

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

Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos glicolatos de
lantanídeos e ítrio no estado sólido.

DANILO JOSÉ COURA GOMES

Tese de Doutorado
2016

DANILO JOSÉ COURA GOMES

Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos glicolatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.

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

Orientador: Massao Ionashiro

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

G633s Gomes, Danilo José Coura
 Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico
 dos glicolatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido / Danilo José
 Coura Gomes – Araraquara : [s.n], 2016
 128 f. : il.

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

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

DANILO JOSÉ COURA GOMES

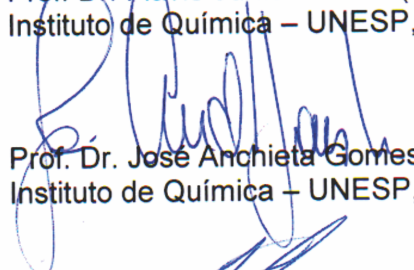
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 17 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA



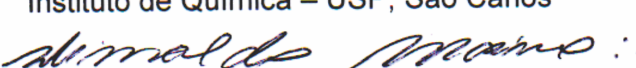
Prof. Dr. Flávio Junior Caires (Co-orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



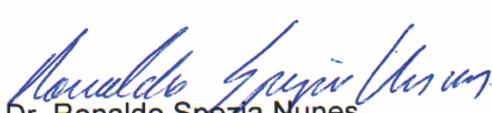
Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Salvador Claro Neto
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Glimaldo Marino
Centro Universitário da Fundação Educacional Guaxupé – UNIFEG, Guaxupé



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

Danilo José Coura Gomes

Curriculum Vitae

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Danilo José Coura Gomes

Filiação: Valdez Juval Rocha Gomes e Glória Cele Coura Gomes

Data de Nascimento: 03/08/1983

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Casado

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2013-2016

Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos glicolatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.

Ano de defesa: 2016

Orientador: Massao Ionashiro

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

2011-2013 Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos mandelatos de alguns metais de transição bivalentes, no estado sólido.

Orientador: Massao Ionashiro.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

2003-2009 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Federal do Piauí.

3. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. SILVA, R. C.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; COLMAN, T. A. D.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid alkali metal mandelates in pyrolytic and oxidant atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print)*, v. 117, p. 157-161, 2015.
2. GIGANTE, A. C.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; Lima, L. S.; TREU-FILHO, O.; PIVATTO, M.; Ionashiro, M. Spectroscopic study and thermal behavior of trivalent lanthanides and yttrium(III) chelates of EDTA using TG-DSC, FTIR, and TG-DSC coupled to FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.115, p.127-135, 2014.
3. SILVA, R. C.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; COLMAN, T. A. D.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, and thermal study of solid-state alkaline earth metal mandelates, except beryllium and radium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.11, p. 217 - 221, 2014.
4. **GOMES, D. J. C.**; CAIRES, F. J.; SILVA, R. C.; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization, thermal and spectroscopic studies of solid glycolate of light trivalent lanthanides, except promethium. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 587, p. 33-41, 2014.
5. COLMAN, T. A. D.; **GOMES, D. J. C.**; CAIRES, F. J.; FILHO, O. T.; SILVA, R. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal and spectroscopic study of light lanthanide nicotinate, in the solid state. *Thermochimica Acta (Print)*, v.591, p.111-118, 2014.
6. NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 575, p. 212-218, 2014.

7. CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Thermal investigation and infrared evolved gas analysis of solid trivalent lanthanide and yttrium α -hydroxyisobutyrate in N_2 and CO_2 atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Print)*, v.107, p. 313-322, 2014.
8. LIMA, L. S.; CAIRES, F. J.; GIGANTE, A. C.; **GOMES, D. J. C.**; SIQUEIRA, A. B.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state compounds of heavy trivalent lanthanide succinates. *Thermochimica Acta (Print)*, v.557, p. 31-36, 2013.
9. SILVA, R. C.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.**; GIGANTE, A. C.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies of alkaline earth glycolate, except beryllium and radium. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 573, p. 170-174, 2013.
10. **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 CO_2 and N_2 atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.111, p. 57 - 62, 2013.
11. CAIRES, F. J.; GIGANTE, A. C.; **GOMES, D. J. C.**; TREU-FILHO, O.; IONASHIRO, M. Synthesis, thermal behavior and spectroscopic study of trivalent lanthanide and yttrium(III) α -hydroxyisobutyrate, in solid state. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 569, p. 8-16, 2013.
12. CAIRES, F. J., LIMA, L. S., **GOMES, D. J. C.**, GIGANTE, A. C., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Thermal and spectroscopic studies of solid oxamate of light trivalent lanthanides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 111, p. 349 - 355, 2013.
13. CAIRES, F. J., **GOMES, D. J. C.**, GIGANTE, A. C., LIMA, L. S., CARVALHO, C. T., IONASHIRO, M. Thermal behavior of malonic acid, sodium malonate and its compounds with some bivalent transition metal ions in dynamic N_2 and CO_2 atmospheres. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 2, p. 12 - 16, 2013.

14. **GOMES, D. J. C.**, CAIRES, F.J., LIMA, L.S., GIGANTE, A.C., IONASHIRO, M.
Thermal behaviour of α -hydroxyisobutyric acid, sodium α -hydroxyisobutyrate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta* (Print), v. 564, p. 7 - 12, 2013.
15. 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.
16. GIGANTE, A.C., **GOMES, D. J. C.**, LIMA, L.S., CAIRES, F.J., TREU-FILHO, O., IONASHIRO, M. Synthesis, thermal properties and spectroscopic study of solid mandelate of light trivalent lanthanides. *Thermochimica Acta* (Print), v. 536, p. 6 - 14, 2012.
17. **GOMES, D. J. C.**, CAIRES, F.J., LIMA, L.S., GIGANTE, A.C., IONASHIRO, M.
Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions. *Thermochimica Acta* (Print), v. 533, p. 16 - 21, 2012.

3.2. LIVROS PUBLICADOS

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; **GOMES, D. J. C.** *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial*. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.

3.3. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO EXPANDIDO)

1. Nascimento, A. L. C.; Caires, F. J.; Gigante, A. C.; Ionashiro, M.; **Gomes, D. J.C.** Thermal behaviour of nicotinic acid, sodium nicotinate and its compounds with some bivalent transition metal ions. 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro-RJ, 2013.

2. Caires, F. J.; **Gomes, D. J. C.**; Nascimento, A. L. C.; Gigante, A. C.; Lima, L.S.; Silva, R. C. Síntese, Caracterização e estudo termoanalítico dos oxamatos de Tb(III), Dy(III), Ho(III) e Er(III). 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro-RJ, 2013.
3. Silva, R. C.; Caires, F. J.; **Gomes, D. J. C.**; Nascimento, A. L. C.; Lima, L. S.; Ionashiro, M. Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos mandelatos de metais alcalinos no estado sólido. 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro-RJ, 2013.
4. **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A. C.; Nascimento, A. L. C.; Lima, L.S.; Silva, R. C.; Ionashiro, M. Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos glicolatos de La(III), Ce(III) e Pr(III). 53° Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro-RJ, 2013.
5. Nascimento, A. L. C.; 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. VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.
6. Gigante, A. C.; **Gomes, D. J. C.**; Lima, L.S.; Caires, F. J.; Ionashiro, M. Comportamento Térmico dos quelatos de Cério, Samário, Gadolínio e Lutécio do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.
7. Silva, R. C.; Caires, F. J.; **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A. C.; Ionashiro, M. Thermal behavior and spectroscopic studies os resveratrol. VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.
8. Lima, L.S.; Caires, F. J.; **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A.C; Carvalho, C. T.; Ionashiro, M. Estudo do comportamento térmico dos malonatos de Ni(II) e Cu(II) em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico. VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.

9. Caires, F. J.; **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A.C; Nascimento, A. L. C. S.; Lima, L.S.; Silva, R. C.; Ionashiro, M. Synthesis, characterization and thermal behavior study of solid alfa-hydroxyisobutyrate of light trivalent lanthanide. VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.
10. **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A.C; Caires, F. J.; Nascimento, A. L. C. S.; Lima, L.S.; Silva, R. C.; Ionashiro, M. Síntese e estudo do comportamento térmico dos alfa-hidroxi-isobutiratos de Lantânio, Cério e samário em atmosfera de gás carbônico. VI Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2013.
11. Caires, F. J.; Lima, L.S.; **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A.C; Ionashiro, M. Estudo do comportamento térmico dos oxamatos de Tm(III) e Yb(III). 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE, 2012.
12. 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. 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE, 2012.
13. **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A.C; Caires, F. J.; IONASHIRO, M.; Lima, L. S. Síntese, propriedades térmicas e estudos espectroscópicos dos mandelatos de Mn(II), Fe(II) e Co(II) no estado sólido. 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE, 2012.
14. **Gomes, D. J. C.**; Gigante, A. C.; Caires, F.J.; Lima, L.S.; Ionashiro, M. Síntese, caracterização e estudos termoanalíticos de mandelatos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2011.
15. 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). V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2011.

16. 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. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2011.
17. 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. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP, 2011.

4. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. 53º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro-RJ, 2013.
2. 52º Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE, 2012.
3. V Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termoanalíticas, São Carlos-SP 2011.

DEDICATÓRIA

- ✓ *A Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida*
- ✓ *Dedico este trabalho aos meus amados pais: Valdez Juval Rocha Gomes e Glória Cele Coura Gomes*
- ✓ *Ao meu tesouro e grande amor da minha vida, meu filho Danilo Manoel de Sousa Gomes*
- ✓ *À minha querida e amada esposa Syenna Veloso de Sousa Gomes*
- ✓ *Aos meus irmãos Jorge Augusto Coura Gomes e Valdez Juval Rocha Gomes Filho pela união, carinho e amizade.*
- ✓ *Aos meus avós: Maria Costa Coura (Em memória), José Rodrigues Coura (Em memória), José Juval Augustino Gomes (Em memória) Iraci da Rocha Gomes pelos ensinamentos de vida desde criança.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus por tudo que ele fez em minha vida e a Nossa Senhora do Perpétuo do Socorro que sempre me acompanhou iluminando o meu caminho.
- ✓ Aos meus pais e irmãos que estiveram sempre ao meu lado, dando força e incentivo em todos os momentos difíceis, principalmente quando cheguei para morar aqui em Araraquara-SP sem bolsa e, chegar ao fim de mais um obstáculo na minha vida.
- ✓ Para realização de mais uma etapa na minha vida, o maior agradecimento também vai para o meu orientador Massao, (Para meus amigos mais próximo digo, pai Massao) que sempre me ajudou me tratando de forma companheira e visando sempre o meu sucesso na vida profissional. Não se pode dizer que sua orientação foi apenas restrita a tese, mas sim pelo que passou durante esses quatro anos e meio. Quando eu vim para o IQ iniciar meu mestrado fiquei muito assustado pela minha deficiência em química, e principalmente a falta de experiência no laboratório, graças à paciência do Massao e de todos os companheiros de laboratório pude, aos poucos, ir suprimindo minhas deficiências e adquirindo novos conhecimentos.
- ✓ Ao meu grande amigo Flávio (Boi), pelos conselhos, parceria, ajuda inicial, ajudas computacionais, pelos ensinamentos relacionados a utilização dos equipamentos e discussões de química.
- ✓ Para meus amigos de Teresina: Glaysson, Marcos, Sílvio, Ézio, Joaldo, Railson Rosevelt, Guilherme dentre outros pela amizade.
- ✓ Aos amigos do grupo LATIG: Andréa, Gilbert, Lili, Cláudio, Adriano e André, Chicão, Zé (recém chegado) e William (recém chegado) pelas excelentes discussões que muitos contribuíram para o meu aprendizado.
- ✓ Aos meus sogros Jafre e Rejane por toda ajuda e carinho.

- ✓ Ao pessoal da seção de Pós-Graduação, em particular a Sandra, Célia e Wennia pelo atendimento atencioso.
- ✓ Ao Oswaldo pela realização dos cálculos teóricos.
- ✓ Aos técnicos do Instituto de Química, principalmente ao Ricardo pelas análises de DRX, pela ajuda e atenção.
- ✓ Ao pessoal da Biblioteca do Instituto de Química pelo auxílio sempre prestado de maneira eficiente.
- ✓ Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara – São Paulo.
- ✓ A CNPq, pela bolsa concedida.
- ✓ Aos órgãos de fomento à pesquisa, FAPESP, CAPES e CNPq.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein

RESUMO

Foram sintetizados, no estado sólido, os compostos $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo que Ln representa os lantanídeos trivalentes (La ao Lu) e o ítrio(III) e o L representa o glicolato ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$). Os compostos foram sintetizados por adição de ligeiro excesso do ácido glicólico com carbonato básico de lantanídeos e ítrio, sob agitação e aquecimento. A caracterização dos compostos foi realizada utilizando técnicas como difratometria de raios X pelo método do pó, complexometria e as técnicas termoanalíticas como termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC) e termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR). Também foram realizados cálculos teóricos para a elaboração de modelos estruturais mais prováveis e energeticamente favoráveis dos compostos sintetizados e a partir dessas estruturas foram gerados os espectros teóricos de infravermelho, para isso foram aplicados métodos da Teoria do Funcional de Densidade Eletrônica (DFT). Os resultados forneceram informações sobre o comportamento térmico, cristalinidade, estequiometria, sítios de coordenação e também pode identificar os principais produtos gasosos liberados durante o aquecimento dos compostos estudados.

Palavras-chave: Lantanídeos, Glicolato, Comportamento térmico.

ABSTRACT

Solid-state $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds, where Ln stands for trivalent lanthanides (La to Lu) or yttrium(III) and L is glycolate ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^-$) have been synthesized. The compounds were synthesized by addition of slight excess of glycolic acid with basic carbonate of yttrium and lanthanides, under stirring and heating. The characterization of the compounds was performed using X-ray powder diffractometry, complexometry and thermoanalytical techniques such as simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC) and thermogravimetry coupled to absorption spectroscopy in the region of infrared with Fourier transform (TG-FTIR). Theoretical calculations were also performed to elaborate more probable and energetically favorable structural models of the synthesized compounds and from these structures the theoretical infrared spectra were generated, with the application of methods of Functional Theory of Electron Density (DFT). The results provided information about thermal behaviour, crystallinity, stoichiometry, coordination sites and could also identify the main gaseous products released during heating of the compounds studied

Keywords: lanthanides; glycolate; thermal behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do ácido glicólico.....	37
Figura 2. Os modos mais comuns de coordenação do grupo carboxilato.....	43
Figura 3. TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.....	52
Figura 4. Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos..	53
Figura 5. Difrátogramas de raios X dos compostos da série dos leves.....	55
Figura 6. Difrátogramas de raios X dos compostos da série dos pesados.....	56
Figura 7. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de lantânio.....	57
Figura 8. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de európio.....	58
Figura 9. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de ítrio.....	58
Figura 10. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do Ácido.....	59
Figura 11. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de sódio.....	59
Figura 12. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de lantânio (a) e espectro de IR teórico (a*)	60
Figura 13. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de cério.....	60
Figura 14. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de praseodímio.....	61
Figura 15. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de neodímio.....	61
Figura 16. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de samário.....	62
Figura 17. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de európio (a) e espectro de IR teórico (a*)	62
Figura 18. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de gadolínio.....	63
Figura 19. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de térbio.....	63
Figura 20. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de disprosio.....	64

Figura 21. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de hólmio.....	64
Figura 22. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de érbio.....	65
Figura 23. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de túlio.....	65
Figura 24. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de itérbio.....	66
Figura 25. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de lutécio.....	66
Figura 26. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de ítrio (a) e espectro de IR teórico (a*)	67
Figura 27. Curvas TG de todos os compostos.....	73
Figura 28. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de lantânio (m = 10,026 mg)..	74
Figura 29. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de lantânio (m = 10,026 mg ..	74
Figura 30. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de cério (m = 10,070 mg)	76
Figura 31. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de cério (m = 10,070 mg)	76
Figura 32. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de praseodímio (m = 10,068 mg)	78
Figura 33. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de praseodímio (m = 10,068 mg)	78
Figura 34. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de neodímio (m = 10,046 mg)	80
Figura 35. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de neodímio (m = 10,046 mg)	80
Figura 36. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de samário (m = 10,090 mg)..	82
Figura 37. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de samário (m = 10,090 mg)..	82
Figura 38. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de európio (m = 10,078 mg)..	84
Figura 39. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de európio (m = 10,078 mg)..	84
Figura 40. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de gadolínio (m = 10,073 mg).....	86
Figura 41. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de gadolínio (m = 10,073 mg)	86
Figura 42. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de térbio (m = 10,065 mg).....	88

Figura 43. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de térbio (m = 10,065 mg).....	88
Figura 44. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de disprósio (m = 10,024 mg)	91
Figura 45. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de disprósio (m = 10,024 mg)	91
Figura 46. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de hólmio (m = 10,007 mg)....	92
Figura 47. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de hólmio (m = 10,007 mg) ...	92
Figura 48. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de érbio (m = 10,034 mg)	93
Figura 49. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de érbio (m = 10,034 mg)	93
Figura 50. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de túlio (m = 10,037 mg)	94
Figura 51. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de túlio (m = 10,037 mg)	94
Figura 52. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de ítrio (m = 10,066 mg)	95
Figura 53. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de ítrio (m = 10,066 mg)	95
Figura 54. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de itérbio (m = 10,068 mg)	98
Figura 55. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de itérbio (m = 10,068 mg)	98
Figura 56. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de lutécio (m = 10,070 mg) ...	99
Figura 57. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de lutécio (m = 10,070 mg) ...	99
Figura 58. Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do glicolato de gadolínio.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos lantanídeos e seus íons mais comuns.....	34
Tabela 2. Algumas aplicações em química das técnicas termoanalíticas.....	39
Tabela 3. Principais reagentes e procedência.....	47
Tabela 4. Dados espectroscópicos experimentais para o glicolato de sódio e seus compostos com íons lantanídeos trivalentes.....	68
Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observadas nas curvas TG-DSC dos compostos.....	102
Tabela 6. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

L	Glicolato
EDTANa ₂ ·2H ₂ O	Etilenodiaminotetraacetato de sódio
TG	Termogravimetria
EGA	Análise de Gases Liberados
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
Ln	Lantanídeos
dQ/dT	Fluxo de calor
T	Temperatura
ATR	Reflectância total atenuada
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LATIG	Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito
G	Grama
°C	Graus Celsius
K	Kelvin
pH	Potencial hidrogeniônico
Mg	Miligrama
λ	Comprimento de Onda
min	Minuto
Å	Angstrom
θ	Intervalo de temperatura
ΔT	Variação de Temperatura
dQ	Derivada do Calor
dT	Derivada da Temperatura
kV	Quilovolts
mA	Miliámpere
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	Estiramento assimétrico do grupo carboxilato
$\nu_s(\text{COO}^-)$	Estiramento simétrico do grupo carboxilato
IV	Infravermelho
Δm	Variação de massa

Δv	Diferença entre os valores dos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato
Fr	Fraco
F	Forte
L	Largo
M	Médio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	33
1.1 Terras raras (TR)	33
1.2 Ácido glicólico.....	37
1.3 Análise Térmica	39
1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	41
2. OBJETIVOS.....	45
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Reagentes.....	47
3.2 Síntese dos compostos.....	48
3.2.1. Preparo dos cloretos ou nitratos metálicos	48
3.2.2. Avaliação da rota de síntese	48
3.2.3. Via sal	48
3.2.4. Via carbonato básico.....	49
3.3. Análise dos Compostos Preparados.....	50
3.3.1. Complexometria	50
3.3.2. Difratomia de raios X	50
3.3.3. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG-DSC)	51
3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	52
3.3.5 Análise dos gases liberados	52
3.3.6. Estratégia computacional	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Difrátogramas de raios X.....	55
4.2. Modelagem molecular, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cálculo teórico	56
4.3 Análise térmica dos compostos.....	71
4.3.1. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas	
(TG-DSC)	71
4.3.1.1. Composto de lantânio	74
4.3.1.2. Composto de cério	76
4.3.1.3. Composto de praseodímio	78
4.3.1.4. Composto de neodímio	80

4.3.1.5. Composto de samário	82
4.3.1.6. Composto de európio	84
4.3.1.7. Composto de gadolínio	86
4.3.1.8. Composto de Térbio	88
4.3.1.9. Composto de Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio e Ítrio	91
4.3.1.10. Composto de Itérbio e Lutécio	98
4.4. Resultados Analíticos e Termoanalíticos	105
4.5. Análise dos produtos gasosos	107
5. CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS.....	111
APÊNDICE – A	115
APÊNDICE – B	123
APÊNDICE – C	125

1. Introdução

1.1 Terras raras (TR)

As terras raras são, de acordo com a IUPAC, um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos (Ln), elementos com número atômico entre 57 e 71, ou seja, do lantânio (La) ao lutécio (Lu), aos quais se juntam o escândio (Sc, $Z = 21$) e o ítrio (Y, $Z = 39$), elementos que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes¹.

Esta nomenclatura (terras raras) tem origem devido a forma em que estes elementos ocorrem na natureza, na forma de mistura óxidos, que antigamente eram conhecidas como “terras”, e o termo raras se dá ao fato de que acreditava-se que estes elementos fossem bastante escassos, contudo nos dias atuais sabemos que estes elementos não são tão raros assim, com exceção do promécio. Na natureza o cério (Ce), primeiro terra rara descoberto, é o mais abundante com concentração aproximada de 44 ppm, enquanto o menos abundante entre as terras raras é o túlio (Tm) com concentração aproximada de 0,5 ppm. Em comparação com elementos como a prata (Ag, 0,07 ppm) e o bismuto (Bi, 0,008 ppm) pode-se observar que estes não são tão raros como se pensava antigamente².

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)³

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 elétron no subnível 4f e sim, no subnível 5d, pois este orbital 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 $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ ³.

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 ^{2,4}.

A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Deve-se mencionar ainda que o ítrio apresenta-se também como cátion tripositivo semelhante, com o núcleo de gás nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy⁵.

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. 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. 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 PrO_2 ⁵.

Uma característica peculiar das TR é a “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 do 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^{4,5}. Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{+3} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{+3} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns².

As TR são classificadas, de acordo com os conceitos de Pearson, como ácidos duros, por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores².

As camadas que participam das ligações dos elementos são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por adsorções e emissões ópticas) implica numa peculiaridade interessante dos íons de TR, relacionada com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção. Diferentemente dos metais de transição, os espectros dos terras raras trivalentes apresentam transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão, fato importantíssimo em aplicações tecnológicas que dependem da geração de imagens coloridas⁶.

As TR apresentam várias aplicações industriais e biológicas. Na indústria do vidro o cério é um dos elementos mais empregados. Este é utilizado como óxido a fim de oxidar o ferro presente no vidro (com exceção daqueles de alta qualidade óptica), deste modo o vidro que inicialmente era de coloração verde intensa (por causa do ferro) passa a ter uma coloração amarelo azulada. Para neutralizar este tom resultante é utilizado um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd para coloração azul violeta e Pr para cor verde².

A luminescência é outra característica importante das TR. Porém, como estes íons não absorvem tão bem a radiação, é necessário a adição de um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo que emite sua luminescência. Materiais muito luminescentes são chamados de fósforos e existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras que são utilizados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e verde. Esses materiais também são usados em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios γ e elétrons) etc².

Em sistemas biológicos os elementos de TR têm sido extensivamente estudados devido às duas propriedades excepcionais, principalmente, as

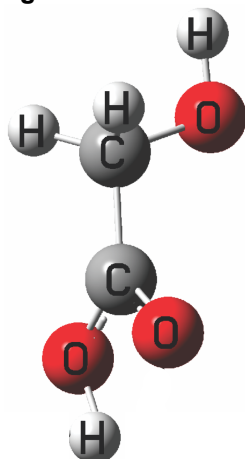
espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. São usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas².

1.2 Ácido glicólico

O ácido glicólico é um ácido carboxílico e estruturalmente o menor que pertence à classe dos ácidos alfa-hidroxi (compostos que apresentam um grupo carboxila e hidroxila na posição alfa), com fórmula molecular $C_2H_4O_3$ (Figura 1) e o ácido láctico também um alfa-hidroxi, apresenta três carbonos $C_3H_6O_3$. Este último pode converter-se em sua forma cetônica que é o ácido pirúvico.

O ácido málico e o ácido tartárico apresentam quatro carbonos, enquanto que, o ácido cítrico e o ácido glucônico consistem em seis carbonos⁷. O ácido mandélico e o ácido benzílico são derivados do ácido glicólico, enquanto que dois grupamentos carboxila são encontrados nos ácidos málico e tartárico⁸.

Figura 1. Fórmula estrutural do ácido glicólico.



Fonte: Próprio autor.

O ácido glicólico passou a ter um grande interesse para comunidade médica em relação ao cuidado estético do corpo que está crescendo rapidamente, pois esse ligante tem uma excelente capacidade para penetrar as camadas da pele, sendo assim, usado em produtos para cuidados da pele, em particular como "agente esfoliante".

A ideia de discutir a qualidade estética da pele tornou-se amplamente aceita e praticada. Uma gama de produtos tem sido anunciada como fontes de

rejuvenescimento, mas poucos deles apresentaram evidências científicas de eficácia comprovada. O conhecimento mais amplo e aprofundado sobre a estrutura e função da pele permitiu o desenvolvimento de produtos para o seu cuidado, apresentando apreciáveis efeitos benéficos sobre a mesma⁹. Tais avanços conduziram ao desenvolvimento de produtos cada vez melhores, porém, poucos ou nenhum deles representaram uma revolução na cosmetologia.

O mecanismo de ação dos alfa hidroxiácidos ainda não é totalmente conhecido¹⁰, mas sabe-se que é improvável que um receptor específico dos alfa hidroxiácidos estejam presentes nas células da pele⁹. Teorias atuais sugerem que baixas concentrações de alfa hidroxiácidos agem somente sobre a epiderme causando descamação, plastificação e promoção de diferenciação na epiderme normal e que, concentrações elevadas de alfa hidroxiácidos agem na epiderme e também na derme^{8,11}.

Nos últimos anos, as substâncias mais discutidas são os alfa hidroxiácidos. O emprego dos alfa hidroxiácidos foi introduzido em 1974 no tratamento tópico de ictiose. Atualmente, muitos produtos tópicos no mercado contêm um ou mais alfa hidroxiácidos como componentes principais das fórmulas¹².

Diversos trabalhos relativos ao derivado de compostos de ácido glicólico com alguns metais têm sido descritos na literatura. Nestes trabalhos foram relatados a complexação, a preparação, a estrutura cristalina, algumas aplicações, decomposição térmica, bem como o uso como precursor na síntese de outros¹³⁻¹⁸. Os trabalhos que envolvem glicolatos de lantanídeos mostraram o estudo estrutural dos glicolato de lantânio e gadolínio¹⁹, a síntese, caracterização e estrutura cristalina do lantânio, cério e neodímio envolvendo dois ligantes, glicolato e carbonato²⁰, a estrutura cristalina do glicolato de lutécio e disprósio²¹ e a síntese e estrutura de dois complexos de cério $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_2\text{O}_4)2.5(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_3)$ e $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_3)_4$ com ligantes oxalato e glicolato²².

Investigações envolvendo síntese, caracterização e estudos termoanalíticos de glicolatos de metais alcalinos terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba), têm sido realizadas no laboratório de análise térmica “Ivo Giolito” (LATIG), do IQ-Araraquara, UNESP²³ e uma análise da literatura mostra que não foram encontrados estudos termoanalíticos dos glicolatos de lantanídeos e ítrio no estado sólido.

1.3. Análise Térmica

Análise Térmica é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada²⁴. O desenvolvimento das técnicas termoanalíticas foi resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios. Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, consolidou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção, Tabela 2²⁵.

Tabela 2. Algumas aplicações em química das técnicas termoanalíticas.

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

Fonte: Ionashiro, (2014, p. 101)²⁵.

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

Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a massa da amostra é medida como uma função da temperatura. As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno²⁵.

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo.

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

Portanto, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra²⁵.

Análise Térmica Diferencial (DTA): técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Os sistemas térmicos diferenciais utilizam três termopares: um em contato com a amostra, outro em contato com a referência e um terceiro em contato direto com o bloco posicionado nas vizinhanças da parede do forno. Os termopares em contato com a amostra e a referência fornecem o sinal ΔT , enquanto o terceiro termopar é utilizado para registrar a temperatura T do forno, seja em linha contínua, seja em forma de pulsos periódicos e também para controlar a linearidade do aquecimento de acordo com o programa preestabelecido. As áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substâncias ativas presentes na amostra, que pode se apresentar pura, diluída com material inerte ou sob forma complexa^{25,26}.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): técnica na qual a diferença na razão do fluxo de calor entre uma amostra e um material referência é medida em função da temperatura. Na Análise Exploratória Diferencial (DSC) a propriedade

física medida é a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência termicamente inerte, ou mesmo um cadinho vazio, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um calorímetro. A curva DSC é um gráfico que relaciona $dQ/dT \times T$ ou dH/dT ²⁷.

Através das técnicas DTA e DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação-redução e outras²⁵.

Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos²⁵.

1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A região espectral do infravermelho (IR, do inglês infrared) compreende a radiação com número de onda que varia de cerca de 12800 a 10 cm^{-1} . O espectro de infravermelho é usualmente subdividido em três regiões, denominados IR próximo, IR médio e IR distante, de acordo com os tipos de aplicações e de instrumentação. A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 200 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio. Apesar disso, é verificado um grande interesse nas regiões do infravermelho próximo (12800 – 4000 cm^{-1}) e do infravermelho distante (200 – 10 cm^{-1})²⁸.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na identificação das funções químicas. Através dos diferentes modos vibracionais gerados por grupos funcionais ao absorverem radiação na região do infravermelho, em comprimentos de onda característicos, é possível determinar o grupo funcional existente no composto²⁹.

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois permite identificar as vibrações características do ligante e/ou ânions que geralmente ocorrem na região de média frequência (4000 – 600 cm^{-1}) e as vibrações características da ligação metal-ligante que aparecem na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}). A primeira região fornece informações sobre o efeito da coordenação na estrutura eletrônica do ligante, enquanto que abaixo de 600 cm^{-1}

proporciona informações diretas sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante. É difícil, no entanto, fazer atribuições equívocas das vibrações metal-ligante uma vez que a interpretação do espectro na região de baixa frequência é complicada pelo aparecimento das vibrações do ligante, bem como vibrações estruturais no caso dos espectros obtidos de compostos no estado sólido³⁰.

A análise do espectro vibracional de um composto permite verificar que as vibrações dos átomos envolvidos na complexação, ou próximos a estes, sofrem alterações na frequência de absorção e na intensidade, permitindo, dessa forma, avaliar o tipo de interação ocorrida. É importante o conhecimento dos espectros vibracionais dos ligantes antes da complexação para que as comparações possam ser estabelecidas³⁰.

Os espectros na região do infravermelho dos ácidos carboxílicos têm como característica principal os modos de vibração do grupo O–H e C=O. As vibrações de estiramento O–H ocorrem na região de 3570 a 3500 cm^{-1} (monômero) e de 3300 a 2500 cm^{-1} (dímero). A banda referente ao modo de vibração de estiramento do grupo C=O ocorre na região de frequência de 1760 cm^{-1} , no entanto, devido à formação de ligação de hidrogênio os ácidos carboxílicos existem como dímeros no estado sólido e líquido, isto faz com que a ligação C=O enfraqueça, provocando absorção em frequências mais baixas do que as observadas em monômeros, na região de 1720 – 1706 cm^{-1} ^{29,31}.

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} . O íon carboxilato pode se coordenar ao metal por uma das seguintes formas são apresentadas na Figura 2^{30,32}.

2. Objetivos

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

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

3. Parte experimental

3.1. Reagentes

Os principais reagentes utilizados, bem como as respectivas procedências, são listados na Tabela 3. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 3. Principais reagentes e procedência.

Reagentes	Procedência
Ácido glicólico (Sigma ultra, $\geq 99,0\%$)	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico, 37,0 % (m/m)	J. T. BAKER
Hidróxido de sódio, 99,0 %	MERCK
Óxido de lantânio (La_2O_3), 99,9%	MERCK
Nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,9%	Aldrich
Óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), 99,9%	Aldrich
Óxido de neodímio (Nd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de samário (Sm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de európio (Eu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de térbio (Tb_4O_7), 99,9%	Aldrich
Óxido de disprósio (Dy_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de hólmio (Ho_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de érbio (Er_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de túlio (Tm_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de itérbio (Yb_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de lutécio (Lu_2O_3), 99,9%	Aldrich
Óxido de ítrio (Y_2O_3), 99,9%	Aldrich
Acetato de amônio	MERCK
Hidrogenocarbonato de sódio	MERCK
EDTANa ₂ ·H ₂ O	MERCK
Alaranjado de xilenol	MERCK

Fonte: Próprio autor.

3.2. Síntese dos compostos

3.2.1. Preparo dos cloretos ou nitratos metálicos

As soluções dos cloretos metálicos foram preparadas a partir dos óxidos metálicos correspondentes (exceto o cério, que já se encontrava na forma de nitrato) pelo tratamento com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram evaporadas até próximo à secura, os resíduos redissolvidos em água destilada e novamente evaporados até próximo à secura, a fim de eliminar o excesso de ácido clorídrico. Os sólidos remanescentes foram dissolvidos em água destilada, transferidos para balões volumétricos e diluídos de modo a obter soluções 0,100 mol L⁻¹. O pH destas soluções foi ajustado para 5,0 pela adição de soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico. Em pH menores que 5,0 o ligante pode protonar-se durante a síntese e em pH acima de 6 pode ocorrer hidrólise destes metais. A solução aquosa de nitrato de cério (III) foi preparada por pesagem direta do seu sal.

3.2.2. Avaliação da rota de síntese

Para a determinação do procedimento de síntese mais adequado para obtenção dos compostos de glicolatos com pureza maior que 99,0%, rotas de síntese via carbonato básico e via sal (cloretos ou nitrato) de lantanídeos foram avaliadas. Para isso, os elementos de lantânio, cério e gadolínio trivalentes foram utilizados como representativos da série dos lantanídeos leves, uma vez que podem ocorrer diferenças no comportamento físico-químico entre os mais leves e os mais pesados da série devido, em parte, à diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico.

3.2.3. Via sal

No caso da síntese realizada via sal, os cloretos e nitrato metálicos foram preparados. Solução aquosa de glicolato de sódio foi preparada em diferentes pHs (7,0, 7,5, 8,0, 8,5 e 9,0) e concentrações (0,025, 0,05, 0,1 e 0,2 mol L⁻¹). Estas diferentes soluções dos ligantes foram adicionadas lentamente e sob agitação

constante às soluções dos metais. A mistura resultante foi mantida aquecida e com agitação por 20 minutos e nenhuma precipitação foi observada. Em seguida foi adicionado etanol à mistura ajudando na precipitação. No entanto, durante a lavagem com água para remoção dos íons cloretos ou nitrato houve a redissolução do precipitado, impossibilitando o isolamento do precipitado isento de contaminante. Outra tentativa foi realizada, utilizando como solução de lavagem etanol/água 50% (v/v), novamente houve perda por solubilização do precipitado e no pouco precipitado remanescente ainda foi observado a presença dos íons cloreto ou nitrato.

