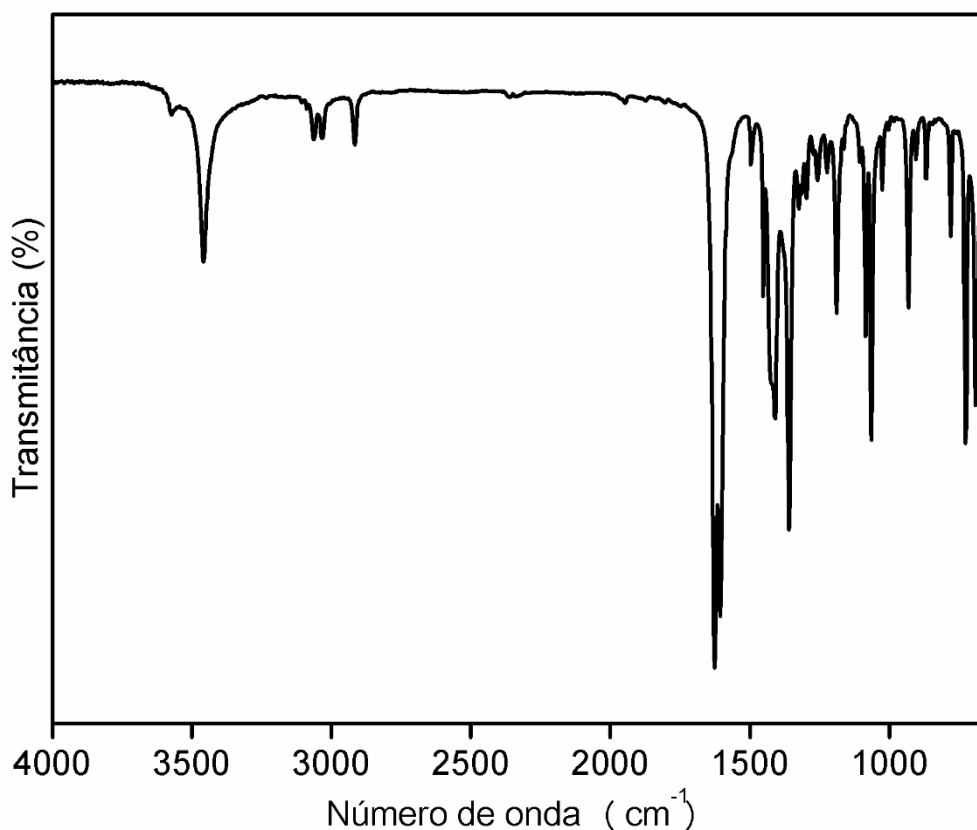
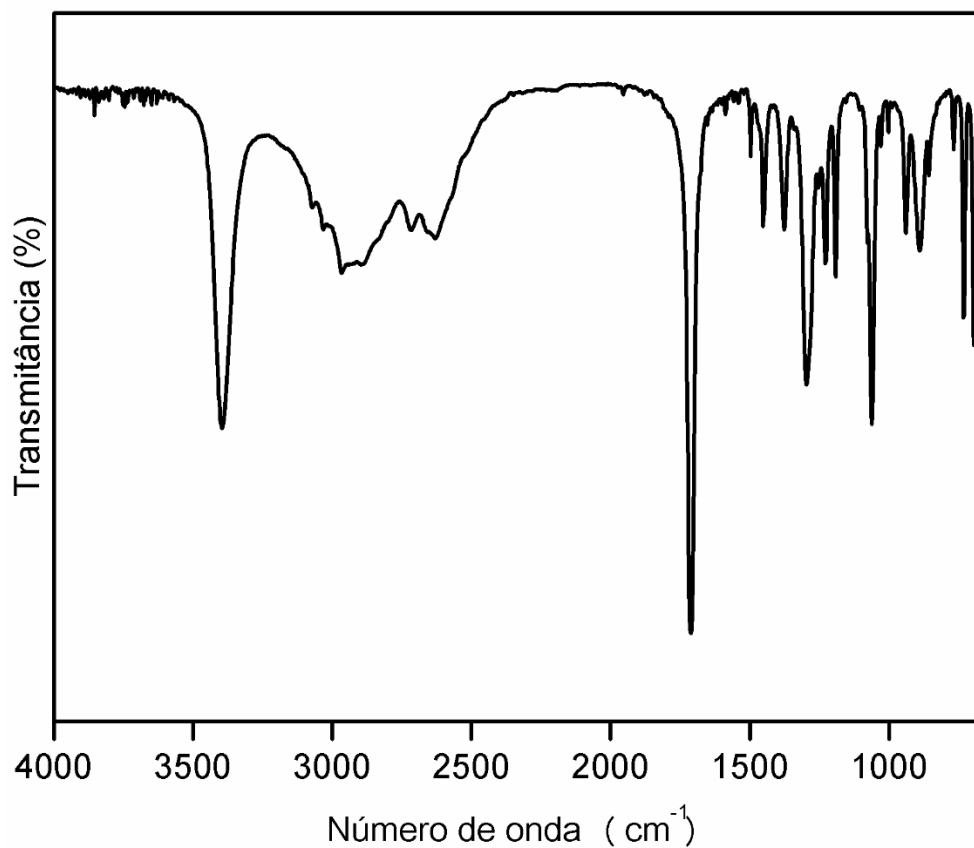


Figura 43 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido mandélico.



Para todos os compostos, os espectros de absorção na região do infravermelho, Figuras 43 à 57, apresentam bandas de forte e média intensidades para os estiramentos assimétrico ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$) e simétrico ($\nu_s(\text{COO}^-)$) dos grupos carboxilatos, respectivamente.

Figura 44 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de lantânio.

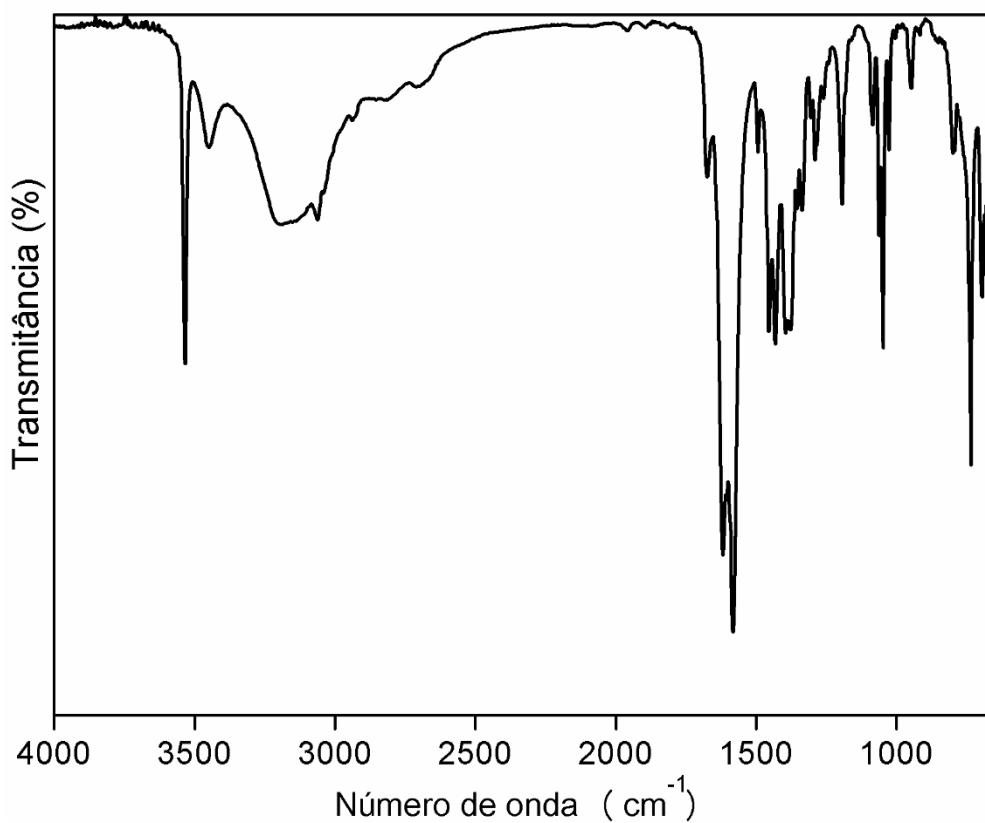


Figura 45 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de cério.

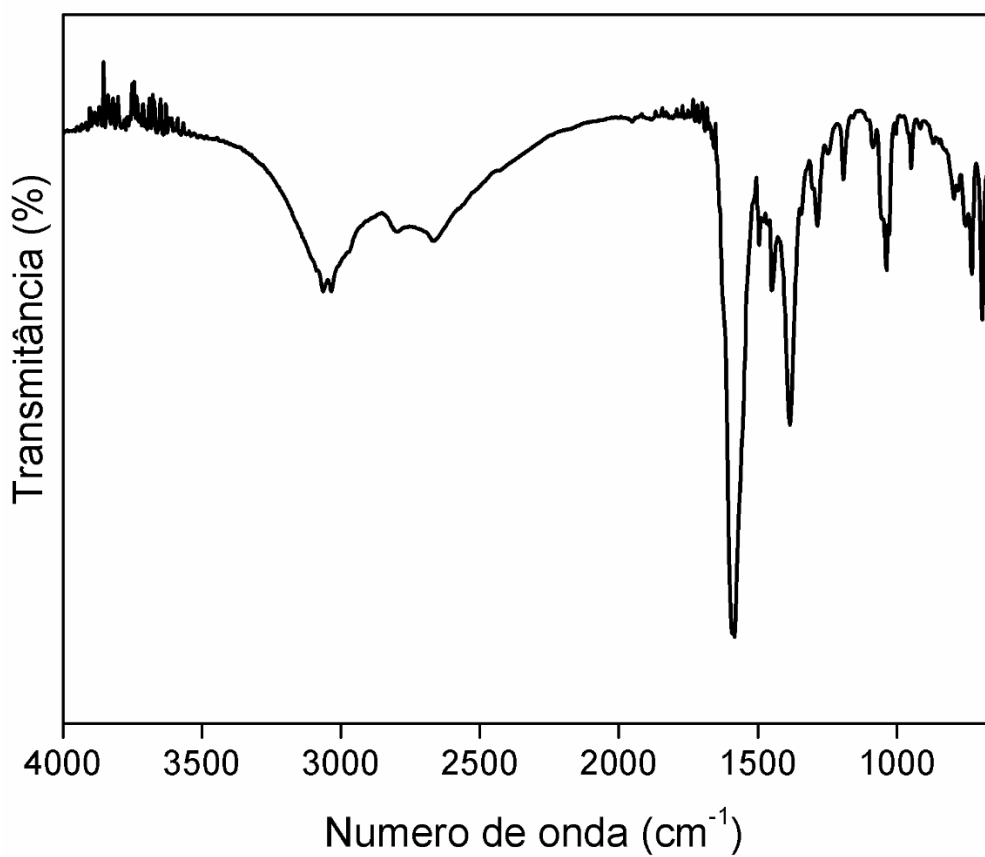


Figura 46 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de praseodímio.

