

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Tereftalatos de
Térbio (III), Disprósio(III), Hólmio(III), Érbio(III), Túlio(III), Itérbio(III),
Lutécio(III) e Ítrio(III)**

BRUNA DE ARAÚJO COSTA

GOIÂNIA

2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Bruna de Araújo Costa		
E-mail:	brunaquimica@live.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? ☒ Sim ☐ Não			
Vínculo empregatício do autor			
Agência de fomento:		Sigla:	
País:	Brasil	UF:	GO CNPJ:
Título:	Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Tereftalatos de Térbio (III), Disprósio (III), Hólmio (III), Érbio (III), Túlio (III), Itérbio (III), Lutécio (III) e Ítrio (III)		
Palavras-chave:	Tereftalato, lantanídeos pesados e ítrio, Análise térmica		
Título em outra língua:	Synthesis, characterization and thermal analytical study of (III), Disprósio (III), Hólmio (III), Érbio (III), Túlio (III), Itérbio (III), Lutécio (III) e Ítrio (III)		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	22/05/2015		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Química		
Orientador (a):	Elias Yuki Ionashiro		
E-mail:	eyionashiro@hotmail.com		
Co-orientador (a):*			
E-mail:			

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 05 / 08 / 2015

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Tereftalatos de Térbio (III), Disprósio(III), Hólmio(III), Érbio(III), Túlio(III), Itérbio(III), Lutécio(III) e Ítrio(III)

BRUNA DE ARAÚJO COSTA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Elias Yuki Ionashiro

GOIÂNIA

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

DE ARAÚJO COSTA, BRUNA

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Tereftalatos de Têrbio (III), Disprósio(III), Hólmio(III), Érbio(III), Túlio(III), Itêrbio(III), Lutécio(III) e Ítrio(III) [manuscrito] / BRUNA DE ARAÚJO COSTA. - 2015.

xv, 59 f.

Orientador: Prof. Elias Yuki Ionashiro.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ) , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2015.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Tereftalato. 2. lantanídeos pesados e ítrio. 3. Análise térmica. I. Yuki Ionashiro, Elias , orient. II. Título.

Folha de Aprovação

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela discente Bruna de Araújo Costa, em 22/05/2015:



Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro-orientador (UFG)



Prof. Dr. Adriano Buzutti de Siqueira- membro (UFMT)



Prof. Dra. Andréa Fernandes Arruda- membro (UFG)

*Dedico este trabalho ao meu pai (in memmorian)
e minha mãe.*

AGRADECIMENTOS

Primeiro e principalmente, aos meus pais.

Ao meu pai (in memmorian) por semear, desde quando eu e minhas irmãs éramos crianças, a importância do conhecimento para a construção ética, política e social do ser humano. E contribuir, além de suas limitações, para que pudéssemos ter acesso à mesma.

A minha mãe, que a despeito de não tido tantas oportunidades de estudar, teve a competência em nos auxiliar na continuidade do legado do meu pai, abdicando de quase tudo em sua vida para colocar os nossos estudos em primeiro lugar; por escutar críticas e mesmo assim continuar fixa nessa jornada; de nos consolar em momentos de tristezas com relação à realidade do mercado de trabalho, por sempre nos irritar com seu persistente otimismo visionando sempre o lado bom de tudo e por me apoiar na escolha de ingressar no mestrado e abrir mão de um “bom” emprego.

Ao meu orientador Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro, pela incansável leitura dessa dissertação, paciência na orientação, conhecimentos transmitidos, pela amizade e conversas hilárias nos momentos de descontração.

As minhas irmãs, que sempre me apoiaram nessa realização, até porque as mesmas seguem esse caminho, embora com mestrado profissional. Pelas exacerbadas curtições com o título e área dessa dissertação que nos permitiram longas conversas a cerca da mesma.

Ao Marcos Vinicius, vulgo TufTuf, também pelo apoio, companheirismo, por sempre se prontificar em me ajudar, pelo consolo e descontração nos momentos difíceis, pela paciência e por sempre me fazer tão bem.

À Divas, Bia e Tio Gejuino pelo acolho e por fazerem dos meus fins de semanas os mais engraçados possíveis.

Aos amigos e família pelas idéias trocadas e incansáveis descontrações.

Ao Prof. Dr. Adriano Buzutti de Siqueira, pela receptividade e orientação no laboratório na UFMT, campus do Araguaia – MT, além de permitir a utilização do mesmo para realização de ensaios pertinentes e imprescindíveis a elaboração desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro e seus orientandos André Carneiro e Flávio Caires Júnior por também tornar disponível o acesso a estrutura do Laboratório de Análise Térmica Ivo Giollito (LATIG) na UNESP Campus de Araraquara – SP.

Aos meus amigos e companheiros de área de pesquisa, Wilhan Donizete Gonçalves Nunes e Luis Henrique Bembo Filho, pelas diversas conversas, estudos, amizade e companheirismo.

***“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância,
mas a ilusão do conhecimento”.***

Stephen Hawking

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Complexos de tereftalatos de lantanídeos e ítrio	5
2.2. Complexos de tereftalatos heterotrimetálicos de lantanídeos e Y(III)	8
2.3. Complexos de lantanídeo com ligantes à base de ácidos carboxílicos mistos	8
2.4. Complexos de lantanídeos e Y(III) com ligantes à base de ácidos carboxílicos aromáticos substituídos	9
3. OBJETIVO	11
3.1. Objetivo Geral	11
3.2. Objetivos específicos.....	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1. Materiais e reagentes	12
4.2. Metodologia	12
4.2.1. Preparo das soluções de cloretos de lantanídeos pesados e ítrio.....	12
4.2.2. Preparo da solução de tereftalato de sódio	12
4.2.3. Síntese de tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III).....	13
4.3. Caracterizações	14
4.3.1. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC)	14
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	14
4.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	15

4.3.4. Termogravimetria acoplada à Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (TG-FTIR)	15
4.3.5. Complexometria por EDTA.....	15
4.3.6. Difractometria de raio X pelo método do pó	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
5.1. Determinação da estequiometria dos tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III)	17
5.2. Análise das curvas TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados	21
5.2.1. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de térbio	21
5.2.2. Curva TG-DSC simultânea dos tereftalatos de disprósio, ítrio, túlio e itérbio ..	22
5.2.3. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de hólmio e érbio	25
5.2.4. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de lutécio	27
5.3. Análise das temperaturas de desidratação e decomposição dos compostos sintetizados	28
5.4. Análise das curvas DSC	29
5.5. Determinações das identidades dos gases produzidos durante a decomposição térmica	34
5.6. Análise do modo de coordenação entre metal e ligante	39
5.7. Comparação entre as estruturas dos compostos sintetizados e o descrito na literatura.....	46
6. CONCLUSÃO	49
7. PROCEDIMENTOS FUTUROS.....	50
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
9. CURRICULUM LATTES.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tabela periódica dos elementos químicos com a família das terras raras destacadas em coloração azul	1
Figura 2 - Estrutura do 1,4-benzoldicarboxílico ou ácido tereftálico	4
Figura 3 - Modos de coordenação presente no grupo carboxilato	6
Figura 4 - Estrutura dos compostos, onde Ln e Y(III) estão representados em verde, oxigênio em vermelho e carbono em preto. a) Estrutura do $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. b) Estrutura do $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3$	7
Figura 5 - Gráfico da distribuição das espécies do ácido tereftálico em função do pH, com pH aproximadamente 8,0 tem-se praticamente todo ácido na forma desprotonado.....	13
Figura 6 - Curva TG-DSC simultânea do $\text{Tb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	22
Figura 7 - Curvas TG-DSC simultânea: a) $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	23
Figura 8 - Curvas TG-DSC simultânea: b) $\text{Y}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$. c) $\text{Tm}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	24
Figura 9 - Curvas TG-DSC simultânea: d) $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$	25
Figura 10 - Curvas TG-DSC simultânea: a) $\text{Ho}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. b) $\text{Er}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	26
Figura 11 - Curvas TG-DSC simultânea do $\text{Lu}_2(\text{TFta})_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	27
Figura 12 - Curvas DSC: a) $\text{Tb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. b) $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 13 - Curvas DSC: c) $\text{Ho}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. d) $\text{Y}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	31
Figura 14 - Curvas DSC: e) $\text{Er}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$. f) $\text{Tm}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$	32
Figura 15 - Curvas DSC: g) $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$. h) $\text{Lu}_2(\text{TFta})_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	33
Figura 16 - Resultados da análise TG-FTIR para o tereftalato de disprósio: a) Curva TG. b) Gráfico de Gram-Schmidt de intensidade dos gases liberados.	35
Figura 17 - Gráfico tridimensional da TG-FTIR do $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	36
Figura 18 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	37