3.2.4. Via carbonato básico

Para esta síntese alíquotas das soluções preparadas como já descrito no item 3.2.1. foram transferidas para béqueres de forma alta (400 mL) em seguida foi adicionada lentamente, com agitação contínua e aquecimento, solução saturada de hidrogeno carbonato de sódio para os cloretos de metais correspondentes e nitrato no caso do cério, até precipitação quantitativa dos íons metálicos, obtendo assim os carbonatos básicos de lantanídeos.

Os precipitados foram lavados com água destilada, até completa eliminação dos íons cloretos ou nitratos (teste qualitativo com solução $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ para íons cloreto ou difenilamina/ H_2SO_4 para íons nitrato) e mantidos em suspensão aquosa. Os glicolatos dos respectivos íons metálicos no estado sólido, foram obtidos fazendo-se reagir os respectivos carbonatos básicos, preparados anteriormente, com solução de ácido glicólico em pequeno excesso.

A suspensão aquosa foi aquecida até ebulição para acelerar a neutralização total do carbonato, em seguida as soluções dos respectivos glicolatos permaneceram em aquecimento até redução do volume a cerca de 20 mL e etanol foi adicionado para forçar a precipitação dos compostos. Os precipitados foram filtrados e lavados cinco vezes com 20 mL de etanol anidro, para eliminar o ácido glicólico em excesso. Os compostos obtidos após a lavagem foram mantidos por 24 horas em estufa com circulação forçada e em dessecador até a massa constante³³.

3.3. Análise dos Compostos Preparados

3.3.1. Complexometria

As titulações complexométricas com EDTA são de fácil execução e de valor extraordinário em química analítica³⁴. Este fato está relacionado com as elevadas constantes de estabilidade dos complexos EDTA-metal, pois o EDTA pode atuar como ligante hexadentado, formando um quelato que forma complexos octaédricos com vários íons.

Os teores totais dos íons metálicos nos compostos sólidos foram determinados por complexometria com solução padrão de EDTA sal dissódico na concentração de $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ como agente complexante e solução sólida de alaranjado de xilenol/ KNO_3 0,1% (m/m) como indicador, conforme descrito por Ionashiro e colaboradores³⁵ e por Flaschka³⁶.

Para o preparo das soluções contendo íons a serem determinados, pesou-se amostras de cada um dos compostos utilizando-se balança analítica, com massas em torno de 0,05 g e com precisão de 0,1 mg. As amostras foram calcinadas durante 30 minutos em cadinho de porcelana a 800 °C, em forno EDGCON 3P programado para o aquecimento a uma razão de 20 °C min⁻¹ em presença de atmosfera estática de ar, sendo então os compostos convertidos aos respectivos óxidos. Os produtos da calcinação foram recolhidos em béquer de forma alta e dissolvidos com ácido clorídrico concentrado. As soluções resultantes foram devidamente preparadas conforme as referências citadas^{35,36}. Por fim, as titulações foram realizadas, em triplicata, com bureta de pistão com precisão de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$ e com alíquotas de 5,0 mL das respectivas soluções dos cloretos metálicos.

3.3.2. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X é outra técnica espectroscópica que corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Por difratometria de raios X de múltiplos cristais pode-se analisar a estrutura de monocristais, heteroestruturas epitaxiais e filmes finos quanto à perfeição, uniformidade e propriedades de interfaces, mapeamento do espaço recíproco, etc^{37,38}.

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração e desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de ondas dos raios X vai de cerca de 10^{-5} Å até 100 Å; a espectroscopia de raios X convencional utiliza raios X na região de 0,1 Å até 25 Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

A cristalinidade dos compostos foi verificada utilizando o difratômetro Siemens D 5000 com tubo de cobre, submetidos a 40 kV, corrente de 20 mA, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$. A amostra foi colocada em suporte de vidro e exposta à radiação ($5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

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

As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas no equipamento da Mettler Toledo, Mod. TG/DSC 1LF 1600, (Figura 3). Os termopares para a amostra e referência são de Pt/Pt-Rh 13% (m/m) e a sensibilidade da balança de 0,1 µg. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (150 µL), com massa de amostra de aproximadamente 10 mg, razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, atmosferas dinâmica de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 30-1000 $^\circ\text{C}$.

Figura 3. TG-DSC simultâneo da METTLER, modelo TG/DSC 1.



Fonte: Próprio autor.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

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

3.3.5. Análise dos gases liberados

Os experimentos de TG-FTIR foram realizados utilizando-se um analisador termogravimétrico Mettler TG-DSC, acoplado a um espectrômetro de infravermelho, iS10 Nicolet FT-IR Spectrometer, (Figura 4). A linha de transferência consiste em um tubo de aço inoxidável de 120 cm de comprimento (2 mm de diâmetro interno), aquecida a uma temperatura constante de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas de FTIR foram realizadas com um detector DTGS em uma célula de gás especialmente desenvolvida, aquecida a uma temperatura constante de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os compartimentos do interferômetro e da célula de gás foram purgados com gás N_2 . Os espectros de

FTIR foram registrados na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, constituídos por 16 varreduras por espectro em uma resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 4. Sistema TG-DSC/FTIR utilizado na identificação dos produtos gasosos.



Fonte: Próprio autor.

3.3.6. Estratégia computacional

Neste estudo, a abordagem química quântica utilizada para se determinar a estrutura molecular foi a teoria de três parâmetros híbrida de Becke³⁹ utilizando-se o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP)⁴⁰, e o conjunto de bases atômicas usados para cálculos foram 4s para H (2S) [16]; [5s4p] para C (3P), N (4S) e O (3P)⁴¹; e [17s11p7d] para La (2D)⁴¹. As funções difusas para o átomo de lantânio (2D) foram calculadas de acordo com o procedimento descrito na referência 42 e estes valores são $\alpha_s = 0,00669534$, $\alpha_p = 0,079333735$, $\alpha_d = 0,096432865$. Com o objetivo de melhor descrever as propriedades dos compostos na implementação dos cálculos, foi necessário incluir funções de polarização⁴³ para todos os átomos dos compostos.

As funções de polarização são: $\alpha_p = 0,33353749$ para H (2S), $\alpha_d = 0,72760279$, $\alpha_d = 0,35416230$ e $\alpha_d =$ para C (3P), N (4S) e O (3P), respectivamente, e $\alpha_f = 0,36935391$ para o átomo de La (2D). O conjunto de bases é um ponto crucial em estudos teóricos de complexos metálicos, uma vez que descrição da configuração do metal no ambiente molecular dos complexos difere do metal no estado neutro. Os cálculos moleculares realizados neste estudo foram feitos usando o programa Gaussian 09⁴⁴.

Os cálculos de frequência vibracional foram também implementados para determinar, se a geometria otimizada constitui um ponto de sela ou um mínimo. As atribuições e descrições dos principais modos fundamentais ativos no infravermelho foram feitas usando o programa GaussView 5.0.2 W⁴⁵.

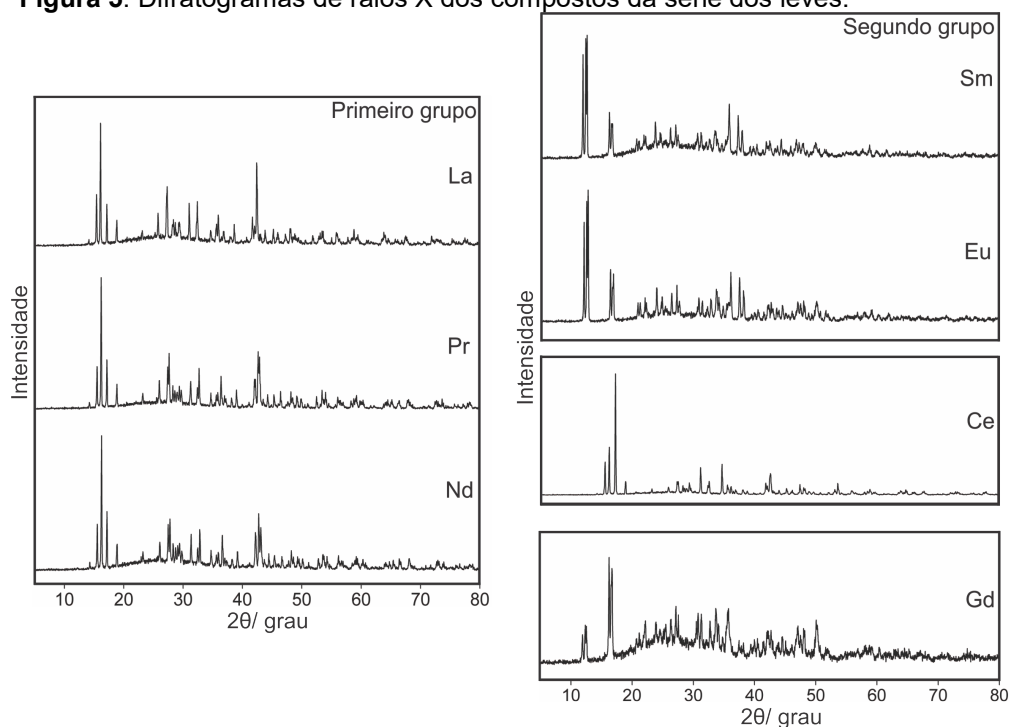
Os espectros de infravermelho teóricos foram calculados usando um campo harmônico⁴⁶ baseado na simetria C_1 (estado eletrônico 1A). A geometria do cristal do $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$ e $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3$ não está disponível na literatura, então uma geometria foi otimizada usando o algoritmo de Berny⁴⁷.

4. Resultados e discussão

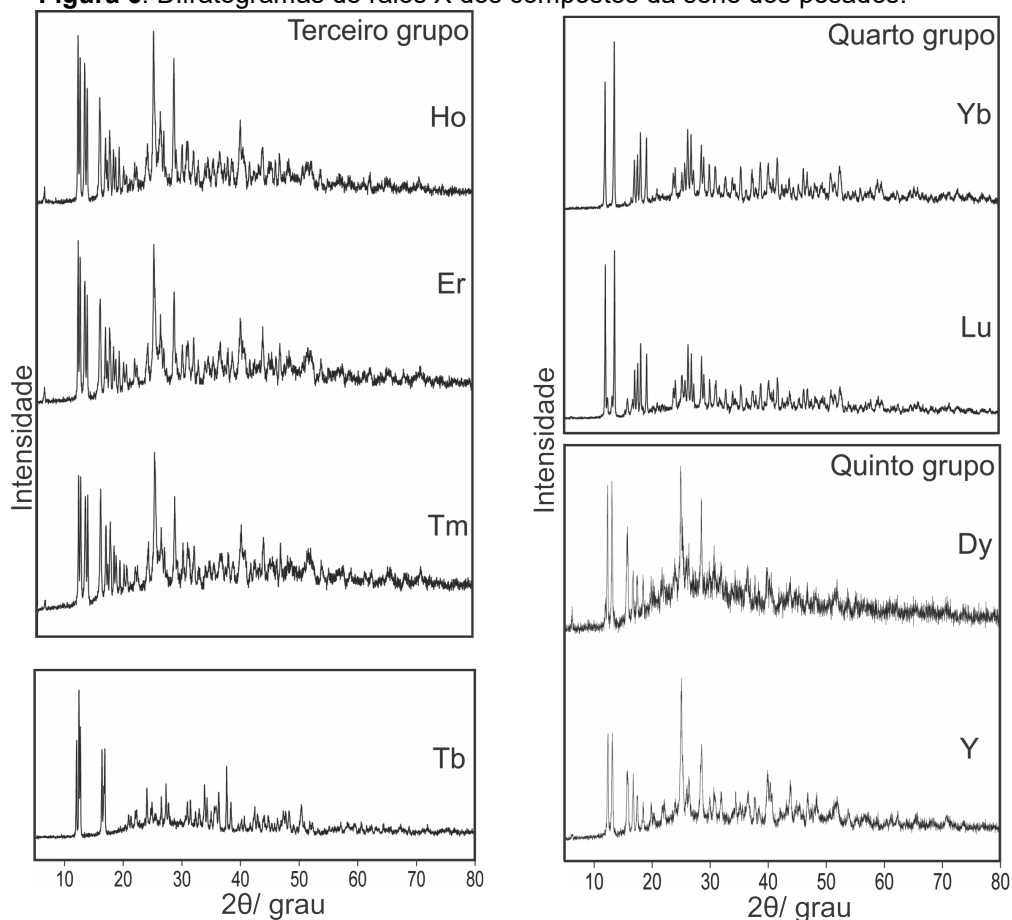
4.1. Difratogramas de raios X

Os difratogramas de raios X pelo método do pó mostraram que todos os compostos têm uma estrutura cristalina, com evidência para a formação de cinco grupos isomorfos, sendo o composto de lantânio, o praseodímio e neodímio o primeiro grupo, o composto de samário e európio o segundo grupo sendo estes da série dos lantanídeos leves (Figura 5), o composto de hólmio, érbio e túlio o terceiro grupo, o composto de itérbio e lutécio o quarto grupo e o composto de disprósio e ítrio o quinto grupo, sendo estes da série dos lantanídeos pesados (Figura 6). Os compostos de cério, gadolínio e térbio mostram padrões de raios X pelo método do pó característicos de cada composto. A diferença na cristalinidade destes compostos deve ser devido à velocidade de precipitação, uma vez que os compostos sólidos foram obtidos aquecendo a solução até ebulição, assim como o tempo de ebulição, não foi controlado.

Figura 5. Difratogramas de raios X dos compostos da série dos leves.



Fonte: Próprio autor.

Figura 6. Difratomogramas de raios X dos compostos da série dos pesados.

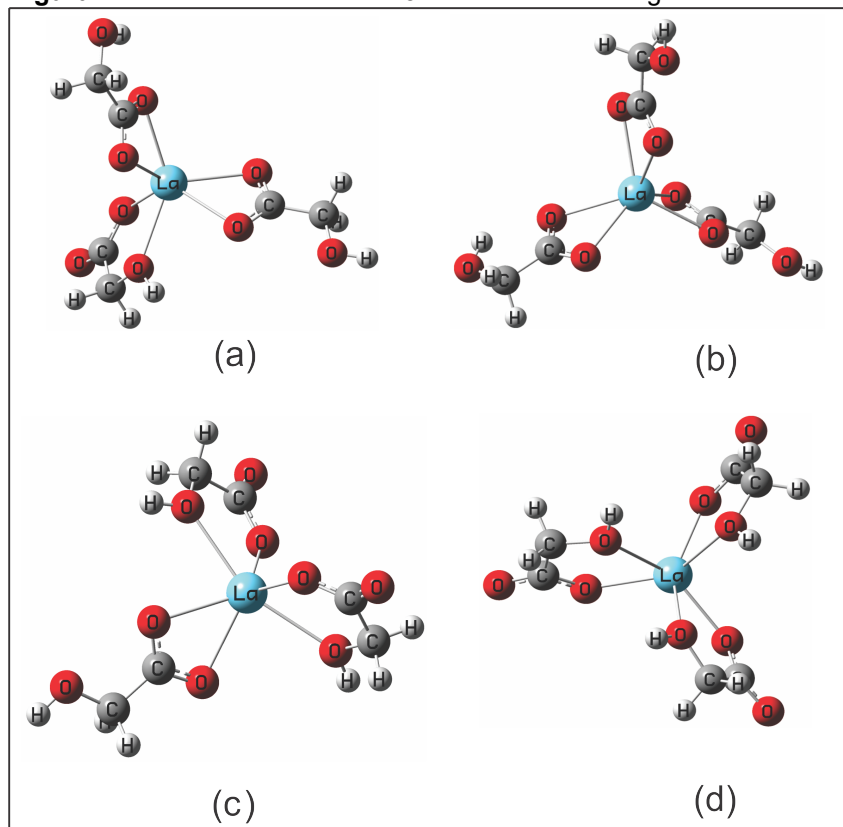
Fonte: Próprio autor.

4.2. Modelagem molecular, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e cálculo teórico

Os resultados obtidos nos espectros de infravermelho teórico, mostraram que a estrutura na Figura 7 (a) é 1,50 Kcal mol⁻¹, 4,36 Kcal mol⁻¹ e 9,41 Kcal mol⁻¹ mais estável do que as estruturas 7 (b), 7 (c) e 7 (d), respectivamente, a estrutura na Figura 8 (a) é 3,47 Kcal mol⁻¹, 5,34 Kcal mol⁻¹, 7,69 Kcal mol⁻¹ mais estável do que as estruturas 8 (b), 8 (c) e 8 (d), respectivamente e a estrutura na Figura 9 (a) é 2,37 Kcal mol⁻¹, 4,32 Kcal mol⁻¹, 6,42 Kcal mol⁻¹ mais estável do que as estruturas 9 (b), 9 (c) e 9 (d), respectivamente. Esses resultados teóricos sugerem que o ligante glicolato se coordena aos centros metálicos de forma bidentada, participando da ligação um átomo de oxigênio do grupo carboxilato e um átomo de oxigênio do grupo hidroxila, para um dos três ligantes e os outros dois ligantes pelo grupo carboxilato (Figura 7(a)) para o glicolato de lantânio e para o glicolato de európio e

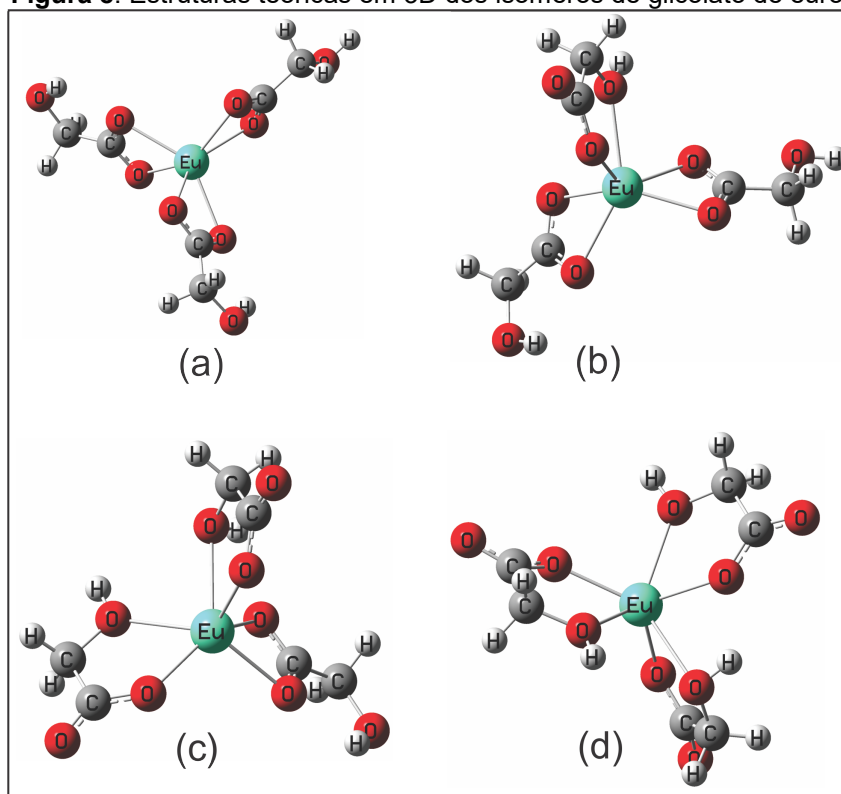
ítrio o ligante se coordena apenas pelo oxigênio do grupo carboxilato (Figura 8 (a) e Figura 9 (a) respectivamente), formando um anel quelato de quatro membros.

Figura 7. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de lantânio.



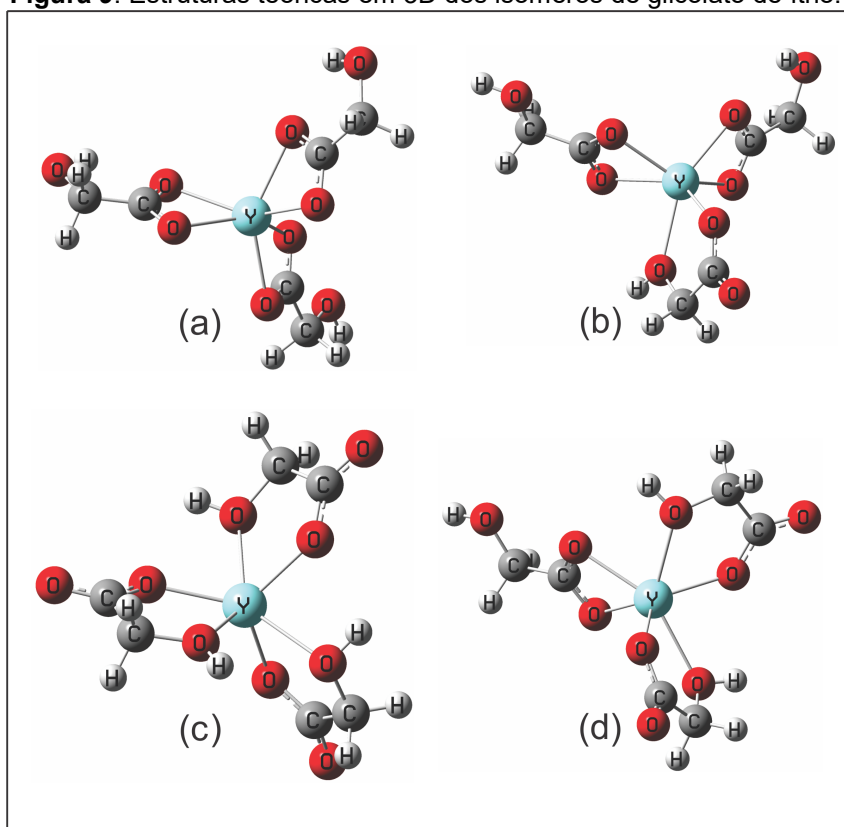
Fonte: Próprio autor.

Figura 8. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de európio.



Fonte: Próprio autor.

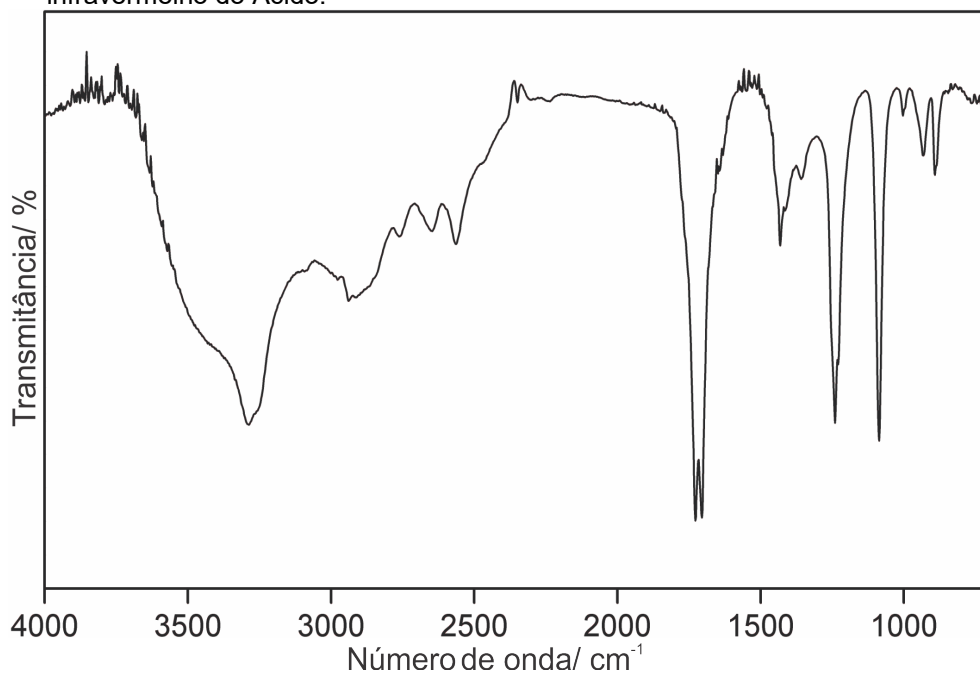
Figura 9. Estruturas teóricas em 3D dos isômeros de glicolato de ítrio.



Fonte: Próprio autor.

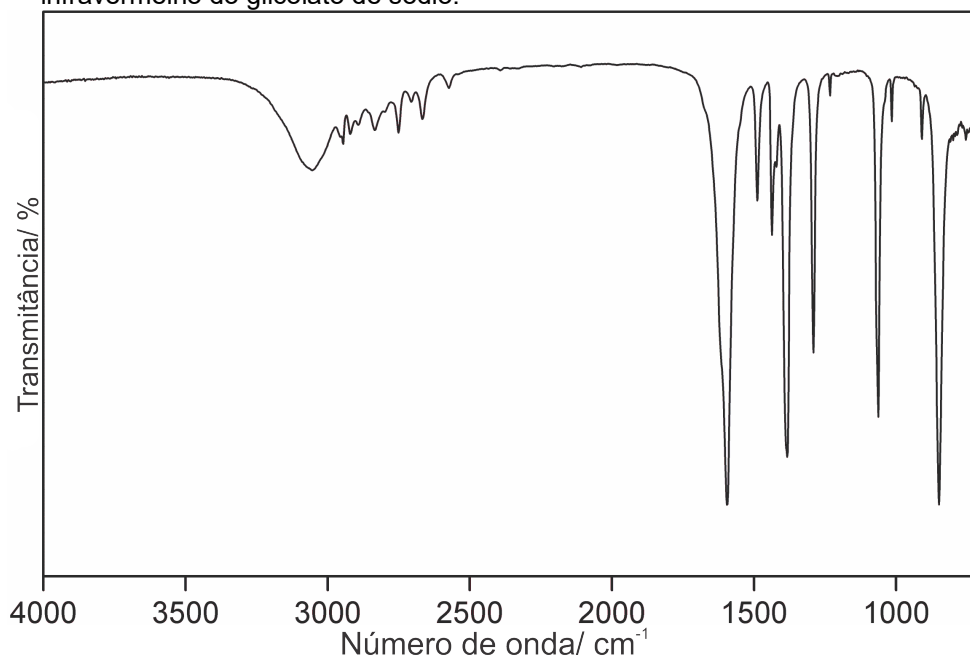
A partir das estruturas mais estáveis (Figura 7 (a), Figura 8 (a) e Figura 9 (a)), foram calculados os espectros de infravermelho teórico, Figura 12 (a), Figura 17 (a) e Figura 26 (a), as atribuições e comparações das vibrações dos modelos teóricos e experimentais são mostrados na Tabela 4.

Figura 10. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do Ácido.



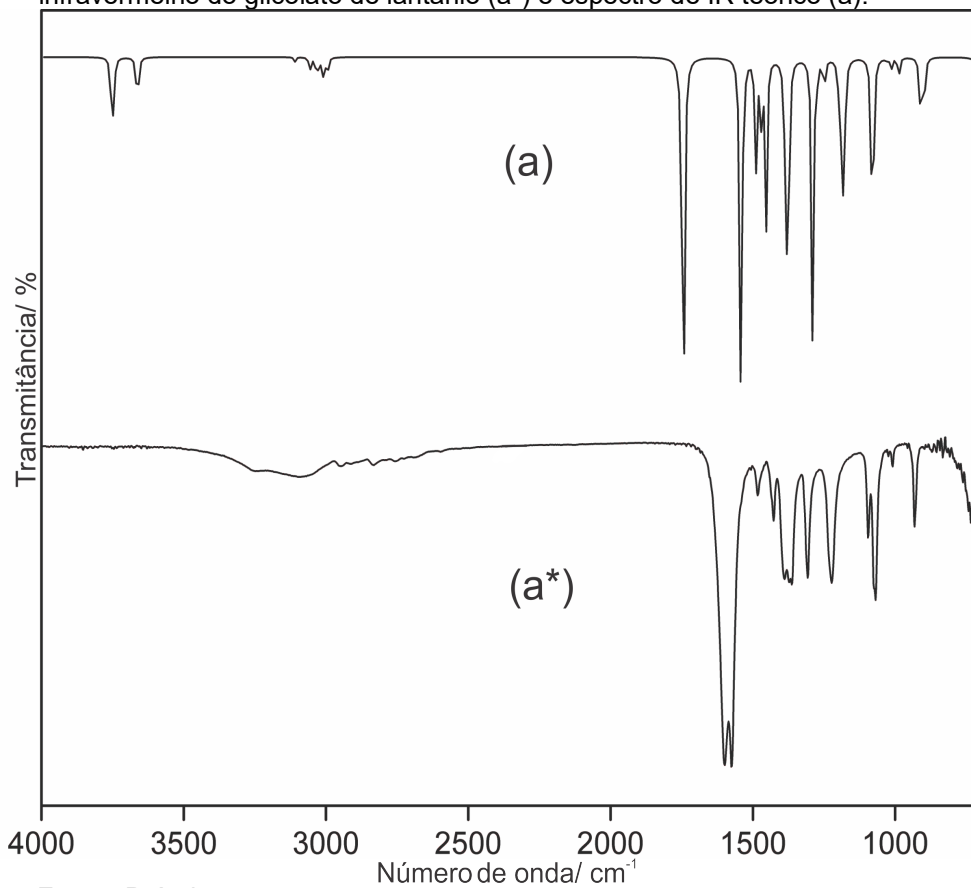
Fonte: Próprio autor.

Figura 11. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de sódio.



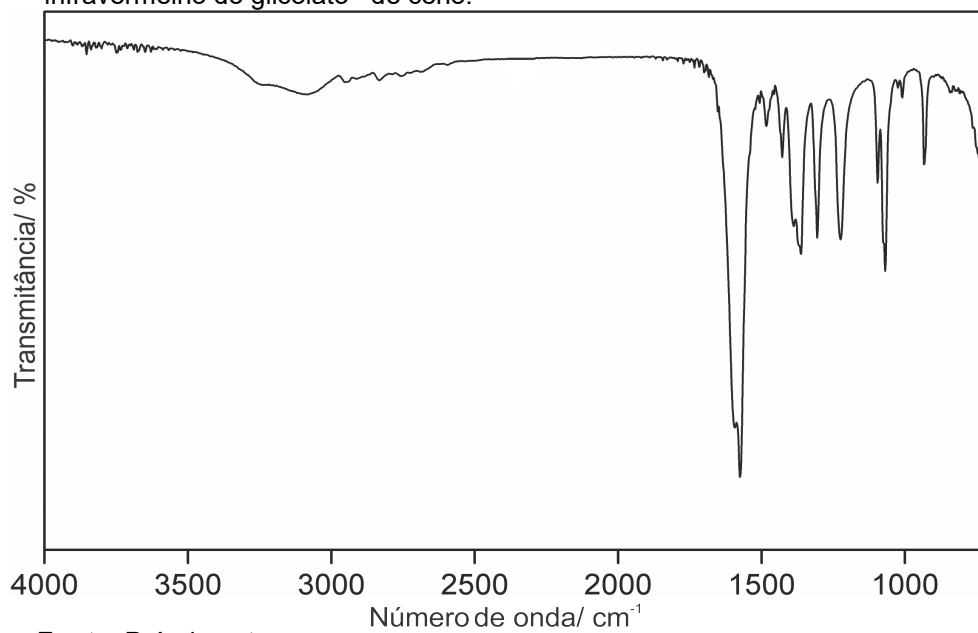
Fonte: Próprio autor.

Figura 12. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de lantânio (a*) e espectro de IR teórico (a).



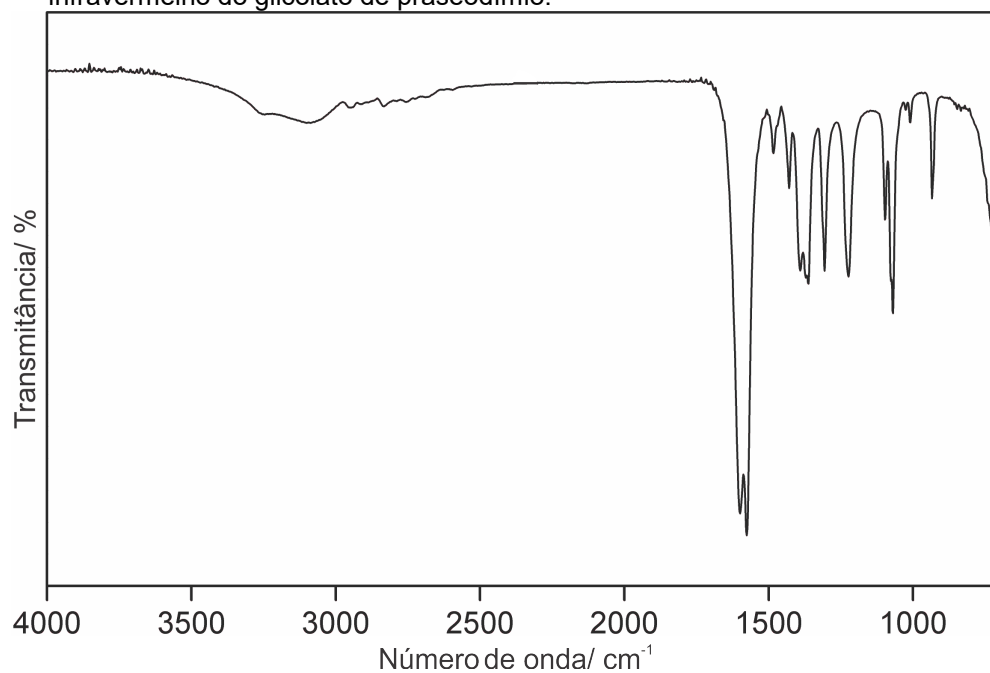
Fonte: Próprio autor.

Figura 13. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de cério.



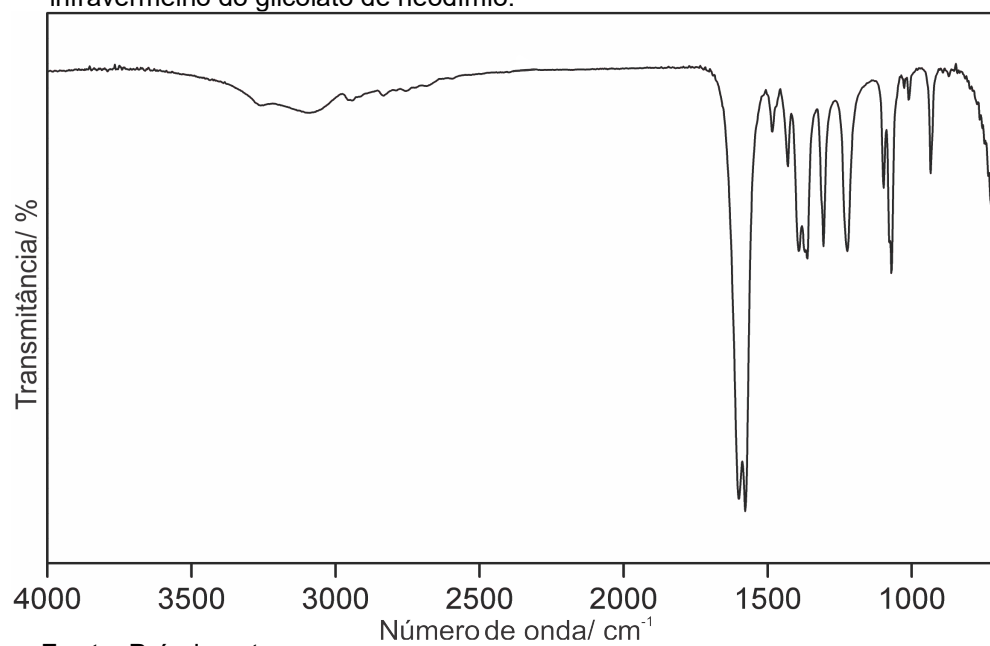
Fonte: Próprio autor.