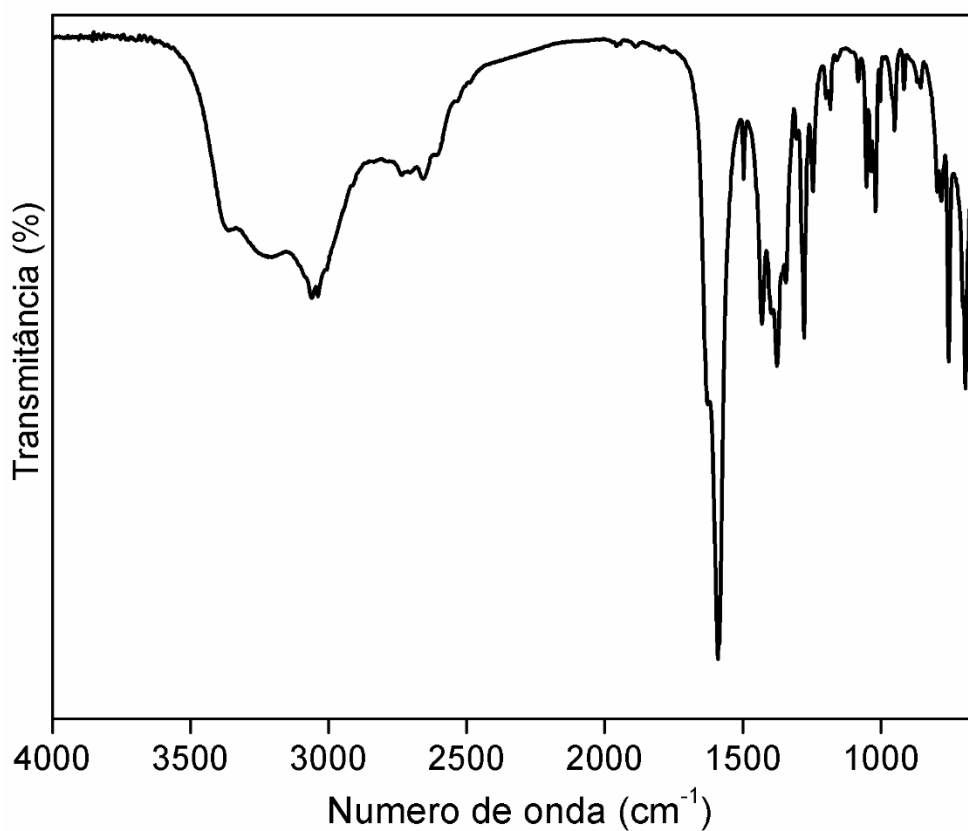


Figura 47 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de neodímio.

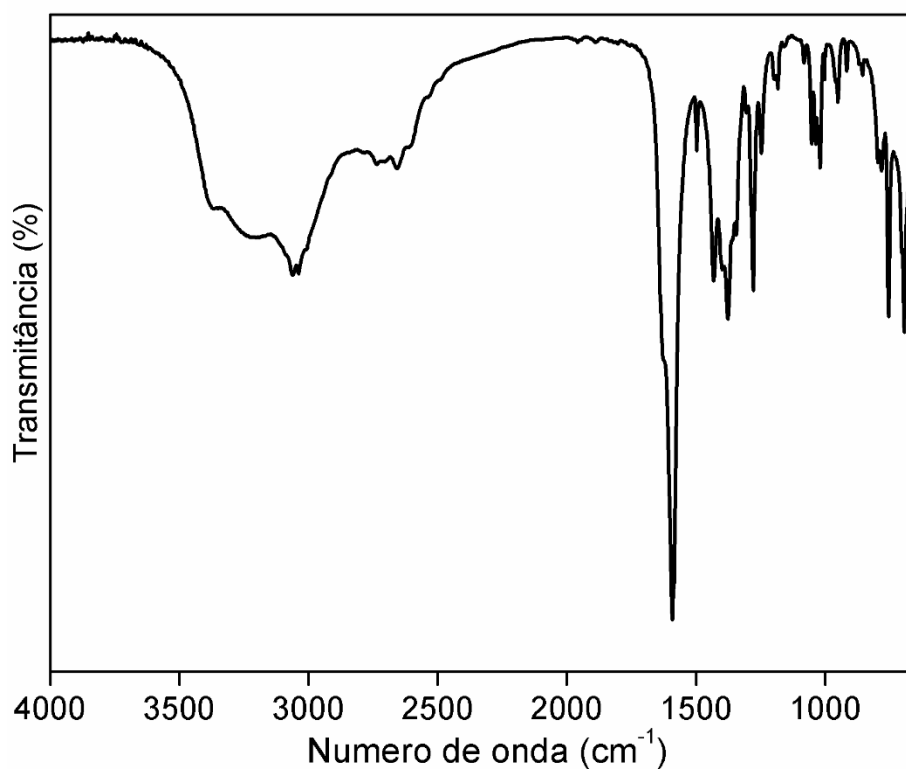


Figura 48 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de samário.

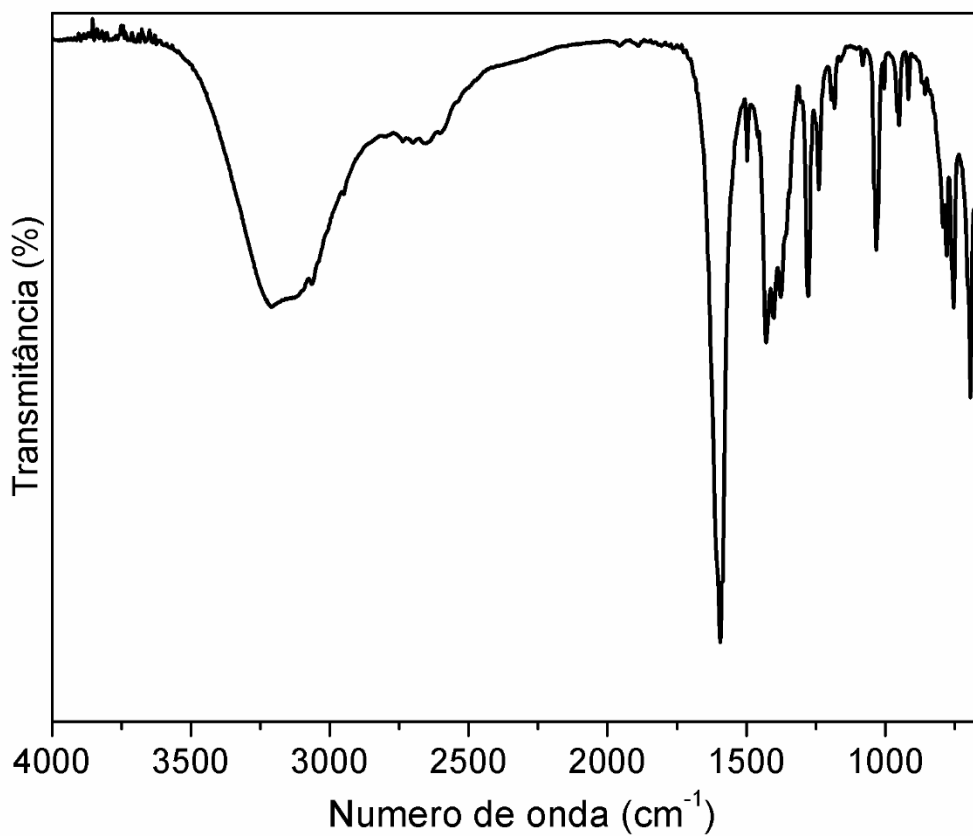


Figura 49 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de európio.

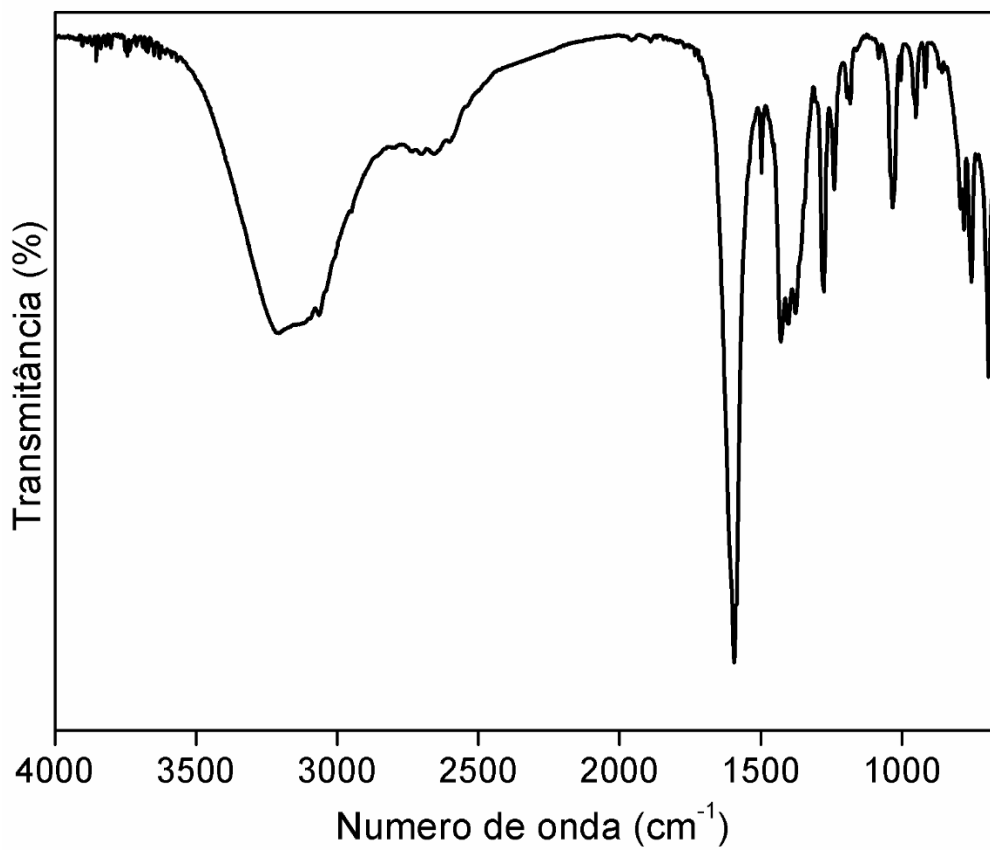


Figura 50 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de gadolínio.