Figura 19 - Espectros de referência do banco de dados EPA Vapor Phase: a) monóxido de carbono (CO).....	37
Figura 20 - Espectros de referência do banco de dados EPA Vapor Phase: b) Dióxido de Carbono (CO ₂). c) vapor de água destilada.	38
Figura 21 - Espectro na região do infravermelho dos: a) Ácido tereftálico. b)Tereftalato de sódio.	39
Figura 22 - Espectro na região do infravermelho dos: a) Tb ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O.	40
Figura 23 - Espectro na região do infravermelho dos: b)Dy ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O. c)Ho ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O.....	41
Figura 24 - Espectro na região do infravermelho dos: d) Y ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O. e) Er ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O.....	42
Figura 25 - Espectro na região do infravermelho dos: f) Tm ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O. g) Yb ₂ (TFta) ₃ .5,0H ₂ O.	43
Figura 26 - Espectro na região do infravermelho dos: h) Lu ₂ (TFta) ₃ .6,5H ₂ O.	44
Figura 27 - Tipos de ligação entre metal e ligante.	45
Figura 28 - Difractometria de raio X pelo método do pó: a) Tb ₂ (TFta) ₃ .(H ₂ O) ₂ .2,5H ₂ O. b) Dy ₂ (TFta) ₃ (H ₂ O) ₂ .2,5H ₂ O. c) Ho ₂ (TFta) ₃ .(H ₂ O) ₂ .2,5H ₂ O. d) Er ₂ (TFta) ₃ (H ₂ O) ₂ .2,0H ₂ O. e) Tm ₂ (TFta) ₃ (H ₂ O) ₂ .2,0H ₂ O. f) Yb ₂ (TFta) ₃ (H ₂ O) ₂ .3,0H ₂ O. g) Lu ₂ (TFta) ₃ .(H ₂ O) ₂ .4,5H ₂ O. h) Y ₂ (TFta) ₃ (H ₂ O) ₂ .2,0H ₂ O.....	47
Figura 29 - Difractometria de raio X a partir do monocristal em função da temperatura para [Er ₂ (TFta) ₃ .(H ₂ O) ₄]n.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente	2
Tabela 2 - Valores teóricos e obtidos pela curva TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados	18
Tabela 3 - Erros experimentais relativos às variações de massa dos compostos sintetizados	19
Tabela 4 - Valores dos teores de óxido obtida por meio da técnica de complexometria por EDTA, curva TG-DSC simultânea e os teóricos	20
Tabela 5 - Dados analíticos obtidos para a complexometria por EDTA.	20
Tabela 6 - Dados analíticos e termoanalíticos obtidos através das análises de TG-DSC e complexometria por EDTA.	20

LISTA DE ABREVIATURAS

Ln	Lantanídeos
TFta	Tereftalato
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
TG-DSC	Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea
TG-FTIR	Termogravimetria acoplada à Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios X pelo método do pó.

RESUMO

A pesquisa na área de compostos de coordenação com ligantes à base de ácidos carboxílicos aromáticos e metais os lantanídeos e ítrio tem sido recorrente devido as suas promissoras aplicabilidades. O presente trabalho tem como objetivo realizar as sínteses dos tereftalatos de lantanídeos pesados e ítrio pelo método direto entre soluções de tereftalato de sódio e os respectivos cloretos metálicos e caracterização dos mesmos por meio das técnicas de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Complexometria por EDTA e Difractometria de raio X pelo método do pó. A partir das informações obtidas desse estudo termoanalítico detalhado, em atmosfera de ar, foi possível obter informações inéditas, como a fórmula geral $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde Ln corresponde aos Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), TFta o tereftalato e $n = 2,5$ (Tb, Dy e Ho), $2,0$ (Er, Tm e Y), $3,0$ (Yb) e $4,5$ (Lu); estabilidade térmica; grau de hidratação dos compostos; entalpia molar média por molécula de água; indicar os principais produtos gasosos produzidos pela decomposição térmica (H_2O , CO_2 e CO); sugerir coordenação em ponte entre metal e o ligante e realizar a comparação dos resultados de difratometria de raio x dos compostos sintetizados pelo método do pó com os monocristais obtidos por síntese difusão lenta apresentados na literatura.

ABSTRACT

In this work the synthesis of the heavy lanthanides and yttrium were carried out, using the direct addition of the sodium terephthalate in the respective metallic chloride solutions. The synthesized compounds were characterized by simultaneous Thermogravimetry and differential scanning calorimetry analysis (TG-DSC), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analyses coupled to Fourier Transform Infrared spectroscopy (TG-FTIR), EDTA complexometry and X ray powder Diffractometry. From the data, it was possible to obtain the general formula of each compound ($\text{Ln}_2(\text{TFta})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{Ln} = \text{Tb(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Ho(III)}, \text{Er(III)}, \text{Tm(III)}, \text{Yb(III)}, \text{Lu(III)}$ and Y(III) , $\text{TFta} = \text{terephthalate}$, and $n = 4,5$ (Tb, Dy and Ho), $4,0$ (Er, Tm and Y), $5,0$ (Yb) and $6,5$ (Lu)), as well as unreported information about the thermal properties, in air atmosphere, thermal stability; molar dehydration enthalpy; main evolved gases from thermal decomposition (H_2O , CO_2 and CO), the coordination mode between metal and ligand and performing the comparison of the results of X-ray diffraction of the compounds synthesized by the powder method using and the single crystal obtained by hydrothermal synthesis reported in the literature.

1. INTRODUÇÃO

O grupo das terras raras é constituído pelos elementos ^{21}Sc , ^{39}Y , ^{57}La e os lantanídeos, pertencentes a família IIIB da Tabela Periódica dos elementos químicos (Figura 1). Os lantanídeos podem ser classificados em leves, compreendido entre o ^{58}Ce ao ^{64}Gd e pesados, do ^{65}Tb ao ^{71}Lu (NIYAMA, 2008).

																H																		He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne											
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112																							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 1 - Tabela periódica dos elementos químicos com a família das terras raras destacada em coloração azul

Fonte: NIYAMA, 2008, p. 32.

A classificação dos lantanídeos em leves existe em decorrência de seus menores números atômicos e maior abundância nos minerais quando comparados aos pesados que possuem menor abundância e maiores números atômicos (ABRÃO, 1994).

Os metais de terras raras estão presentes em diversas espécies minerais, entretanto as espécies que possuem concentrações suficientes que viabilizam a exploração desses metais, e conseqüente maior interesse comercial são: a monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita e apatita. Os depósitos comercializáveis podem ser encontrados em diversas partes do mundo, principalmente nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China e Austrália (LIMA, 2012).

A denominação terras raras foi resultante da ocorrência em óxidos, raridade e pela dificuldade de extração dos elementos puros nos minerais. Com relação à raridade, atualmente, sabe-se que é incoerente, uma vez que os mesmos podem ser encontrados em concentrações similares aos As, Cd, Hg e Se que não são considerados raros (SOUZA, 2008).