Figura 14. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de praseodímio.



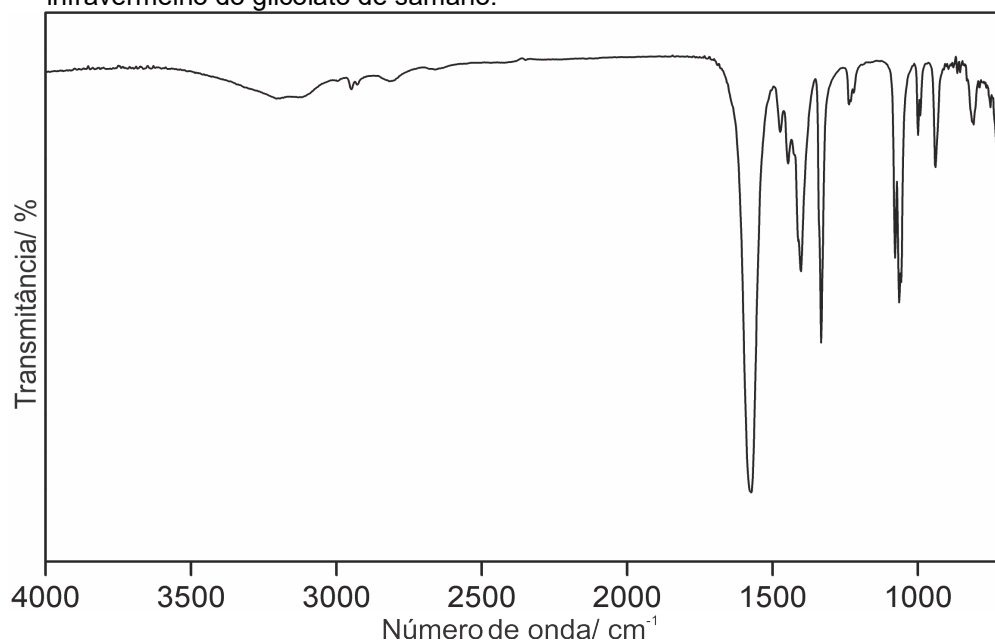
Fonte: Próprio autor.

Figura 15. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de neodímio.



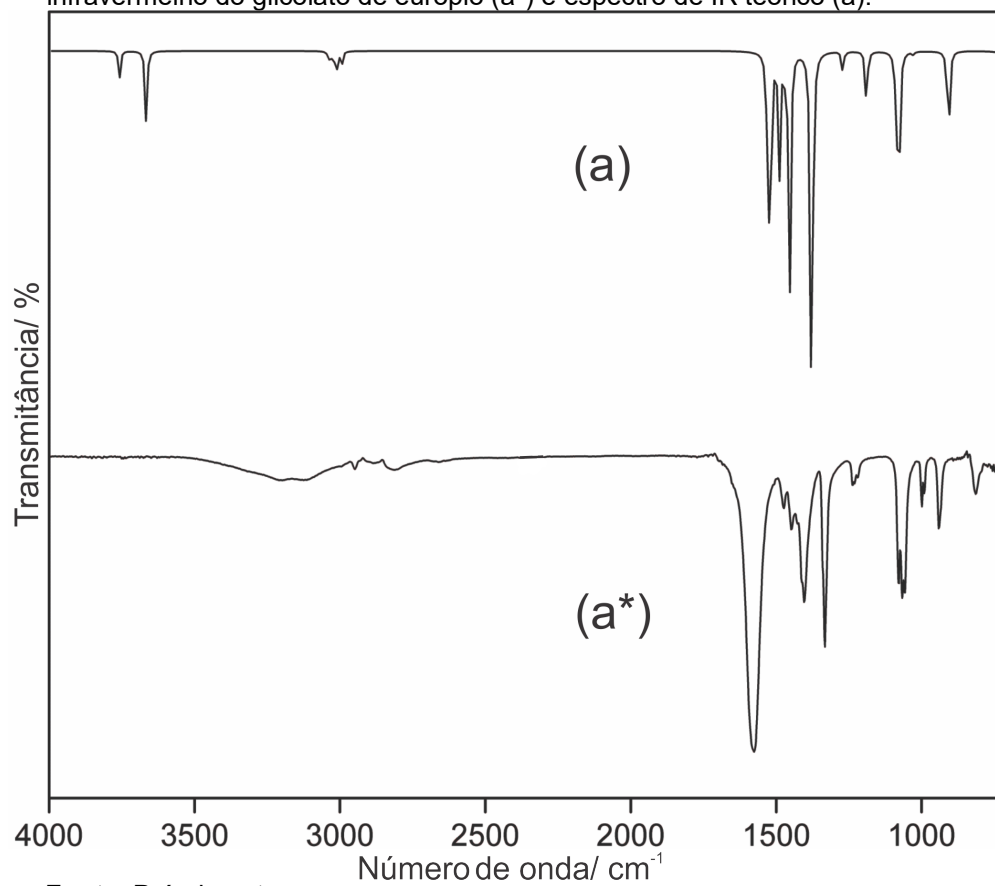
Fonte: Próprio autor.

Figura 16. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de samário.



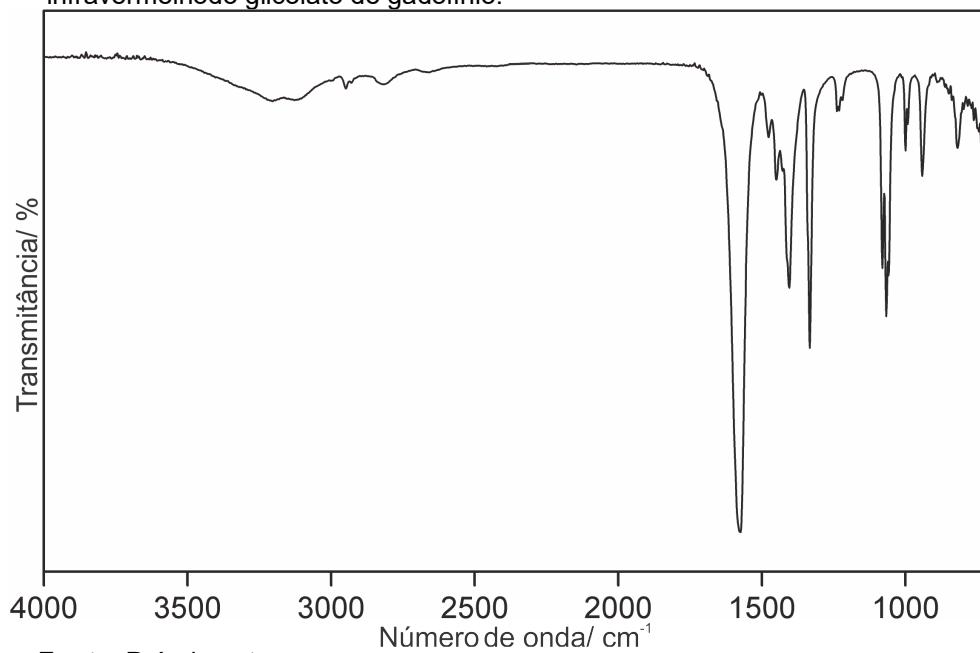
Fonte: Próprio autor.

Figura 17. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de európio (a^*) e espectro de IR teórico (a).



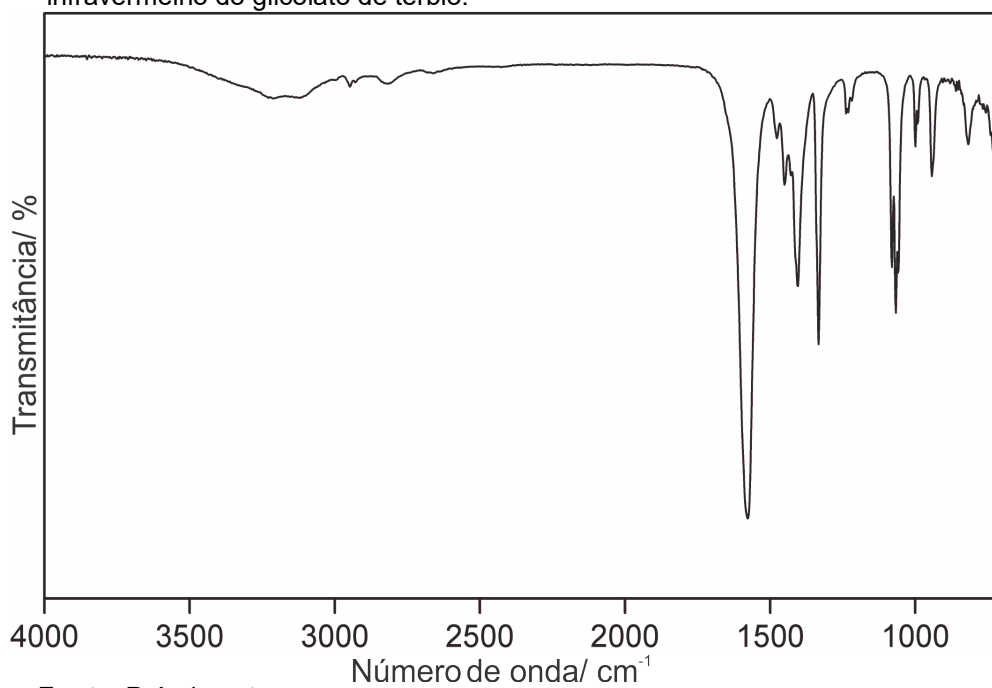
Fonte: Próprio autor.

Figura 18. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho glicolato de gadolínio.



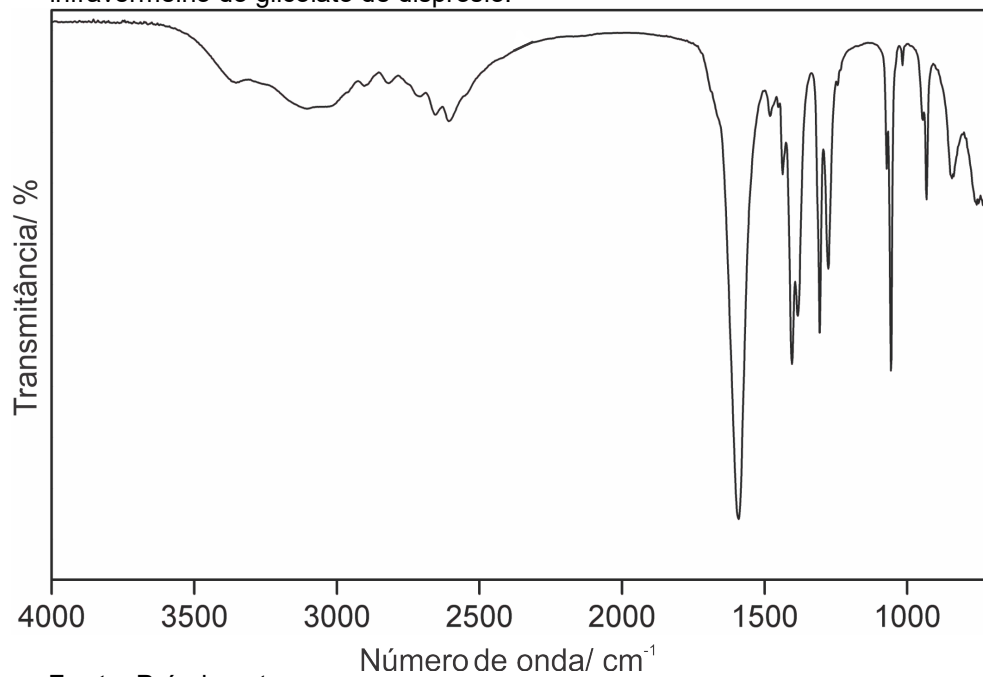
Fonte: Próprio autor.

Figura 19. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de térbio.



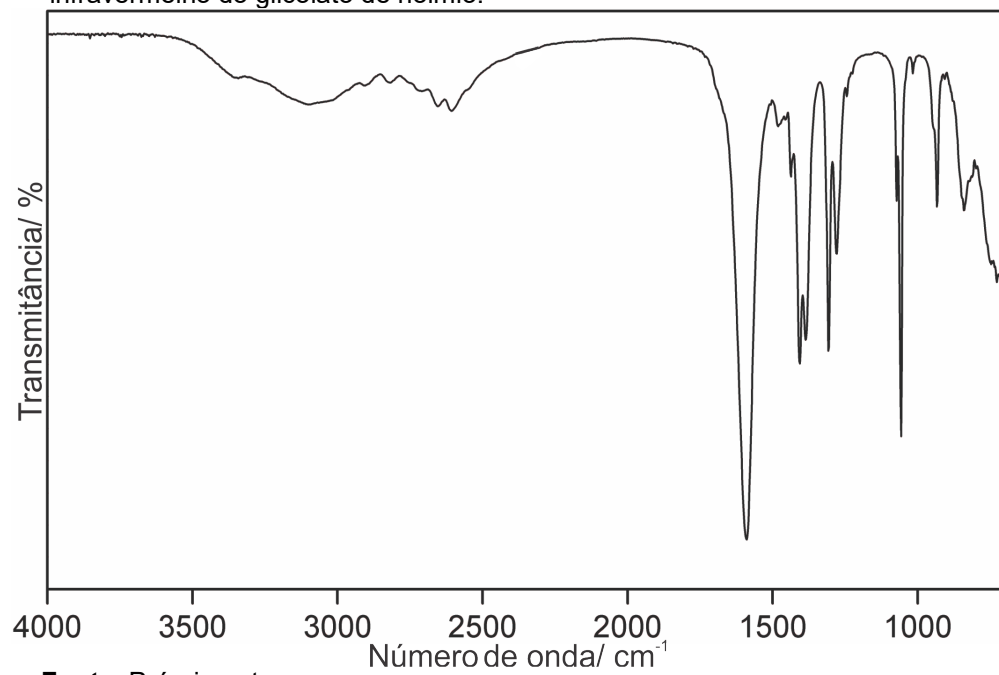
Fonte: Próprio autor.

Figura 20. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de disprósio.



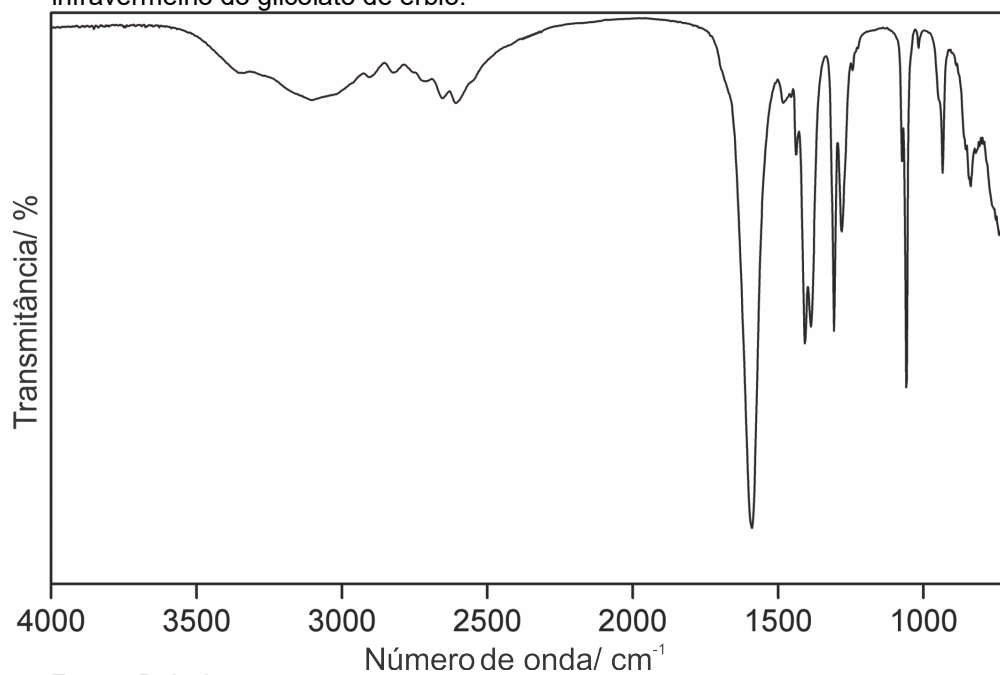
Fonte: Próprio autor.

Figura 21. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de hólmio.



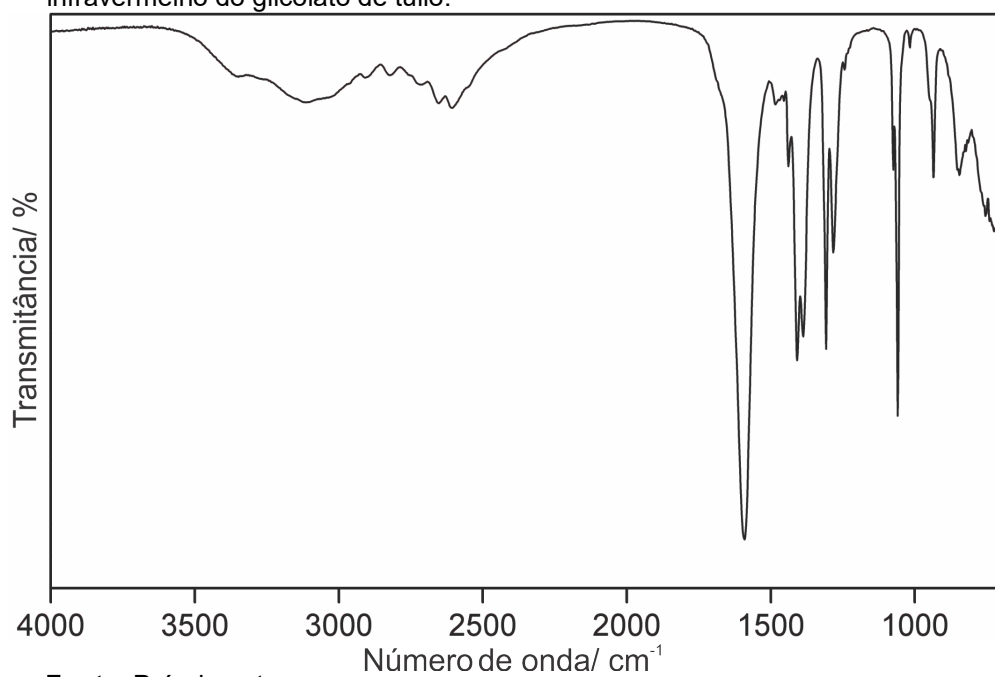
Fonte: Próprio autor.

Figura 22. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de érbio.



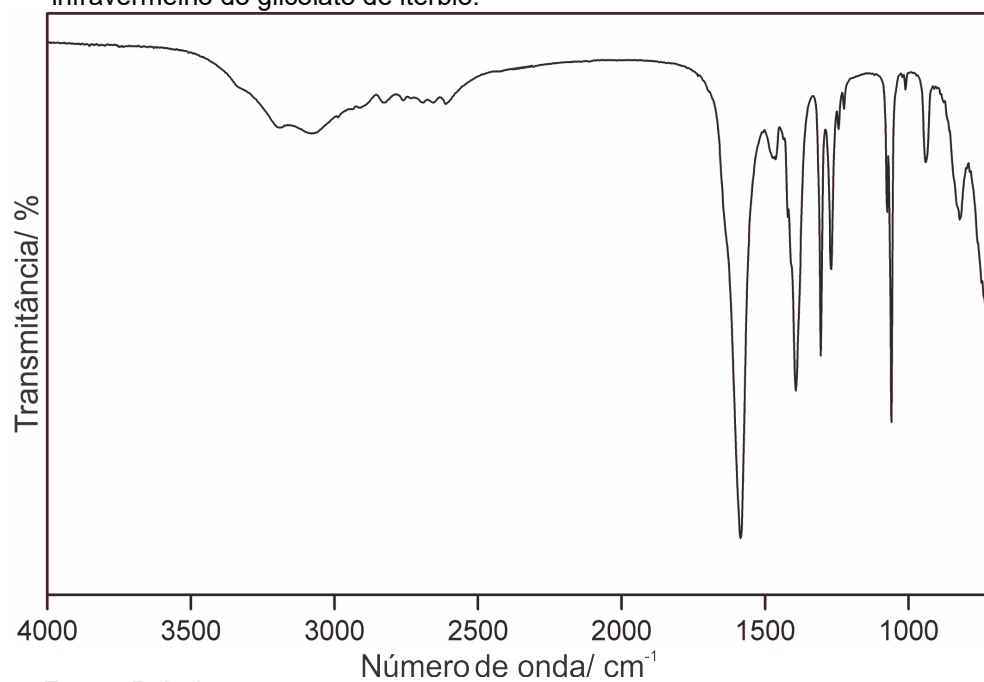
Fonte: Próprio autor.

Figura 23. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de túlio.



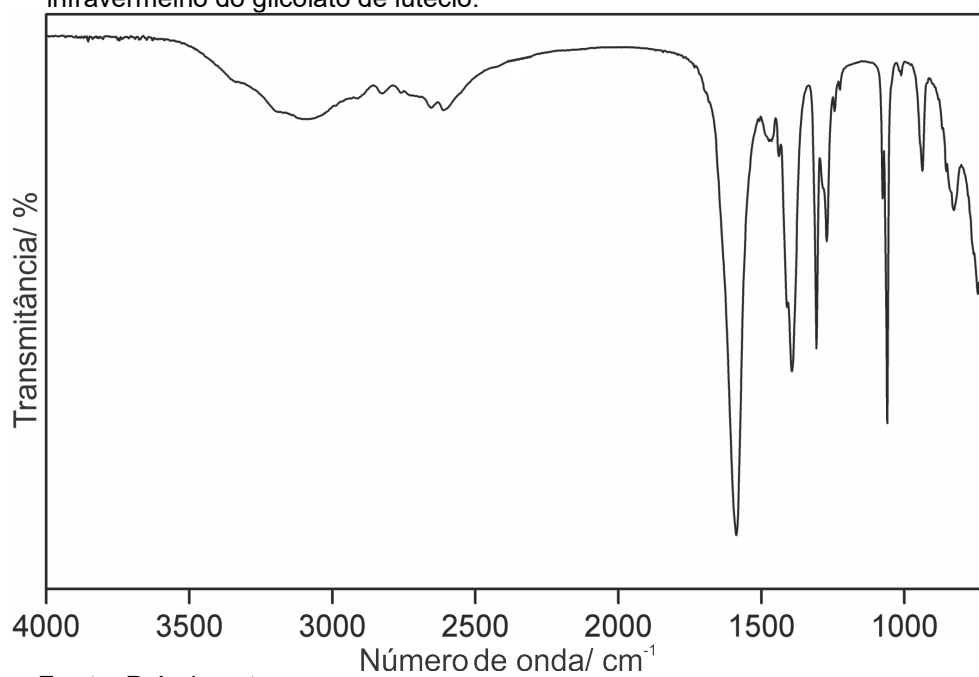
Fonte: Próprio autor.

Figura 24. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de itérbio.



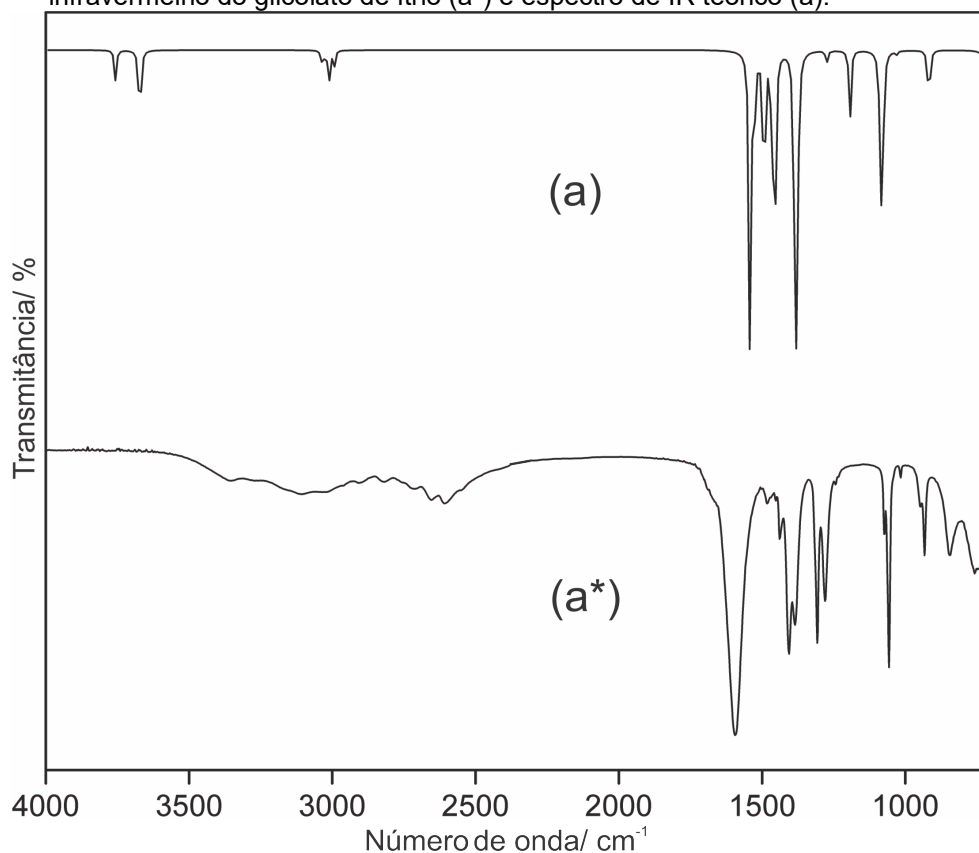
Fonte: Próprio autor.

Figura 25. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de lutécio.



Fonte: Próprio autor.

Figura 26. Espectros de reflectância total atenuada obtido na região do infravermelho do glicolato de ítrio (a*) e espectro de IR teórico (a).



Fonte: Próprio autor.

Os dados de espectroscopia de infravermelho, do ácido glicólico, glicolato de sódio e seus compostos com os respectivos íons metálicos, considerados neste trabalho são mostrados na Tabela 4 e Figura 10 até Figura 26 e as atribuições foram feitas com base no cálculo teórico e referências⁴⁸⁻⁵⁰. Baseado na similaridade dos espectros, os compostos foram separados em três grupos: La até Nd, Sm até Tb e Dy até Lu e Y.

Para os compostos de lantânio até neodímio duas vibrações de estiramento assimétrico ($1600-1542\text{ cm}^{-1}$ e $1578-1532\text{ cm}^{-1}$) e duas vibrações de estiramento simétrico ($1375-1362\text{ cm}^{-1}$ e $1392-1384\text{ cm}^{-1}$) do grupo carboxilato, foram observados no espectro de infravermelho indicando diferentes modos de ligação do carboxilato⁵¹. Os valores calculados de $\Delta\nu$ ($\nu_{as}\text{ COO}^- - \nu_s\text{ COO}^-$), com base nos critérios adotados na referência 51, são maiores e menores do que aqueles calculados para o sal de sódio, sugerindo respectivamente uma ligação do carboxilato ao centro metálico monodentado e quelante bidentado e/ou complexo em ponte ao centro metálico^{30,32}, como também sugerido por cálculo teórico (Tabela 4).

Tabela 4. Dados espectroscópicos experimentais para o glicolato de sódio e seus compostos com íons lantanídeos trivalentes.

Compostos	$\nu(\text{O} - \text{H})^{\text{a}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)^{\text{b}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)^{\text{c}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)^{\text{c}} + \omega(\text{CH}_2) + \delta\text{O-H} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu (\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$	$\delta(\text{O} - \text{H})^{\text{d}} \omega(\text{CH}_2)^{\text{e}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C} - \text{OH})^{\text{f}} / \text{cm}^{-1}$
HL	---	1727 _f / 1704 _f	---	---	---	1240 _f	1086 _f
NaL	3054 _{fr}	1594 _f	1383 _f	---	211	1291 _m	1063 _f
La(L) ₃	3248 _o / 3097 _{fr,l}	1599 _f / 1575 _f	1363 _m / 1389 _m	1308 _m	236/ 186	1223 _m	1095 _m / 1069 _m
	* 3746 / 3662 *	* 1542 / 1532 *	* 1375 / 1384 *	* 1290 *		* 1274 *	* 1082 / 1078 *
Ce(L) ₃	3239 _o / 3087 _{fr,l}	1593 _f / 1575 _f	1362 _m / 1388 _m	1308 _m	231/ 187	1224 _m	1095 _m / 1068 _m
Pr(L) ₃	3245 _o / 3087 _{fr,l}	1599 _f / 1576 _f	1362 _m / 1390 _m	1306 _m	237/ 186	1223 _m	1097 _m / 1069 _m
Nd(L) ₃	3259 _o / 3091 _{fr,l}	1600 _f / 1578 _f	1362 _m / 1392 _m	1306 _m	238/ 186	1233 _m	1098 _m / 1070 _m
Sm(L) ₃	3207 _{fr,l} / 3130 _{fr,l}	1574 _f	1403 _m		171	1333 _m	1078 _m / 1064 _m
	3199 _{fr,l} / 3125 _{fr,l}	1576 _f	1403 _m		173	1333 _m	1079 _m / 1066 _m
Eu(L) ₃	* 3666 / 3665 *	* 1527 *	* 1386 *			* 1379 *	* 1086 / 1079 *
Gd(L) ₃	3204 _{fr,l} / 3127 _{fr,l}	1575 _f	1405 _m		170	1333 _m	1080 _m / 1066 _m
Tb(L) ₃	3211 _{fr,l} / 3112 _{fr,l}	1577 _f	1405 _m		172	1333 _m	1080 _m / 1066 _m
Dy(L) ₃ 2H ₂ O	3353 _o / 3105 _{fr}	1591 _f	1404 _m / 1387 _m		187/ 204	1277 _m	1072 _m / 1066 _m
Ho(L) ₃ 2H ₂ O	3342 _o / 3101 _{fr}	1589 _f	1407 _m / 1386 _m		182/ 203	1280 _m	1072 _m / 1067 _m
Er(L) ₃ 2H ₂ O	3336 _o / 3105 _{fr}	1590 _f	1407 _m / 1387 _m		183/ 203	1281 _m	1073 _{fr} / 1068 _m
Tm(L) ₃ 2H ₂ O	3348 _o / 3114 _{fr}	1591 _f	1408 _m / 1387 _m		183/ 204	1282 _m	1074 _{fr} / 1069 _m
Yb(L) ₃ 2H ₂ O	3338 _o / 3080 _{fr}	1585 _f	1403 _o / 1393 _m		182/ 192	1270 _m	1075 _{fr} / 1066 _m
Lu(L) ₃ 2H ₂ O	3336 _o / 3086 _{fr}	1587 _f	1410 _m / 1393 _m		177/ 194	1271 _m	1075 _{fr} / 1066 _m
	3354 _o / 3108 _{fr}	1594 _f	1406 _m / 1385 _m		188/ 209	1280 _m	1073 _{fr} / 1067 _m
Y(L) ₃ 2H ₂ O	* 3756 / 3671 *	* 1541 *	* 1377 / 1380 *			* 1275 *	* 1087 / 1080 *

L = Glicolato; fr = fraco; m = médio; f = forte; l = largo; o = ombro; * = Valores teóricos.

^a $\nu(\text{O} - \text{H})$ = Frequência de estiramento oxigênio-hidrogênio atribuído para o grupo hidroxila;

^b $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ = Frequência de estiramento assimétrico do carboxilato;

^c $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ = Frequência de estiramento simétrico do carboxilato;

^d $\delta(\text{O} - \text{H})$ = Frequência de deformação angular oxigênio-hidrogênio atribuído para o grupo hidroxila;

^e $\omega(\text{CH}_2)$ = Deformação angular fora do plano do grupo CH₂;

^f $\nu(\text{C} - \text{OH})$ = Frequência de estiramento carbono-hidroxila.

Fonte: Próprio autor.

Com respeito ao grupo hidroxila, os dados da Tabela 4 e Figura 12 até Figura 15 mostram duas bandas de intensidade média atribuídas a deformação angular δ (O-H), uma na região 1308 cm^{-1} (não observado no sal de sódio) e outra na região de 1223 cm^{-1} , o que sugere que são encontrados grupos OH livre e coordenado, além disso, a deformação angular δ (O-H) em 1223 cm^{-1} está deslocado para energia mais baixa do que observada no sal de sódio, mais uma evidência que os íons metálicos podem também ser coordenados pelo grupo hidroxila, estando em concordância com a referência 52 e o cálculo teórico como mostrado na Figura 7 (a)

Uma análise comparativa entre algumas bandas observadas nos espectros experimentais e teóricos mostra que (i) a primeira atribuição mostra uma forte contribuição em 1599 cm^{-1} (La) e 1575 cm^{-1} (La) relacionado ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato, enquanto os resultados teóricos mostram o pico forte correspondente em 1542 cm^{-1} (La) e 1532 cm^{-1} (La) com discrepância de 3,56% e 2,73%, respectivamente; (ii) a segunda atribuição mostra uma contribuição em 1363 cm^{-1} (La) (média) e 1389 cm^{-1} (média) (La) relacionado ao estiramento simétrico do grupo carboxilato, enquanto os resultados teóricos mostram a banda correspondente em 1375 cm^{-1} (La) (média) e 1384 cm^{-1} (La) (média) com discrepância de 0,88% e 0,36%, respectivamente e (iii) a terceira atribuição mostra uma contribuição em 1095 cm^{-1} (La) (média) e 1069 cm^{-1} (La) (média) atribuída a vibração de estiramento carbono hidroxila ν (C – OH), enquanto os resultados teóricos mostram a banda correspondente em 1082 cm^{-1} (La) (média) e 1078 cm^{-1} (La) (média) com discrepância de 1,19% e 0,84%, respectivamente. Os resultados teóricos estão em excelente acordo com os dados experimentais, sugerindo que a estrutura apresentada na Figura 7 (a) deve representar ou estar próximo da estrutura real.

Para os compostos de samário até térbio, uma vibração de estiramento assimétrico e uma vibração de estiramento simétrico do grupo carboxilato, foram observados no espectro de infravermelho (Figura 16 até Figura 19 e Tabela 4). Os valores de $\Delta\nu$ são menores do que os obtidos para o sal de sódio, sugerindo que o grupo carboxilato está ligado de modo quelante bidentado e/ou em ponte ao centro metálico,^{37,38} estando também de acordo com o cálculo teórico como mostrado na Figura 17 (a). Além disso, as bandas atribuídas a deformação angular δ (O-H) para o grupo hidroxila, foram deslocadas para frequências mais elevadas em comparação

com o sal de sódio e o ácido, sugerindo que esse grupo não participa na coordenação com os íons metálicos.