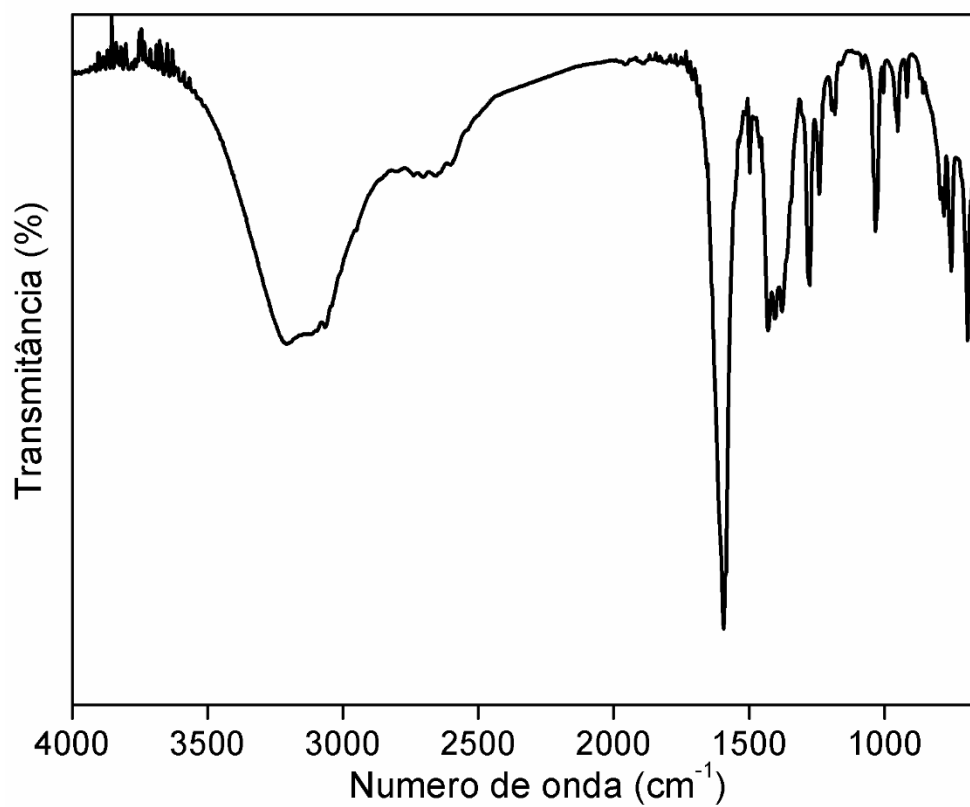


Figura 51 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de térbio.

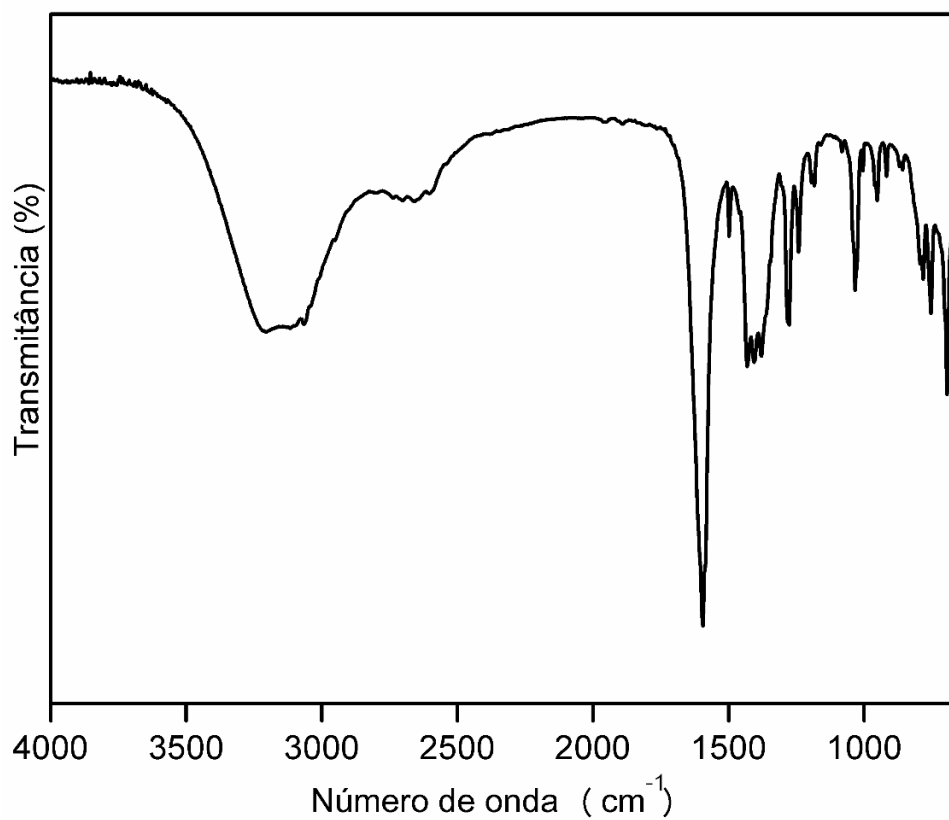


Figura 52 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de disprósio.

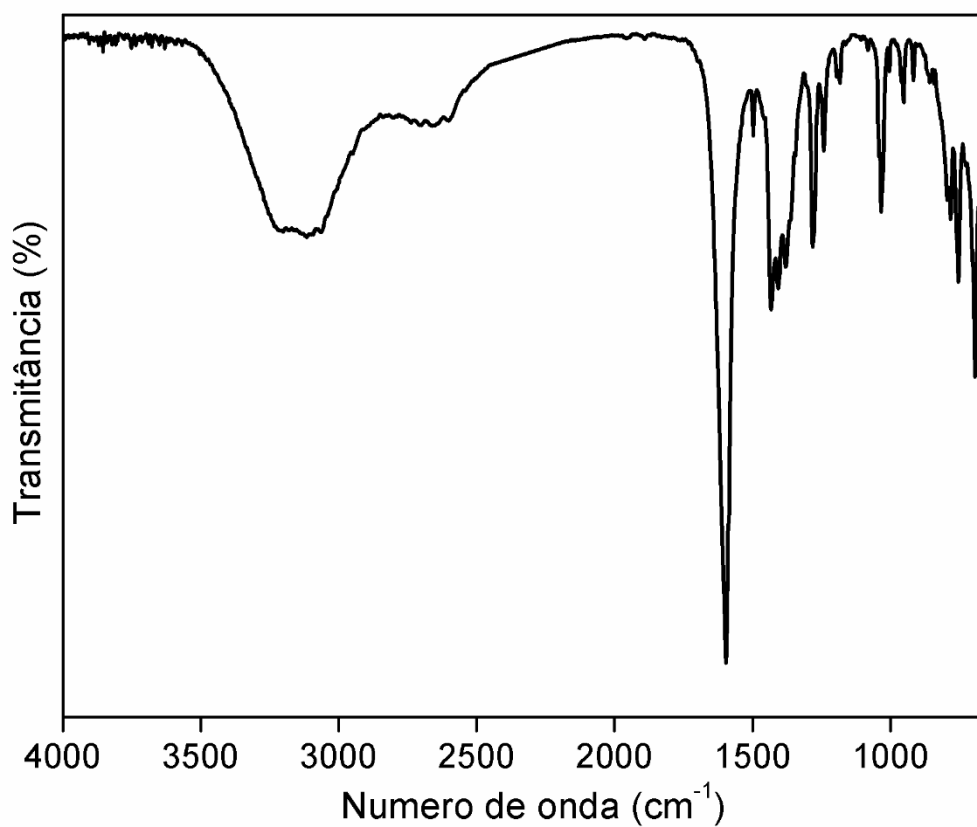


Figura 53 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de hólmio.

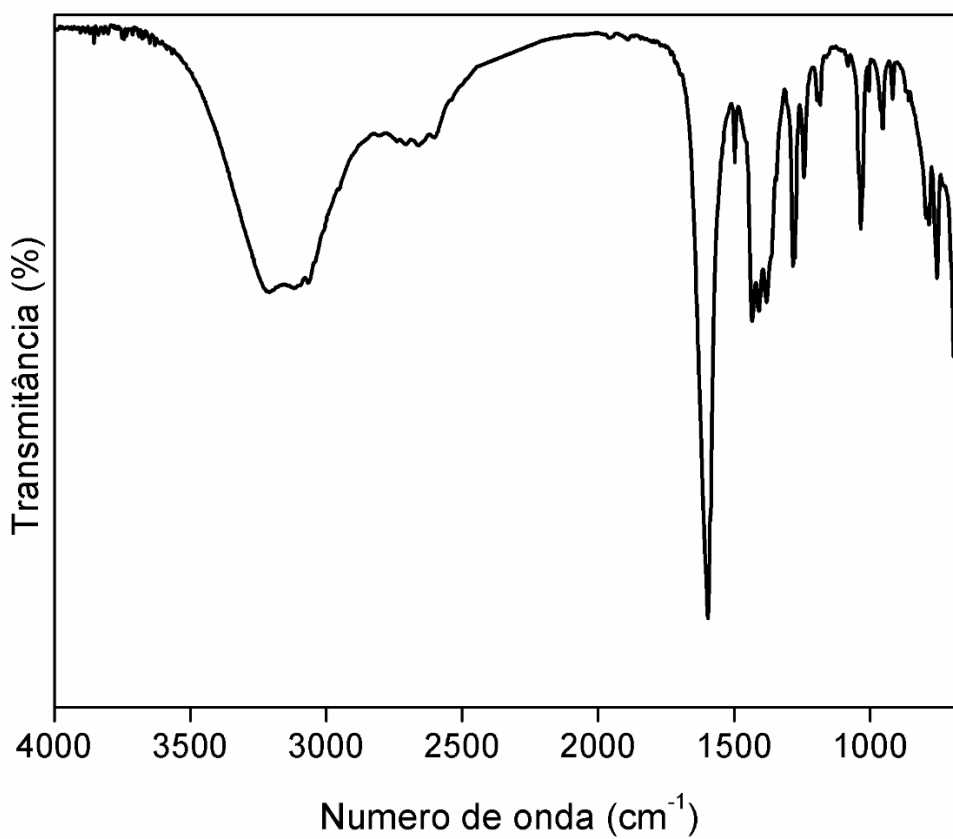


Figura 54 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de érbio.

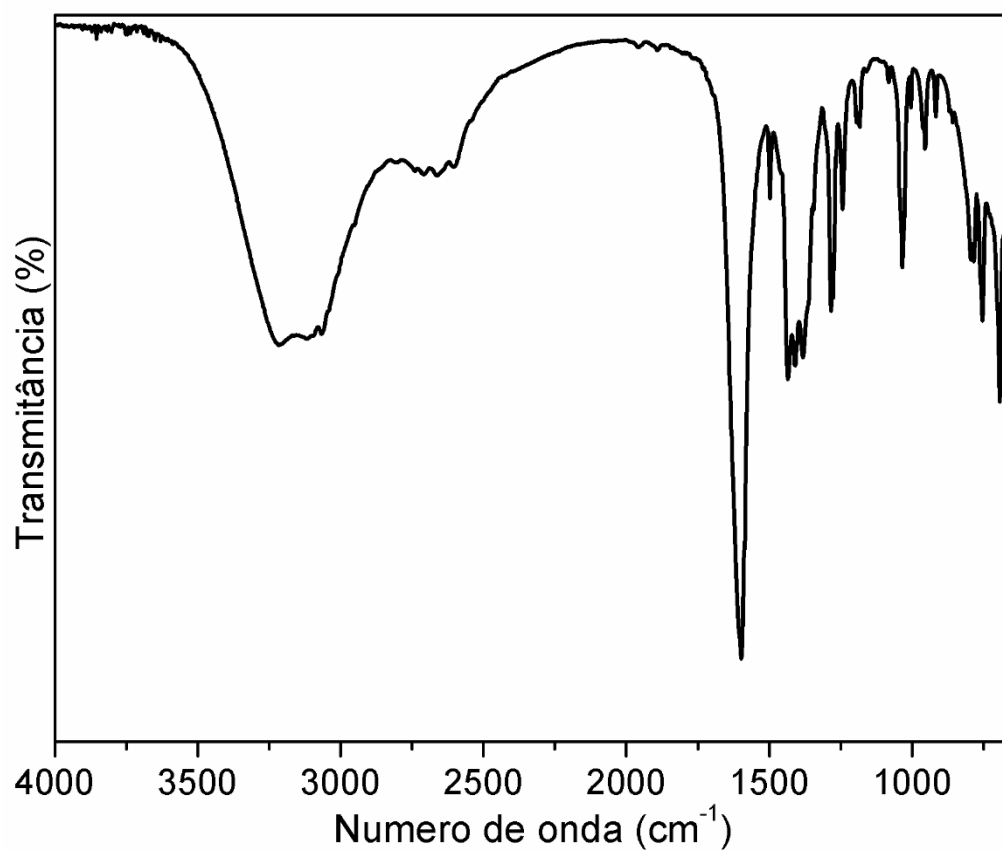


Figura 55 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de túlio.