A dificuldade de extração desses elementos nos minerais é existente devido às configurações eletrônicas (Tabela 1), que propiciam similaridades das propriedades químicas e físicas entre eles (ABRÃO, 1994).

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente

Elemento	Número atômico	Configuração eletrônica
Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²
La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

A distribuição eletrônica do Sc deriva da configuração do gás Ar, o Y do Kr, e os demais do Xe. Todos esses metais, com exceção de Sc, Y, La, Yb e Lu, possuem a camada 4f incompleta. O número de elétrons nos orbitais 4f está relacionado com fatores como raios iônicos, tendência de oxidação e estabilidade de complexos, além das propriedades magnéticas e luminescentes (ABRÃO, 1994).

O raio iônico dos lantanídeos diminui com o aumento do número atômico, e consequentemente, acarreta aumento da energia de ionização e alta densidade eletrônica. A redução do raio nesses elementos denomina-se contração lantanídica, que ocorre, de acordo com a Regra de Slater, em decorrência do aumento da carga

nuclear efetiva que vinculada à distribuição espacial e simetria dos orbitais f, contribuem para uma blindagem imperfeita entre os elétrons. Contudo, o aumento do número atômico do Ce ao Lu, colabora para a redução do raio iônico em cerca de 0,2 Å (PETER, 2012).

A energia de ionização, reticular, de ligação e de solvatação, para o caso de soluções, contribuem para o estado trivalente ser característico e termodinamicamente mais estável para a maioria dos compostos de terras raras (MARTINS & ISOLANI, 2005). Dentre todos esses cátions trivalentes, o La^{3+} é o mais estável por ter a configuração eletrônica do Xe; seguido do Gd^{3+} , que possui o orbital 4f semi preenchido e por último o Lu^{3+} , por ter os sub-orbitais 4f totalmente preenchidos (ABRÃO, 1994).

Os íons trivalentes de terras raras exibem comportamento paramagnético com exceção dos íons de ítrio, lantânio e lutécio, que são diamagnéticos. A luminescência dos mesmos, em geral, é devida às transições f-f que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível (MARTINS & ISOLANI, 2005).

Esses íons trivalentes são classificados como ácidos duros, de acordo com os conceitos de Pearson, e se associam com bases duras para formar complexos. Ácidos duros possuem número de oxidação e eletronegatividade elevada, atuam como receptor de elétrons e não tem elétrons externos facilmente excitados, enquanto que, bases duras são doadores de elétrons, tem baixa polarizabilidade, tem elevada eletronegatividade, tem dificuldade de oxidação, e não possuem orbitais eletrônicos vazios de baixa energia (MARTINS & ISOLANI, 2005).

A formação de complexos entre metal (ácido duro) e ligante (base dura) é corroborada pela dificuldade de sobreposição eficaz dos orbitais $4f^n$ dos metais. Esses orbitais praticamente não são afetados pela formação de complexos por situar-se na parte interior do átomo e sofrerem efeito de blindagem dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ sobre os seus elétrons (Figura 2). O envolvimento muito pequeno entre os orbitais proporciona complexos com alto caráter iônico devido à formação de ligações não direcionais (SOUZA, 2008).

A pesquisa na área de compostos de coordenação contendo lantanídeos e ítrio tem sido bastante recorrente devido as suas promissoras aplicações no

armazenamento de gás, catálise, rótulos biológico, sorção, separação, propriedades óptica, magnéticas e luminescentes (ZHAO et al., 2013).

A escolha do ligante é de fundamental importância na coordenação com os metais. Entre os diversos ligantes, os ácidos carboxílicos aromáticos são interessantes por possuir o átomo de oxigênio de seus grupos multicarboxilatos atuando como base dura que são preferíveis na complexação com lantanídeos e Y(III); ser sintetizados por diversos métodos; ter rigidez pela presença do anel aromático; proporcionar microporosidade, riqueza e versatilidade de seus sítios de ligação; apresentar uma variedade de geometrias de coordenação e atuar como antena, por absorver luz ultravioleta e transferir essa energia para o metal, que por sua vez, pode ter transição com emissão na região visível. Essa conjuntura de características corrobora para a formação de cristais com topologias e propriedades diferenciadas (WANG et al., 2012).

Dentre os ácidos carboxílicos aromáticos, destaca-se o ácido tereftálico ou ácido 1,4-benzenodicarboxílico (Figura 2). Esse ácido é normalmente obtido a partir da oxidação catalítica do p-xileno (ENCYCLOPEDIA ULLMANN'S, 2011), e possui, além das propriedades comuns aos grupos carboxílicos, as características em ser um sólido cristalino que sublima acima de 300°C; possui fórmula molecular $C_8H_6O_4$; tem massa molecular igual a 166 g/mol, pouco solúvel em água, clorofórmio, álcool, éteres e ácido acético; comercialmente disponível a baixo custo; atóxico e pode ser obtido a partir da reciclagem química do PET (SILVA, 2012).

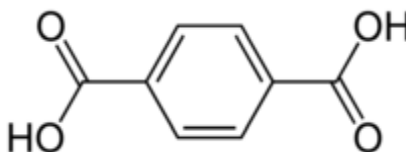


Figura 2 - Estrutura do 1,4-benzoldicarboxílico ou ácido tereftálico

Fonte: ENCYCLOPEDIA Ullmann's, 2011, p.18866.

Existem diversos trabalhos sobre síntese e caracterização através de análise elementar, TG, FTIR, difratometria por raio X, propriedades de luminescência e magnéticas de compostos coordenados de lantanídeos e ítrio com o ácido tereftálico, os quais serão descritos a seguir.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Complexos de tereftalatos de lantanídeos e ítrio

O primeiro trabalho encontrado na literatura a cerca de complexos de tereftalatos de lantanídeos e ítrio foi realizado por WANG et al. (1999). Mediante aos resultados encontrados a partir das técnicas de luminescência e espectroscopia de absorção dos complexos entre ácidos carboxílicos aromáticos (cujo número de grupo carboxila varia de um a seis) com Nd (III), Ho (III) e Eu (III), os autores alegaram que o metilato, pirometilato, hemimetilato, trimesato, trimetilato e tereftalato formam complexos 1:1, enquanto o ftalato, isoftalato e benzoato formam complexos 1:1 e 1:2 entre metal e ligante, respectivamente. As constantes de decaimentos de luminescência indicaram que os compostos cujos ligantes possuem grupos carboxilatos em posição orto, são bidentados e possuem duas moléculas de água; ao passo que, complexos no qual esses grupos não são adjacentes, o número de hidratação é igual a um, e a coordenação ocorre de modo monodentado, devido às restrições de natureza espacial; com exceção do isoftalato e trimesato, que complexam de forma monodentada, mas possuem 1,5 moléculas de água de hidratação, em consequência dos efeitos indutivos e de ressonância do grupo carboxilato não ligante ao mesmo metal.

REINEKE et al. (1999) sintetizaram os tereftalatos de Tb(III) a partir da mistura de soluções de nitrato de Tb(III) com ácido tereftálico, em presença de trietilamina e por meio de síntese hidrotérmica, com posterior caracterização por análise elementar, difratometria por raio X, FTIR, TG, isoterma de dessorção da água para o composto hidratado, isoterma de sorção da água para o composto sintetizado anidro e propriedades luminescentes. Os autores encontraram como resultados, a estequiometria do composto sintetizado com fórmula geral $Tb_2(TFta)_3 \cdot (H_2O)_4$; coordenação monodentada, com cada átomo de Tb(III) coordenado a seis átomos de oxigênio de ânions tereftalatos e dois átomos de oxigênio da molécula de água, para formar um número de coordenação igual a oito; perda de massa, relativo às quatro moléculas de água, entre 63-145°C em atmosfera de He; estabilidade térmica do composto anidro até 450°C; isotermas de

sorção de água mostraram que o $\text{Tb}_2(\text{TFta})_3$ tem microporosidade permanente com sítios acessíveis nesses poros; e que a trietilamina conseguiu desprotonar o ácido tereftálico evidenciado pela ausência de bandas de absorção dos ligantes em cerca de 1700cm^{-1} , no FTIR.