Uma análise comparativa entre algumas bandas observadas nos espectros experimentais e teóricos mostra que (i) a primeira atribuição mostra uma forte contribuição em 1576 cm^{-1} (Eu) atribuída a vibração de estiramento assimétrico do grupo carboxilato, enquanto o resultado teórico mostra um pico correspondente em 1527 cm^{-1} (Eu) (média) com discrepância de 3,11%; (ii) a segunda atribuição mostra uma contribuição em 1403 cm^{-1} (Eu) (média) atribuída a vibração de estiramento simétrico do grupo carboxilato, enquanto os resultados teóricos mostram o pico correspondente em 1386 cm^{-1} (Eu) (forte) com discrepância de 1,21% e (iii) a terceira atribuição mostra uma forte contribuição em 1079 cm^{-1} (Eu) (média) e 1066 cm^{-1} (Eu) (média) atribuída a vibração de estiramento carbono hidroxila $\nu(\text{C}-\text{OH})$, enquanto os resultados teóricos mostram o pico forte correspondente em 1086 cm^{-1} (Eu) (média) e 1079 cm^{-1} (Eu) (média) com discrepância de 0,65% e 1,22%, respectivamente. Os resultados teóricos estão em excelente acordo com os dados experimentais, sugerindo que a estrutura apresentada na Figura 8 (a) deve representar ou estar próximo da estrutura real.

Para os compostos de disprósio até lutécio e ítrio uma vibração de estiramento assimétrico ($1594\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$) e duas vibrações de estiramento simétrico ($1410\text{-}1403\text{ cm}^{-1}$ e $1393\text{-}1385\text{ cm}^{-1}$) do grupo carboxilato, foram observados no espectro de infravermelho indicando diferentes modos de ligação do carboxilato⁵¹. Os valores calculados de $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}\text{ COO}^- - \nu_{\text{s}}\text{ COO}^-$), com base nos critérios adotados na referência 51, são menores do que aqueles calculados para o sal de sódio (Tabela 4), sugerindo uma ligação do carboxilato quelante bidentado e/ou complexo em ponte ao centro metálico^{37,38}, como também sugerido por cálculo teórico (Tabela 4).

Em relação ao grupo hidroxila, os dados da Tabela 4 e Figura 20 até Figura 26 mostram duas bandas de intensidade média e fraca atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}-\text{OH})$, foram deslocadas para frequências mais elevadas em comparação com o sal de sódio e o ácido, sugerindo que este grupo não participa da coordenação com os íons metálicos, como mostrado na Figura 9 (a), mas que os íons metálicos podem também ser coordenado pelo grupo hidroxila³⁹.

Uma análise comparativa entre algumas bandas observadas nos espectros experimentais e teóricos mostra que (i) a primeira atribuição mostra uma forte

contribuição em 1594 cm^{-1} (Y) atribuída a vibração de estiramento assimétrico do grupo carboxilato, enquanto os resultados teóricos mostram uma banda forte correspondente em 1541 cm^{-1} (Y) com discrepância de 3,32%; (ii) a segunda atribuição mostra uma contribuição em 1406 cm^{-1} (Y) (média) e 1385 cm^{-1} (média) (Y) atribuída a vibração de estiramento simétrico do grupo carboxilato, enquanto os resultados teóricos mostram a banda correspondente em 1377 cm^{-1} (Y) (forte) e 1380 cm^{-1} (Y) (forte) com discrepância de 2,06% 0,36%, respectivamente e (iii) a terceira atribuição mostra uma forte contribuição em 1073 cm^{-1} (Y) (fraca) e 1067 cm^{-1} (Y) (média) atribuída a vibração de estiramento carbono hidroxila $\nu(\text{C} - \text{OH})$, enquanto os resultados teóricos mostram uma banda correspondente em 1087 cm^{-1} (Y) (média) e 1080 cm^{-1} (Y) (média) com discrepância de 1,30% e 1,22%, respectivamente. Os resultados teóricos estão em excelente acordo com os dados experimentais, sugerindo que a estrutura apresentada na Figura 9 (a) deve representar ou estar próximo da estrutura real.

4.3. Análise térmica dos compostos

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

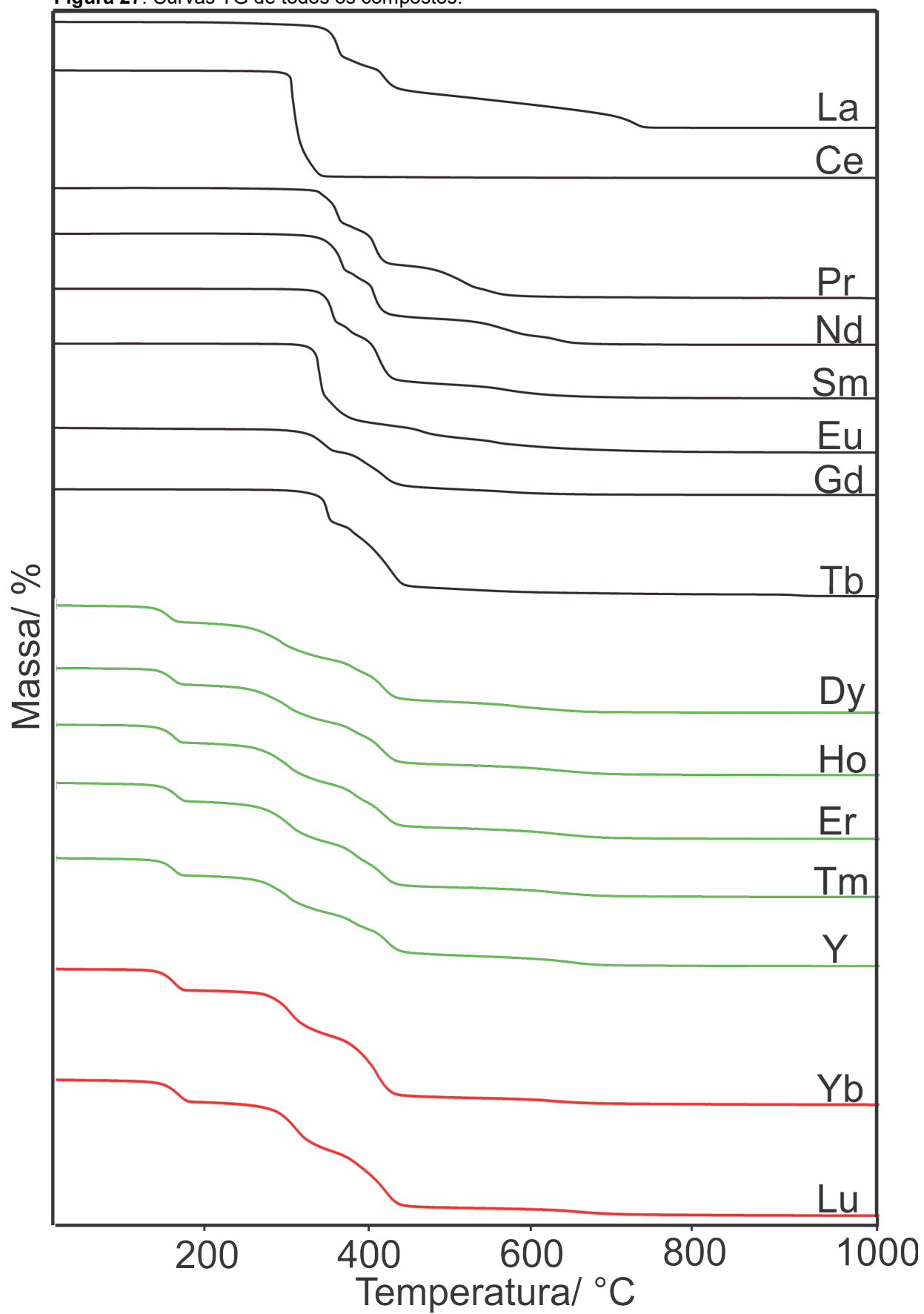
As curvas TG-DSC mostram perdas de massa em uma, três, quatro e cinco etapas, correspondendo a picos endotérmicos atribuídos a desidratação ou decomposição térmica e picos exotérmicos devido à oxidação de matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Com relação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

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

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

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

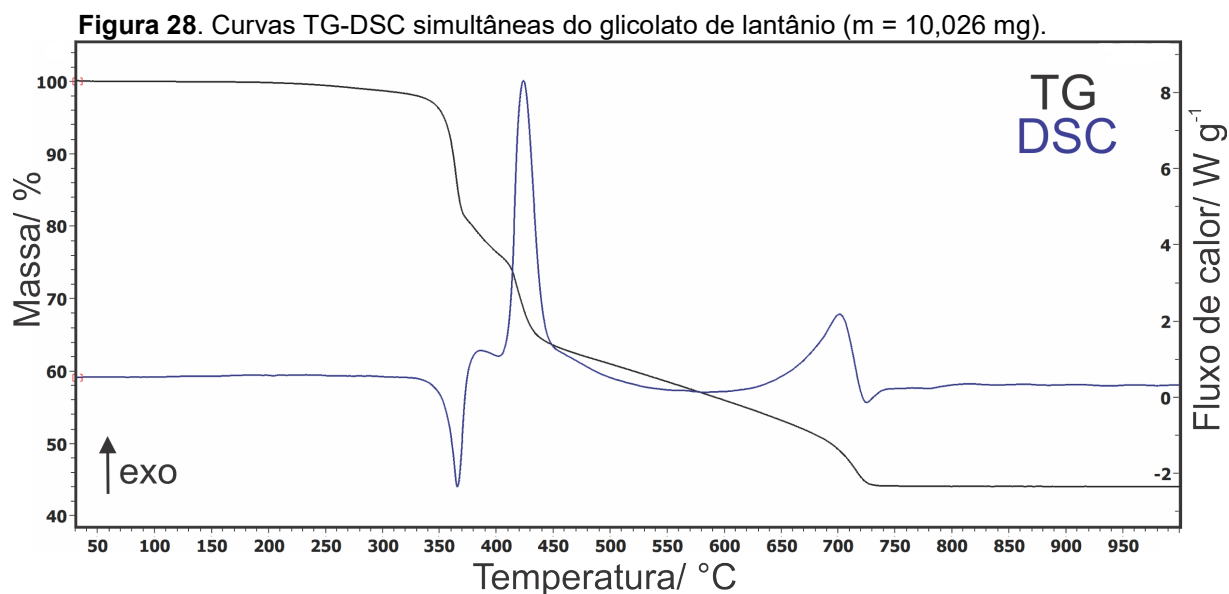
Apesar de os compostos mostrarem perfis das curvas DSC característico de cada composto, uma grande similaridade é observada nas curvas TG de alguns grupos de compostos (Figura 27): disprosio, hólmio, érbio, túlio e ítrio; itérbio e lutécio, enquanto os compostos de lantânio, cério, praseodímio, neodímio samário, európio, gadolínio e térbio exibem perfis das curvas TG próprios. Deste modo, as características térmicas de cada composto serão discutidas com base nas suas similaridades das curvas TG.

Figura 27. Curvas TG de todos os compostos.

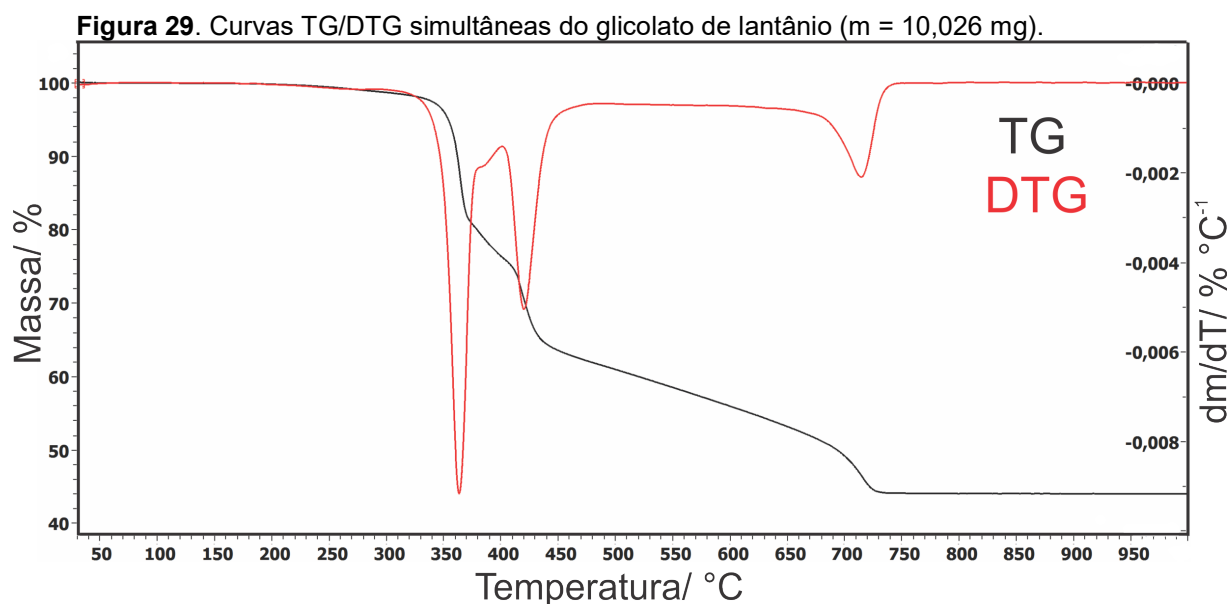
Fonte: Próprio autor.

4.3.1.1. Composto de lantânio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 28 e Figura 29 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

As curvas TG/DTG mostram que a decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas ($200-375\ ^{\circ}C$, $375-410\ ^{\circ}C$, $410-440\ ^{\circ}C$, $440-740\ ^{\circ}C$) e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

As duas primeiras etapas entre 200-410 °C, com perdas de 19,99% e 3,71%, respectivamente corresponde a picos endotérmicos na curva DSC (365 °C e 400 °C, respectivamente), que são atribuídos a decomposição térmica do ligante. A curva DTG, também sugere que a decomposição ocorre em duas etapas, sendo a velocidade máxima de decomposição em 375°C e um ombro em 385 °C, podemos observar também que para as duas primeiras etapas de perdas de massas as curvas TG e DTG estão em acordo com o número de etapas.

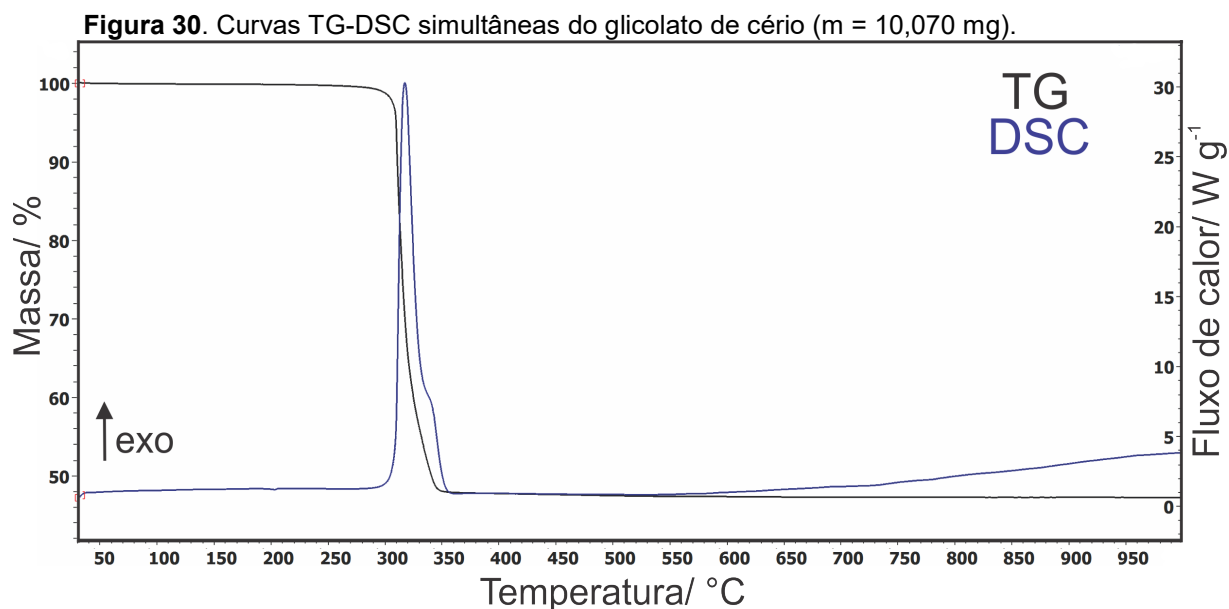
A terceira etapa correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC (425 °C) são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado (sólido preto) e um derivado de carbonato. Amostra do composto foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuído a formação de CO₂. Essa terceira etapa foi observada na curva DTG como um pico com velocidade máxima de decomposição térmica em 420 °C, também pode ser observado na curva DTG que essa etapa é composta por etapa única.

Por fim, a última etapa é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC (700 °C) e termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC (725 °C). A curva DTG sugere que essa etapa é composta por etapa única com um pico em 713 °C, embora a curva DSC apresente dois eventos térmicos

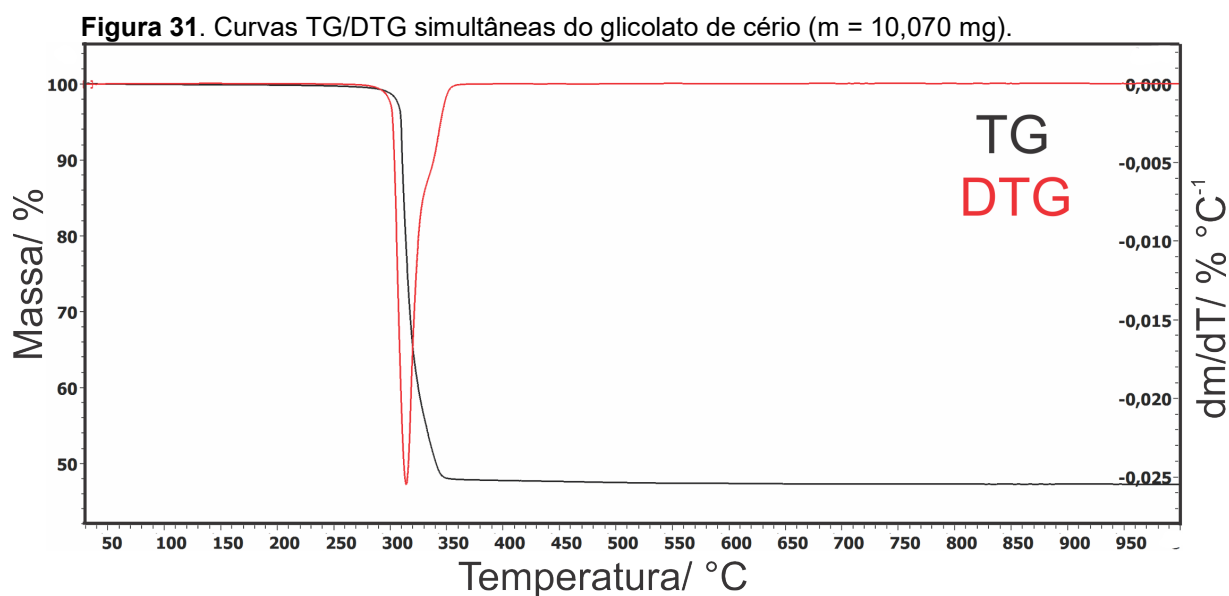
A perda de massa total até 740 °C, está de acordo com a formação de óxido de lantânio, La₂O₃, como resíduo final, como confirmado por cálculos na curva termogravimétrica (Calc. = 44,75 %, TG = 43,96%), uma vez que o resíduo de La₂O₃ não foi identificado pela difratometria de raios X, já que o mesmo é muito higroscópico e transformou-se em hidróxido de lantânio (APÊNDICE A) durante o período de preparo da amostra e análise.

4.3.1.2. Composto de cério

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 30 e Figura 31 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

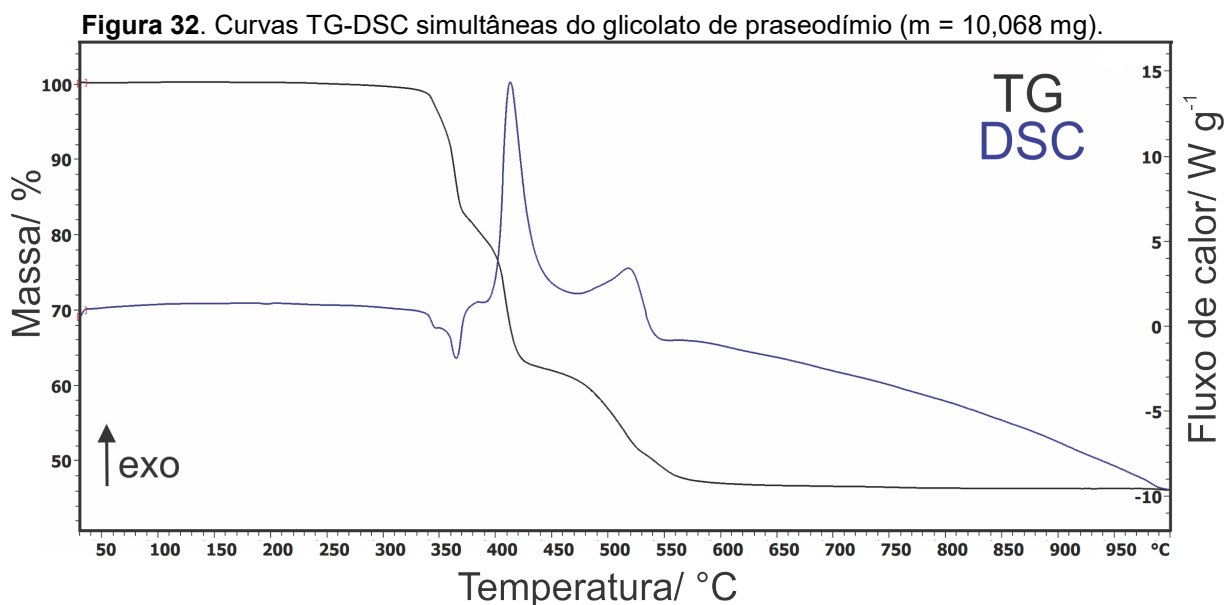
A decomposição térmica do composto anidro ocorre em uma única etapa, entre 230-350 $^{\circ}C$, correspondendo um pico exotérmico na curva DSC (315 $^{\circ}C$) e um ombro em 345 $^{\circ}C$, atribuída a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos

gasosos liberados durante a decomposição térmica e a reação de oxidação de Ce(III) a Ce(IV). Por outro lado, a curva DTG, e mesmo a curva DSC, sugerem que essa etapa seja composta por pelo duas etapas sobrepostas, a primeira rápida e maior, com máximo de velocidade de decomposição térmica em 311 °C e a segunda lenta e menor correspondendo a um ombro em 335 °C, como podemos observar na curva DTG.

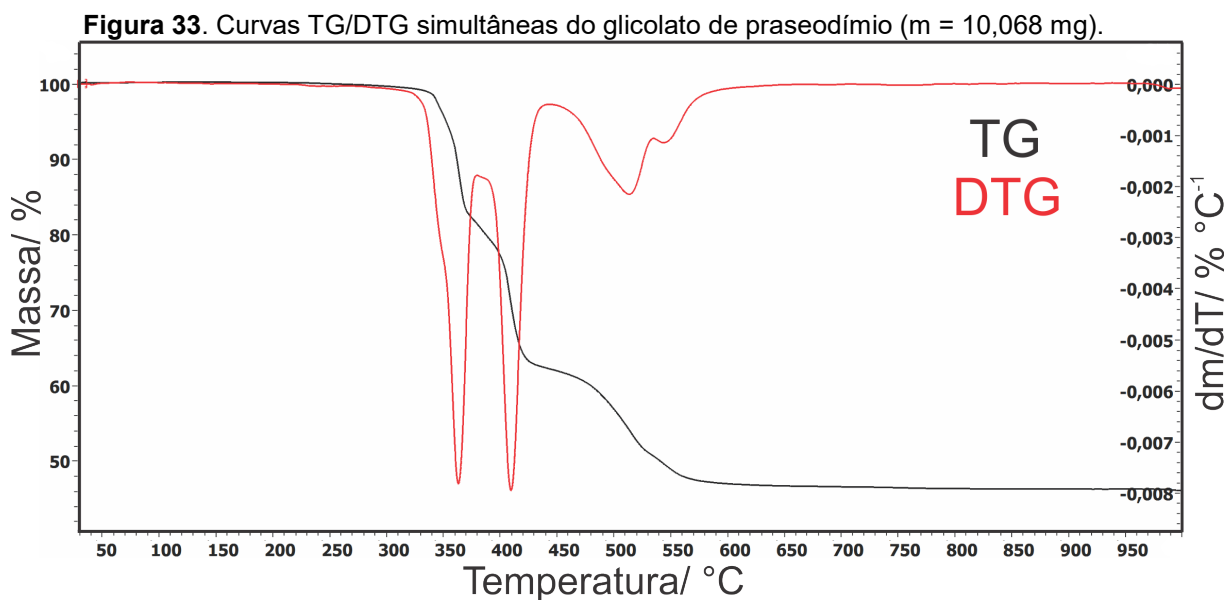
A perda de massa total até 350 °C, está em acordo com a formação de óxido de cério (IV), CeO_2 , como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A). A menor estabilidade térmica e temperatura final de decomposição térmica é atribuída a reação de oxidação de Ce(III) a Ce(IV) (CeO_2).

4.3.1.3. Composto de praseodímio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 32 e Figura 33 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas consecutivas e sobrepostas ($270\text{--}375\text{ }^{\circ}\text{C}$, $375\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $430\text{--}780\text{ }^{\circ}\text{C}$), como mostra a

curva TG, embora as curvas DSC e DTG sugerem que há mais etapas envolvidas na decomposição térmica.

A primeira perda de massa é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante, correspondendo a um ombro na curva DSC (345 °C) e um pico endotérmico (365°C), como também mostrado pela curva DTG, sugerindo que essa etapa é composta por pelo duas etapas sobrepostas, uma pequena e lenta (o ombro) e a outra bem mais rápida e maior, com velocidade máxima de decomposição em 362 °C.

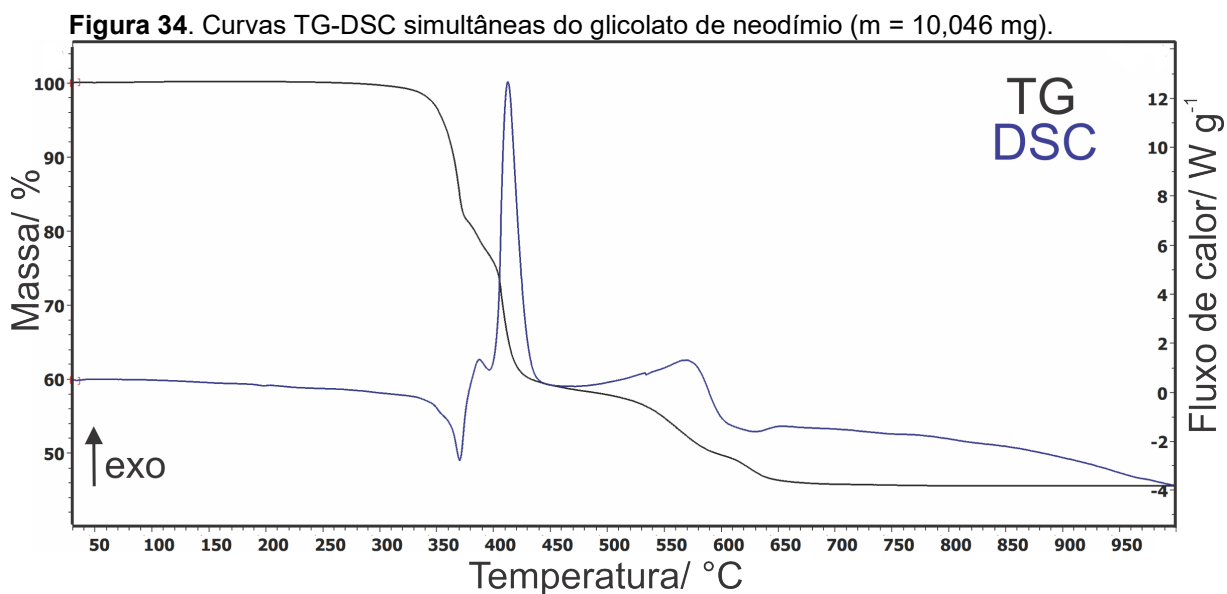
A segunda etapa de perda de massa em ambas as curvas TG e DTG estão em acordo quanto ao número de etapas, correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC (410 °C), são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, e a reação de oxidação de Pr(III) a Pr(IV), com formação de resíduo carbonizado (sólido preto) e um derivado de carbonato. Amostra do composto foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuído a formação de CO₂. Essa segunda etapa foi observada na curva DTG como um pico, tendo velocidade máxima de decomposição térmica em 409 °C.

A terceira etapa é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se com a oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC (515 °C) e termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC (555 °C). A curva DTG sugere que essa etapa é composta por pelo menos duas etapas sobrepostas, a primeira bem mais rápida e maior com pico em 511 °C e a segunda mais lenta e menor com pico em 545 °C, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas curvas TG-DSC.

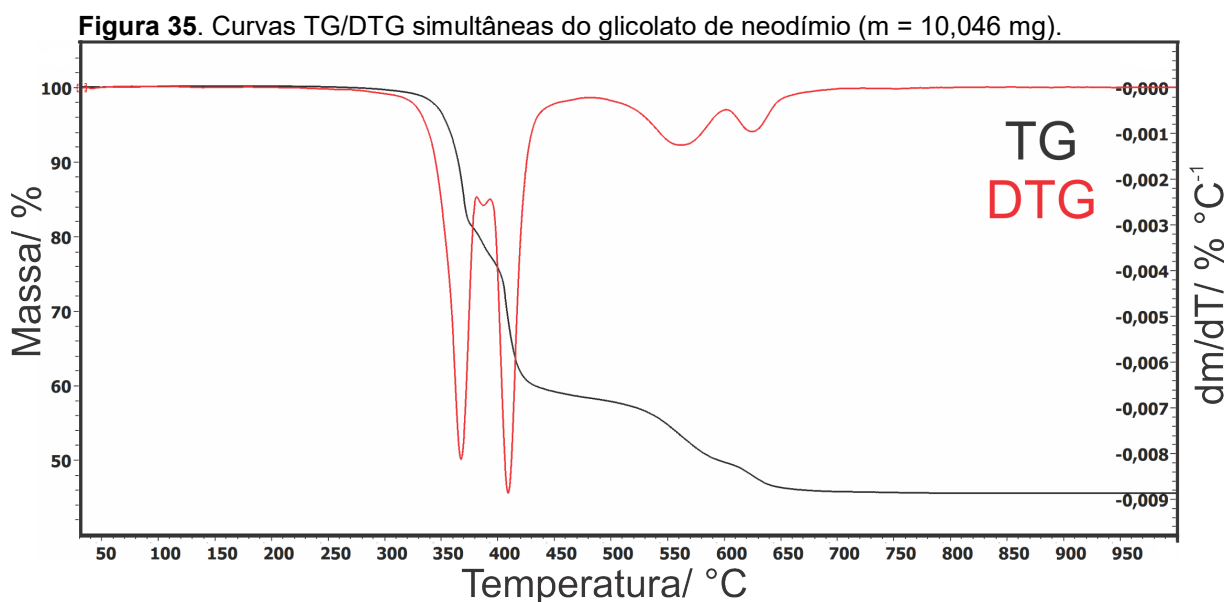
A perda de massa total até 780 °C, está em acordo com a formação de óxido de praseodímio, Pr₆O₁₁, como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.4. Composto de neodímio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 34 e Figura 35 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em cinco etapas consecutivas e/ou sobrepostas ($270-385$ $^{\circ}C$, $385-410$ $^{\circ}C$, $410-440$ $^{\circ}C$, $440-590$ $^{\circ}C$ e $590-700$ $^{\circ}C$) e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

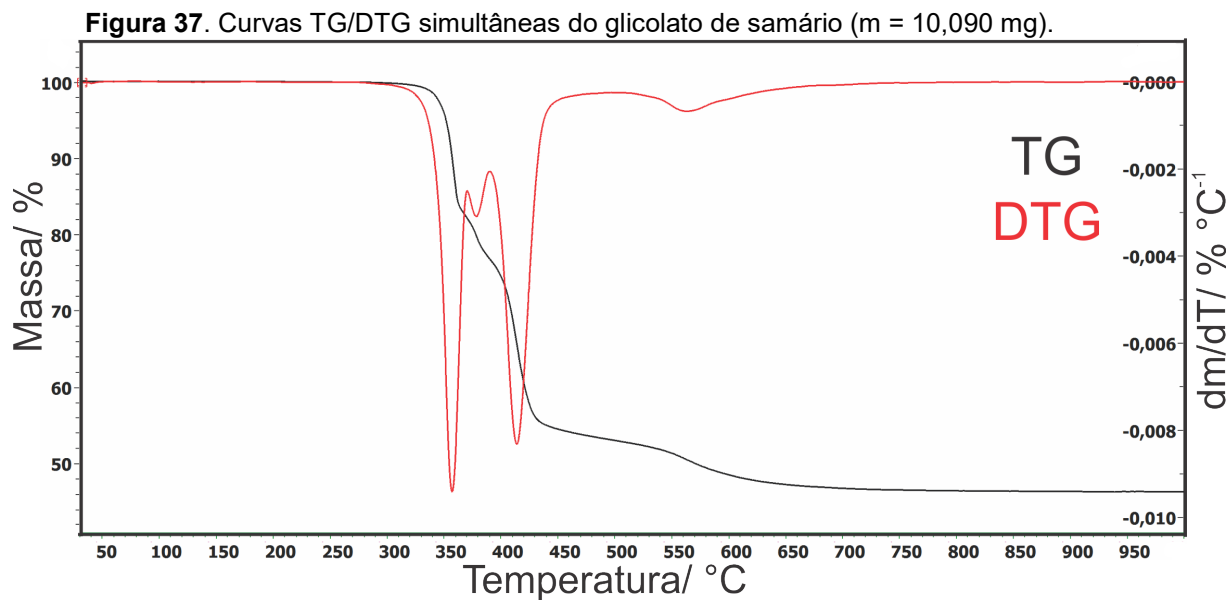
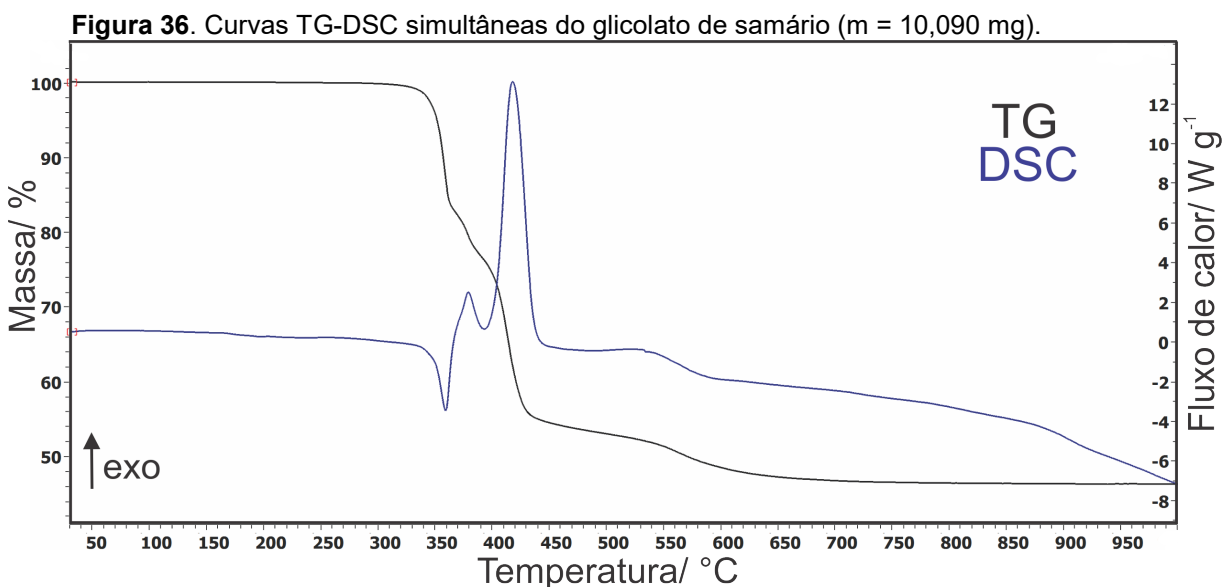
As duas primeiras etapas entre 270-410 °C, com perdas de 18,76% e 7,26%, corresponde respectivamente a um pico endotérmico na curva DSC (370 °C e 400 °C, respectivamente), os picos são atribuídos ao início da decomposição térmica do ligante. A curva DTG, também sugere que a decomposição ocorre em uma única etapa sendo a velocidade máxima de decomposição em 365°C e um pico de baixa intensidade em 385 °C, podemos observar também que para as duas primeiras etapas de perdas de massas as curvas TG e DTG estão em acordo com o número de etapas.