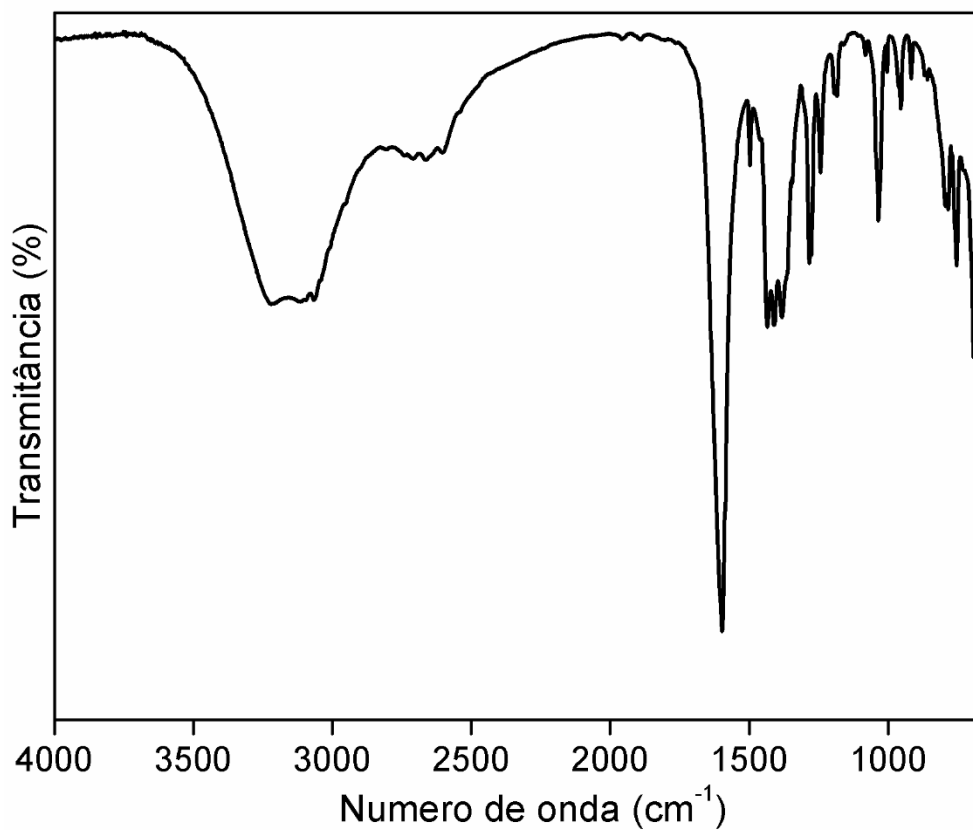


Figura 56 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de itérbio.

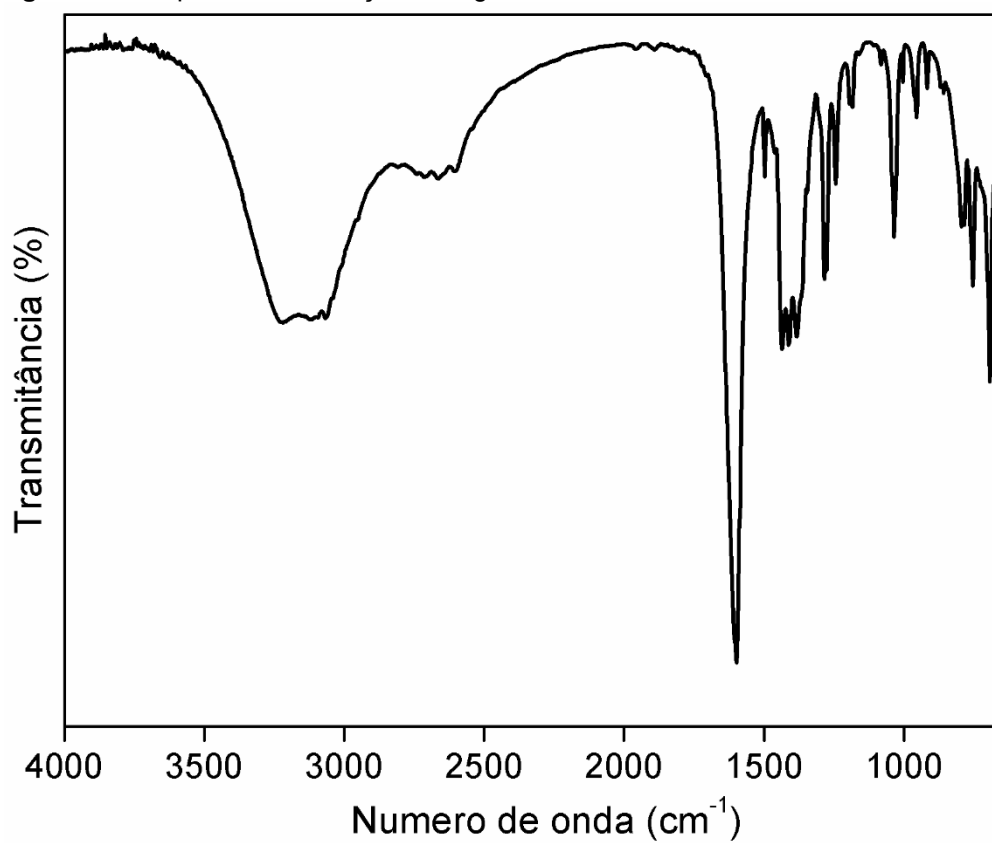


Figura 57 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de lutécio.

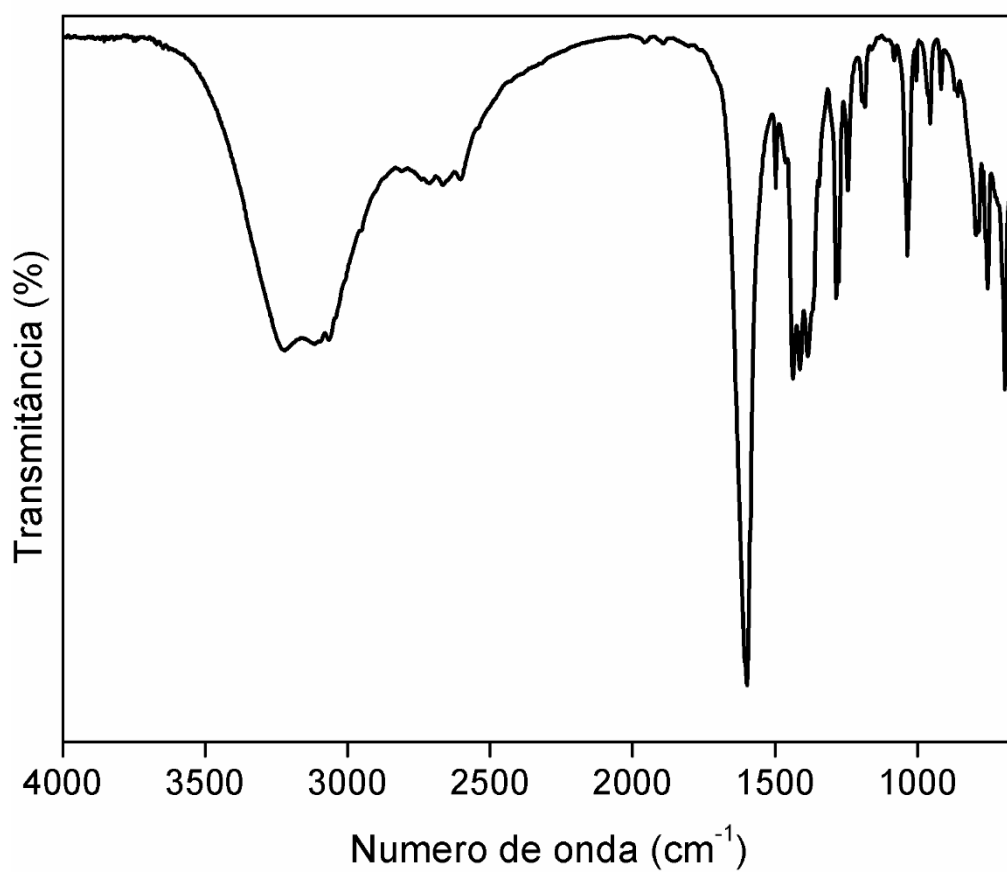
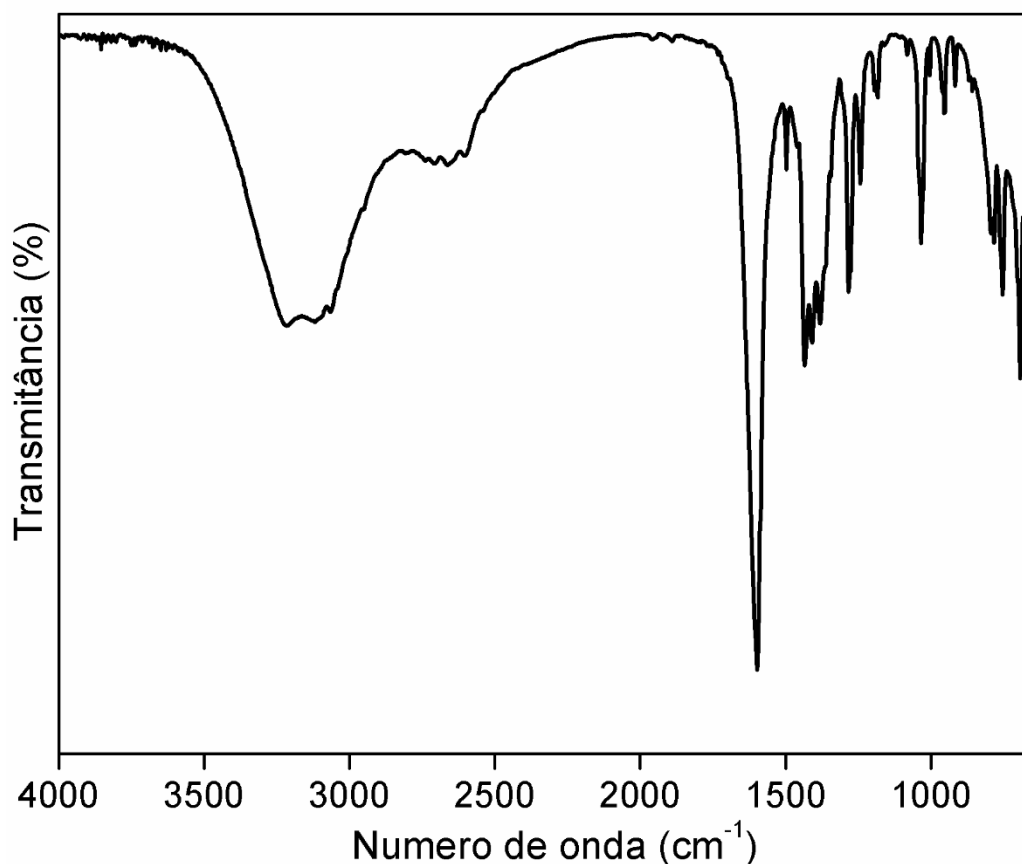


Figura 58 – Espectro de absorção na região do infravermelho do mandelato de ítrio.