DAIGUEBONNE et al. (2008) realizaram a síntese dos polímeros de tereftalatos de La(III) ao Tm(III) e Y(III), por meio da mistura de quantidades estequiométricas entre as soluções de cloretos de lantanídeos e Y(III) em água com o tereftalato de sódio, e obtiveram como resultados: fórmula geral $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$; comportamento térmico similar, em atmosfera de nitrogênio, entre os compostos sintetizados e desidratação em única etapa e sob temperaturas acima de 300°C . Os resultados da difratometria de raio x dos monocristais obtidos por difusão lenta demonstraram que os complexos hidratados possuem número de coordenação igual a oito, em que cada metal se coordena (modo de coordenação III da Figura 3) aos seis átomos de oxigênio dos tereftalatos e dois átomos de oxigênio das águas, e cada ânion tereftalato está ligado a quatro metais diferentes (Figura 4a); os compostos anidros tem número de coordenação igual a sete onde três átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos se coordenam de forma bidentada (modo de coordenação II da Figura 3) com os metais e a sétima coordenação (modo IV da Figura 3) pertence ao grupo carboxilato que une dois íons de lantanídeos ou Y(III) por meio do oxigênio, formando uma bipirâmide pentagonal distorcida (Figura 4b). Os autores mostraram que a desidratação diminuiu a distância entre metais corroborando para os maiores rendimentos quânticos, com destaque para os compostos sintetizados com Tb(III) anidro e hidratado que possui melhores propriedades fotofísicas quando comparados com os demais; e apresentaram a relação em que quanto menor o raio iônico dos metais em questão, menor é a temperatura e entalpia de desidratação e mais elevada é a temperatura de decomposição, com possível justificativa associada ao efeito estérico.

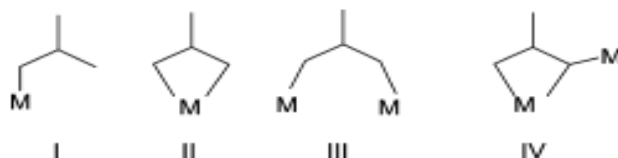


Figura 3 - Modos de coordenação presente no grupo carboxilato
Fonte: Daiguebonne et al, 2008, p. 3706.

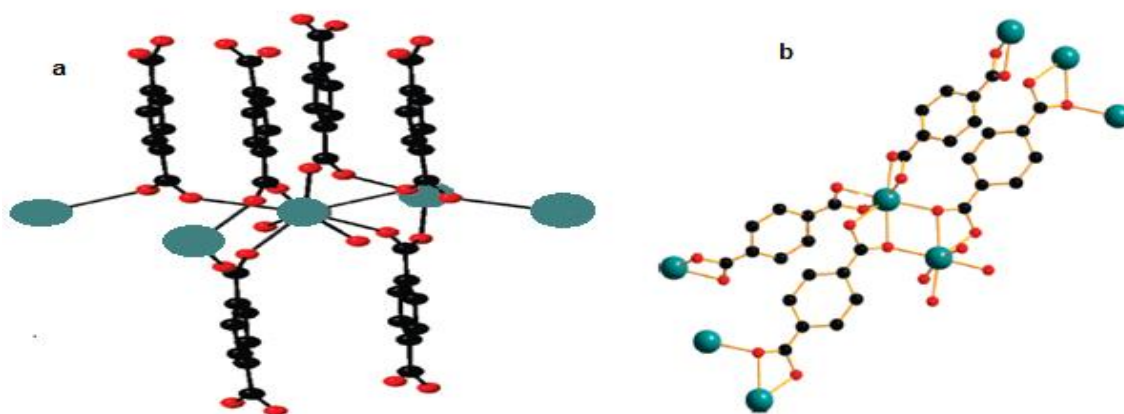


Figura 4 - Estrutura dos compostos, onde Ln e Y(III) estão representados em verde, oxigênio em vermelho e carbono em preto. a) Estrutura do $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. b) Estrutura do $\text{Ln}_2(\text{TFta})_3$.

Fonte: Daiguebonne et al., 2008, p. 3704 e 3706.

KERBELLEC et al. (2008) foram os primeiros a realizar a síntese de nanopartículas luminescentes à base de tereftalatos de lantanídeos e ítrio, com ênfase para os compostos sintetizados cujo íon metálico é o Tb. Esse estudo tem sua importância pelo pioneirismo; síntese em temperatura ambiente e uma única etapa; por apresentar melhorias nas propriedades fotofísicas; e possuir tamanho reduzido (inferior a 10nm), que pode possibilitar a sua aplicação na área biológica.

HAQUIN et al. (2009) sintetizaram o tereftalato e o 1,3,5-benzenotricarboxilato de Er(III), utilizando da mesma metodologia de DAIGUEBONNE et al. (2008). Os autores perceberam que a perda de água altera a cristalinidade nos compostos tricarboxilatos sintetizados e que a desidratação reduz a distância entre metais no complexo e corrobora para um aumento substancial nas propriedades luminescentes, com destaque para o tereftalato de érbio anidro que obteve rendimentos quânticos dezessete vezes maiores do que seu respectivo composto hidratado.

ZEHNDER et al. (2011) realizaram a síntese hidrotérmica e caracterização dos tereftalatos de Nd(III), Er(III) e Yb(III), e verificaram que estes compostos possuem fórmula geral $\text{Nd}_2(\text{TP})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Er}_2(\text{TP})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Yb}_2(\text{TP})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Yb}_2(\text{TP})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Yb}_2(\text{TP})_3(\text{H}_2\text{O})_{8.2}\text{H}_2\text{O}$; porosidade capaz de acomodar pequenas moléculas como a água; obtiveram a relação em que a tensão do grupo carboxilato,

já existente devido a hibridização sp^2 do mesmo, aumenta com a redução do raio iônico do metal, do nível de hidratação e do número de oxigênio do ligante descoordenado; e perceberam que essa tensão pode ser aliviada com a torção do grupo carboxilato para o lado de fora do sistema p-conjugado, de modo a determinar as estruturas.

2.2. Complexos de tereftalatos heterotrimetálicos de lantanídeos e Y(III)

HAQUIN et al. (2013) sintetizaram os polímeros de coordenação à base de tereftalato heterotrimetálicos, sendo estes metais lantanídeos e Y(III), e caracterizaram por meio de técnicas espectroscópicas e colorimétricas, com o emprego de radiação UV em um comprimento de onda de 320 nm. Os resultados encontrados indicaram a possibilidade de ajustar a cor e o brilho através da distância intermetálicos e da combinação de diferentes lantanídeos, e constataram que as propriedades luminescentes são menos eficientes se os íons metálicos estiverem a uma distância maior que 10 Å.

2.3. Complexos de lantanídeo com ligantes à base de ácidos carboxílicos mistos

THIRUMURUGAN & NATARAJAN (2004) sintetizaram complexos de lantanídeo com ligantes mistos, com a coordenação entre dicianobenzeno, tereftalato com Nd(III) e Sm(III), sob condições hidrotérmicas. Os autores propõem que os compostos tem fórmula geral $Ln_2[(DCB)_2(TFta)].(H_2O)_4$; possuem propriedades de luminescência; perda de massa correspondente a desidratação de 8,5% e 8,8% na faixa de 150-200°C; perda de massa, atribuída para o ânion benzenodicarboxilato, de 56,23% e 56,74% em 400-450°C, para Nd(III) e Sm(III), respectivamente, em atmosfera de O_2 .