A terceira e quarta perda de massa entre 410 e 590 °C correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC (405 °C e 570 °C, respectivamente) são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado (sólido preto) e um derivado de carbonato. Amostra do composto foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuída a formação de CO₂. Essas etapas foram observadas na curva DTG como um pico com velocidade máxima de decomposição térmica em 409 °C mais rápida e maior para terceira perda e um pico 561°C lento e menor para quarta perda de massa, também pode ser observado na curva DTG que essas etapas são compostas por etapa única.

Por fim, a última etapa (590-700°C) é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC (620 °C), sendo que não foi observado nenhum evento térmico referente a oxidação dos resíduos carbonáceos, provavelmente devido ao baixo conteúdo de resíduo carbonizado e/ou a oxidação do resíduo carbonizado estar sobreposta a decomposição do derivado de carbonato. A curva DTG sugere que essa etapa é composta por etapa única com um pico em 625 °C. A perda total de massa até 700 °C, está de acordo com a formação de óxido de neodímio, Nd₂O₃, como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.5. Composto de samário

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 36 e Figura 37.



A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas (290-365 °C, 365-400 °C, 400-440 °C e 440-750 °C), e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

A primeira perda de massa entre 290-365 °C, com perda de massa de 18,06% correspondente a um pico endotérmico na curva DSC (360 °C), é atribuída à primeira etapa da decomposição térmica. A curva DTG, também sugere que essa decomposição ocorre em uma única etapa, sendo a velocidade máxima de decomposição com um pico de agudo em 358 °C.

A segunda e terceira perda de massa entre 365 e 440 °C correspondendo a um pico exotérmico na curva DSC (375 °C e 420 °C, respectivamente) são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado (sólido preto) e um derivado de carbonato. Amostra do composto foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico com posterior aquecimento da solução evidenciou a existência do resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de poucas bolhas atribuído a formação de CO₂. Essas etapas foram observadas na curva DTG como um pico com velocidade máxima de decomposição térmica em 412 °C mais rápida e maior para terceira perda de massa e um pico 378°C menor para segunda perda de massa, também pode ser observado na curva DTG que essas etapas são compostas por etapa única.

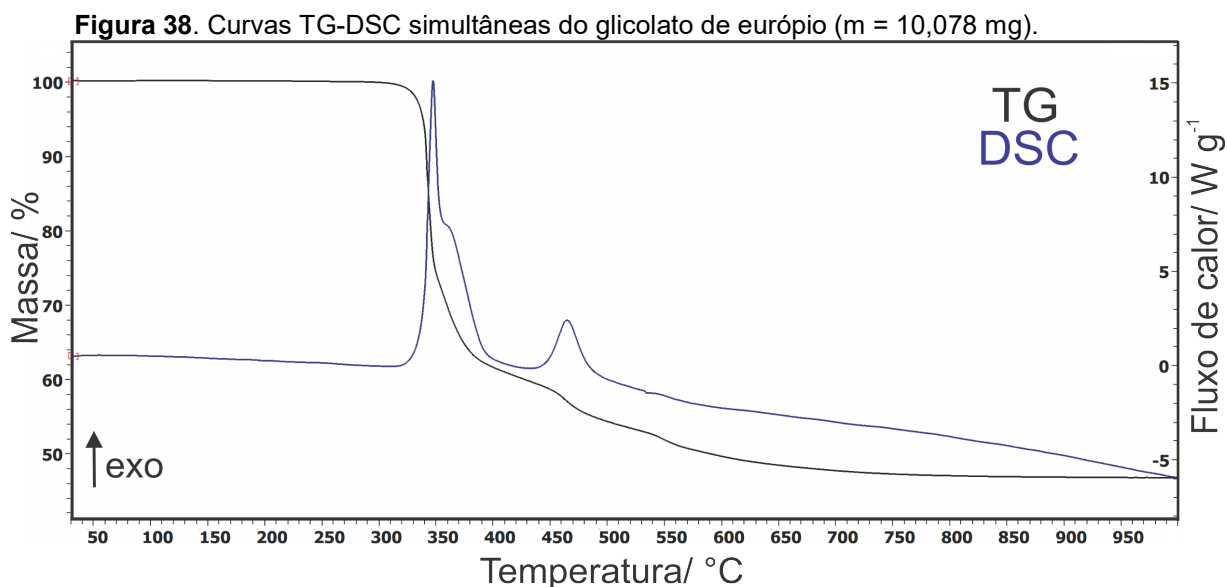
A última etapa (440-750°C) inicia-se com a lenta oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC (530 °C) e termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo a um indício de evento endotérmico na curva DSC (582 °C), provavelmente devido ao baixo conteúdo de derivado de carbonato formado na etapa anterior.

A curva DTG sugere que essa etapa é composta por uma etapa, mais lenta e menor com pico em 561 °C, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas curvas TG-DSC.

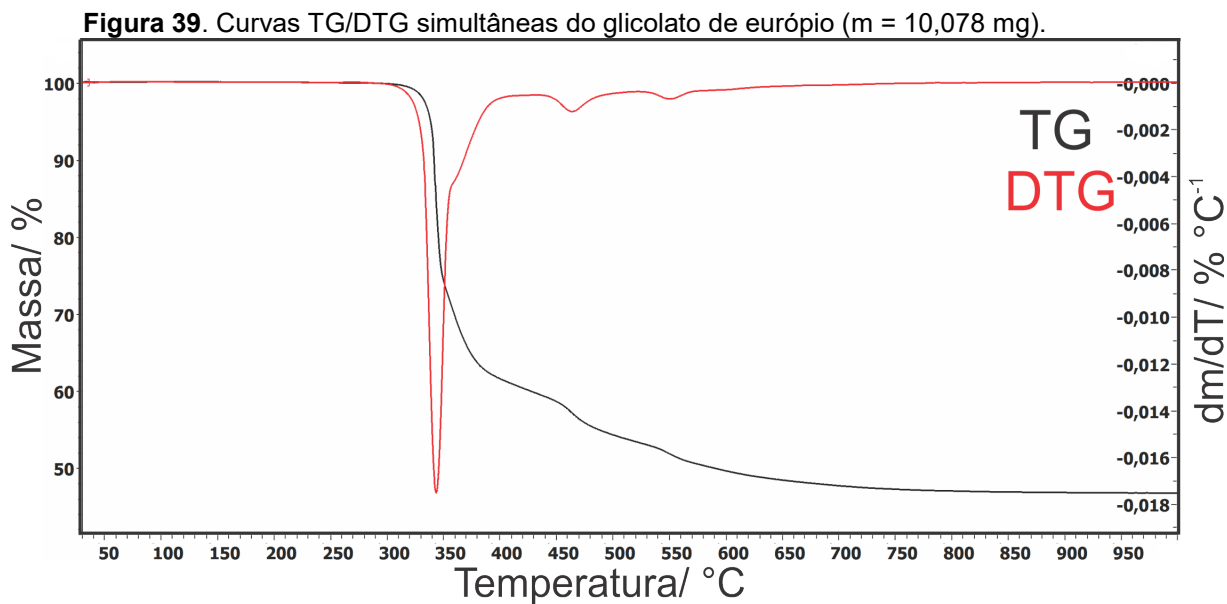
A perda total de massa até 750 °C, está de acordo com a formação de óxido de samário, Sm₂O₃, como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.6. Composto de európio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 38 e Figura 39.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas consecutivas e/ou sobrepostas (290-350 $^{\circ}C$, 350-390 $^{\circ}C$, 390-490 $^{\circ}C$ e 490-800 $^{\circ}C$), e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

As duas primeiras etapas entre 290-390 °C, com perdas de 27,30% e 10,68% corresponde respectivamente um pico exotérmico na curva DSC (350 °C), e um ombro na curva DSC (360 °C) atribuídas a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. A curva DTG, também sugere que essa decomposição ocorre em uma única etapa, sendo a velocidade máxima de decomposição com um pico de agudo em 342 °C para primeira perda de massa e uma etapa mais lenta (ombro em 358 °C) para segunda perda de massa, podemos observar também que para as duas primeiras etapas de perdas de massas as curvas TG e DTG estão em acordo com o número de etapas.

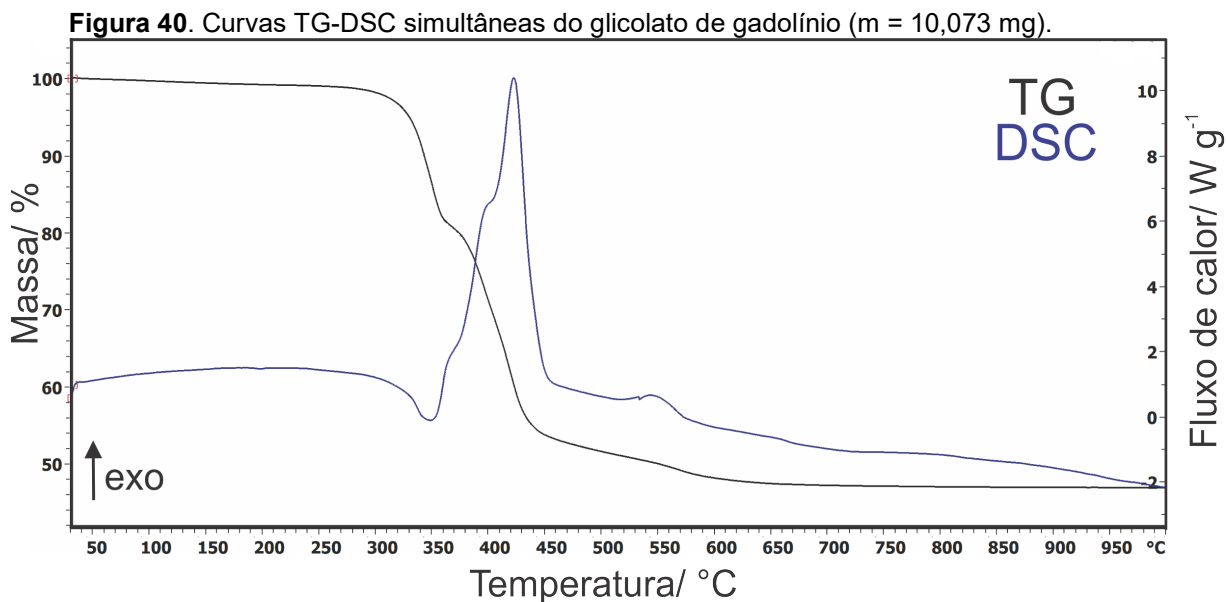
A terceira etapa da decomposição térmica do composto anidro entre 390-490 °C na curva TG, está associado ao pico exotérmico na curva DSC (465 °C), que é atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados com formação de resíduos carbonáceos e um derivado de carbonato (teste com solução de ácido clorídrico confirmou a presença do resíduo carbonáceo e do derivado de carbonato), a curva DTG também sugere que esse processo ocorra em uma única etapa com um pico em 462 °C.

A última etapa de perda de massa inicia-se com a lenta oxidação do resíduo carbonáceo e encerra se com a decomposição térmica do derivado de carbonato, no entanto, nenhum pico é observado na curva DSC, provavelmente porque reações exotérmicas e endotérmicas estão ocorrendo simultaneamente (oxidação do resíduo carbonáceo e decomposição térmica do derivado de carbonato) e/ou devido a quantidade de calor liberada ou absorvida não seja suficiente para sensibilizar o termopar. A curva DTG também sugere que esse processo ocorra em uma única etapa lenta com pico em 551 °C.

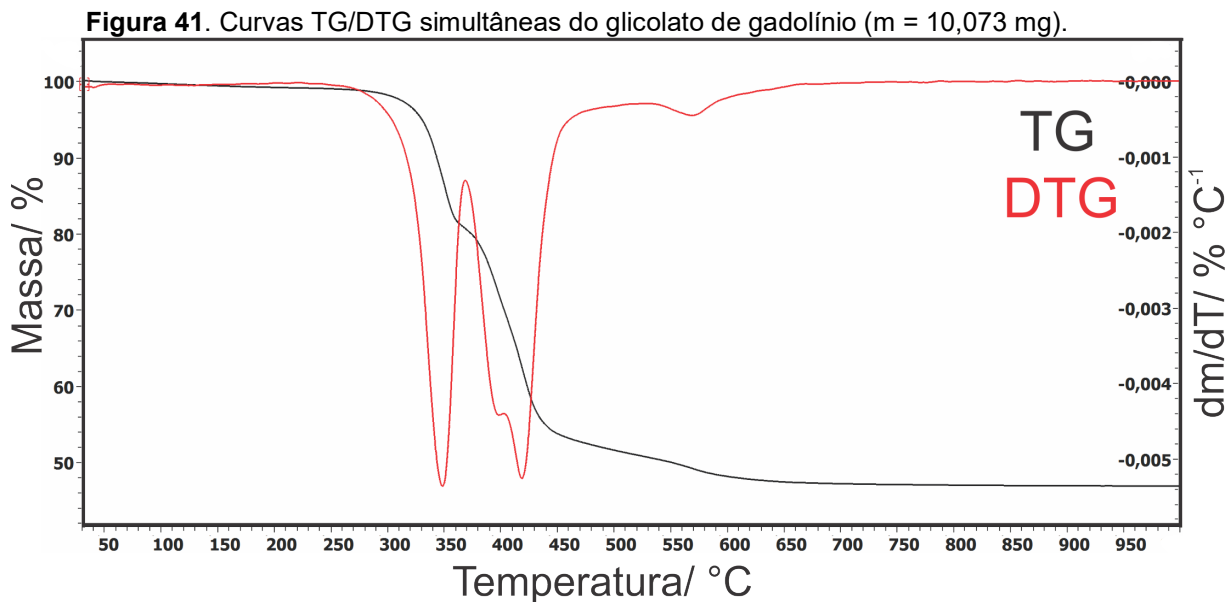
A perda total de massa até 800 °C, está de acordo com a formação de óxido de európio, Eu_2O_3 , como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.7. Composto de gadolínio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 40 e Figura 41 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas $260\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $360\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{-}740\text{ }^{\circ}\text{C}$, e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pela curva DSC.

A primeira perda de massa entre 290-365 °C, com perdas de 18,51% correspondendo um pico endotérmico na curva DSC (350 °C), atribuída ao início decomposição térmica do ligante. A curva DTG, também sugere que essa decomposição ocorre em uma única etapa, sendo a velocidade máxima de decomposição com um pico de agudo em 349 °C.

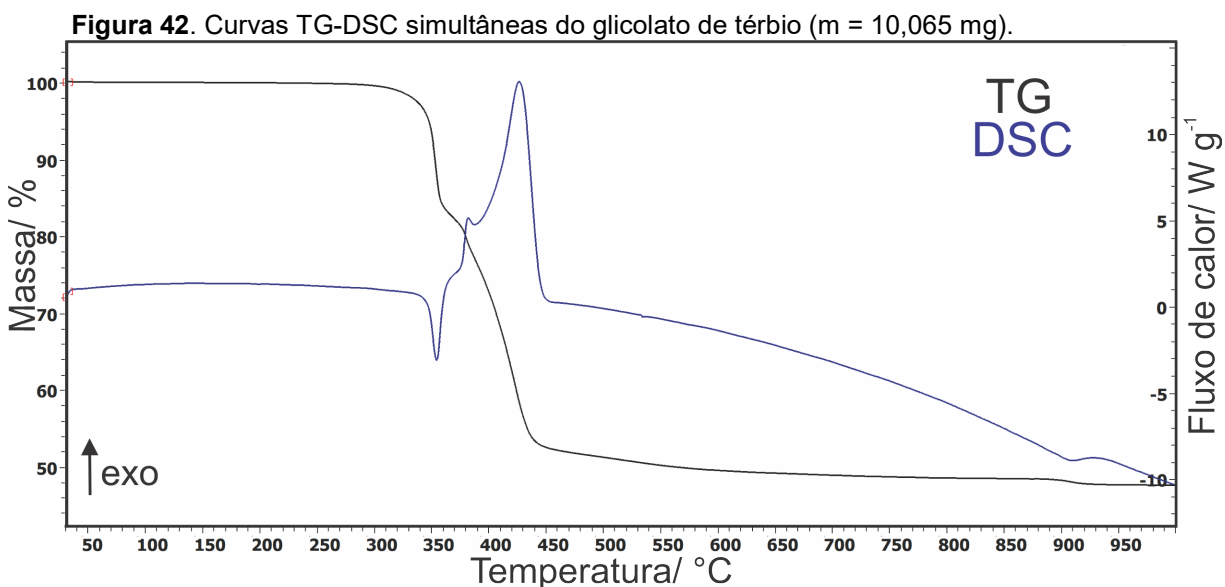
A segunda etapa da decomposição térmica do composto anidro ocorre entre 360-450 °C na curva TG, embora tanto a curva DSC quanto a curva DTG sugere que há mais etapas envolvidas nesse processo. Inicialmente é observado dois ombros (375 °C e 400°C) e um pico exotérmico (420 °C) na curva DSC, que foi atribuído à oxidação da matéria orgânica e/ou aos produtos gasosos liberados com formação de resíduos carbonáceos e um derivado de carbonato (teste com solução de ácido clorídrico confirmou a presença do resíduo carbonáceo e do derivado de carbonato), como também mostrado pela curva DTG. Assim, indicando que essa etapa é composta por pelo menos duas etapas sobrepostas, uma menor e lenta (o ombro em 393 °C) e a outra mais rápida com pico em 420 °C.

Por fim, a quarta e última etapa (450-740°C) é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela lenta oxidação do resíduo carbonizado, correspondendo ao evento exotérmico na curva DSC (545 °C), sendo que não foi observado nenhum evento térmico referente ao derivado de carbonato, provavelmente devido a pequena quantidade de derivado de carbonato e/ou a oxidação do resíduo carbonizado estar sobreposta a decomposição do derivado de carbonato. A curva DTG sugere que essa etapa é composta por etapa única pequena e lenta com pico em 568 °C.

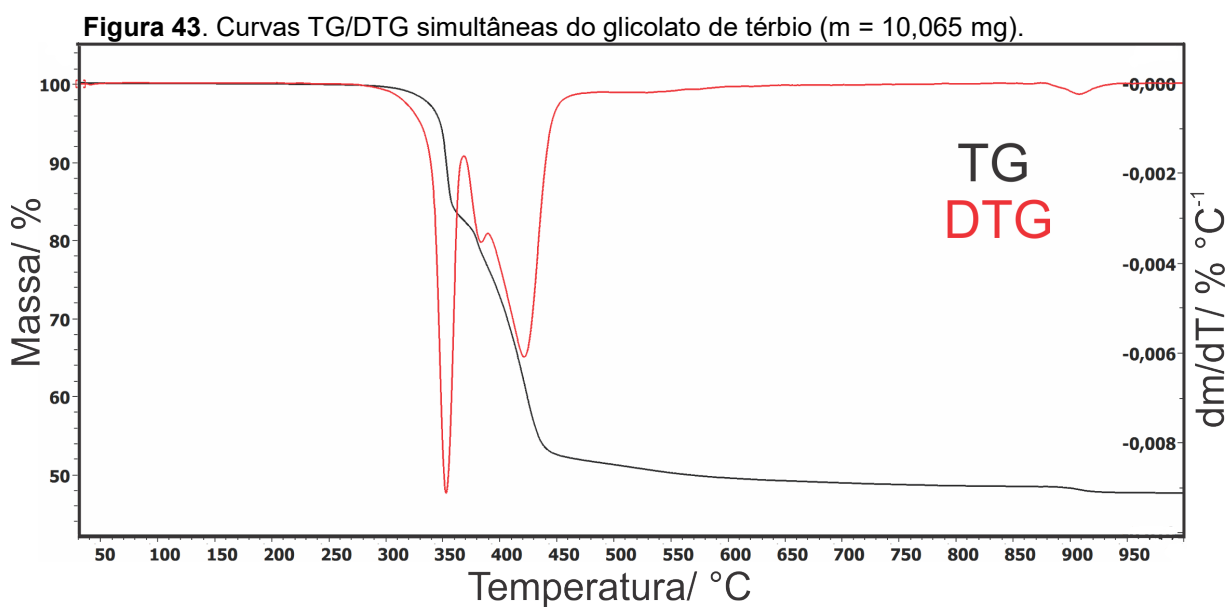
A perda total de massa até 740 °C, está de acordo com a formação de óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , como resíduo final, como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.8. Composto de Térbio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 42 e Figura 43 respectivamente.



Fonte: Próprio autor.



Fonte: Próprio autor.

A curva TG mostra perda de massa em quatro etapas e eventos térmicos endotérmicos e exotérmicos correspondentes a essas perdas são observados na curva DSC.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas (260-365 °C, 365-450 °C, 450-760 °C e 890-930 °C, e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pela curva DTG.

A primeira perda de massa entre 260-365 °C, com perda de 16,91% correspondendo um pico endotérmico na curva DSC (355 °C), foi atribuída ao início da decomposição térmica do ligante. A curva DTG, também sugere que essa decomposição ocorre em uma única etapa, sendo a velocidade máxima de decomposição com um pico de agudo em 352 °C.

A segunda etapa da decomposição térmica do composto anidro ocorre entre 365-450 °C na curva TG, embora tanto a curva DSC quanto a curva DTG sugere que há mais etapas envolvidas nesse processo. Inicialmente é observado um ombro (375 °C) na curva DSC, um pequeno pico exotérmico em 382 °C e um segundo pico exotérmico de maior intensidade em 427 °C observado na curva DSC, no entanto esses dois primeiros eventos na curva DSC são muito pequenos em relação a grande perda de massa associada nessa etapa. Assim, sugere que reações endotérmicas e exotérmicas estejam ocorrendo simultaneamente, provavelmente devido a decomposição térmica do ligante (endo), oxidação dos produtos gasosos que estão sendo liberados (exo), oxidação do Tb^{3+} a Tb^{4+} (Tb_4O_7) e também alguma reação de oxidação no próprio composto. Já a curva DTG, sugere que essa etapa é composta por duas etapas sobrepostas, uma menor em 382 °C e outra com velocidade máxima de decomposição com pico em 419 °C.

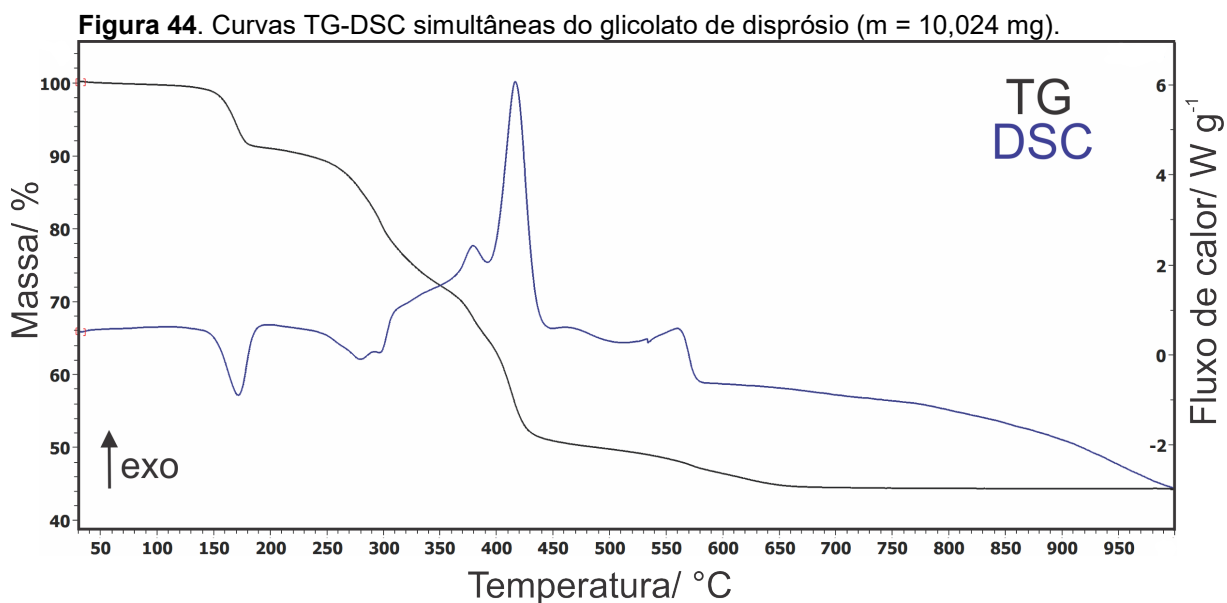
A terceira etapa (450-760 °C) de decomposição térmica do composto anidro ocorre imediatamente após a segunda, sendo que não foi observado nenhum evento térmico na curva de DSC para a correspondente perda de massa entre 450-760 °C, também sugere que reações endotérmicas e exotérmicas estejam ocorrendo simultaneamente, provavelmente devido alguma reação de decomposição no próprio composto e/ou oxidação de resíduos carbonáceos e/ou oxidação dos produtos gasosos que estão sendo liberados e/ou reação de decomposição do carbonato, sendo assim o saldo líquido de calor não seja suficiente para produzir um evento térmico na curva DSC. A perda total de massa até 760 °C está de acordo com a formação de óxido de térbio, Tb_4O_7 , como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A). Isto também é explicado pela curva DTG, onde é mostrado que essa etapa não apresenta nenhum pico ou ombro, o que também explica um saldo muito

pequeno de calor envolvido e sugere que essa perda de massa ocorre por processos mais complexos, em consonância com o sugerido pela curva DSC.

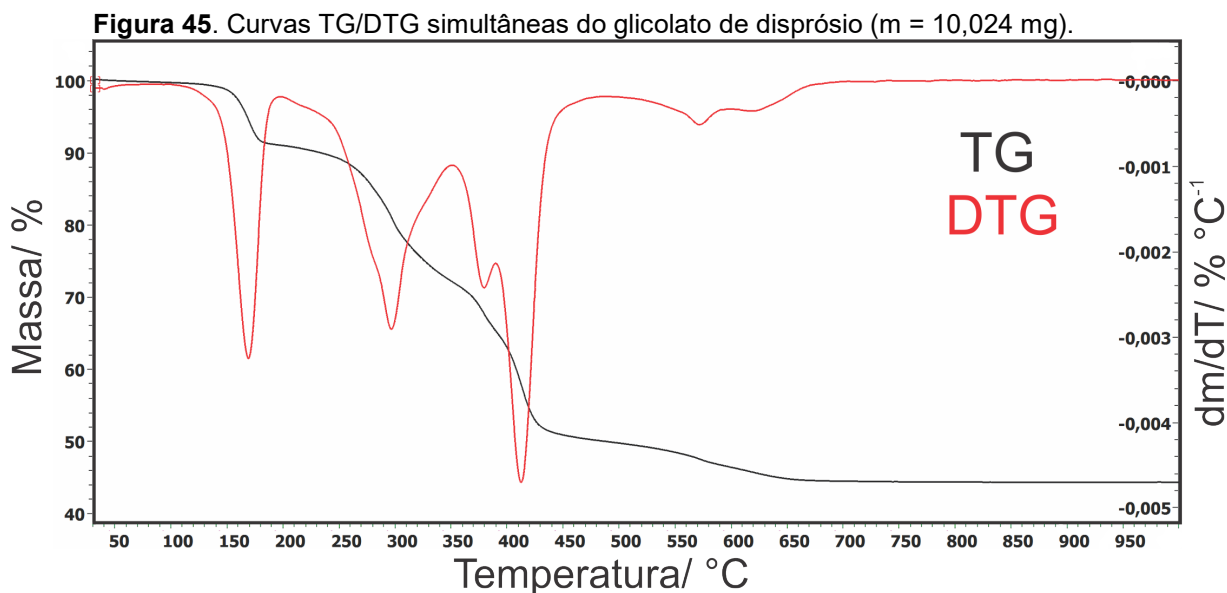
Por fim, a última etapa de perda de massa entre 890 e 930 °C correspondendo a um pico endotérmico em 910 °C é atribuído à reação de redução de Tb_4O_7 a Tb_2O_3 , como resíduo final.

4.3.1.9. Composto de Disprósio, Hólmio, Érbio, Túlio e Ítrio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 44 até Figura 53.

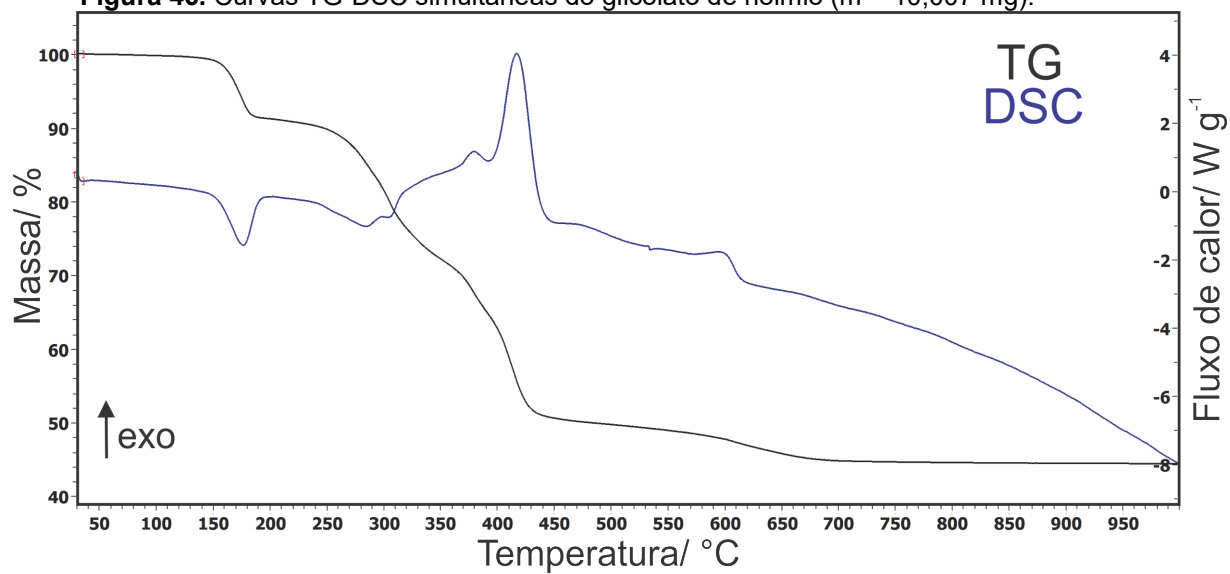


Fonte: Próprio autor.



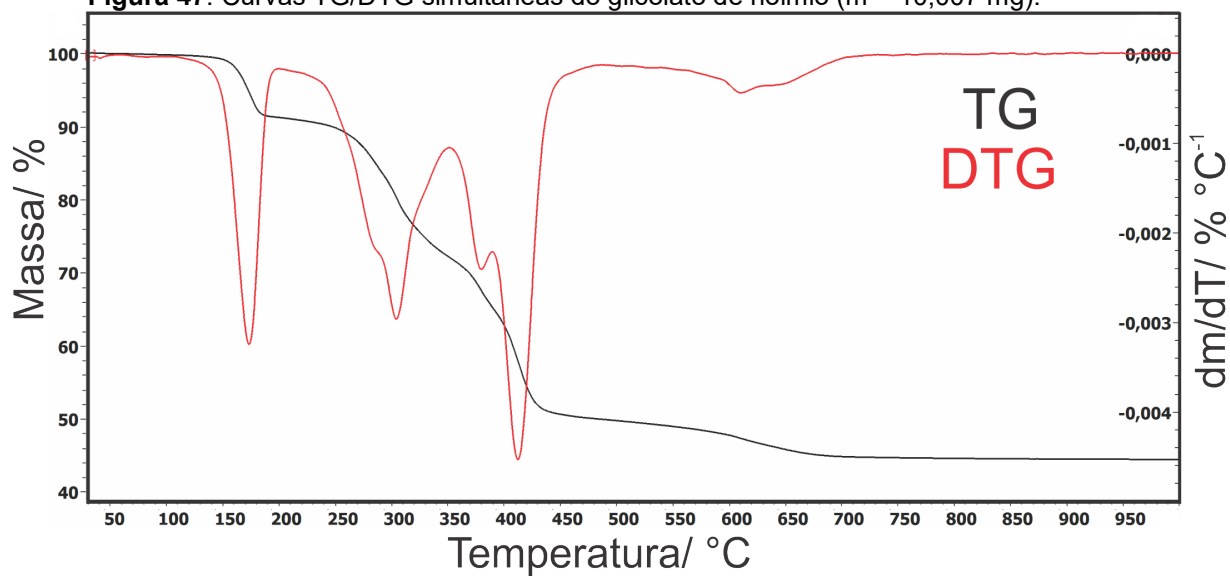
Fonte: Próprio autor.

Figura 46. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de hólmio ($m = 10,007 \text{ mg}$).