De acordo com a literatura⁴³, quando os valores de $\Delta\nu$ para os compostos obtidos são menores do que o valor de $\Delta\nu$ do respectivo sal de sódio, isto sugere uma coordenação de modo bidentado-quelante (estrutura II, Figura 3) do metal com o ligante por meio do grupo carboxilato do ligante, ou modo bidentado em ponte (estrutura III, Figura 3) ou os dois modos concomitantemente, dando origem a complexos poliméricos^{14,15,16}. Os valores de $\Delta\nu$ para o modo de coordenação bidentado em ponte são muito menores que os valores para o sal de sódio, enquanto os valores de $\Delta\nu$ para o modo bidentado-quelante são menores, mas próximos dos valores obtidos para o sal de sódio⁴³.

Os mandelatos de lantanídeos(III) e ítrio(III) obtidos neste trabalho apresentaram valores de $\Delta\nu$ menores do que o obtido para o mandelato de sódio (Tabela 8, Figura 41), mas próximos do seu valor, sendo admitido, dessa forma, o modo de coordenação bidentado-quelante para os compostos obtidos.

Os resultados da Tabela 8 também revelam que a frequência de estiramento do grupo C–OH ($\nu(\text{C–OH})$) é deslocada para a região de menor energia quando

comparada à do mandelato de sódio, o que sugere que os íons lantanídeos(III) podem ser igualmente coordenados por meio do grupo alcoólico não desprotonado¹⁵ presente no carbono alfa, o que está de acordo com a literatura^{13,14,15,16,18,19}. A semelhança entre os espectros experimentais (Figuras 43 à 57) de todos os compostos, exceto de lantânio e cério, sugere que eles sejam coordenados de maneira similar.

IV.4 Espectros de absorção na região do infravermelho teórico

Os cálculos químico-quânticos para os compostos de mandelato de sódio, de lantânio(III) e ítrio(III) foram realizados empregando-se o Método Hartree-Fock para obtenção dos conjuntos de bases atômicas para as referidas moléculas; suas estruturas eletrônicas e seu espectro teórico na região do infravermelho foram calculados através do método DFT - B3LYP proposto por Becke⁵⁰, com correlação funcional Lee-Yang-Par (LYP)⁵⁵. Os cálculos foram realizados no programa Gaussian 09 routine⁵⁶.

O espectro teórico na região do infravermelho foi calculado utilizando-se aproximação do campo harmônico⁵⁷ e frequências não escalonadas. A otimização da geometria molecular (distância entre átomos, ângulos de valência e ângulos de diedro) foi realizada pela utilização do algoritmo de Berny⁵⁸. As intensidades relativas, atribuições e descrição dos modos vibracionais do espectro no infravermelho foram feitas por meio do Gauss View 5.0.2W graphics routine⁵⁹.

Alguns parâmetros estruturais (distância entre átomos e ângulos de diedro) da geometria obtidos através dos cálculos para as referidas moléculas são apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11. Os modelos estruturais para os mandelatos de lantânio(III), de ítrio(III) e de sódio são apresentados nas Figuras 58, 59 e 60, respectivamente.

Tabela 9 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de lantânio(III) (referentes à molécula (a) da Figura 59).

	La
d O ₅₀ – C ₄₇	1,28 Å
d O ₄₉ – C ₄₇	1,27 Å
< O ₅₀ – C ₄₇ – O ₄₉	120,94°
d La ₅₈ – O ₅₀	2,53 Å
d La ₅₈ – O ₄₉	2,51 Å
< O ₅₀ – La ₅₈ – O ₄₉	52,17°
d O ₃₂ – C ₂₉	1,27 Å
d O ₃₁ – C ₂₉	1,27 Å
< O ₃₂ – C ₂₉ – O ₃₁	121,26°
d La ₅₈ – O ₃₂	2,49 Å
d La ₅₈ – O ₃₁	2,56 Å
< O ₃₂ – La ₅₈ – O ₃₁	52,23°
d O ₁₃ – C ₁₁	1,27 Å
d O ₁₄ – C ₁₁	1,27 Å
< O ₁₃ – C ₁₁ – O ₁₄	120,99°
d La ₅₈ – O ₁₃	2,52 Å
d La ₅₈ – O ₁₄	2,53 Å
< O ₁₃ – La ₅₈ – O ₁₄	52,02°

d = distância; < = ângulo.

Tabela 10 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de ítrio(III) (referentes à molécula (a) da Figura 60).

	Y
d Y ₆₁ – O ₃₄	2,21 Å
d Y ₆₁ – O ₃₃	2,38 Å
d O ₃₃ – C ₃₁	1,47 Å
d O ₃₄ – C ₃₂	1,31 Å
< Y ₆₁ – O ₃₃ – C ₃₁	121,6°
< Y ₆₁ – O ₃₄ – C ₃₂	130,3°
< O ₃₃ – Y ₆₁ – O ₃₄	66,5°
d Y ₆₁ – O ₅₃	2,42 Å
d Y ₆₁ – O ₅₂	2,39 Å
d O ₅₂ – C ₅₀	1,27 Å
d O ₅₃ – C ₅₀	1,28 Å
< O ₅₂ – Y ₆₁ – O ₅₃	54,9°
< O ₅₂ – C ₅₀ – O ₅₃	120,8°
d Y ₆₁ – O ₁₇	2,38 Å
d Y ₆₁ – O ₁₆	2,41 Å
d O ₁₆ – C ₁₄	1,27 Å
d O ₁₇ – C ₁₄	1,28 Å
< O ₁₆ – Y ₆₁ – O ₁₇	55,1°
< O ₁₆ – C ₁₄ – O ₁₇	120,6°

d = distância; < = ângulo.

Tabela 11 – Parâmetros estruturais teóricos obtidos para o mandelato de sódio (referentes à molécula da Figura 61).

	Na
d O ₁₂ – C ₉	1,27 Å
d O ₁₁ – C ₉	1,26 Å
< O ₁₂ – C ₉ – O ₁₁	124,50°
d O ₁₂ – Na ₁	2,20 Å
d O ₁₁ – Na ₁	2,20 Å
< O ₁₂ – Na ₁ – O ₁₁	61,48°

d = distância; < = ângulo.

Figura 59 – Modelos estruturais para o mandelato de lantânio: (a) lantânio coordenado pelo íon carboxilato; (b) lantânio coordenado pela hidroxila do carbono benzílico e pelo oxigênio do grupo carboxilato.

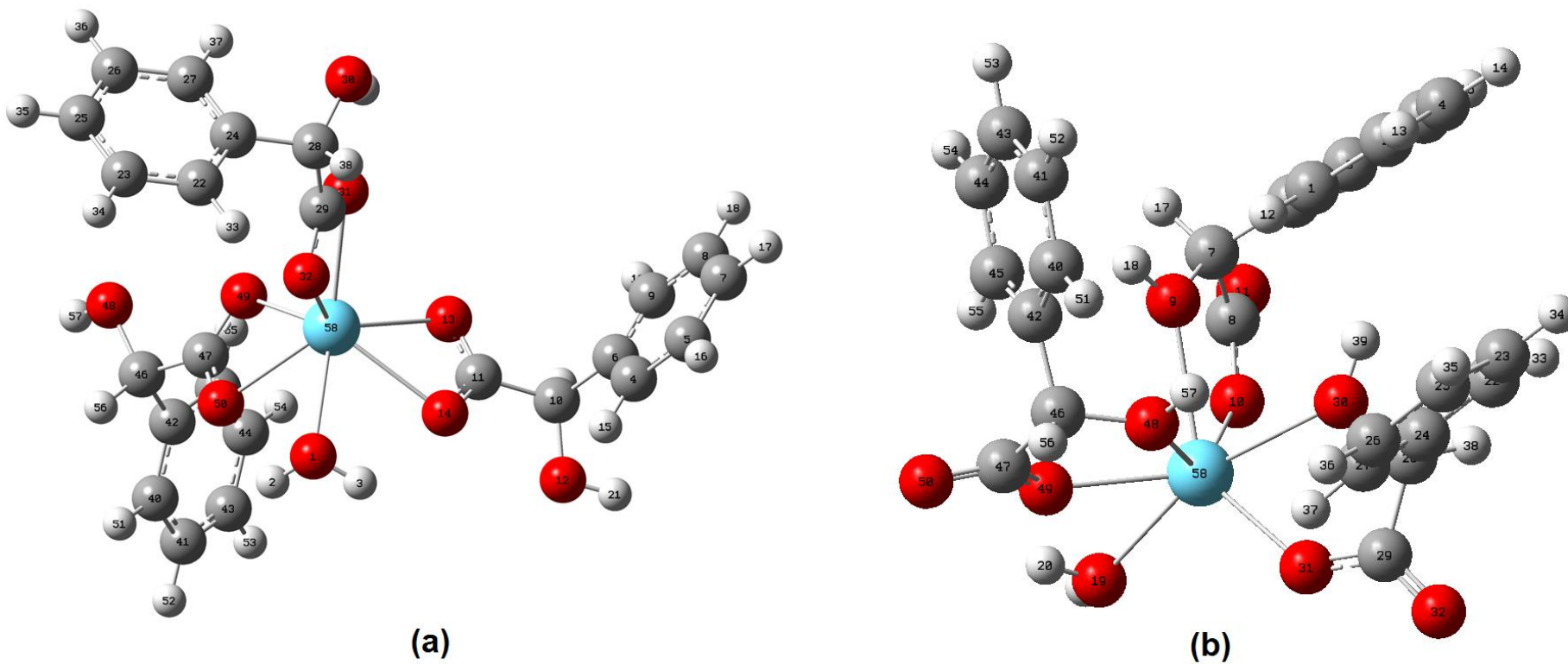


Figura 60 – Modelos estruturais para o mandelato de ítrio: (a) ítrio coordenado pelo íon carboxilato e pela hidroxila do carbono benzílico mais oxigênio de um grupo carboxilato; (b) ítrio coordenado pela hidroxila do carbono benzílico e oxigênio do grupo carboxilato.