A fim de se descobrir novos materiais multifuncionais constituído de híbridos inorgânico-orgânico dotados de atividades ópticas, SUN et al. (2010) realizaram a síntese de complexos com ácido canfórico, ácido tereftálico de Sm(III),

Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) e Er(III), sob condições solvotérmicas. Os compostos obtidos são isoestruturais, tridimensionais, com estabilidade térmica até 300°C sob atmosfera de ar e combinam a homoquiralidade, magnetismo, luminescência, e rigidez. Dentre esses complexos, o de Tb(III) foi exaltado por ser altamente emissivo, com rendimento quântico de 63,68%.

WANG et al. (2012) também sintetizaram compostos com ligantes mistos, pela complexação entre tereftalato, 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato com Eu(III), Gd(III) e Tb(III), sob condições hidrotérmicas. Os autores concluíram que todos os compostos sintetizados são isoestruturais com fórmula geral $\text{Ln}(\text{TFta})_{0,5}(\text{BTEC})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})$; possuem excelentes propriedades luminescentes, com destaque para o constituído por Tb(III). Os complexos sintetizados com íons metálicos de Eu(III) e Gd(III) são isomorfos, cristalizam em sistemas monoclinico, tem perda de massa inicial de 16,25% em 203-331°C, devido a desidratação e a eliminação de uma molécula de CO_2 , e outra de 43,69% em 331-953°C, atribuída a metade do ligante 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato e do anel do tereftalato; enquanto que o complexo de Tb(III) cristaliza em sistema triclínico, tem perda de massa de 29,64% em 187-355°C, correspondente a água e metade do tereftalato, e uma segunda perda de 31,23% em 355-980°C, atribuída à liberação de metade do 1,2,4,5-benzenotetracarboxilato, sob atmosfera de N_2 .

2.4. Complexos de lantanídeos e Y(III) com ligantes à base de ácidos carboxílicos aromáticos substituídos

MA et al. (2012) utilizaram ácidos carboxílicos aromáticos substituídos como ligante na síntese dos complexos de isoftalato ou tereftalato substituídos de Eu(III), Tb(III) e Sm(III), sob condições solvotérmicas. Os autores argumentam que ambos os complexos possuem ótimas propriedades luminescentes, com destaque para o Tb(III), devido a presença de ligantes contribuintes na aproximação entre os grupos cromóforos com os metais e ao favorecimento da transferência de energia. Os compostos à base do ácido isoftalato possuem cristalinidade em sistema triclínico e se decompõe em temperaturas acima de 230°C sob atmosfera de N_2 ; enquanto

que para o outro ligante, o sistema cristalino é tetragonal, com perda lenta de massa em 30-320°C atribuída à desidratação.

ZHAO et al. (2012) também realizaram o emprego de ligantes substituídos com a síntese de complexos de La(III), Sm(III), Gd(III) e Eu(III) com 2,4-bis(4-metilbenzoil) de ácido isoftálico e 2,5-bis(4-metilbenzoil) de ácido tereftálico, sob condições hidrotérmicas. Os autores afirmam que os ligantes substituídos de grupos muito volumosos podem ocasionar o efeito estérico e afetar as estruturas de coordenação. Os resultados encontrados demonstraram que os compostos sintetizados são isomorfos; possuem propriedades luminescentes; decomposição térmica semelhantes; e apresentaram perda de massa em duas etapas, sendo a primeira etapa, referente à perda de massa de duas moléculas de água, com 4,65% em 152-202°C, e a segunda associada à decomposição do ligante orgânico a temperaturas acima de 400°C sob atmosfera de N₂. Os difratogramas de raios X inferiram que o ligante 2,4-bis(4-metilbenzoil) de ácido isoftálico contribui para a estrutura unidimensional e o 2,5-bis(4-metilbenzoil) de ácido tereftálico para a estrutura bidimensional.

ZHAO et al. (2013) sintetizaram os complexos cujo ligante foi o 2-(carboxilmetil) tereftálico com os diferentes metais: Eu(III) ao Er(III), Pr(III), Nd(III), Yb(III), e Lu(III), caracterizaram e concluíram que esses compostos possuem propriedades luminescentes e magnéticas, e sofrem desidratação em temperaturas acima de 300°C e decomposição acima de 400°C, sob atmosfera de N₂. Eles alegaram que a utilização de ligante substituído aumenta a flexibilidade da estrutura, de modo a contribuir para a variação e riqueza de modos de coordenação que proporcionam diversas estruturas topológicas.

Como verificado, existem diversas pesquisas sobre coordenação em que o ligante é o ácido tereftálico e os metais são os lantanídeos e ítrio. Contudo, boa parte está centrada nas propriedades de luminescência com ênfase no Tb, não apresentando em uma única publicação, um estudo termoanalítico detalhado a respeito destes compostos, em atmosfera de ar, e os produtos produzidos a partir da decomposição térmica dos mesmos.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a síntese dos tereftalatos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), por meio do método direto de precipitação, e caracterização utilizando Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial simultânea (TG-DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria acoplado a Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR) e Complexometria por EDTA e Difractometria de raios X pelo método do pó.

3.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar os tereftalatos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), por meio do método direto de precipitação, pela adição de uma solução de tereftalato de sódio à solução de cloretos de lantanídeos;
- Caracterizar os compostos sintetizados para avaliar a interação metal-ligante, estequiometria, grau de hidratação, comportamento térmico em atmosfera de ar, entalpia de desidratação e identidade dos gases produzidos durante a decomposição térmica dos compostos sintetizados;
- Realizar a comparação dos resultados obtidos das caracterizações dos tereftalatos de lantanídeos e Y(III) entre si, e dos mesmos com compostos já descritos na literatura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e reagentes

- ✓ Ácido Tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$, Sigma-Aldrich 98,0% (m/m));
- ✓ Óxidos de Lantanídeos (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, Sigma-Aldrich 99,99%(m/m));
- ✓ Ácido Clorídrico (Merck 36%(m/m));
- ✓ Hidróxido de Sódio (Merck);
- ✓ Alaranjado de Xilenol (Merck).

4.2. Metodologia

4.2.1. Preparo das soluções de cloretos de lantanídeos pesados e ítrio

Para o preparo destas soluções, foram transferidas para um béquer de forma alta, aproximadamente 0,5 g dos óxidos de lantanídeos pesados e Y(III), 10 mL de água destilada e 1 mL de ácido clorídrico concentrado, essa mistura foi mantida sob ebulição até a dissolução dos respectivos óxidos e sua conversão em cloretos de lantanídeos e ítrio. O excesso de ácido clorídrico foi eliminado através de adições de água destilada e evaporações sucessivas, até quase a secura. Após este procedimento, adicionou-se cerca de 20 mL de água destilada e, o pH foi ajustado para 6,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, previamente preparada, com o intuito de se evitar a hidrólise do metal.

4.2.2. Preparo da solução de tereftalato de sódio

No preparo da solução de tereftalato de sódio, inicialmente preparou-se uma solução de ácido tereftálico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida ajustou o pH em aproximadamente 8,0 com uma solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O ajuste

de pH tem o intuito de converter todo o ácido tereftálico em tereftalato de sódio ($pK_{a1} = 3,54$ e $pK_{a2} = 4,82$), como apresentado pelo diagrama de distribuição das espécies em função do pH da solução (Figura 5).