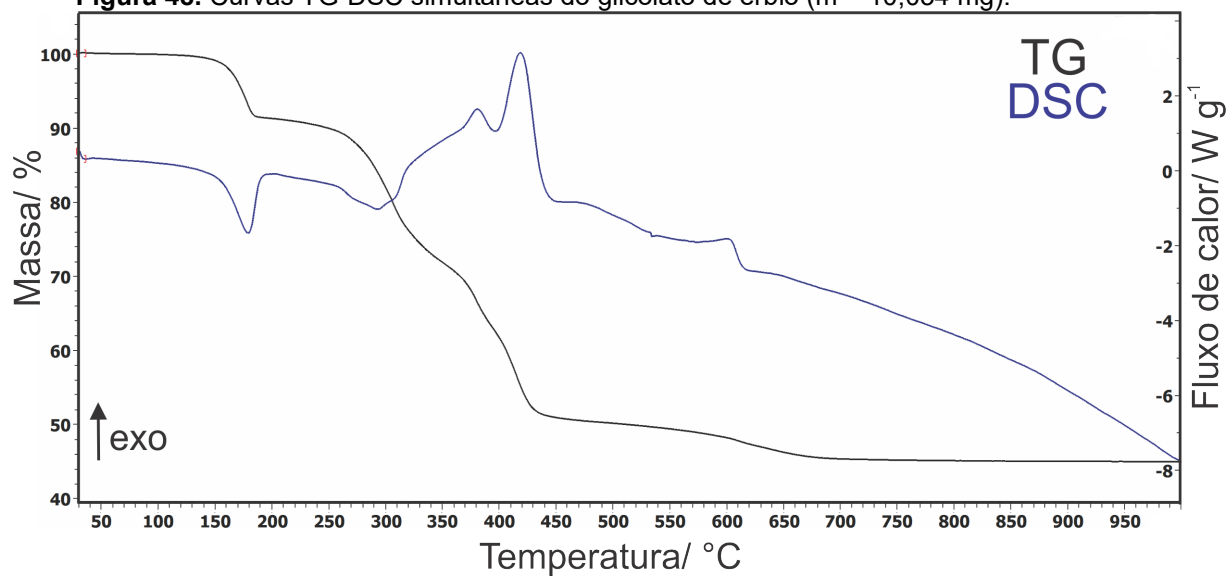
Fonte: Próprio autor.

Figura 47. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de hólmio ($m = 10,007 \text{ mg}$).



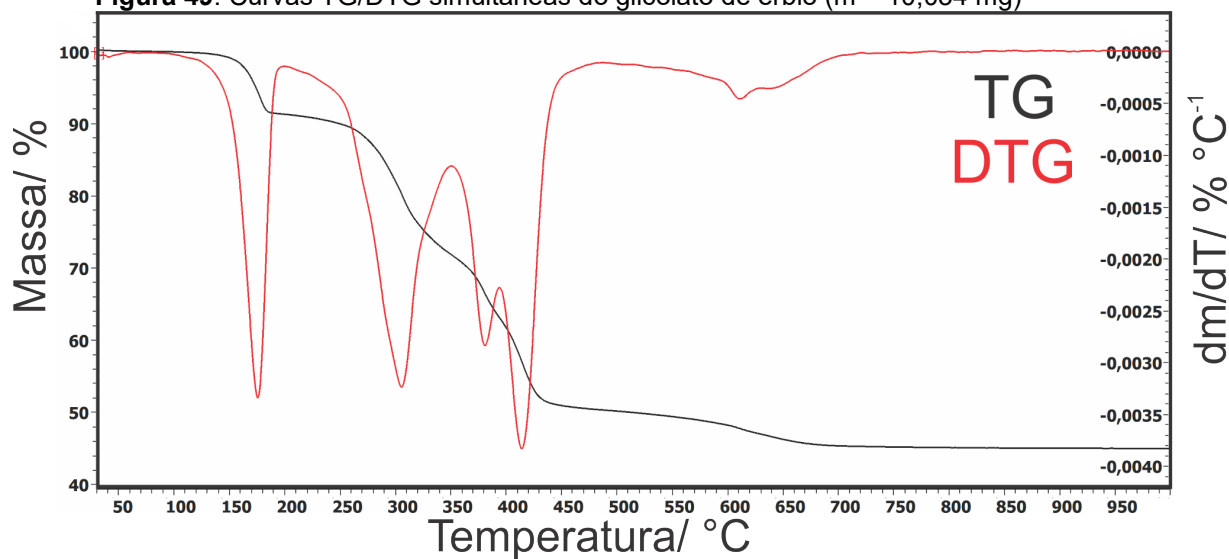
Fonte: Próprio autor.

Figura 48. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de érbio ($m = 10,034 \text{ mg}$).



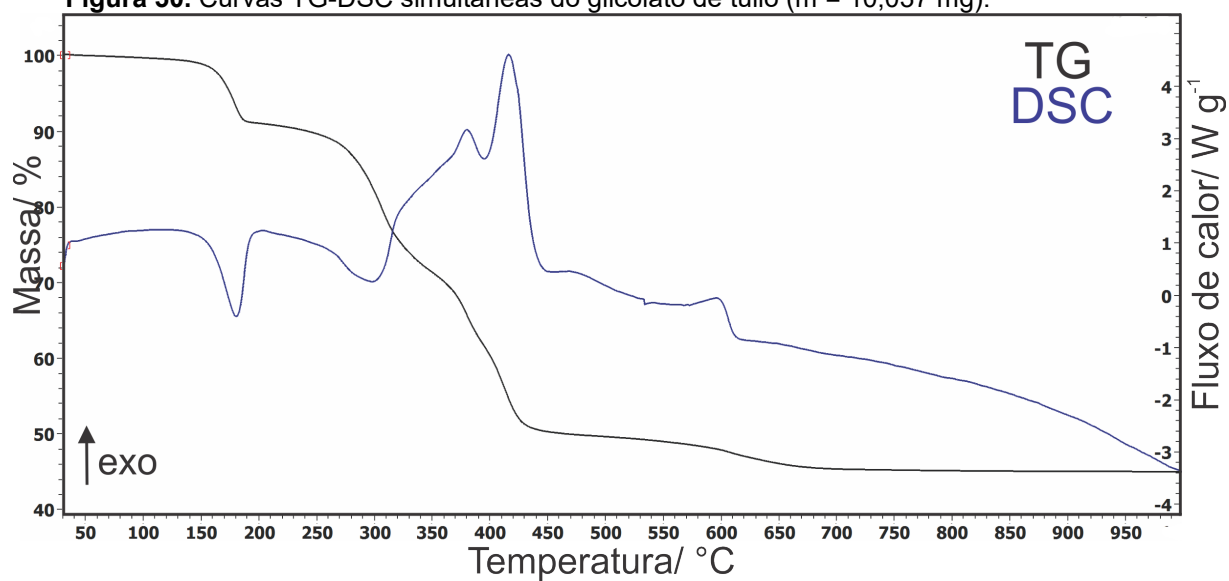
Fonte: Próprio autor.

Figura 49. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de érbio ($m = 10,034 \text{ mg}$)



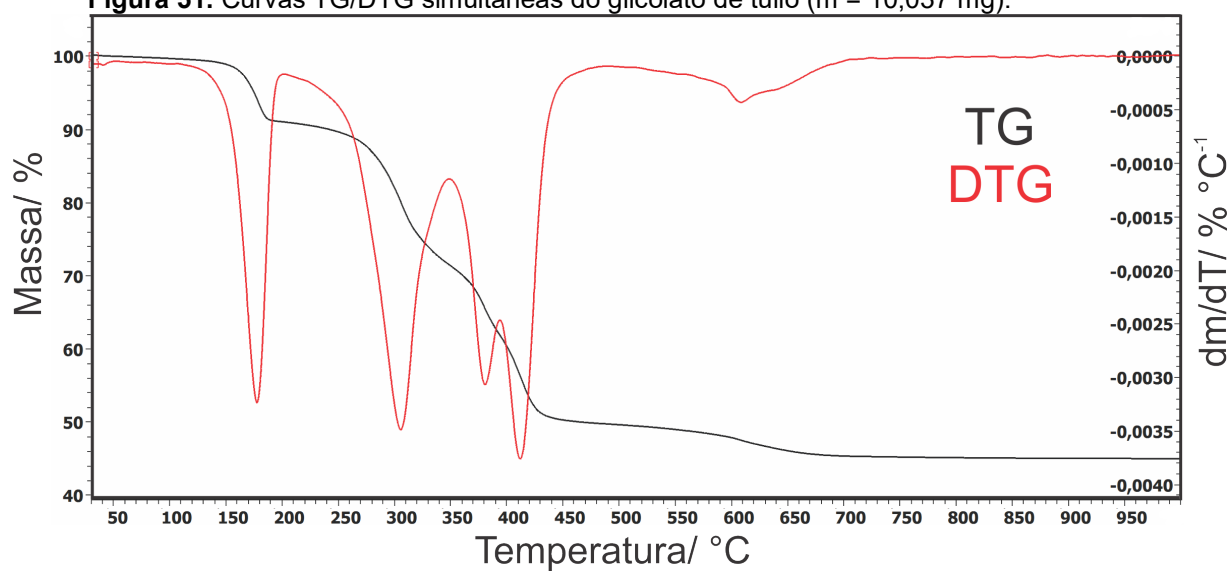
Fonte: Próprio autor.

Figura 50. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de túlio ($m = 10,037 \text{ mg}$).



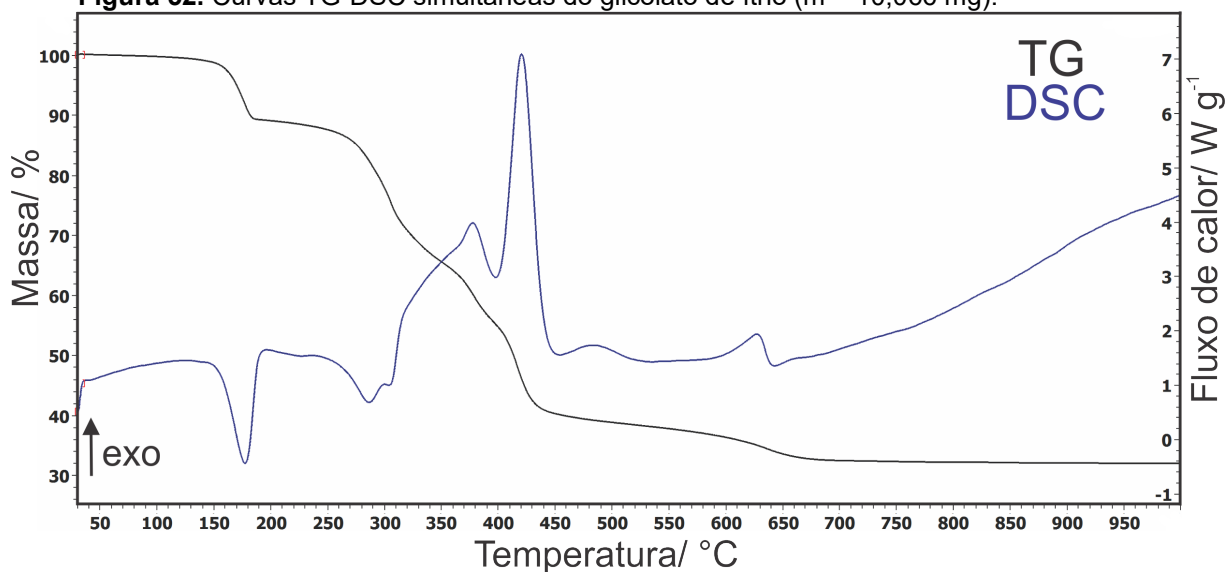
Fonte: Próprio autor.

Figura 51. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de túlio ($m = 10,037 \text{ mg}$).



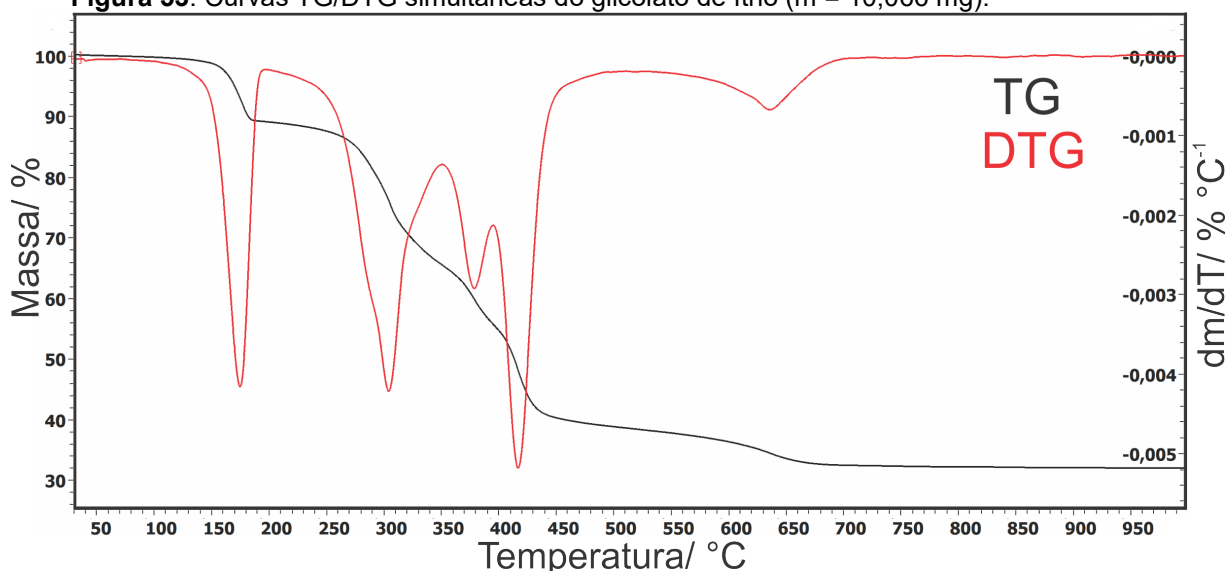
Fonte: Próprio autor.

Figura 52. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de ítrio ($m = 10,066$ mg).



Fonte: Próprio autor.

Figura 53. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de ítrio ($m = 10,066$ mg).



Fonte: Próprio autor.

As curvas TG/DTG-DSC mostram perdas de massa em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a estas perdas. Para todos os compostos, a primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido correspondendo a um pico endotérmico agudo na curva DSC em 170 °C (Dy), 185 °C (Ho) e 180 °C (Er, Tm e Y) todos atribuídos a desidratação, a curva DTG também sugere que a desidratação ocorre em uma única etapa sendo a velocidade máxima de desidratação em 168, 172, 175, 177 e 172 °C (Dy, Ho, Er, Tm e Y respectivamente). Após a desidratação, as perdas de massa observadas para esses compostos são devido à decomposição térmica do composto. Estas se processam em etapas

consecutivas e/ou sobrepostas com perdas parciais de massa que são características de cada composto.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas, 195-350 °C, 350-440 °C e 440-670 °C (Dy); 200-340 °C, 340-440 °C e 440-720 °C (Ho); 200-340 °C, 340-440 °C e 440-740 °C (Er); 200-340 °C, 340-440 °C e 440-740 °C (Tm) e 200-340 °C, 340-440 °C e 440-700 °C (Y) e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

A segunda perda de massa é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante, correspondendo a dois picos endotérmicos na curva DSC para composto de Dy (280 e 300 °C), Ho (285 e 305 °C) e Y (290 e 305 °C) e um pico endotérmico para o composto de Er (295 °C) e Tm (300 °C), como também mostrado pela curva DTG, sugerindo que essa etapa é composta por pelo menos duas etapas sobrepostas com velocidade máxima de decomposição em 297, 302 e 302, °C (Dy, Ho e Y com respectivamente) e uma etapa com velocidade máxima de decomposição em 303 e 302 °C (Er e Tm respectivamente).

A terceira perda de massa corresponde a dois picos exotérmicos na curva DSC (380 °C e 415 °C para o composto de Dy; 380 °C e 420 °C para o composto de Ho, Er e Tm e 340 °C e 420 °C para o composto de Y) são atribuídos a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, com formação de resíduo carbonizado (sólido preto) e um derivado de carbonato. Amostra do composto foi aquecida até a temperatura de formação deste intermediário, como indicado pelas correspondentes curvas TG/DTG-DSC, e teste com solução diluída de ácido clorídrico e posterior aquecimento da solução evidenciou a existência de resíduo carbonizado (sólido preto) e do derivado de carbonato devido à liberação de bolhas atribuído a formação de CO₂. A curva DTG, também sugere que a decomposição ocorre em duas etapas, sendo a velocidade máxima de decomposição térmica maior e mais rápida em 411 °C para os compostos de Dy, Ho, Er, Tm e Y.

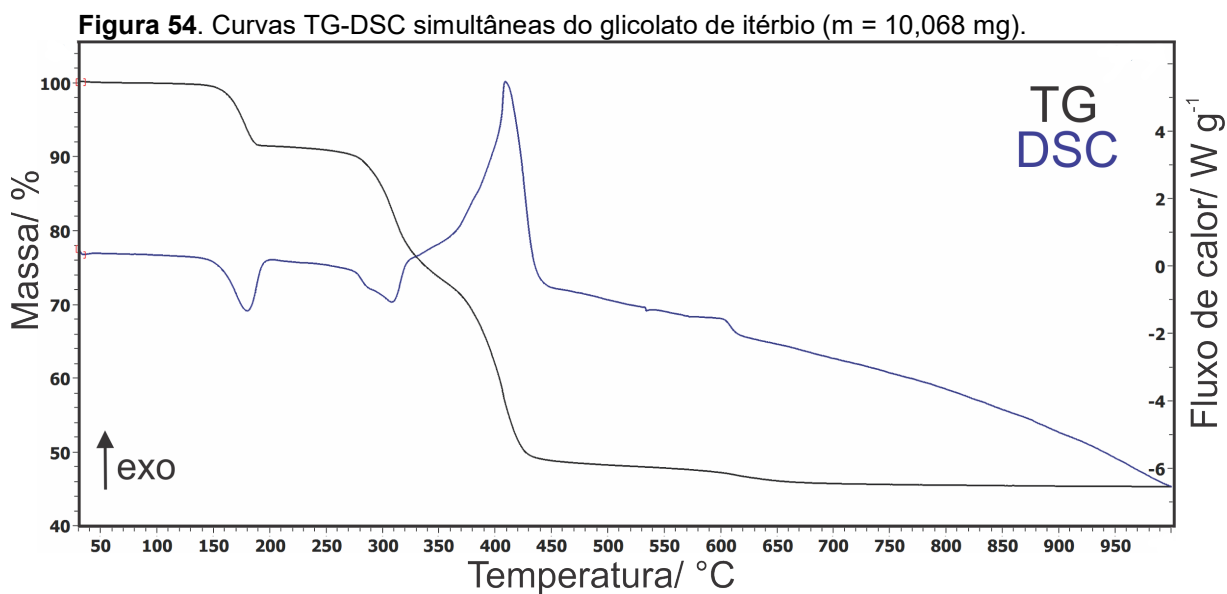
Por fim, a última etapa é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC (560 °C (Dy); 600 °C (Ho, Er e Tm) e 485/625 °C (Y)) e termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva

DSC (580 °C (Dy); 615 °C (Er); 612 °C (Tm) e 640 °C (Y)), já para o glicolato de hólmio, corresponde a um indício de evento endotérmico na curva DSC (615 °C), provavelmente devido ao baixo conteúdo de derivado de carbonato formado na etapa anterior. A curva DTG sugere pelo menos duas etapas, a primeira mais rápida e a segunda bem mais lenta, exceto para o composto de ítrio, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas curvas TG-DSC e os testes efetuados com o resíduo aquecido até a temperatura do início desta etapa.

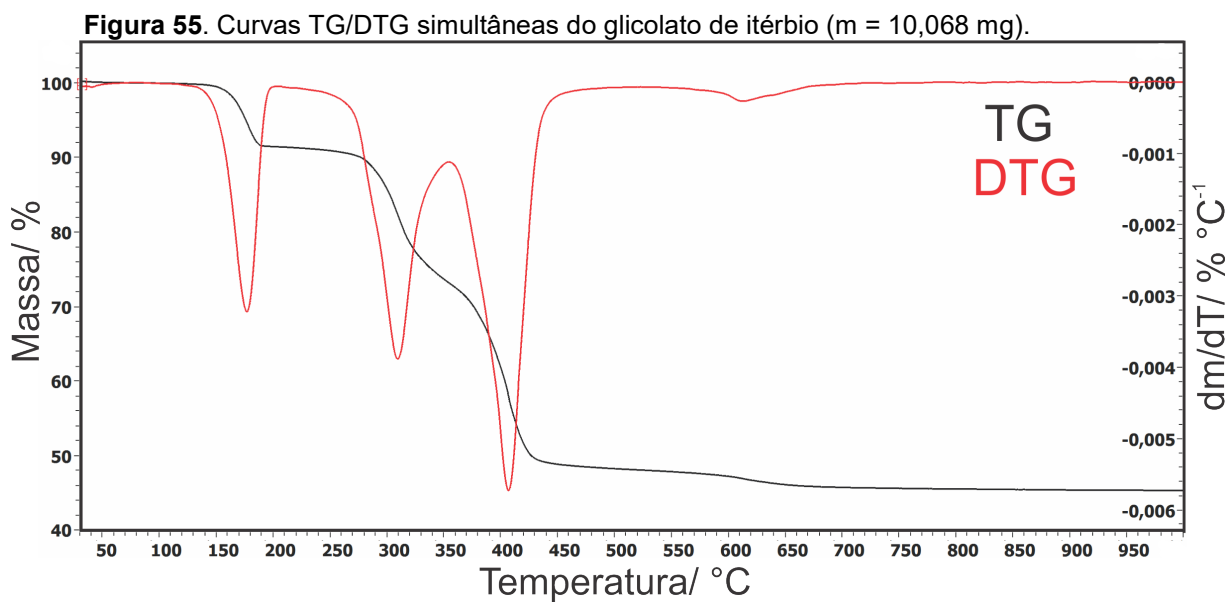
Para esses compostos, os resíduos finais da decomposição térmica foram os respectivos óxidos, Dy_2O_3 (em 670 °C), Ho_2O_3 (em 720 °C), Er_2O_3 (em 740 °C), Tm_2O_3 (em 740 °C) e Y_2O_3 (em 700 °C), como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

4.3.1.10. Composto de Ítérbio e Lutécio

As curvas TG-DSC simultâneas e TG/DTG destes compostos são mostradas na Figura 54 até Figura 57.

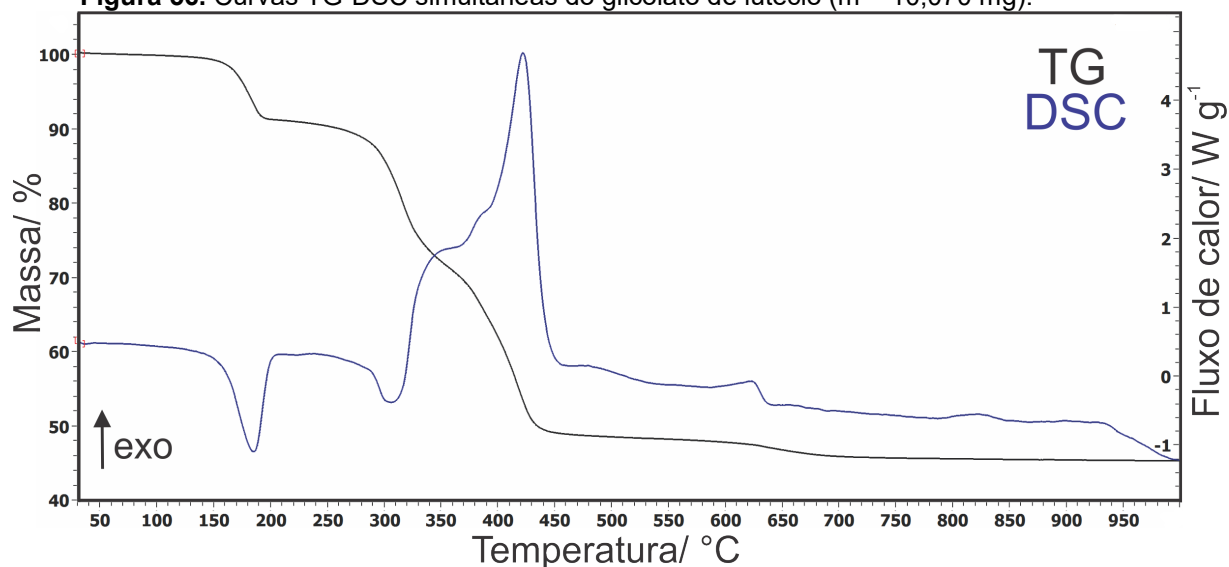


Fonte: Próprio autor.



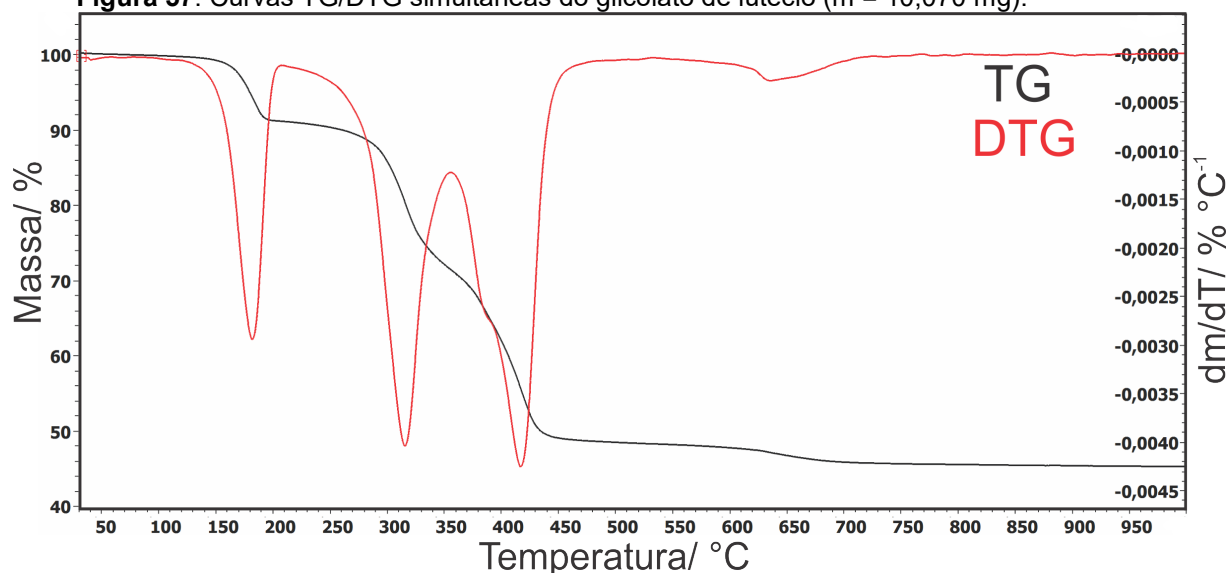
Fonte: Próprio autor.

Figura 56. Curvas TG-DSC simultâneas do glicolato de lutécio ($m = 10,070$ mg).



Fonte: Próprio autor.

Figura 57. Curvas TG/DTG simultâneas do glicolato de lutécio ($m = 10,070$ mg).



Fonte: Próprio autor.

As curvas TG/DTG-DSC mostram perdas de massa em quatro etapas e eventos térmicos correspondentes a estas perdas. Para todos os dois compostos, a primeira perda de massa ocorre através de um processo rápido correspondendo a um pico endotérmico agudo na curva DSC em 180 °C (Yb) e 185 °C (Lu) atribuídos a desidratação, a curva DTG também sugere que a desidratação ocorre em uma única etapa sendo a velocidade máxima de desidratação em 175 e 182 °C (Yb e Lu respectivamente). Após a desidratação, as perdas de massa observadas para esses compostos estão relacionadas à decomposição térmica do composto. Estas se

processam em etapas consecutivas e/ou sobrepostas com perdas parciais de massa que são características de cada composto.

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em três etapas consecutivas e/ou sobrepostas, 220-350 °C, 350-440 °C e 440-770 °C (Yb) e 210-345 °C, 345-445 °C e 445-800 °C (Lu) e eventos térmicos correspondentes a essas perdas, como também pode ser observado pelas curvas DSC e DTG.

A segunda perda de massa é atribuída ao início da decomposição térmica do ligante, correspondendo a um pico endotérmico na curva DSC para composto de Yb (310 e 283°C (ombro)) e Lu (310 °C), para esta etapa de perda de massa ambas as curvas TG e DTG estão em acordo quanto ao número de eventos, sugerindo que esta decomposição é composta por etapa única com velocidade máxima de decomposição em 309, e 312, °C (Yb e Lu respectivamente).

A terceira perda de massa corresponde a um pico exotérmico na curva DSC (410 °C para o composto de Yb e 425 °C para o composto de Lu, com um ombro em 382 °C) foi atribuído a oxidação da matéria orgânica e/ou dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Esses processos levaram a formação de resíduo carbonizado e um derivado de carbonato (confirmado por testes já descritos). Essa etapa, para ambos compostos foi observada na curva DTG como um pico com velocidade máxima de decomposição térmica maior e mais rápida em 403 °C e 414 °C para os compostos de Yb e Lu, respectivamente.

Por fim, a última etapa é atribuída a oxidação do resíduo carbonizado e decomposição térmica do derivado de carbonato. Essa etapa inicia-se pela oxidação dos resíduos carbonáceos, que corresponde ao pico exotérmico na curva DSC (605 °C (Yb) e 625 °C (Lu)) e termina pela decomposição térmica do derivado de carbonato, correspondendo ao evento endotérmico na curva DSC (638 °C (Lu)), já para o glicolato de itérbio, corresponde a um indício de evento endotérmico na curva DSC, provavelmente devido ao baixo conteúdo de derivado de carbonato formado na etapa anterior. A curva DTG sugere que ocorre em etapa única de forma lenta, estando de acordo com o que foi discutido com bases nas curvas TG-DSC e os testes efetuados com o resíduo aquecido até a temperatura do início desta etapa.

Para esses compostos, os resíduos finais da decomposição térmica foram os respectivos óxidos, Yb_2O_3 (em 770 °C) e Lu_2O_3 (em 800 °C), como confirmado por difratometria de raios X (APÊNDICE A).

Os detalhes dos eventos térmicos (perdas de massa (Δm), intervalo de temperatura (Θ) e temperaturas de pico (T_p)) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observadas nas curvas TG-DSC dos compostos.
(continua)

Compostos		1 ^a	2 ^a	Etapas TG-DSC		4 ^a	5 ^a
				3 ^a			
La(L) ₃	$\theta/(^{\circ}\text{C})$	200-375	375-410	410-440		440-740	
	$\Delta m/(\%)$	19,99	3,71	12,36		19,98	
	$T_p(^{\circ}\text{C})$	365 (endo)	400 (endo)	425 (exo)		700 (exo); 725 (endo)	
Ce(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	230-350					
	$\Delta m/(\%)$	52,83					
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	315 (exo)					
Pr(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	270-375	375-430	430-780			
	$\Delta m/(\%)$	17,81	19,45	16,77			
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	365 (endo)	410 (exo)	515 (exo); 555 (endo)			
Nd(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	270-385	385-410	410-440		440-590	590-700
	$\Delta m/(\%)$	18,76	7,26	14,32		9,48	4,63
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	370 (endo)	400 (endo)	405 (exo)		570 (exo)	620 (endo)
Sm(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	290-365	365-400	400-440		440-750	
	$\Delta m/(\%)$	18,06	8,53	18,46		8,73	
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	360 (endo)	375 (exo)	420 (exo)		530 (exo)	
Eu(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	290-350	350-390	390-490		490-800	
	$\Delta m/(\%)$	27,30	10,68	7,32		8,11	
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	350 (exo)	360 (ombro)	465 (exo)		---	
Gd(L) ₃	$\theta/^{\circ}\text{C}$	260-360	360-450	450-740			
	$\Delta m/(\%)$	18,51	27,78	6,89			
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	350 (endo)	420 (exo)	545 (exo)			

Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observadas nas curvas TG-DSC dos compostos.
(continuação)

	$\theta/(^{\circ}\text{C})$	260-365	365-450	450-760	890-930
$\text{Tb}(\text{L})_3$	$\Delta m/(\%)$	16,91	30,71	3,98	0,88
	$T_p(^{\circ}\text{C})$	355 (endo)	385;425 (exo)	---	910 (endo)
	$\theta/(^{\circ}\text{C})$	70-195	195-350	350-440	440-670
$\text{Dy}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m/(\%)$	8,65	19,12	21,39	6,58
	$T_p(^{\circ}\text{C})$	170 (endo)	280;300 (endo)	380;415 (exo)	560 (exo); 580 (endo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	80-190	200-340	340-440	440-720
$\text{Ho}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m /(\%)$	8,54	17,76	22,71	6,61
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	185 (endo)	285;305 (endo)	380;420 (exo)	600 (exo); 615 (endo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	90-200	200-340	340-440	440-740
$\text{Er}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m /(\%)$	8,62	18,55	21,61	6,32
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	180 (endo)	295 (endo)	380;420 (exo)	600 (exo); 615 (endo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	70-195	200-340	340-440	440-740
$\text{Tm}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m /(\%)$	8,50	18,97	22,07	5,57
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	180 (endo)	300 (endo)	380;420 (exo)	600 (exo); 612 (endo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	100-200	220-350	350-440	440-770
$\text{Yb}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m /(\%)$	8,48	7,82	24,70	9,84
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	180 (endo)	283 (ombro); 310 (endo)	410 (exo)	605 (exo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$	90-210	210-345	345-445	445-800
$\text{Lu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta m /(\%)$	8,40	18,37	23,88	3,88
	$T_p (^{\circ}\text{C})$	185 (endo)	310 (endo)	425 (exo)	625(exo); 638 (endo)
	$\theta/^{\circ}\text{C}$				

Tabela 5. Intervalo de temperatura (θ), perda de massa (Δm) e temperatura de pico (T_p) observadas nas curvas TG-DSC dos compostos.
(conclusão)

	$\theta/^\circ\text{C}$	90-200	200-340	340-440	440-700
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	$\Delta m/(\%)$	10,40	21,63	26,71	9,16
	$T_p (^\circ\text{C})$	180 (endo)	290;305 (endo)	340;420 (exo)	485;625 (exo); 640 (endo)

L = Glicolato.

Fonte: Próprio autor.

4.4. Resultados Analíticos e Termoanalíticos

Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos a partir de cálculos teóricos, termogravimétricos e complexometria com Na_2EDTA . Observa-se que não há nenhuma discrepância relevante quanto aos resultados obtidos. Onde L(%) representa a perda de massa em porcentagem da parte orgânica do composto. De acordo com os respectivos óxidos como resíduo final foi calculada a perda de massa do ligante. Sendo assim, estes resultados permitiram estabelecer a estequiometria destes compostos, a qual está de acordo com a fórmula geral: $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde “Ln” representa os íons lantanídeos trivalentes e ítrio, “L” o ligante glicolato ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$) e n = número de moléculas de água. 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 B e C.