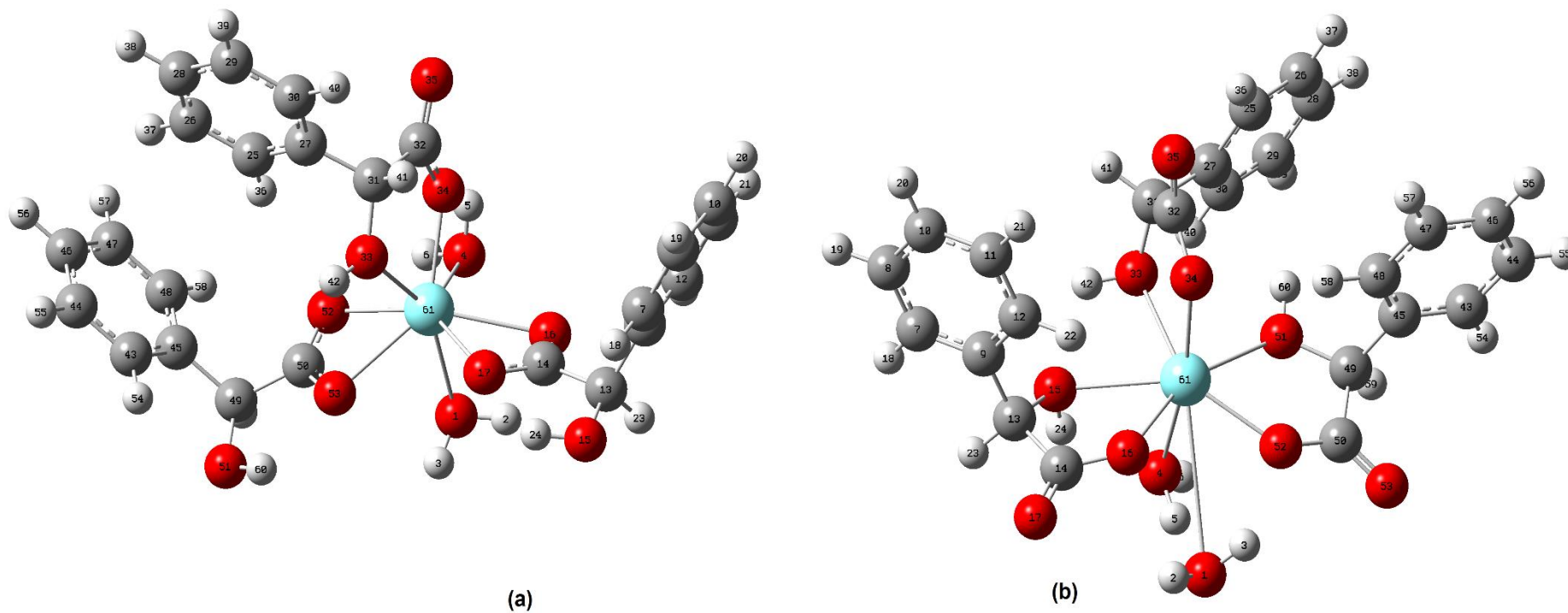
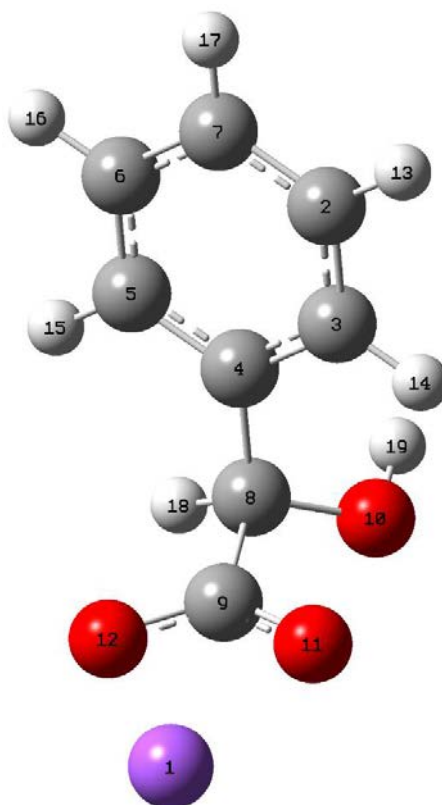


Figura 61 – Modelo estrutural para o mandelato de sódio

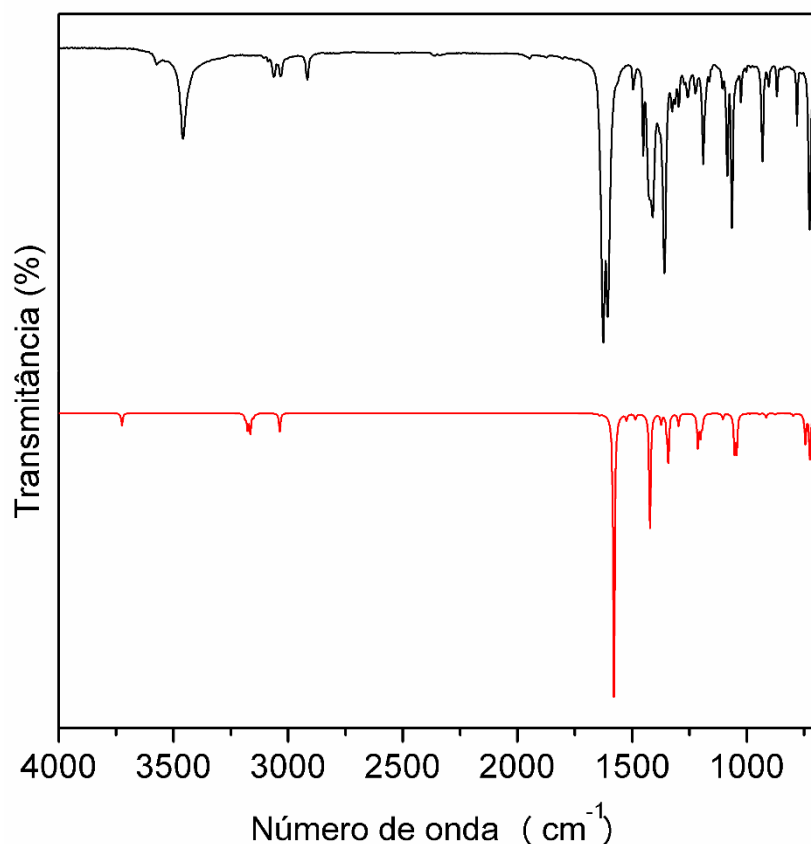
Os valores teóricos obtidos para o espectro de absorção na região do infravermelho dos mandelatos de sódio, lantânio(III) e ítrio(III) auxiliaram a avaliação dos dados experimentais – juntamente com dados da literatura^{13,14,15,16,18,19} – para a atribuição das principais bandas de absorção nos referidos compostos.

Para o mandelato de sódio, Figuras 61 e 62, o valor obtido para o $\Delta\nu$ (teórico) foi de 157 cm^{-1} . Os valores de estiramento assimétrico e simétrico para os estudos teórico e experimental foram: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1579\text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1606\text{ cm}^{-1}$ (experimental); e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1422\text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1410\text{ cm}^{-1}$ (experimental).

As discrepâncias observadas entre os valores das frequências de estiramento assimétrico e simétrico (teórico e experimental) para o mandelato de sódio foram de 1,68 e 0,85%, respectivamente.

Por meio do espectro de absorção na região do infravermelho (teórico) foi possível constatar a presença das frequências de estiramento do grupo O–H alcoólico ($\nu_{\text{O-H}}$) da molécula (localizado em 3724 cm^{-1}), de dobramento do mesmo grupo ($\delta_{\text{O-H}}$) em 1340 cm^{-1} , e de estiramento do grupo C–OH ($\nu_{\text{C-OH}}$) em 1043 cm^{-1} .

Figura 62 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de sódio (preto: experimental; vermelho: teórico).



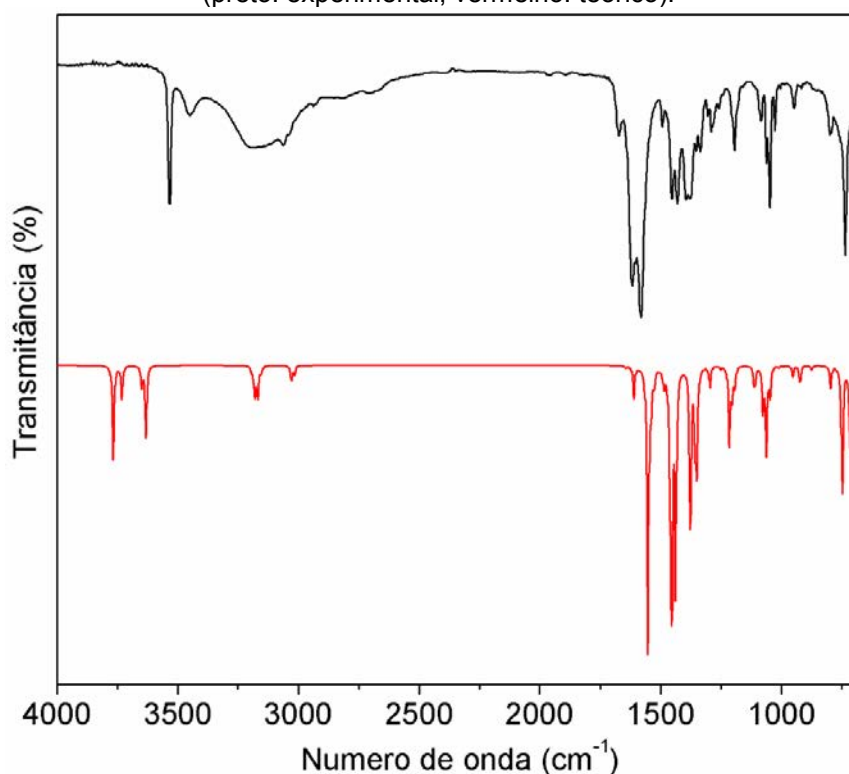
Para o mandelato de lantânio(III), Figuras 59 (a) e 63, o valor obtido para o $\Delta\nu$ (teórico) foi de 85 cm^{-1} . Os valores de estiramento assimétrico e simétrico para os estudos teórico e experimental foram: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1539\text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1581\text{ cm}^{-1}$ (experimental); e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1454\text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1453\text{ cm}^{-1}$ (experimental).

As discrepâncias observadas entre os valores das frequências de estiramento assimétrico e simétrico (teórico e experimental) para o mandelato de lantânio(III) foram de 2,72 e 0,07%, respectivamente.

Por meio do espectro de absorção na região do infravermelho (teórico) foi possível constatar a presença das frequências de estiramento do grupo O–H da água ($\nu_{\text{O-H}}$) (localizadas em 3767 cm^{-1} (assimétrico) e 3649 cm^{-1} (simétrico)) e do grupo O–H alcoólico ($\nu_{\text{O-H}}$) da molécula (localizadas em 3733 , 3731 e 3632 cm^{-1}). A frequência de dobramento do grupo O–H da água ($\delta_{\text{O-H}}$) foi visualizada 1611 cm^{-1} (simétrica no plano), e as mesmas frequências para o grupo O–H alcoólico ($\delta_{\text{O-H}}$)

foram observadas em 1378, 1358 e 1351 cm^{-1} . As frequências de estiramento do grupo C–OH ($\nu_{\text{C-OH}}$) estavam presentes em 1076, 1063 e 1062 cm^{-1} .