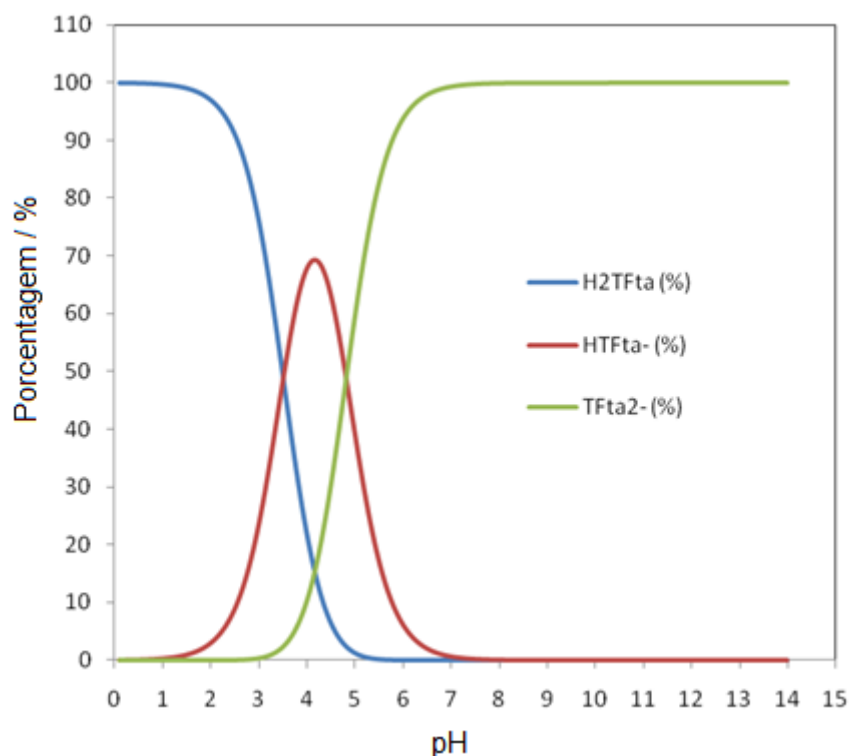


Figura 5 - Gráfico da distribuição das espécies do ácido tereftálico em função do pH, com pH aproximadamente 8,0 tem-se praticamente todo ácido na forma desprotonado.

4.2.3. Síntese de tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III)

Para a síntese dos tereftalatos de Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), a solução de tereftalato de sódio, foi adicionada as soluções de cloretos de lantanídeos pesados e Y(III) até que não fosse mais observada a formação de sólidos. Estes precipitados foram filtrados em papel de filtro Whatman nº 40 e lavados com água destilada até a eliminação total de íons cloretos (teste com uma solução de AgNO_3 1 mol L^{-1} acidificada com HNO_3). Os compostos foram

armazenados em dessecador e posteriormente submetidos às análises descritas abaixo.

4.3. Caracterizações

4.3.1. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC)

As curvas TG-DSC simultâneas dos compostos sintetizados foram obtidas em um equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo, controlado pelo software STARe e calibrado de acordo com as especificações do fabricante. Este equipamento possui sensibilidade de 0,1 µg, pode realizar análises no intervalo de temperatura ambiente até 1600 °C, possui sensibilidade de balança de 0,1 µg. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar seco com fluxo de 50 mL min⁻¹. A massa de amostra utilizada foi aproximadamente de 10,000 mg em cadinhos de alfa-alumina de 100 µL, e como referência utilizou um suporte similar vazio.

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q10 da TA Instruments, controlado pelo software Thermal Solutions e calibrado utilizando-se um padrão de índio 99% (conforme as recomendações do fabricante). As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 250 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e com fluxo de ar de atmosfera de ar seco 50 mL min⁻¹. As massas utilizadas dos compostos sintetizados foram em torno de 2,0 mg em cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho similar e vazio, ambos os cadinhos foram posicionados sobre um sensor térmico metálico, dentro de um calorímetro, onde foram realizadas as medidas de calor envolvido nas reações sofridas pela amostra.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo SPECTRUM 100, com resolução de 4 cm^{-1} na região compreendida de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, utilizando acessório de Refletância Total Atenuada (ATR), com placa de diamante/ZnSe e número de varredura igual a 5.

4.3.4. Termogravimetria acoplada à Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (TG-FTIR)

Os experimentos TG-FTIR foram realizados por meio do acoplamento do forno do analisador térmico TG/DSC-1 da Mettler Toledo à célula gasosa do espectrômetro Nicolet IS10 FTIR (com transformada de Fourier, detector DTGS e janela de KBr), através de um tubo de transferência de aço inoxidável de 120 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro, aquecido à temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambos purgados com N_2 seco, a um fluxo de 50 mL min^{-1} . Os espectros de infravermelho foram registrados com 16 varreduras por espectro, a uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.5. Complexometria por EDTA

Os experimentos da complexometria por EDTA foi realizada conforme a técnica escrita por LYLE & RAHMAN (1963), com modificações propostas por IONASHIRO et al. (1983). Essa metodologia baseia-se na pesagem de aproximadamente 50 mg das massas dos compostos sintetizados, seguido de calcinação em mufla EDGECOM 3000, sob temperatura de 1000°C , e atmosfera de ar, durante um intervalo de 30 min. Os respectivos óxidos obtidos a partir dessa calcinação foram convertidos a cloretos de lantanídeos e ítrio como descrito anteriormente (4.2.1). Essas soluções foram transferidas para balões volumétricos de 50,00 mL, ao qual foram retiradas alíquotas de 10,00 mL e transferidas para

béqueres de 50,00 mL. Em cada béquer ajustou o pH da solução em aproximadamente 6,0 com tampão acetato de amônio, e posteriormente, realizou a titulação em triplicata, com uma solução padrão de EDTA $0,00999 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando bureta de pistão Metrohm AG Herisau modelo E 274, agitador magnético e como indicador o alaranjado de xilenol.

4.3.6. Difratometria de raio X pelo método do pó

Os compostos sintetizados, na forma de pó, foram caracterizados cristalograficamente por difração de raios X (DRX) – em um difratômetro marca SIEMENS modelo D-5000, utilizando fonte de radiação $\text{CuK } \alpha = 1,541 \text{ \AA}$, com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Determinação da estequiometria dos tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III)

A partir das curvas TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados foram obtidos dados relativos às variações de massa no intervalo de temperatura de 30 a 1000°C. Essas informações foram utilizadas para determinar a estequiometria dos tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III) por meio da fórmula mínima.

O cálculo da fórmula mínima baseia-se na razão entre a porcentagem de cada variação de massa pela massa molar da molécula ao qual está sendo eliminada, com posterior divisão de todos os valores encontrados pelo menor deles, e se não forem obtidos números inteiros, entre o metal e o ligante, utiliza-se a multiplicação desses valores por um algarismo que favoreça a obtenção de um número inteiro. Como exemplo, segue abaixo esse cálculo para o tereftalato de disprósio:

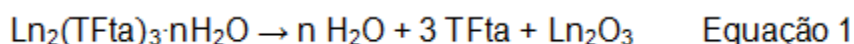
$$\begin{aligned}\text{Teor H}_2\text{O} &= \frac{9,00 \%}{18,02} = \frac{0,4994}{0,2246} = 2,22 \times 2 = 4,5 \\ \text{Teor ligante} &= \frac{49,1044 \%}{140,1309} = \frac{0,3504}{0,2246} = 1,56 \times 2 = 3 \\ \text{Teor resíduo} &= \frac{41,8956 \%}{186,4985} = \frac{0,2246}{0,2246} = 1 \times 2 = 2\end{aligned}$$

As porcentagens de cada variação de massa foram obtidas pela curva TG-DSC simultânea; a massa molar da água é igual a 18,02 g mol⁻¹; do ligante é igual a 166,13 g mol⁻¹, sendo que foi subtraído a massa de 2 átomos de hidrogênio e 1,5 átomos de oxigênio; e do resíduo corresponde a divisão da massa do óxido (372,997 g mol⁻¹) pelo número de átomos do metal presente na molécula. Nesse cálculo, os valores encontrados entre metal e o ligante não foram inteiros, e por isso, todos os valores foram multiplicados por dois.

Da mesma maneira foram calculados para os demais compostos sintetizados, de modo a obter a fórmula Ln₂(TFta)₃.nH₂O, onde Ln corresponde aos

Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III), TFta o tereftalato e n= 4,5 (Tb, Dy e Ho), 4,0 (Er, Tm e Y), 5,0 (Yb) e 6,5 (Lu).