Tabela 6. Dados analíticos e termoanalíticos (TG) para os compostos $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	Óxido de metal (%)				L (perda) (%)		H_2O (%)		C(%)		H(%)		Resíduo Final
	M/ g mol ⁻¹	Calc.	EDTA	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
La(L) ₃	364,06	44,75	44,48	43,96	55,25	56,04	---	---	19,79	20,07	2,47	2,51	La ₂ O ₃
Ce(L) ₃	362,57	47,63	47,23	47,17	52,53	52,83	---	---	19,87	19,98	2,51	2,52	CeO ₂
Pr(L) ₃	366,06	46,51	46,83	45,97	53,49	54,03	---	---	19,69	19,89	2,48	2,51	Pr ₆ O ₁₁
Nd(L) ₃	369,39	45,55	45,16	45,55	54,45	54,45	---	---	19,51	19,51	2,46	2,46	Nd ₂ O ₃
Sm(L) ₃	375,15	46,43	46,65	46,22	53,57	53,78	---	---	19,19	19,27	2,42	2,43	Sm ₂ O ₃
Eu(L) ₃	377,11	46,67	46,33	46,59	53,33	53,41	---	---	19,11	19,14	2,41	2,41	Eu ₂ O ₃
Gd(L) ₃	382,40	47,40	46,57	46,82	52,60	53,18	---	---	18,84	19,04	2,38	2,41	Gd ₂ O ₃
Tb(L) ₃	384,07	47,63	47,23	47,52	52,37	52,48	---	---	18,76	18,80	2,37	2,37	Tb ₂ O ₃
Dy(L) ₃ ·2H ₂ O	423,69	44,02	44,32	44,26	47,70	47,09	8,51	8,65	17,01	16,79	3,10	3,06	Dy ₂ O ₃
Ho(L) ₃ ·2H ₂ O	426,12	44,16	44,32	44,37	47,20	46,82	8,46	8,82	16,91	16,77	3,08	3,06	Ho ₂ O ₃
Er(L) ₃ ·2H ₂ O	428,45	44,64	44,91	44,90	46,95	46,48	8,41	8,62	16,82	16,65	3,06	3,03	Er ₂ O ₃
Tm(L) ₃ ·2H ₂ O	430,12	44,85	44,45	44,89	46,77	46,61	8,38	8,50	16,75	16,70	3,05	3,04	Tm ₂ O ₃
Yb(L) ₃ ·2H ₂ O	434,26	45,38	45,89	45,16	46,32	46,36	8,30	8,48	16,59	16,61	3,02	3,03	Yb ₂ O ₃
Lu(L) ₃ ·2H ₂ O	435,66	45,56	45,98	45,47	46,17	46,13	8,27	8,40	16,54	16,53	3,01	3,01	Lu ₂ O ₃
Y(L) ₃ ·2H ₂ O	350,10	32,25	32,75	32,10	57,46	57,50	10,29	10,40	20,58	20,59	3,75	3,75	Y ₂ O ₃

Ln = Lantanídeos trivalentes; L = Glicolato.

Fonte: Próprio autor.

4.5. Análise dos produtos gasosos

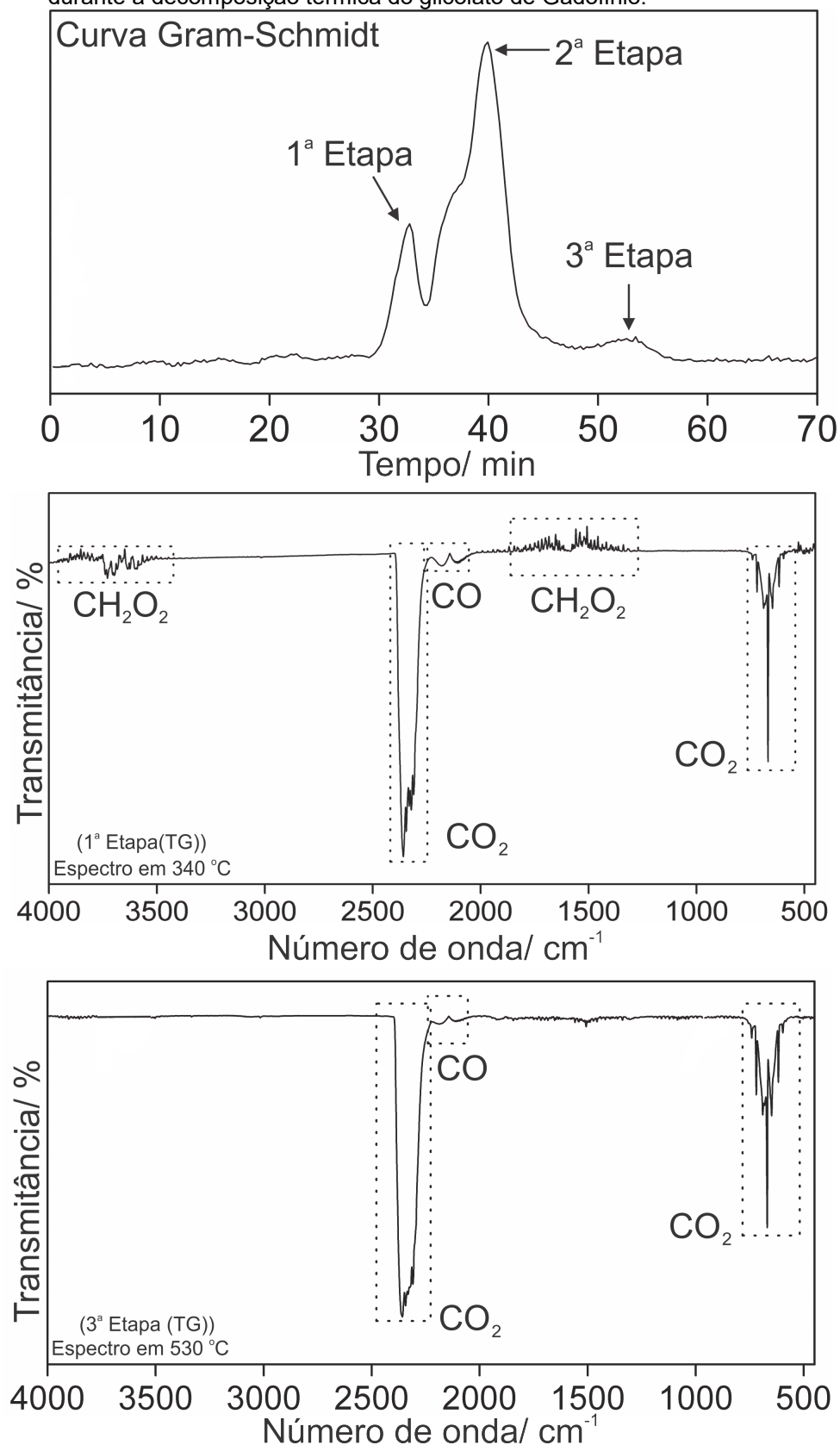
As curvas Gram-Schmidt (GS) e os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtidos simultaneamente a análise de TG-DSC, em diferentes temperaturas dos produtos gasosos que são liberados durante a decomposição térmica do composto de Gd, como representativo de todos os compostos é apresentado na Figura 58, uma vez que os gases liberados são os mesmos. Em geral, as curvas GS, são muito semelhantes às curvas DTG e, desta forma, está relacionado ao número de etapas de perda de massa. As diferenças que podem surgir são devido à curva GS está relacionada ao coeficiente de absorção molar das moléculas dos gases enquanto que a curva DTG está relacionada à variação de massa.

Para o glicolato de Gd a curva GS mostra três picos de máximos e um ombro junto ao segundo pico, sugerindo que a decomposição térmica se dá em pelo menos quatro etapas, sendo a segunda etapa na curva TG constituída por no mínimo duas etapas, como também sugere a curva DTG e que os gases liberados na 1ª e 2ª etapas são os mesmos, (CO, CO₂ e ácido fórmico (CH₂O₂)) como mostra a Figura 58. Pode também ser observado que todas as etapas estão sobrepostas, uma vez que a intensidade não volta a zero (ou próximo) entre um pico e outro, como já havia sido observado nas curvas TG/DTG-DSC.

As naturezas dos gases liberados durante a decomposição térmica foram identificadas com base nos espectros de referência de FTIR disponíveis no programa do espectrômetro e análises das frequências dos modos vibracionais, assim foi possível sugerir os principais produtos liberados durante a decomposição térmica desses compostos.

As bandas de absorções característicos em 2359 e 2343 cm⁻¹, são atribuídas à vibração de estiramento assimétrica do gás carbônico (ν CO₂) e para deformação de vibração angular do CO (δ CO) em 669 cm⁻¹, atribuídas à molécula de CO₂⁴⁸, as banda de absorção característica em 2143 cm⁻¹ é devido à vibração de estiramento do grupo C=O, atribuída a molécula CO, as bandas de absorções aproximadamente em 3600, 1750, 1100 cm⁻¹ são atribuídos à vibrações de estiramento do grupo O-H, grupo C=O e o grupo C-OH respectivamente, pertencente a molécula de ácido fórmico. Espectro obtido em 530 °C mostra bandas características da molécula de CO₂, em acordo com a decomposição do derivado de carbonato a óxido de gadolínio.

Figura 58. Curva GS e espectros de FTIR dos produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do glicolato de Gadolínio.



Fonte: Próprio autor.

5. CONCLUSÃO

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

Baseado nas curvas TG, e nos resultados de titulação complexométrica uma fórmula mínima geral pode ser estabelecida para os compostos sintetizados: $\text{LnL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde “Ln” representa os íons lantanídeos trivalentes e ítrio, “L” o ligante glicolato ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$) e n = número de moléculas de água, sendo $n = 0$ ou $n = 2$. Curvas TG-DSC simultâneas forneceram informações ainda não descritas na literatura com relação ao comportamento térmico desses compostos.

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

Os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica dos glicolatos de lantanídeos trivalentes leves possuem CO_2 , CO e ácido fórmico como os principais produtos.

A difratometria de raios X pelo método do pó mostrou que todos os compostos têm uma estrutura cristalina, com formação de cinco grupos isomorfos.

Os dados espectroscópicos de infravermelho experimentais e teóricos sugerem que o composto de La – Nd estão ligados ao grupo carboxilato por dois modos diferentes de ligação, monodentados e quelante e/ou em ponte e também com um grupo hidroxila e para o composto de Sm – Lu e Y estão ligados a grupos carboxilato por um quelante e/ou de ligação em ponte, sem a participação do grupo OH.

Referências

- 1 LEIGH, G. **Nomenclature of inorganic chemistry**: recommendations 1990. London: Blackwell Scientific, 1990. 289 p.
- 2 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- 3 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**: inorganic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2006. 263 p.
- 4 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.
- 5 ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p. (Série tecnologia mineral, 66).
- 6 SILVA, A. A. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de spinélio de tipo ZnAl_2O_4 contendo Eu^{+3} ou Tb^{+3}** . 2008. 81 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 7 VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. Alpha hydroxy acids: procedures for use in clinical practice. **Cutis**, v. 43, n. 3, p. 222-228, 1989.
- 8 CLARK, C. P. Alpha hydroxy acids in skin care. **Clinics in Plastic Surgery**, v. 23, p. 49-56, 1996.
- 9 SMITH, W. P. Hidróxi-ácidos e o envelhecimento cutâneo. **Cosmetics & Toiletries**, v. 7, p. 72-78, 1995.
- 10 GILCHREST, B. A. A review of skin ageing and its medical therapy. **British Journal of Dermatology**, v. 135, p. 867-875, 1996.
- 11 BERARDESCA, E. E. A. Alpha hydroxyacids modulate stratum corneum barrier function. **British Journal of Dermatology**, v. 137, p. 934-938, 1997.
- 12 VAN SCOTT, E. J.; YU, R. J. Hyperkeratinization, corneocyte cohesion, and alpha hydroxy acids. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 11, n. 5, p. 867-879, 1984.
- 13 CHOPPIN, G. R.; DEGISCHER, G. Complexing of trivalent actinide ions by glycolate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, p. 3473-3477, 1972.
- 14 MELIKYAN, G. G. et al. Manganese (II)/(III) glycolates: preparation, X-ray crystallographic study and application in radical cyclo addition reactions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 308, p. 45-50, 2000.
- 15 DAS, J.; EVANS, I. R.; KHUSHALANI, D. Zinc glycolate: a precursor to ZnO. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p. 3508-3510, 2009.

16 GUO, C. et al. Synthesis of MWCNT/nickel glycolate polymer core-shell nanostructures and their nonenzymatic electrocatalytic activity toward glucose. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 10-13, 2011.

17 DE DOBBERLAERE, C. et al. Thermal decomposition and spectroscopic investigation of a new aqueous glycolato (-peroxo) Ti(IV) solution-gel precursor. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 121-133, 2011.

18 LIN, X. S. et al. Assembly of three coordination polymers from glycolate ligands: synthesis, crystal structures and thermal properties. **Transition Metal Chemistry**, v. 38, p. 503-509, 2013.

19 GRENTHE, I. Structural studies on the rare earth carboxylates. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 26, p. 1479-1489, 1972.

20 TROMBE, J. C.; ROMÉRO, S.; MOSSET, A. A novel family of lanthanide complexes associating two ligands glycolate and carbonate. **Polyhedron**, v. 17, p. 2529-2534, 1998.

21 FARKAS, I.; FISHER, A.; LINDSJO, M. Crystal structure of two lanthanide(III) glycolate complexes, $\text{Lu}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{Dy}_2(\text{OCH}_2\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. An X-ray diffraction and vibrational spectroscopic. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 628, p. 1885-1889, 2002.

22 TROMBE, J. C.; JAND, J.; GALY, J. Synthesis and structure of $[\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_3)$ and $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_3)_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1094-1103, 2005.

23 SILVA, R. C. et al. Synthesis, characterization and thermal studies of alkaline earth glycolate, except beryllium and radium. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 170-174, 2013.

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

25 IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.

26 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. 814 p.

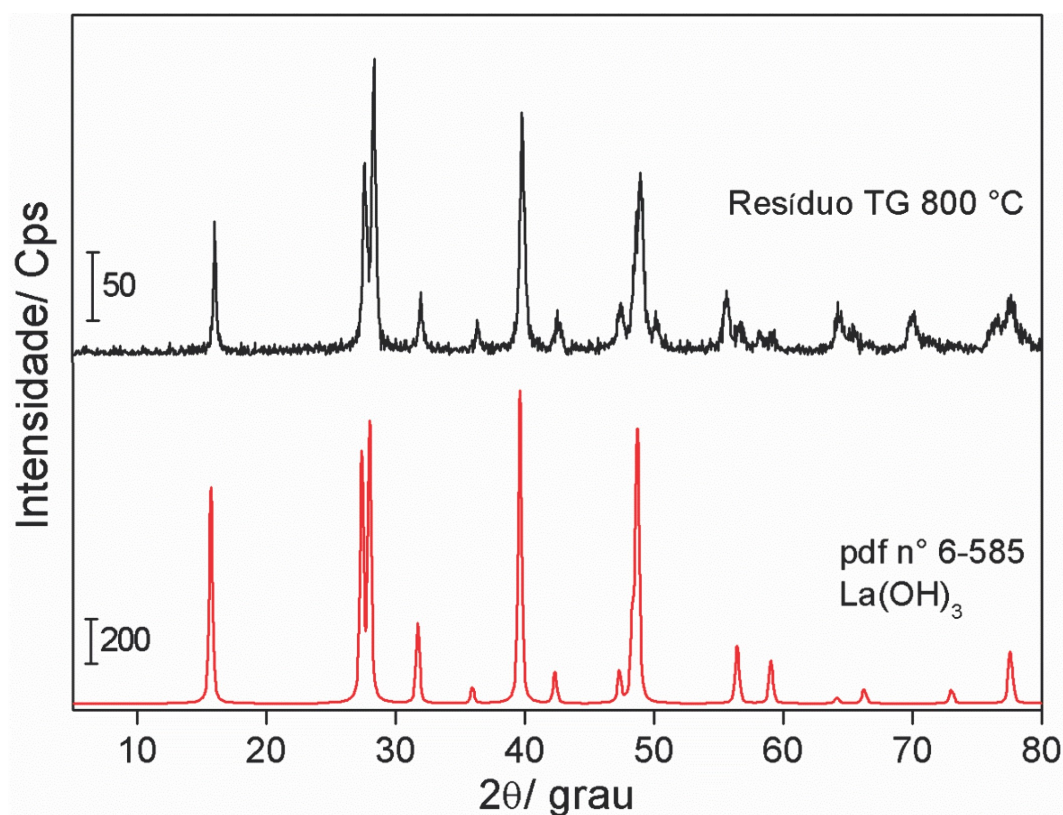
27 HAINES, P. J. (Ed.). **Principles of thermal analysis and calorimetry**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002. 220 p.

28 HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

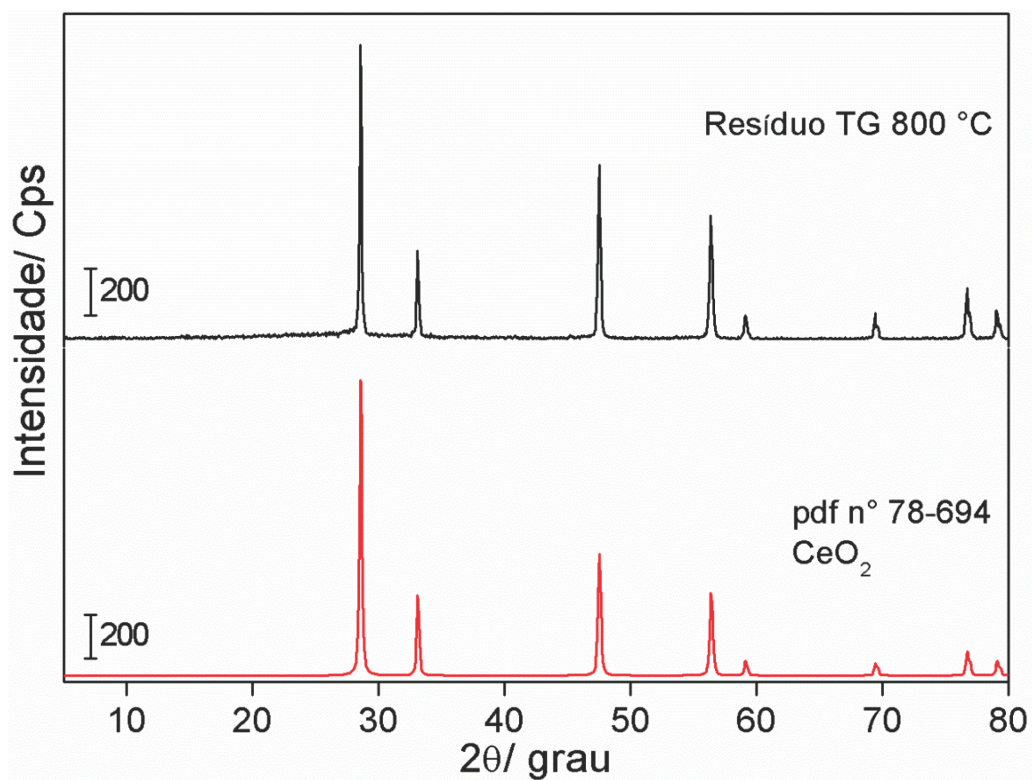
- 29 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
- 30 NAKAMOTO, K. Applications in coordination chemistry. In: _____. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. Part B, sect. III, p. 1-256.
- 31 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.
- 32 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.
- 33 GOMES, D. J. C. et al. Synthesis, characterization, thermal and spectroscopic studies of solid glycolate of light trivalent lanthanides, except promethium. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 33-41, 2014.
- 34 SILLÉN, L. G.; MARTELL, A. E. Stability constants of metal-ion complexes. **Chemical Society**, n. 17, 1964. 754 p. Special issue.
- 35 IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. **Eclética Química**, v. 8, p. 29-32, 1983.
- 36 FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**: an introduction to theory and practice. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144 p.
- 37 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
- 38 SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction**: a practical approach. New York: Plenum Press, 1998. 271 p.
- 39 BECKE A. D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- 40 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy fórmula into a functional of the electrondensity. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- 41 TREU FILHO, O. et al. Experimental and theoretical study of the compound [Pd(dmba)(NCO)(imz)]. **Journal of Molecular Structure**, v. 829, p. 195-201, 2007.
- 42 TREU FILHO, O. Gaussian basis sets to the theoretical study of the electronic structure of perovskite (LaMnO₃). **Journal of Molecular Structure**: Theochem, v. 631, p. 93-99, 2003.

- 43 TREU FILHO, O.; PINHEIRO, J. C.; KONDO, R. T. Designing Gaussian basis sets to the theoretical study of the piezoelectric effect of perovskite (BaTiO_3). **Journal of Molecular Structure**, v. 671, p. 71-75, 2004.
- 44 FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: revision A.02. Wallingford: Gaussian, 2009.
- 45 DENNINGTON, R.; KEITH, T.; MILLAM, J. **GaussView**. Version 5. Wallingford: Gaussian, 2012.
- 46 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, p. 659-663, 1982.
- 47 SCHELEGEL, H. B. Some practical suggestions for optimizing geometries and locating transition states. In: BERTRAN, J.; CSIZMADIA, I. G. (Ed.). **New theoretical concepts for understanding organic reactions**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989. p. 33-53.
- 48 SOCRATES, G. Inorganic compounds and coordination complexes. In: _____. **Infrared characteristic group frequencies**. 2nd ed. Chichester: John Wiley, c1994. Chap. 21, p. 236-237.
- 49 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Infrared spectrometry. In: _____. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. Chap. 3, p. 71-143.
- 50 COTTON, F. A. The infrared spectra of transition metal complexes. In: LEWIS, J.; WILKINS, R. G. (Ed.). **Modern coordination chemistry: principles and methods**. New York: Interscience, 1960. p. 379-386.
- 51 ZELENÁR, V.; VARGOVÁ, Z.; GYÖRYOVÁ, K. Correlation of infrared spectra of zinc (II) carboxylates with their structures. **Spectrochimica Acta A**, v. 66, p. 262-272, 2007.
- 52 MAFFEI, R. da S. et al. Synthesis, characterization and evaluation of antileishmanial activity of copper (II) with fluorinated α -hydroxyisocarboxylate ligands. **Biometals**, v. 22, p. 1095-1101, 1969.

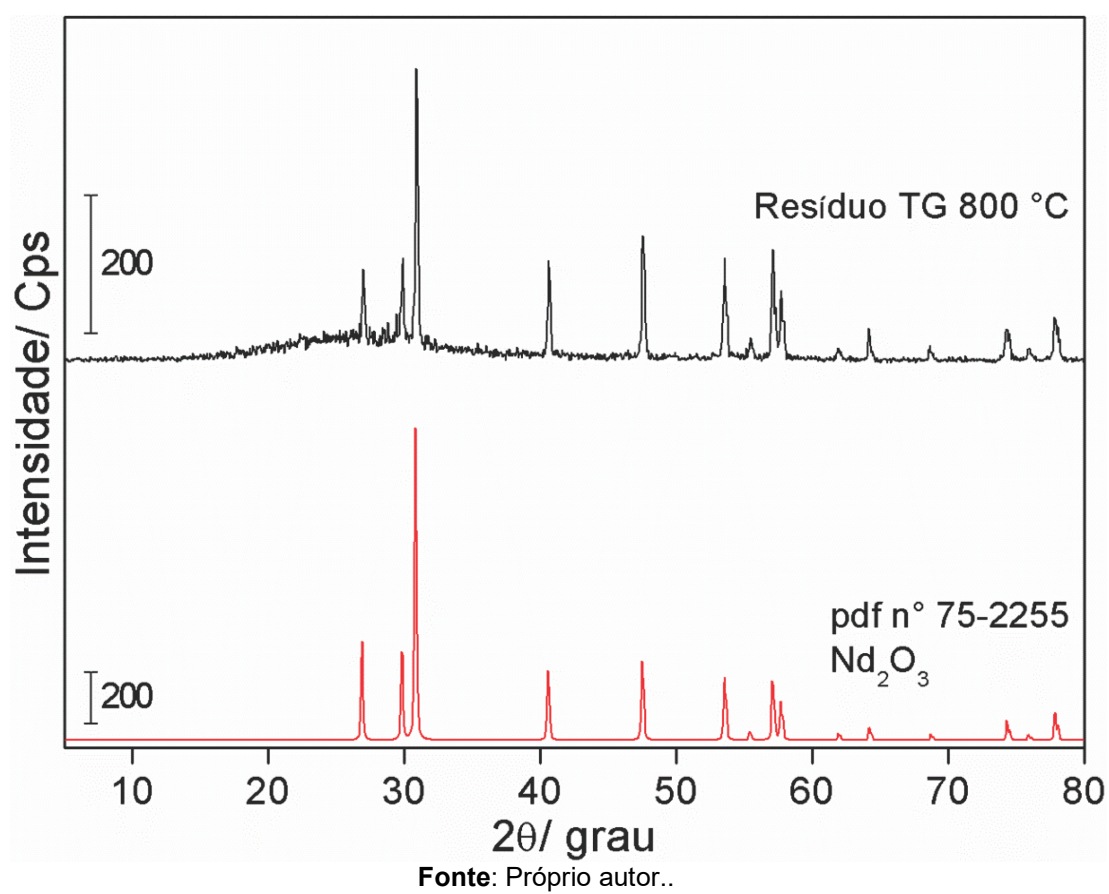
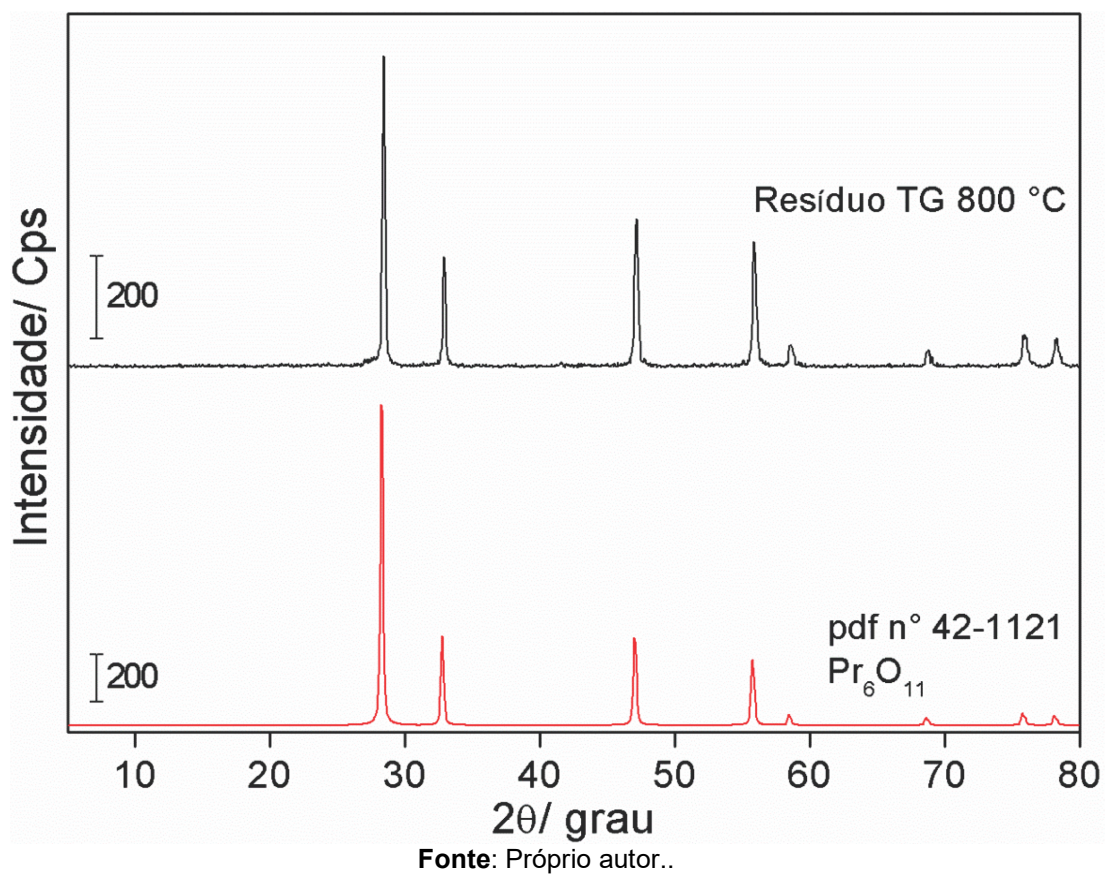
APÊNDICE A – Comparação entre os padrões de difração de raios X dos resíduos finais das curvas TG e os padrões dos óxidos de lantanídeos.

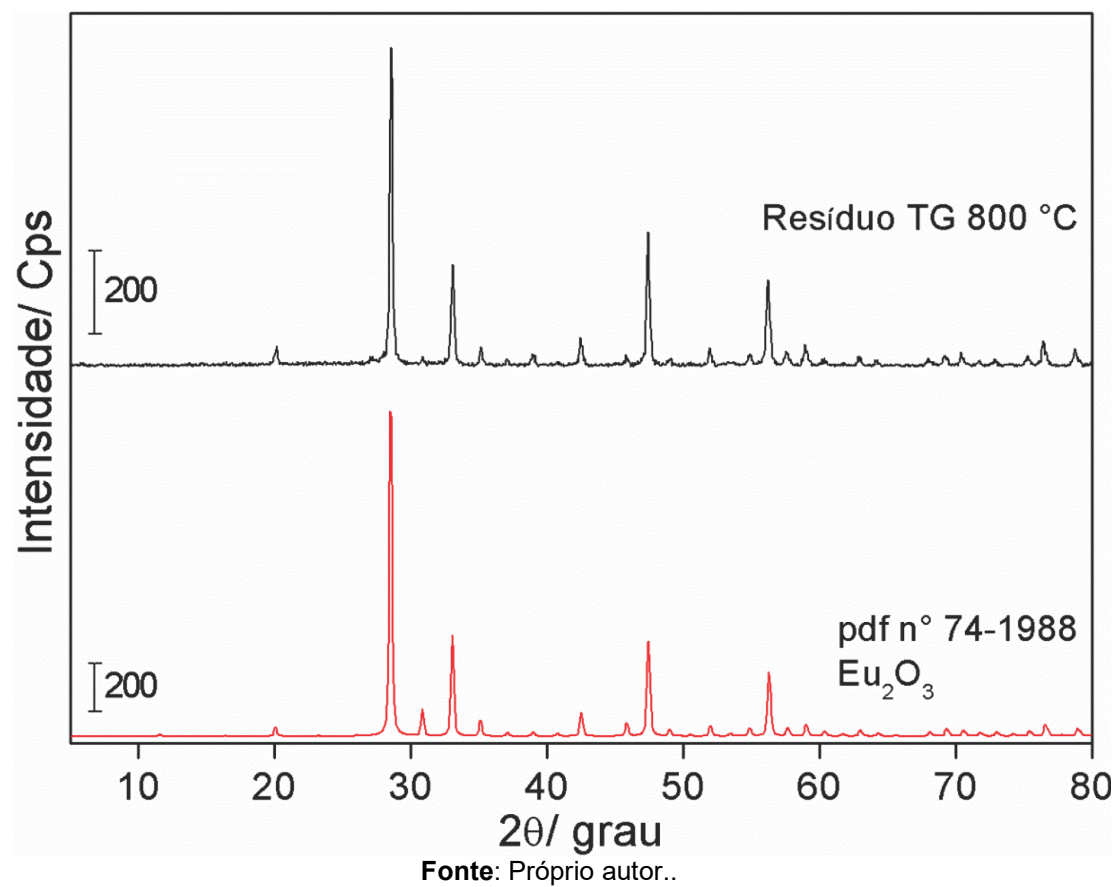
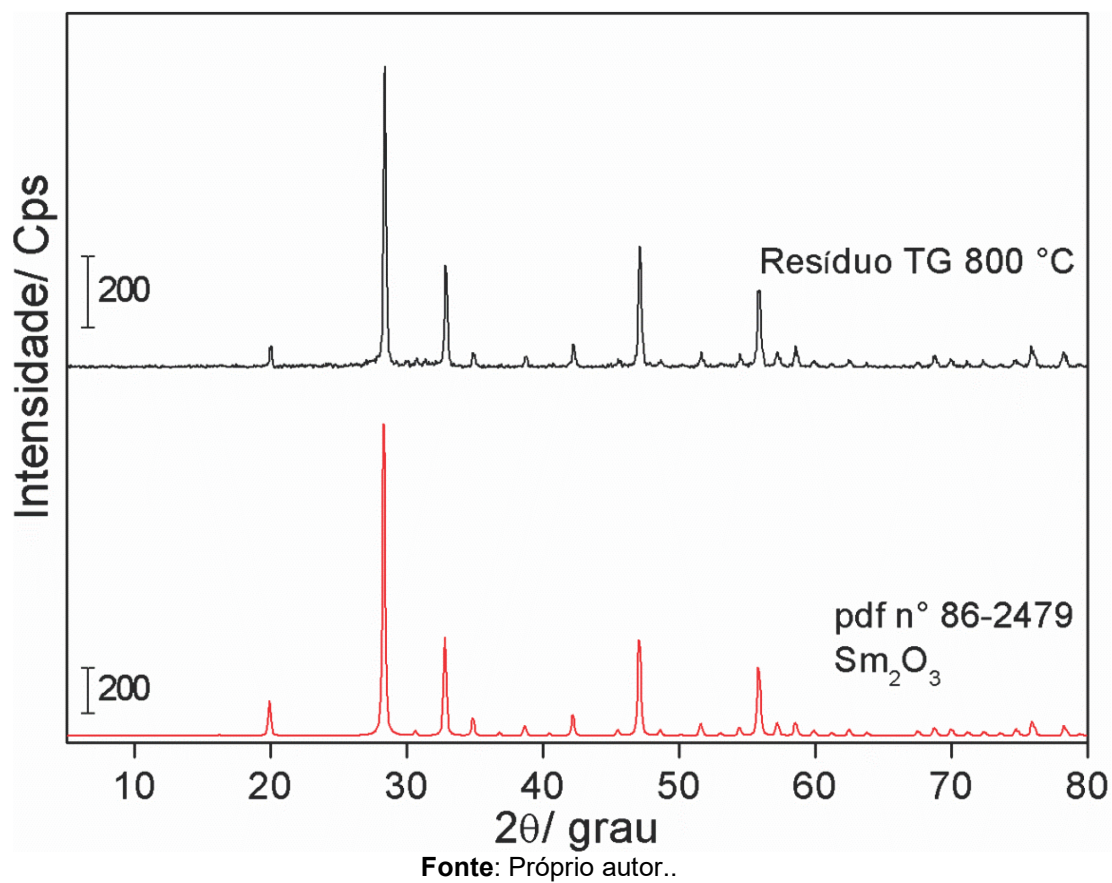


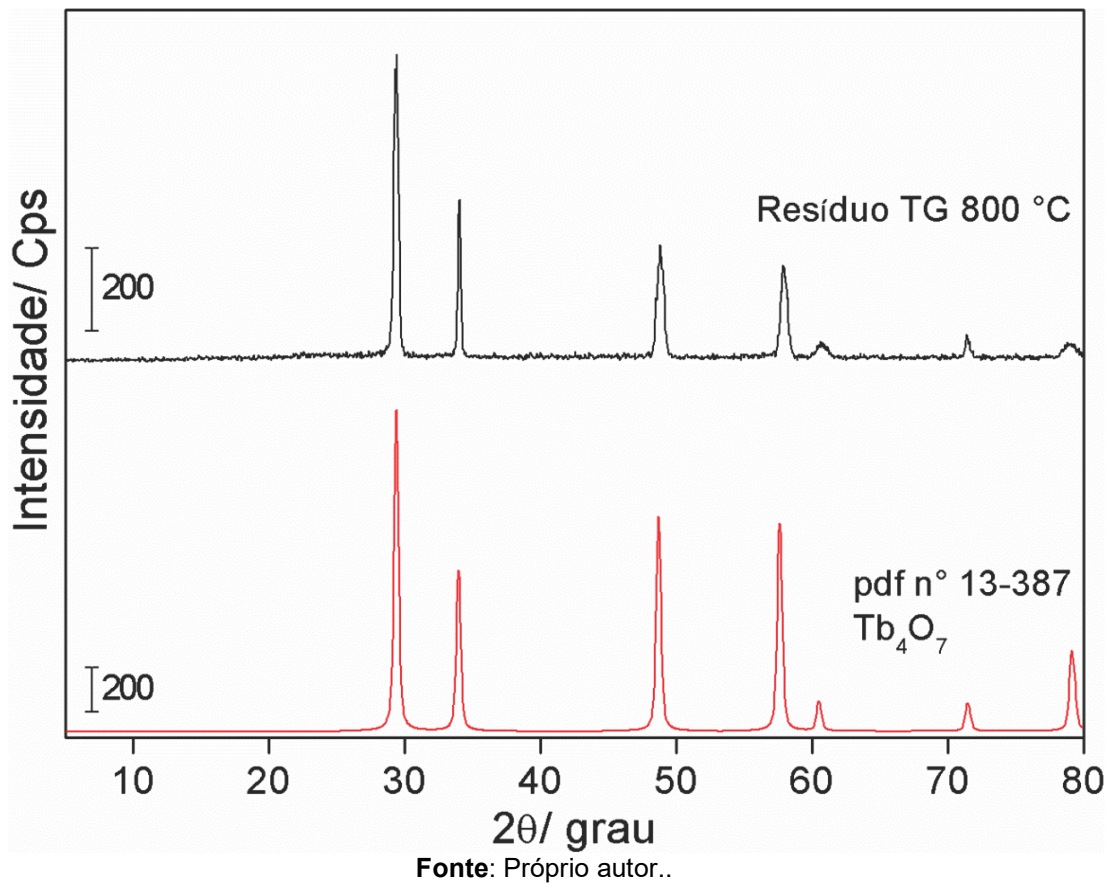
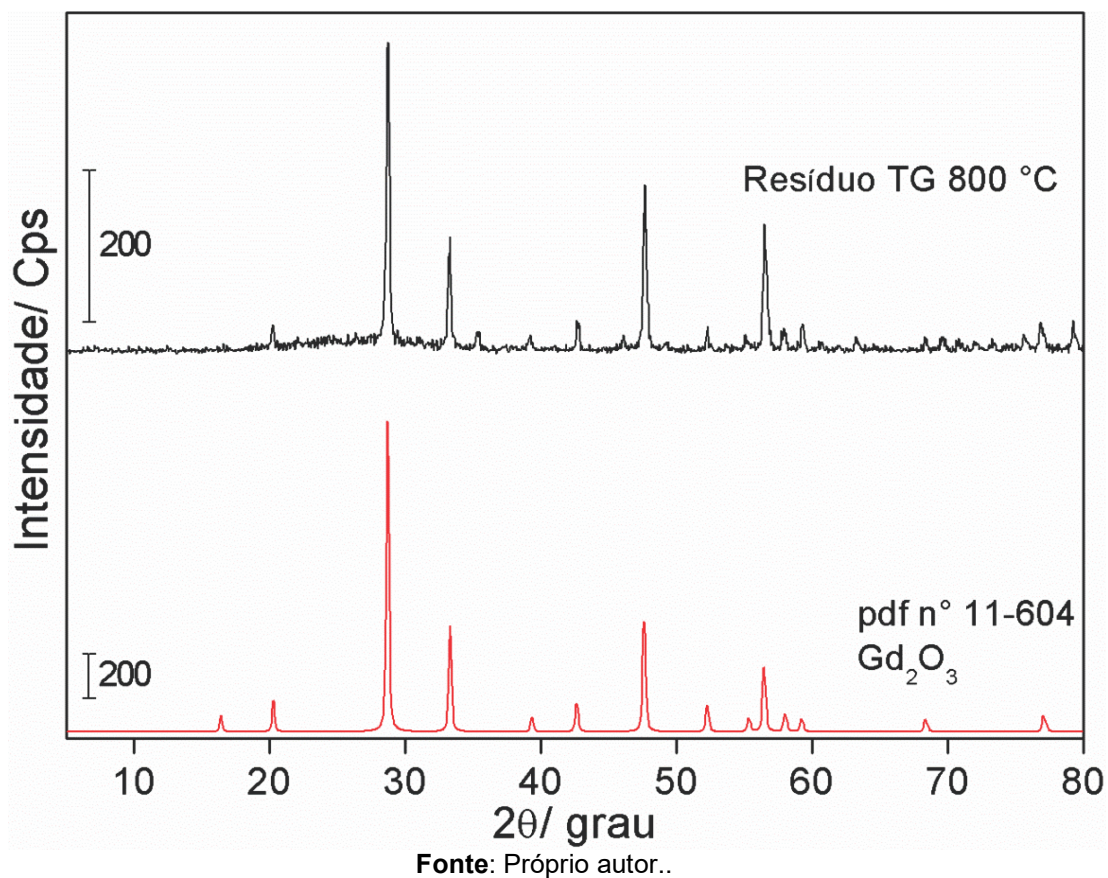
Fonte: Próprio autor..