Figura 63 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de lantânio(III) (preto: experimental; vermelho: teórico).



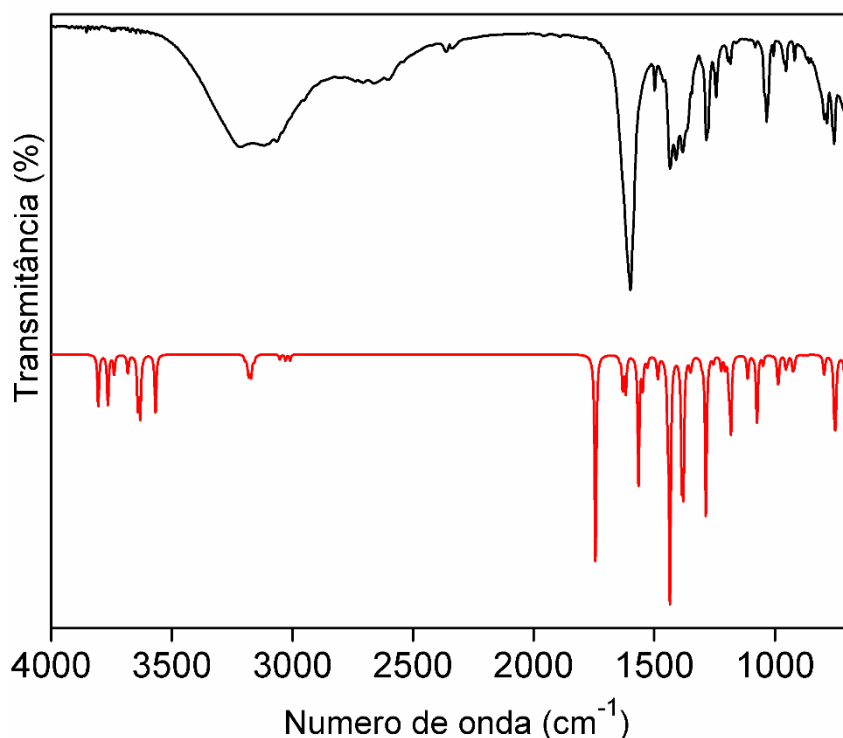
Para o mandelato de ítrio(III), Figuras 60 (a) e 64, o valor obtido para o $\Delta\nu$ (teórico) foi de 121 cm^{-1} . Os valores de estiramento assimétrico e simétrico para os estudos teórico e experimental foram: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1598 \text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1744 / 1565 \text{ cm}^{-1}$ (experimental); e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1444 / 1435 \text{ cm}^{-1}$ (teórico) e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1409 \text{ cm}^{-1}$ (experimental).

As discrepâncias observadas entre os valores das frequências de estiramento assimétrico e simétrico (teórico e experimental) para o mandelato de ítrio(III) foram de 9,13 / 2,06 e de 2,42 / 1,81%, respectivamente.

Por meio do espectro de absorção na região do infravermelho (teórico) foi possível constatar a presença das frequências de estiramento do grupo O–H da água ($\nu_{\text{O-H}}$) (localizadas em 3805 e 3765 cm^{-1} (assimétrico) e 3682 e 3568 cm^{-1} (simétrico)) e do grupo O–H alcoólico ($\nu_{\text{O-H}}$) da molécula (localizadas em 3739, 3641 e

3631 cm^{-1}). A frequência de dobramento do grupo O–H da água ($\delta_{\text{O-H}}$) foi visualizada em 1631 e 1618 cm^{-1} e as mesmas frequências para o grupo O–H alcoólico ($\delta_{\text{O-H}}$) foram observadas em 1386 e 1379 cm^{-1} . As frequências de estiramento do grupo C–OH ($\nu_{\text{C-OH}}$) estavam presentes em 1075 e 1073 cm^{-1} .

Figura 64 – Espectros de absorção na região do infravermelho para o mandelato de ítrio(III) (preto: experimental; vermelho: teórico).



Os cálculos químico-quânticos para os compostos em questão possibilitaram a verificação da distância e dos ângulos de ligação entre átomos presentes nas moléculas, assim como determinar a mais estável dentre as possíveis estruturas. Os dados de energia fornecidos pelos cálculos indicaram que a molécula de mandelato de lantânio(III) cuja coordenação é realizada pelos oxigênios do grupo carboxilato (Figura 59 (a)) possui menor energia, sendo aproximadamente 5,74 kcal mol^{-1} mais estável que a sua análoga (Figura 59 (b)), que é coordenada pelos oxigênios do grupo carboxilato e da hidroxila do carbono α (grupo alcoólico do carbono benzílico).

Para o mandelato de ítrio(III), a molécula cuja coordenação é realizada pelo grupo carboxilato e pelo oxigênio alcoólico mais o oxigênio de um grupo carboxilato (Figura 60 (a)) possui a menor energia, sendo 10,8 kcal mol^{-1} mais estável que a sua análoga da Figura 60 (b).

Essa diferença de energia entre as moléculas de ambos os compostos pode ser explicada em função do maior impedimento estérico presente na estrutura das Figuras 59 (b) e 60 (b) e pelo efeito do raio iônico, onde os ligantes podem estar mais próximos entre si, afetando a intensidade das ligações de hidrogênio existentes na estrutura cristalina do composto.

Capítulo V – Conclusão

O presente trabalho forneceu resultados inéditos sobre a síntese e caracterização de mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III). Os dados provenientes das técnicas termoanalíticas e da titulação complexométrica permitiram estabelecer a estequiometria para compostos, cuja fórmula geral é $\text{Ln}(\text{L})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln representa os íons lantanídeos(III) e o ítrio(III), L representa o ligante mandelato e n é o número de moléculas de águas de hidratação do composto, onde $n = 0$ para Ce(III), $n = 1$ para La(III) e $n = 2$ para Pr(III) ao Lu(III) e Y(III).

Além da estequiometria, foi possível inferir dos dados termoanalíticos a estabilidade térmica dos compostos hidratados (I) e dos compostos anidros (II) e a temperatura final de sua decomposição térmica (III), que são dependentes da natureza do íon metálico e seguem a seguinte ordem:

(I) $\text{La} > \text{Sm} > \text{Eu} \cong \text{Gd} > \text{Pr} \cong \text{Nd} > \text{Tb} \cong \text{Dy} \cong \text{Ho} \cong \text{Er} \cong \text{Tm} \cong \text{Yb} \cong \text{Lu} \cong \text{Y}$

(II) $\text{La} > \text{Tb} \cong \text{Dy} \cong \text{Ho} \cong \text{Er} \cong \text{Tm} \cong \text{Yb} \cong \text{Lu} \cong \text{Y} > \text{Sm} \cong \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Pr} \cong \text{Nd} > \text{Ce}$

(III) $\text{Sm} \cong \text{Ho} > \text{Eu} > \text{Er} > \text{La} > \text{Nd} \cong \text{Y} > \text{Dy} > \text{Pr} > \text{Gd} \cong \text{Lu} > \text{Tm} > \text{Yb} > \text{Ce} > \text{Tb}$

A decomposição térmica dos mandelatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III) ocorre por meio de etapas consecutivas e/ou sobrepostas – conforme é possível visualizar em suas curvas TG–DTA simultâneas e TG/DTG – com liberação de água (próximo a 100 °C), de benzaldeído e de monóxido e dióxido de carbono provenientes da descarboxilação e da oxidação da matéria orgânica.

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram que os compostos sintetizados foram obtidos com baixa cristalinidade, com evidência de formação quatro séries isomórficas envolvendo os compostos de: (I) praseodímio e neodímio; (II) samário ao gadolínio; (III) térbio e disprósio; e (IV) hólmio ao itérbio.

Os dados experimentais de espectroscopia de absorção na região do infravermelho sugerem que os mandelatos metálicos se interagem de modo bidentado-quelante, sendo predominantemente iônicos. A similaridade entre os espectros de todos os compostos sintetizados, exceto lantânio e cério, sugere que eles estejam coordenados de maneira semelhante. Os dados teóricos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho auxiliaram a avaliação dos dados experimentais para a atribuição das principais bandas de absorção para os compostos deste trabalho, além de fornecerem dados relativos à distância entre átomos, ângulos de ligação, energia e estabilidade.

Referências

- 1 BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 13th ed. Whitehouse Station, 1996.
- 2 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **SciFinder**. Columbus, c2013. Disponível em: <<https://scifinder.cas.org>>. Acesso em: 16 jan. 2013.
- 3 HERMITTE, R. Aged skin, retinoids, and alpha hydroxy acids. **Cosmetics and Toiletries**, v. 107, p. 63-67, 1992.
- 4 FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Alpha hydroxy acids in cosmetics**: safety and regulatory information. 2013. Disponível em: <<http://www.fda.gov/cosmetics/productingredientsafety/selectedcosmeticingredients/ucm107940.htm>>. Acesso em: 04 dez. 2013.
- 5 NARDIN, P.; GUTERRES, S. S. Alfa-hidroxiácidos: aplicações cosméticas e dermatológicas. **Caderno de Farmácia**, v. 15, n. 1, p. 7-14, 1999.
- 6 PUTTEN, P. L. Mandelic acid and urinary tract infections. **Antonie van Leeuwenhoeck**, v. 45, p. 622-23, 1979.
- 7 TAYLOR, M. B. Summary of mandelic acid for the improvement of skin conditions. **Cosmetic Dermatology**, v. 21, p. 26-28, 1999.
- 8 DAGDAR, A.; CHOPPIN, G. R. The complexation of lanthanide ions with mandelate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, p. 1297-1301, 1972.
- 9 YANPING, R.; LI, Z.; KAIYU, Y.; YU, L.; LIUFANG, W. Calorimetric titration of complexation of seven lanthanide mandelates with 1,10-phenanthroline. **Polyhedron**, v. 15, n. 13, p. 2231-2235, 1996.
- 10 THUN, H.; VERBEEK, F.; VANDERLEEN, W. The stability of some lanthanide complexes with mandelate and atrolactate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, p. 1949-1954, 1966.
- 11 POWELL, J. E.; NEILLIE, W. F. S. The successive formation constants and proposed models of the lighter lanthanide mandelates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, p. 2371-2375, 1967.
- 12 YANPING, R.; LI, Z. Studies on the kinetics of complexation of seven lanthanide mandelates with 1,10-phenanthroline. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 599-606, 1999.
- 13 KRASOVSKAYA, T. A.; PIRKES, S. B. Synthesis and study of the properties of yttrium subgroup rare earth phenylhydroxyacetates. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 17, n. 6, p. 1509-1512, 1972.