A definição da estequiometria e a equação 1 que representa a reação de decomposição dos complexos sintetizados permitiram determinar os valores teóricos para cada variação de massa observada na curva TG-DSC simultânea.



Como exemplo, segue abaixo os cálculos dos valores teóricos para cada variação de massa do tereftalato de disprósio, em que foi realizada a razão entre cada produto eliminado com a massa total do composto:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O } \%_{\text{teórico}} &= \frac{4,5\text{H}_2\text{O}}{\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{54,36 \text{ g}}{898,48 \text{ g}} \times 100\% = 9,03 \% \\ \text{Ligante } \%_{\text{teórico}} &= \frac{3 \times (\text{TFta})}{\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{444,39 \text{ g}}{898,48 \text{ g}} \times 100\% = 49,46 \% \\ \text{Resíduo } \%_{\text{teórico}} &= \frac{\text{Ln}_2\text{O}_3}{\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = \frac{372,997 \text{ g}}{898,48 \text{ g}} \times 100\% = 41,51 \% \end{aligned}$$

Esses cálculos dos valores teóricos foram realizados para todos os compostos e estão presentes na Tabela 2, juntamente com os obtidos pela curva TG-DSC simultânea.

Tabela 2 - Valores teóricos e obtidos pela curva TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados

Compostos	H ₂ O (%)		Ligante (%)		Óxido (%)		Resíduo
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
Tb ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	9,10	9,23	48,96	48,54	41,94	42,24	Tb ₄ O ₇
Dy ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	9,03	9,00	49,46	48,75	41,51	41,90	Dy ₂ O ₃
Ho ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	8,98	8,79	49,19	48,67	41,83	42,04	Ho ₂ O ₃
Er ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	8,02	7,96	49,43	48,58	42,55	43,06	Er ₂ O ₃
Tm ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	7,99	8,23	49,25	48,36	42,76	43,31	Tm ₂ O ₃
Yb ₂ (TFta) ₃ .5,0H ₂ O	9,70	9,53	47,86	47,13	42,44	42,38	Yb ₂ O ₃
Lu ₂ (TFta) ₃ .6,5H ₂ O	12,21	12,31	46,32	45,78	41,78	41,64	Lu ₂ O ₃
Y ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	9,71	9,90	59,87	59,22	30,42	30,60	Y ₂ O ₃

Os valores teóricos foram subtraídos dos valores obtidos pela curva TG-DSC simultânea, com o intuito de determinar o erro experimental, como apresentado abaixo com os dados do tereftalato de disprósio.

$$\text{erro exp. H}_2\text{O \%} = 9,03 \% - 9,00 \% = 0,03$$

$$\text{erro exp. Ligante \%} = 49,46 \% - 48,75 \% = 0,71$$

$$\text{erro exp. Resíduo \%} = 41,51 \% - 41,90 \% = - 0,39$$

Esses cálculos foram realizados para todos os compostos sintetizados (Tabela 3).

Tabela 3 - Erros experimentais relativos às variações de massa dos compostos sintetizados

Compostos	Erro H ₂ O (%)	Erro Ligante (%)	Erro Óxido (%)	Erro Total (%)
Tb ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	- 0,13	0,42	- 0,30	- 0,01
Dy ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	0,03	0,71	- 0,39	0,35
Ho ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	0,19	0,52	- 0,21	0,50
Er ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	0,06	0,85	- 0,51	0,40
Tm ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	- 0,24	0,89	- 0,55	0,10
Yb ₂ (TFta) _{3.5,0} H ₂ O	0,21	0,80	0,08	0,96
Lu ₂ (TFta) _{3.6,5} H ₂ O	- 0,1	0,54	0,14	0,58
Y ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	- 0,19	0,65	- 0,18	0,28

Pela Tabela 3 pode-se perceber que os erros experimentais da perda de massa total, foram menores ou iguais ao erro do equipamento ($\pm 1\%$). Esses valores são interessantes por sugerir que os resultados obtidos e a estequiometria encontrada são coerentes.

Outra forma de reafirmar a credibilidade da estequiometria encontrada para os tereftalatos de lantanídeos pesados e Y(III) foi utilizando os resultados obtidos por meio da complexometria por EDTA, uma vez que com o volume utilizado na titulação da amostra com a solução padrão de EDTA 0,00999 mol.L⁻¹ foi possível obter o teor metálico, e com esse dado calcular o teor de resíduo dos compostos, como apresentado abaixo:

$$n^{\circ} \text{ de mols metal} = n^{\circ} \text{ de mols EDTA}$$

$$\frac{m_{\text{metal}}}{MM_{\text{metal}}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{gasto}}$$

$$m_{\text{metal}} = C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{gasto}} \times MM_{\text{metal}}$$

$$\text{massa de metal na alíquota} = \frac{m_{\text{metal}} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}$$

$$\text{teor de metal da massa utilizada da amostra} = \frac{m_{\text{metal na alíquota}}}{m_{\text{pesada da amostra}}} \times 100$$

$$\text{teor de resíduo pela complexometria} = \frac{\text{teor de metal } m_{\text{pesada}} \times MM_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}{2 \times MM_{\text{metal}}}$$

Os resultados encontrados do teor de resíduo de cada composto sintetizado foram comparados aos valores teóricos e obtidos pelas curvas TG-DSC dos compostos sintetizados, com o intuito de avaliar a proximidade entre eles (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores dos teores de óxido obtida por meio da técnica de complexometria por EDTA, curva TG-DSC simultânea e os teóricos

Compostos	m_{pesada} (g)	$V_{\text{médio}}$ (mL)	Teor _{óxido} EDTA	$E_{\text{EDTA-TG}}$	Teor _{óxido} TG	$E_{\text{EDTA-Teórico}}$	Teor _{óxido} Teórico
Tb ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	0,055	2,60	42,38	0,14	42,24	0,44	41,94
Dy ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	0,057	2,65	41,49	- 0,41	41,90	- 0,02	41,51
Ho ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	0,056	2,63	42,07	0,03	42,04	0,24	41,83
Er ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	0,056	2,55	43,50	0,44	43,06	0,95	42,55
Tm ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	0,058	2,62	43,52	0,21	43,31	0,76	42,76
Yb ₂ (TFta) ₃ .5,0H ₂ O	0,058	2,50	42,42	0,06	42,36	- 0,08	42,44
Lu ₂ (TFta) ₃ .6,5H ₂ O	0,057	2,40	41,85	0,21	41,64	0,07	41,78
Y ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	0,046	2,54	30,35	- 0,25	30,60	- 0,07	30,42

$E_{\text{EDTA-TG}}$ = erro encontrado pela diferença entre o teor de óxido obtido pela técnica de complexometria por EDTA e curva TG-DSC simultânea, $E_{\text{EDTA-Teórico}}$ = erro encontrado pela diferença entre o teor de óxido obtido pela técnica de complexometria por EDTA e os valores teoricamente e $V_{\text{médio}}$ = volume gasto na titulação.

A partir da tabela 4 observa-se que os valores dos erros experimentais foram desprezíveis e concordantes com os obtidos pela curva TG-DSC simultânea e os teóricos.

Os erros experimentais são presentes em titulações porque essa técnica é suscetível a erros operacionais como: erro intrínseco das vidrarias utilizadas, erro na determinação do volume gasto, devido a visualização do ponto final.

A concordância dos valores de teores de resíduos entre si foram resultados interessantes porque demonstrou que apesar da técnica de EDTA demandar menor custo pode apresentar resultados coerentes com técnicas que de maior custo, como a TG-DSC simultânea; e também por apresentar ainda mais veracidade da fórmula geral encontrada para os compostos sintetizados.