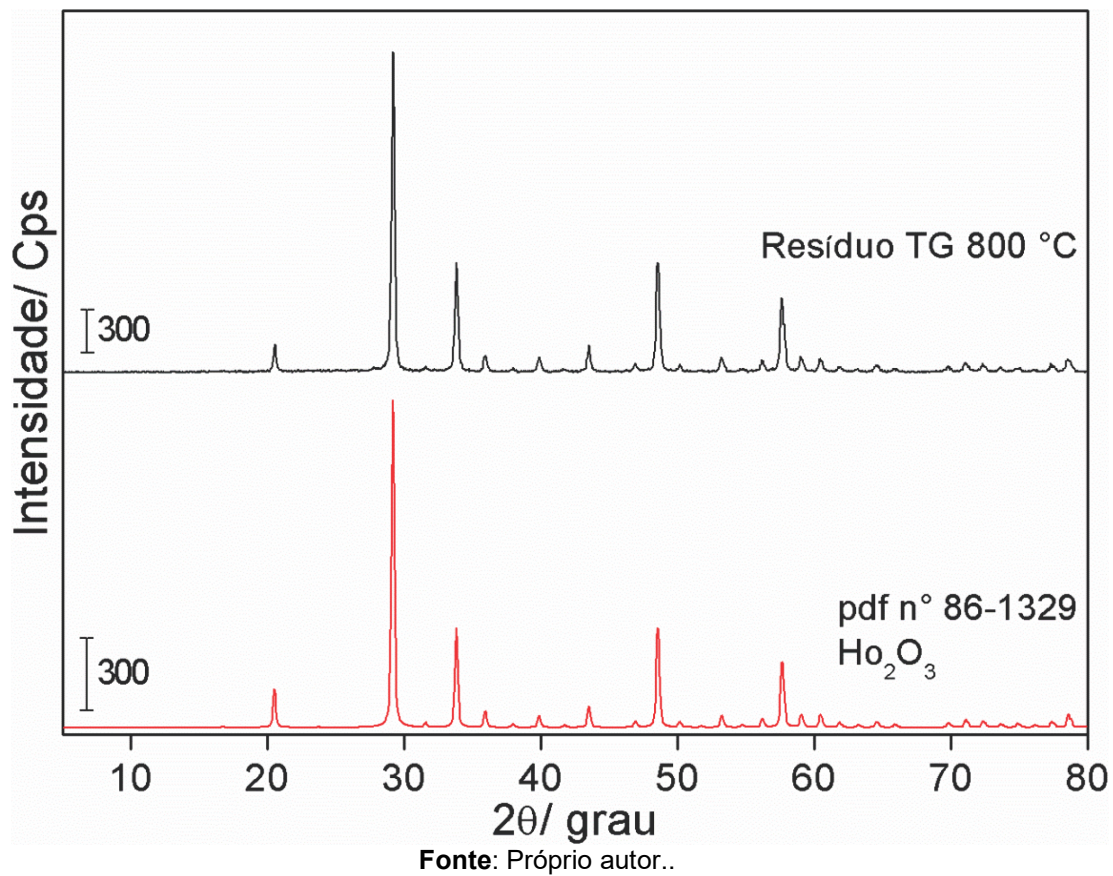
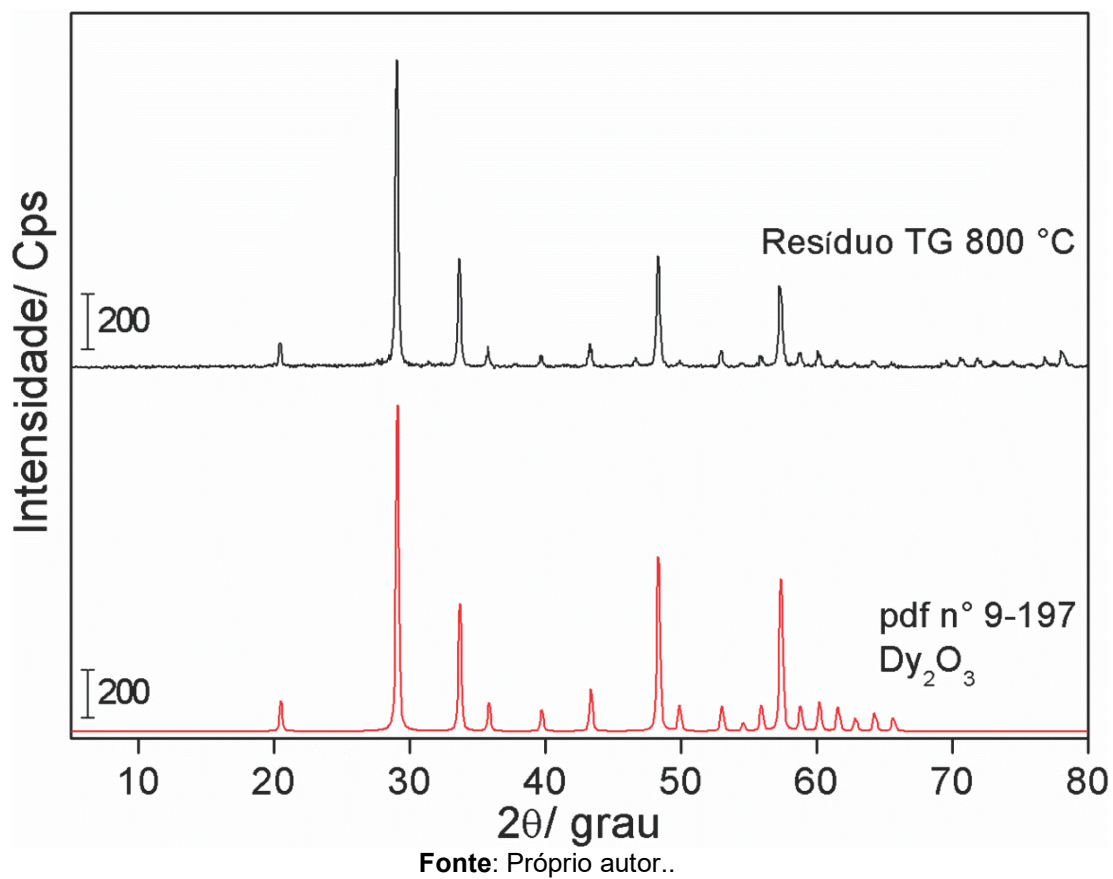


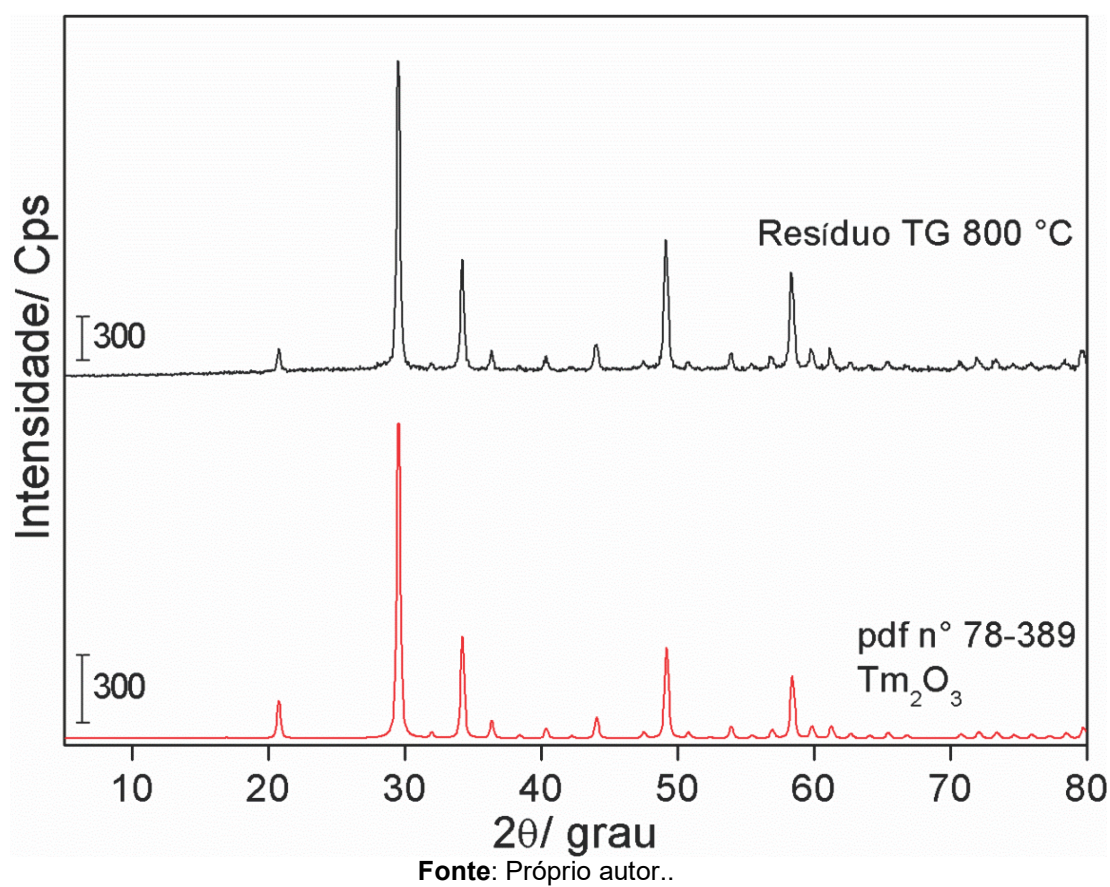
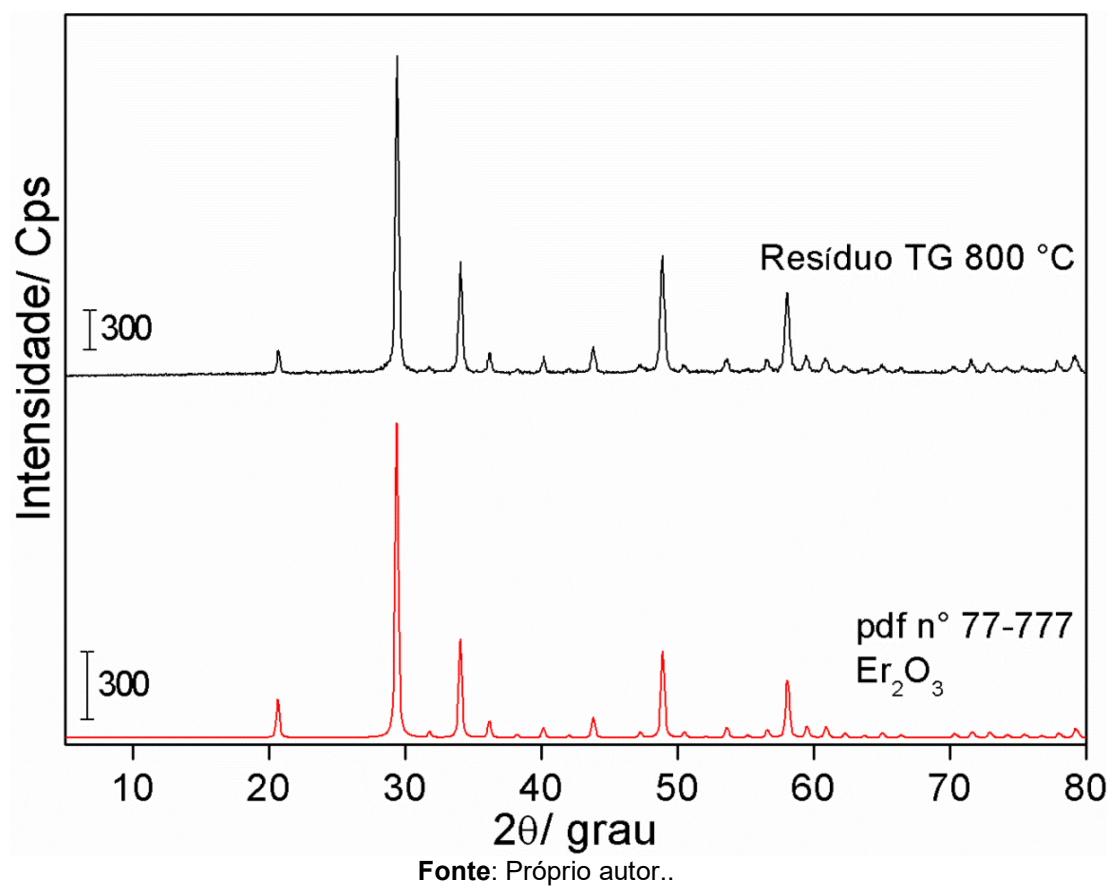
Fonte: Próprio autor..

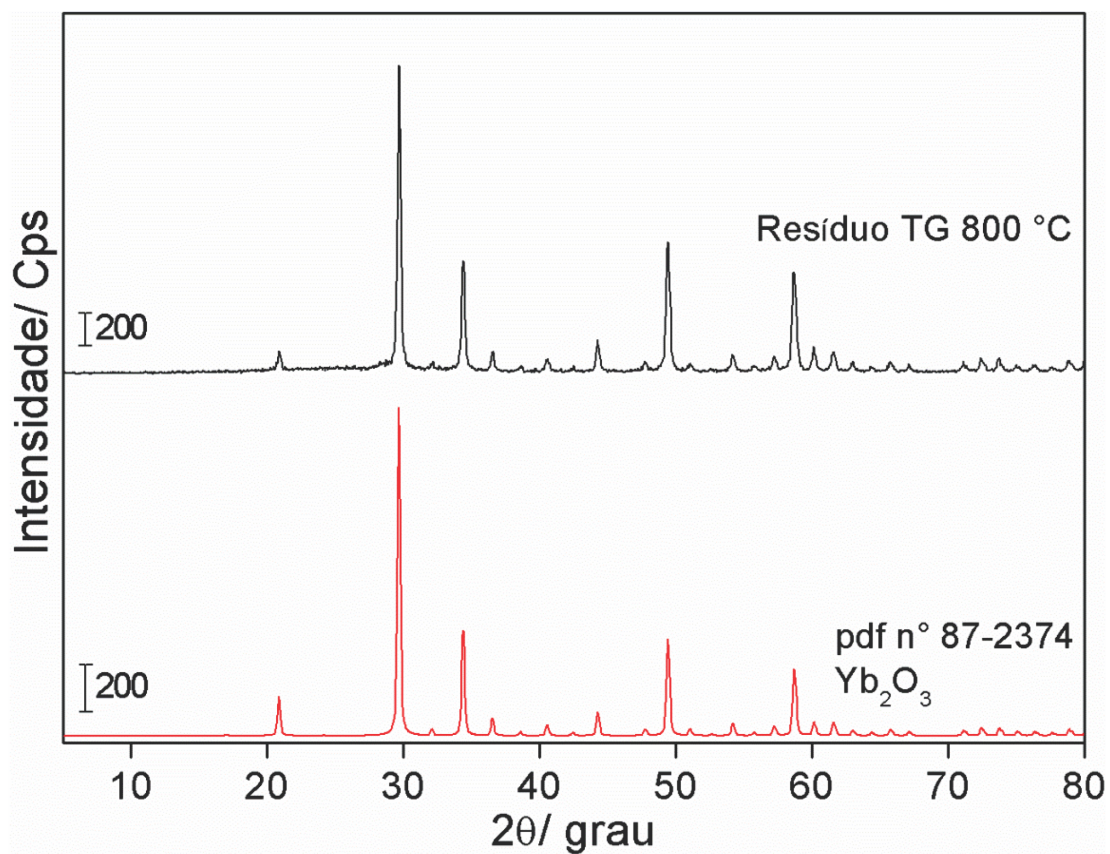




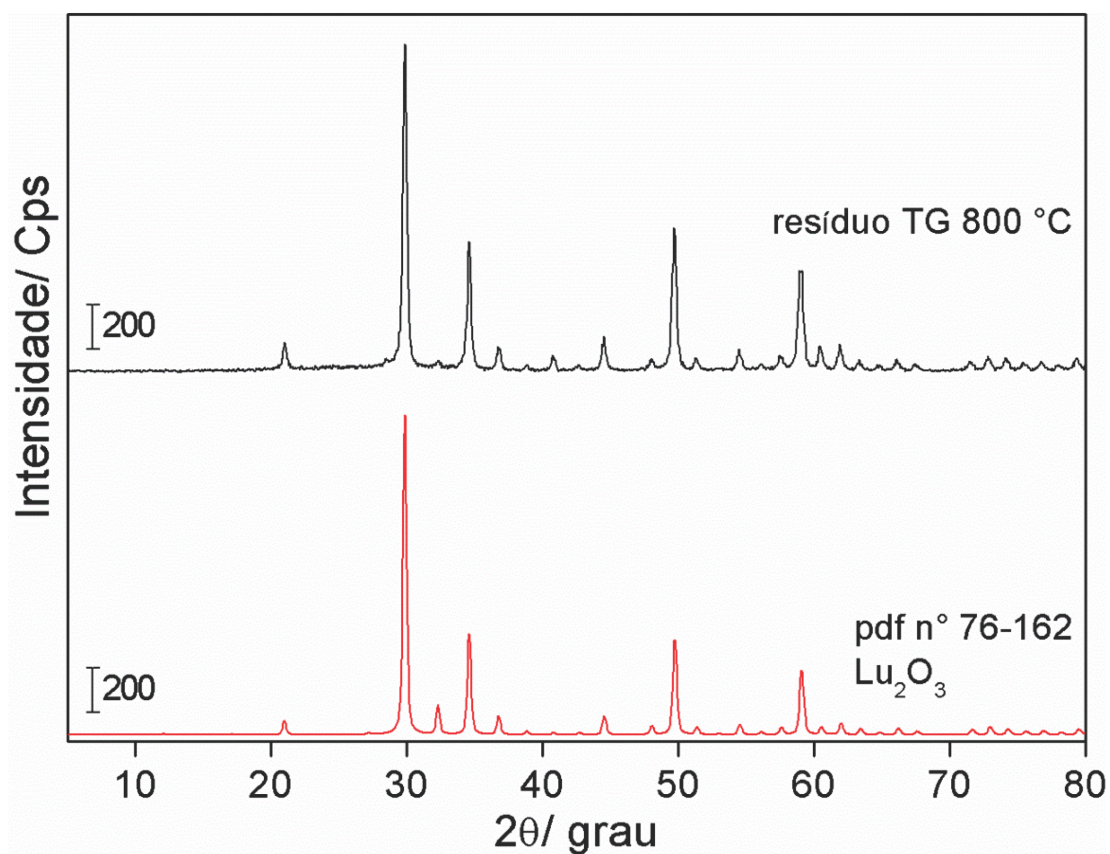




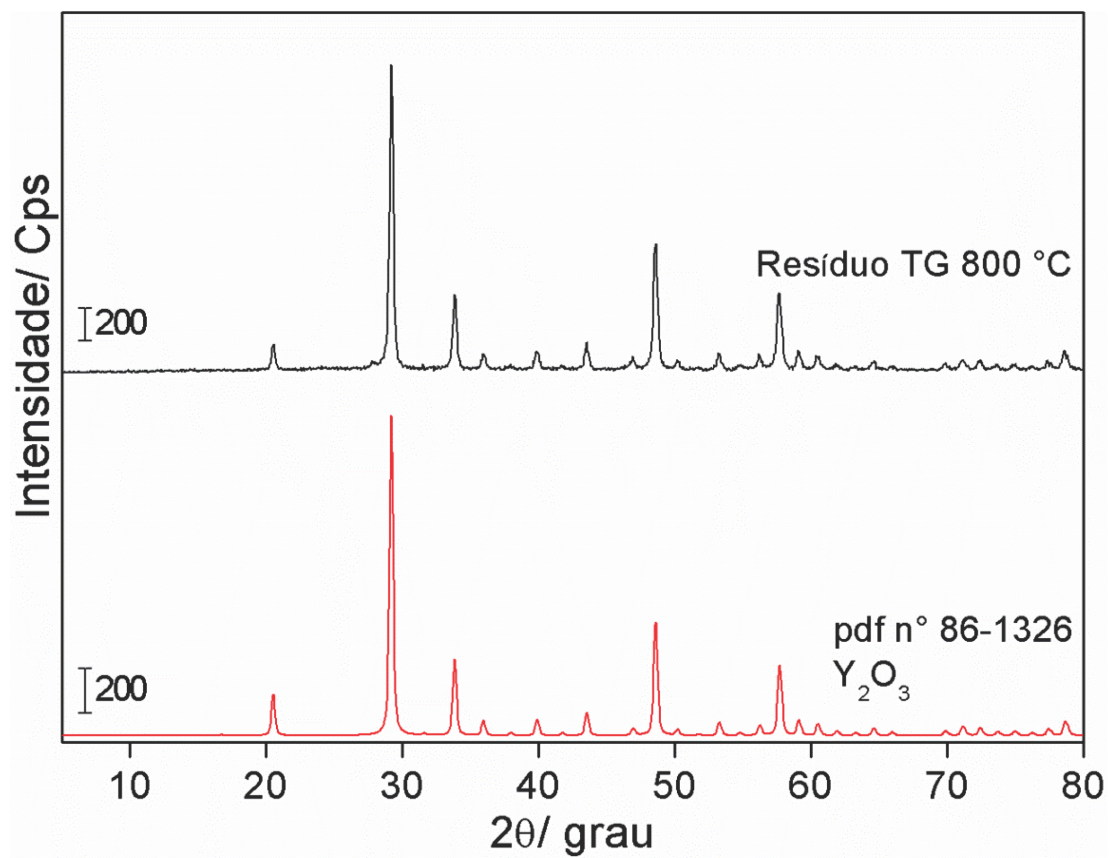




Fonte: Próprio autor..



Fonte: Próprio autor..



Fonte: Próprio autor..

Apêndice B – Cálculo da estequiometria e pureza dos compostos sintetizados

A estequiometria dos compostos sintetizados foram determinada a partir dos dados obtidos na curva TG (Tabela 6) e conforme demonstrado abaixo. No caso, tem-se como exemplo o cálculo para glicolato de hólmio, porém os cálculos são idênticos para os demais compostos.

$$\Delta m_1 = 8,82\% \text{ (H}_2\text{O)}$$

$$\Delta m_2 = 46,82\% \text{ (}\Delta\text{Ligante)}$$

$$\Delta m_3 = 44,37\% \text{ (Resíduo – Ho}_2\text{O}_3\text{)}$$

Glicolato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$) = $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^- = 75,05 \text{ g mol}^{-1}$; Ho = $164,93 \text{ g mol}^{-1}$; O = 16 g mol^{-1} ; H = $1,01 \text{ g mol}^{-1}$.

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{8,82\%}{18,02} = 0,4894$$

$$\Delta\text{Ligante} = \frac{46,82\%}{67,05^*} = 0,6983$$

***Obs.:** Note que a MM do ligante (L) é $75,05 \text{ g mol}^{-1}$, no entanto, quando os ligantes são eliminados durante a decomposição térmica, 1,5 oxigênio permanece ligado ao íon metálico para a formação do Ho_2O_3 , ou seja, o que está sendo perdido são os três ligantes menos 1,5 átomos de oxigênio por fórmula mínima do composto, então:

$$\text{Correção (L)} = 3\text{L} - 1,5 \text{ O (oxigênio para formação de Ho}_2\text{O}_3) = 201,15$$

Portanto, a perda corrigida por ligante (L) é $= 201,15 \div 3 = 67,05$

$$\text{Resíduo (Ho}_2\text{O}_3) = \frac{44,37\%}{188,93^{**}} = 0,2348$$

$$^{**} \frac{1}{2} \text{Ho}_2\text{O}_3 = 188,93 \text{ g mol}^{-1}$$

Dividindo pelo menor valor (0,2348) para obter um valor inteiro:

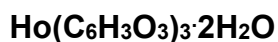
$$\text{H}_2\text{O} = \frac{0,4894}{0,2348} \cong 2$$

$$\Delta\text{Ligante} = \frac{0,6983}{0,2348} = 2,97 \cong 3$$

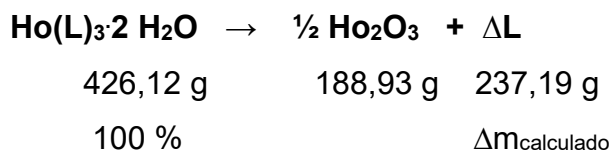
$$\text{Resíduo (Ho}_2\text{O}_3) = \frac{0,2348}{0,2348} = 1$$

****Obs.:** 1 mol de $\text{Ho}_2\text{O}_3 \rightarrow 2$ mol de Hm, essa conversão não é necessária, pois nos cálculos já estamos empregando a massa molar (MM) do Ho_2O_3 dividida por dois ($\text{MM } \frac{1}{2} \text{Ho}_2\text{O}_3 = 188,93 \text{ g mol}^{-1}$), isso significa que essa conversão está implícita nos cálculos e que estamos determinando diretamente o número de mol de Ho presente na fórmula mínima.

Portanto, a estequiometria será:



Avaliação da pureza do composto:



$\Delta m_{\text{calculado}} = 55,66 \%$
--

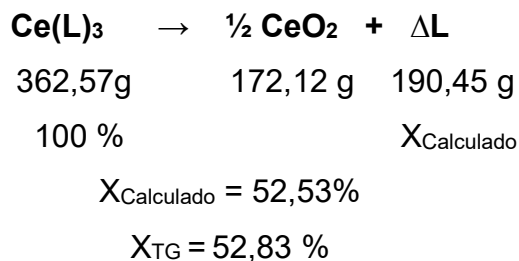
$\Delta m_{\text{calculado}}$	Δm_{TG}
55,66 %	55,64 %
100 %	%Pureza

Pureza = 99,96 %

Como a diferença é menor do que 1%, pode-se afirmar que o composto foi obtido com boa pureza.

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

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



Para o glicolato de cério, a porcentagem de **carbono** é:

<u>Composto - Ce(L)_3</u>	<u>Carbono - C</u>
362,57 g	72,06 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 19,87\%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
52,53 %	52,83%
19,87 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 19,98\%$$

A porcentagem de **hidrogênio** corresponde a:

<u>Composto - Ce(L)_3</u>	<u>Hidrogênio - H</u>
362,57 g	9,09 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 2,51\%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
52,53 %	52,83%
2,51 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 2,52\%$$

- 2) Para o composto de praseodímio (anidro, com formação de Pr_6O_{11} como resíduo final):



$$\begin{array}{ccc} 366,06\text{g} & 170,24\text{ g} & 195,82\text{ g} \\ 100\ \% & & X_{\text{Calculado}} \end{array}$$

$$X_{\text{Calculado}} = 53,49\%$$

$$X_{\text{TG}} = 54,03\ \%$$

Para o glicolato de praseodímio, a porcentagem de **carbono** é:

<u>Composto - Pr(L)_3</u>	<u>Carbono - C</u>
366,06 g	72,06 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 19,69\ \%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
53,49 %	54,03%
19,69 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 19,89\ \%$$

A porcentagem de **hidrogênio** corresponde a:

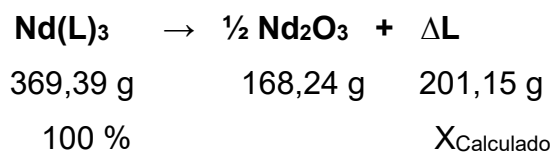
<u>Composto - Pr(L)_3</u>	<u>Hidrogênio - H</u>
366,06 g	9,09 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 2,48\%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
53,49 %	54,03%
2,48 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 2,51\ \%$$

- 3) Para os compostos cuja formação de óxido como resíduo final seja do tipo Ln_2O_3 .
Exemplos: composto de neodímio.



$$X_{\text{Calculado}} = 54,45\%$$

$$X_{\text{TG}} = 54,45 \%$$

Para o composto de neodímio, a porcentagem de **carbono** é:

<u>Composto - Nd(L)₃</u>	<u>Carbono - C</u>
369,39 g	72,06 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 19,51 \%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
54,45 %	54,45%
19,51 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 19,51 \%$$

A porcentagem de **hidrogênio** corresponde a:

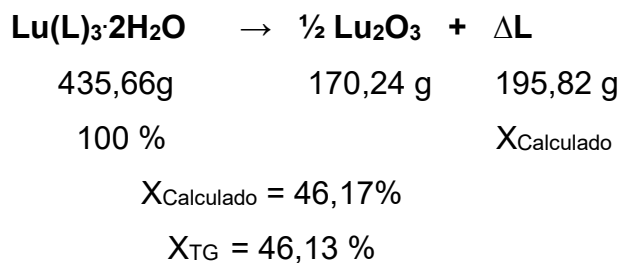
<u>Composto - Nd(L)₃</u>	<u>Hidrogênio - H</u>
369,39 g	9,09 g
100 %	$X_{\text{Calculado}}$

$$X_{\text{Calculado}} = 2,46\%$$

<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
54,45 %	54,45%
2,46 %	X_{TG}

$$X_{\text{TG}} = 2,46 \%$$

4) Para o composto de Lutécio (dihidratado, com formação de Lu_2O_3 como resíduo final):



Para o glicolato de lutécio, a porcentagem de **carbono** é:

<u>Composto - Lu(L)₃</u>	<u>Carbono - C</u>
435,66 g	72,06 g
100 %	X _{Calculado}
X_{Calculado} = 16,54 %	
<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
46,17 %	46,13%
16,54 %	X _{TG}
X_{TG} = 16,53 %	

A porcentagem de **hidrogênio** corresponde a:

<u>Composto - Lu(L)₃</u>	<u>Hidrogênio - H</u>
435,66 g	13,13 g
100 %	X _{Calculado}
X_{Calculado} = 3,01%	
<u>Calculado</u>	<u>TG</u>
46,17 %	46,13%
3,01 %	X _{TG}
X_{TG} = 3,01 %	

OBSERVAÇÕES:

- L corresponde ao ligante (íon glicolato, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$) e ΔL corresponde à perda de ligante decorrente da decomposição térmica, para todos os compostos.

Os valores de:

- 72,06 g para o elemento carbono, corresponde a quantidade de carbono presente nos íons glicolato ligados ao cério, praseodímio, neodímio e lutécio (6 átomos de carbono);
- 9,09 g para o elemento hidrogênio corresponde aos 9 átomos de hidrogênio no ligante nos compostos anidros (No caso, como representativo acima os compostos de cério, praseodímio e neodímio);
- 13,13 g para o elemento hidrogênio, corresponde aos 9 átomos de hidrogênio no ligante e 4 átomos de hidrogênio na molécula de água do composto dihidratado (glicolato de lutécio).