- 14 BROMANT, C.; NIKA, W.; PANTENBURG, I.; MEYER, G. Synthesis and crystal structures of $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ and $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. **Zeitschrift fuer Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences**, v. 60, n. 7, p. 753-757, 2005.
- 15 BABIJ, M.; MONDRY, A. Synthesis, structure and spectroscopic studies of europium complex with S(+)-mandelic acid. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 12, p. 1188-1191, 2011.
- 16 BABIJ, M.; STARYNOWICZ, P.; MONDRY, A. Structural and spectroscopic studies of neodymium complexes with S(+)-mandelic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 1006, p. 672-677, 2011.
- 17 LIN, M.; YAN, S.; YANG, Y.; PAN, W. Preparation and structural analysis of lanthanide complexes with α -hydroxy-phenyl-acetic acid and 1,10-phenanthroline as ligands. **Journal of Donghua University**, v. 25, n. 3, p. 340-344, 2008.
- 18 KOPPIKAR, D. K.; SOUNDARARAJAN, S. Bonding trends in lanthanides mandelates. **Bulletin des Societes Chimiques Belges**, v. 90, n. 11, p. 1109-1114, 1981.
- 19 PLYUSHCHEV, V. E.; NADEZHDA, G. V.; LOSEVA, G. S.; PODKOPAEVA, I. V. Lanthanum, neodymium and yttrium mandelates. **Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya**, v. 15, n. 3, p. 447-449, 1972.
- 20 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- 21 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 22 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**: inorganic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2006. 263 p.
- 23 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 452 p.
- 24 CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Terras Raras**. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in_news=829&boletim=38>. Acesso em: 10 out. 2013.
- 25 DALTRO, A. L. A guerra mineral. **Veja**, v. 45, n. 12, p. 94-95, mar. 2012.
- 26 GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; TREU FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 536, p. 6-14, 2012.
- 27 GOMES, D. J. C.; CAIRES, F. J.; LIMA, L. S.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 533, p. 16-21, 2012.

- 28 NASCIMENTO, A. L. C. S. do; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 575, p. 212-218, 2014.
- 29 SILVA, R. C.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of alkaline earth glycolate, except beryllium and radium. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 170-174, 2013.
- 30 GOMES, D. J. C.; CAIRES, F. J.; LIMA, L. S.; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of α -hydroxyisobutyric acid, sodium α -hydroxyisobutyrate and its compounds with some bivalent transition metal ions. **Thermochimica Acta**, v. 564, p. 7-12, 2013.
- 31 CAIRES, F. J.; GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal behavior and spectroscopic study of trivalent lanthanide and yttrium(III) α -hydroxyisobutyrate, in solid state. **Thermochimica Acta**, v. 569, p. 8-16, 2013.
- 32 LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; GIGANTE, A. C.; GOMES, D. J. C.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state compounds of heavy trivalent lanthanide succinates. **Thermochimica Acta**, v. 557, p. 31-36, 2013.
- 33 CAIRES, F. J.; LIMA, L. S.; GOMES, D. J. C.; GIGANTE, A. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 1, p. 349-355, 2013.
- 34 ROUQUEROL, J.; WADSON, I.; HAINES, P. J. Developments in nomenclature. In: GALLAGHER, P.; BROWN, M. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 5, cap. 2, p. 21-62.
- 35 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. 814 p.
- 36 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.
- 37 HAINES, P. J. (Ed.). **Principles of thermal analysis and calorimetry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. 220 p.
- 38 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Difração. In: _____. **Fundamentos de física 4**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. Cap. 36, p. 129-131.
- 39 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Espectroscopia no infravermelho. In: _____. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012. Cap. 2, p. 15-30.

- 40 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- 41 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.
- 42 SIQUEIRA, A. B. **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos 2-metoxibenzoatos de lantanídeos no estado sólido**. 2008. 124 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 43 DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 44 HARRIS, D. C. Titulações com EDTA. In: _____. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. Cap. 13, p. 251-258.
- 45 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society**, n. 17, p. 634, 1964. Special issue.
- 46 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.
- 47 VOGEL, A. I. **Vogel's textbook macro and semimicro qualitative inorganic analysis**. 5th ed. New York: Longman, 1979. p. 42.
- 48 FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations: an introduction to theory and practice**. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144 p.
- 49 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, p. 69-89, 1951.
- 50 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- 51 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **GridUnesp**: sobre o NCC, história e introdução. Disponível em: <<http://www.unesp.br/portal#!/gridunesp/sobre-o-ncc/historia/>>. Acesso em: 09 out. 2013.
- 52 MARQUES, R. N.; MELIOS, C. B.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methylbenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides and yttrium (III). **Thermochimica Acta**, v. 395, p. 145-150, 2003.
- 53 RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid 4-methoxybenzoates of heavier trivalent lanthanides. **Thermochimica Acta**, v. 491, p. 149-155, 2006.

54 DAMETTO, P. R.; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid state 3-methoxybenzoate of lighter trivalent lanthanides. **Eclética Química**, v. 32, p. 17-21, 2007.

55 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electrondensity. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 37, p. 785-789, 1988.

56 FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A. Jr.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 09**. Revision A. 02. Wallingford: Gaussian, 2009.

57 GOODSON, D. Z.; SARPAL, S. K.; WOLFSBERG, M. Influence on isotope effect calculations of the method of obtaining force constants from vibrational data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 5, p. 659-663, 1982.

58 SCHELEGEL, H. B. Some practical suggestions for optimizing geometries and locating transitions states. In: BERTRÁN, J.; CSIZMADIA, I. G. (ED.). **New theoretical concepts for understanding organic reactions**. Amsterdam: Academic Press, 1989. p. 33-53.

59 DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView**. Version 5.0.8. Shawnee Mission: Semichem, 2000-2008.

Apêndice A – Cálculo da estequiometria dos compostos sintetizados

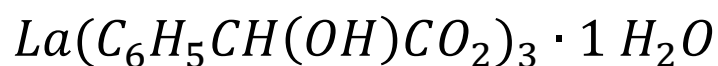
A estequiometria dos compostos sintetizados foi determinada a partir dos dados obtidos na curva TG (Tabela 7) e conforme demonstrado abaixo. No caso, tem-se como exemplo o cálculo para o composto de lantânio, porém os cálculos são idênticos para todos os compostos.

$$H_2O = \frac{3,08 \%}{18,02} = \frac{0,1709}{0,1642} = 1,04 \cong 1,0$$

$$Ligante = \frac{70,17 \%}{143,15} = \frac{0,4902}{0,1642} = 2,99 \cong 3,0$$

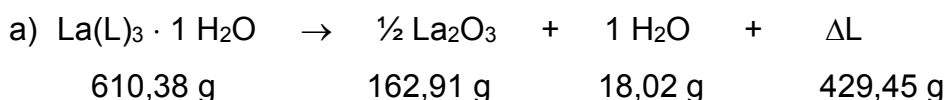
$$\frac{1}{2}La_2O_3 = \frac{26,75 \%}{162,91} = \frac{0,1642}{0,1642} \cong 1,0$$

Portanto, a estequiometria será:



Apêndice B – Cálculo para obtenção da quantidade de carbono (%) e hidrogênio (%) por meio das curvas TG

- 1) Para os compostos cuja formação de óxido como resíduo final seja do tipo Ln_2O_3 .
Exemplos: compostos de a) lantânio (uma molécula de água) e b) neodímio (duas moléculas de água).

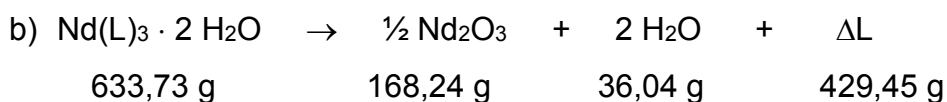


Para o mandelato de lantânio, a porcentagem de carbono é:

<u>ΔL</u>	<u>Carbono</u>	
429,45 g	288,24 g	
70,17 %	% C	% C = 47,09 %

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

<u>$\Delta\text{L} + \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Hidrogênio</u>	
447,47 g	23,23 g	
73,25 %	% H	% H = 3,80 %



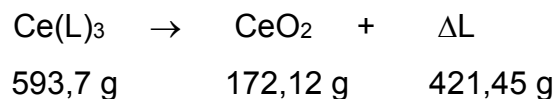
Para o mandelato de neodímio, a porcentagem de carbono é:

<u>ΔL</u>	<u>Carbono</u>	
429,45 g	288,24 g	
67,78 %	% C	% C = 45,48 %

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

<u>$\Delta\text{L} + \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Hidrogênio</u>	
465,49 g	25,25 g	
73,52 %	% H	% H = 3,98 %

2) Para o composto de cério (anidro, com formação de CeO_2 como resíduo final):



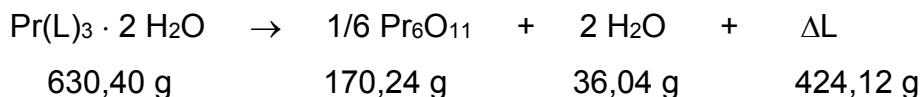
A percentagem de carbono é:

<u>ΔL</u>	<u>Carbono</u>	
421,45 g	288,24 g	
71,14 %	% C	% C = 48,66 %

A percentagem de hidrogênio corresponde a:

<u>$\Delta\text{L} + \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Hidrogênio</u>	
421,45 g	21,21 g	
71,14 %	% H	% H = 3,58 %

3) Para o composto de praseodímio (dihidratado, com formação de Pr_6O_{11} como resíduo final):



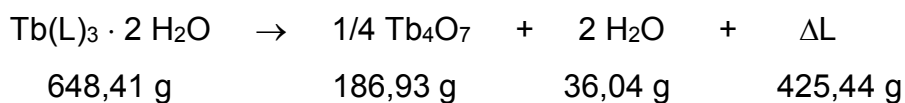
A percentagem de carbono é:

<u>ΔL</u>	<u>Carbono</u>	
424,12 g	288,24 g	
67,01 %	% C	% C = 45,54 %

A percentagem de hidrogênio corresponde a:

<u>$\Delta\text{L} + \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Hidrogênio</u>	
460,16 g	21,21 g	
72,79 %	% H	% H = 3,99 %

- 4) Para o composto de térbio (dihidratado, com formação de Tb₄O₇ como resíduo final):



A porcentagem de carbono é:

<u>ΔL</u>	<u>Carbono</u>	
425,44 g	288,24 g	
64,97 %	% C	% C = 44,02%

A porcentagem de hidrogênio corresponde a:

<u>$\Delta\text{L} + \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>Hidrogênio</u>	
461,48 g	25,25 g	
70,58 %	% H	% H = 3,86 %

Observações

- L corresponde ao ligante (íon mandelato, C₆H₅CH(OH)CO₂⁻) e ΔL corresponde à perda de ligante decorrente da decomposição térmica, para todos os compostos.

Os valores de:

- 288,24 g para o elemento carbono corresponde à quantidade de carbono presente nos íons mandelato ligados ao lantânio (24 átomos de carbono);
- 21,21 g para o elemento hidrogênio corresponde aos 21 átomos de hidrogênio no ligante;
- 23,23 g para o elemento hidrogênio, a 21 átomos de hidrogênio no ligante e 2 átomos de hidrogênio na molécula de água do composto monohidratado (lantânio);
- 25,25 g para o elemento hidrogênio, a 21 átomos de hidrogênio no ligante e 4 átomos de hidrogênio em 2 moléculas de água do composto (dihidratado).