5.2. Análise das curvas TG-DSC simultânea dos compostos sintetizados

A partir da técnica TG-DSC simultânea foi possível obter as curvas de variação de massa em função da temperatura e analisar a estabilidade térmica dos compostos sintetizados, presença de transformações físicas e químicas, variações de massa envolvida nas etapas de desidratação e decomposição térmica.

As semelhanças observadas nessas curvas permitiram classificar os compostos sintetizados em grupos constituídos dos tereftalatos de:

- a) Tb(III);
- b) Dy(III), Y(III), Tm(III) e Yb(III);
- c) Ho(III) e Er(III);
- d) Lu(III).

5.2.1. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de térbio

A curva TG-DSC simultânea do tereftalato de térbio (Figura 6) apresentou a primeira perda de massa no intervalo de temperatura de 31-196°C (TG = 9,23 % e Calc. = 9,10 %), correspondente ao pico endotérmico em 147 °C, relacionado à desidratação desse composto, pela perda de 4,5 moléculas de água. O tereftalato de térbio anidro apresentou estabilidade até 360 °C, e acima dessa temperatura ocorreu a decomposição térmica em etapas consecutivas com formação de Tb₄O₇ (TG= 42,24 %, Calc. = 41,94 %), no intervalo de temperatura que variou entre 360-

561 °C, com pico exotérmico correspondente em 464 °C na curva DSC. A última etapa, bem definida, de decomposição, ocorreu em temperaturas acima de 777 °C e com pico endotérmico em 898 °C, que está em concordância com a formação de Tb_2O_3 (TG=7,7 %, Calc. = 7,02 %).

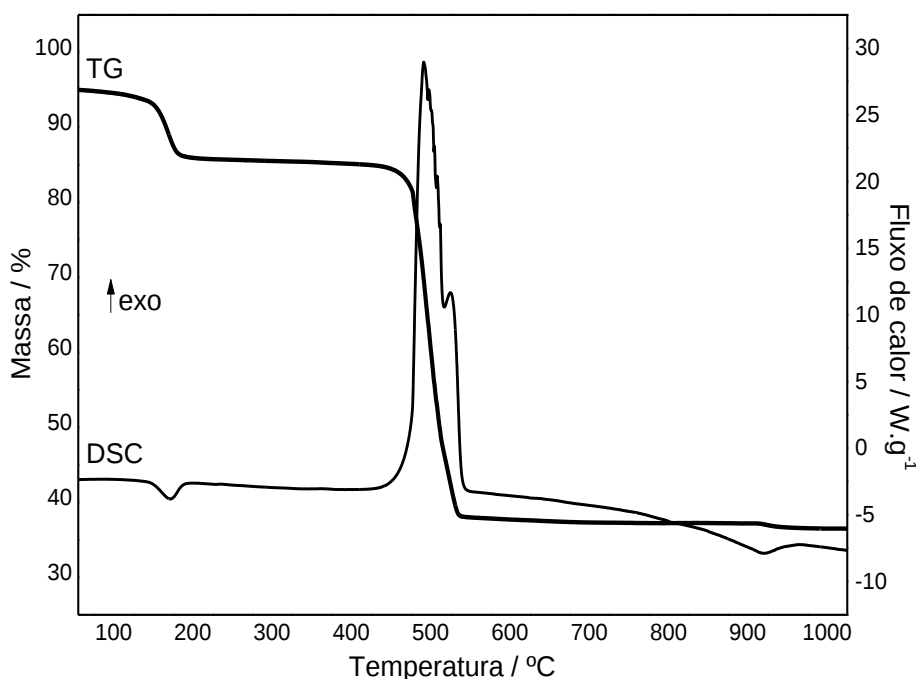


Figura 6 - Curva TG-DSC simultânea do $Tb_2(TFta)_3 \cdot 4,5H_2O$.

5.2.2. Curva TG-DSC simultânea dos tereftalatos de disprósio, ítrio, túlio e itérbio

As curvas TG-DSC simultânea dos tereftalatos de Dy, Y, Tm e Yb (Figura 7, 8 e 9) exibiram duas etapas, bem definidas, de perda de massa, sendo que a primeira corresponde à desidratação e outra a oxidação da matéria orgânica. As etapas de desidratação nesses complexos, respectivamente, ocorreram nos intervalos de temperatura de 32-166 °C (TG = 9,00 % e Calc. = 9,03 %), 33-158 °C (TG = 9,90 % e Calc. = 9,71 %), 33-164 °C (TG = 8,23 % e Calc. = 7,99 %) e 33-158 °C (TG = 9,53 % e Calc. = 9,70 %), com perda de 4,5 (Dy), 4,0 (Y e Tm) e 5,0 (Yb)

moléculas de água. Esses compostos anidros apresentaram estabilidade aproximadamente em 166 °C (Dy), 164 °C (Tm) e 158 °C (Y e Yb) e acima dessa temperatura, iniciou a decomposição térmica do ligante orgânico (Dy: TG = 41,90 % e Calc. = 41,51 %, Y: TG = 30,60 % e Calc. = 30,42 %, Tm: TG = 43,31 % e Calc. = 42,76 % e Yb: TG = 42,38 % e Calc. = 42,44 %). As curvas DSC, indicam que a decomposição térmica, gerou apenas um pico exotérmico, correspondentes em 531°C (Dy), 550 °C (Y) e 555 °C (Tm e Yb), e intervalos de temperaturas entre 436-581 °C, 455-610 °C, 458-604 °C e 424-631 °C, para os tereftalatos de disprósio, ítrio, túlio e itérbio, respectivamente. Não foi observado o desdobramento dos picos, sugerindo que a decomposição térmica destes compostos ocorreu de uma forma diferente do observado para o composto de térbio. Os resíduos finais gerados foram os seguintes óxidos de lantanídeos: Dy_2O_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente.

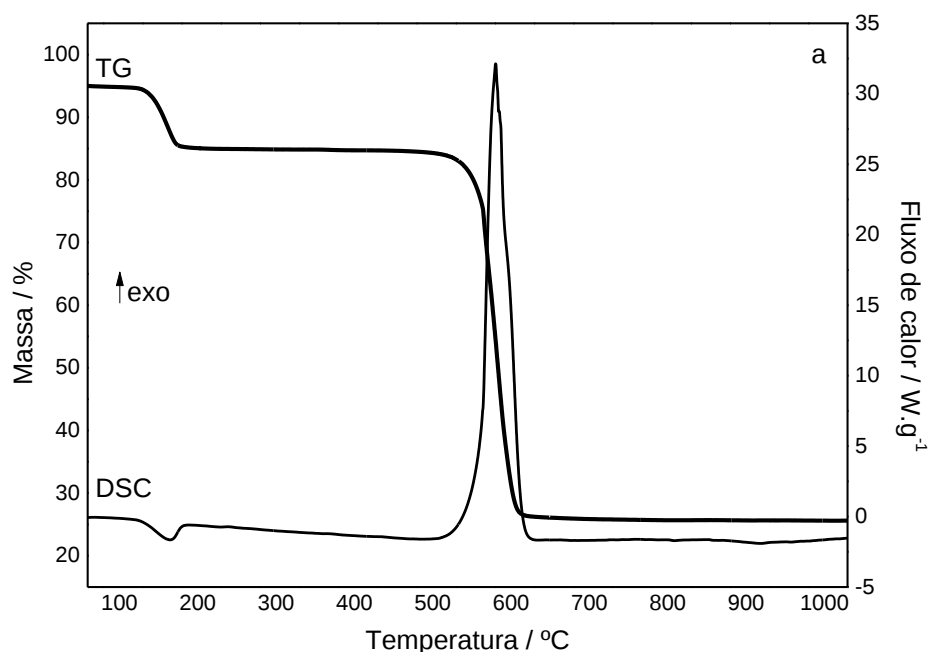


Figura 7 - Curvas TG-DSC simultânea: a) $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

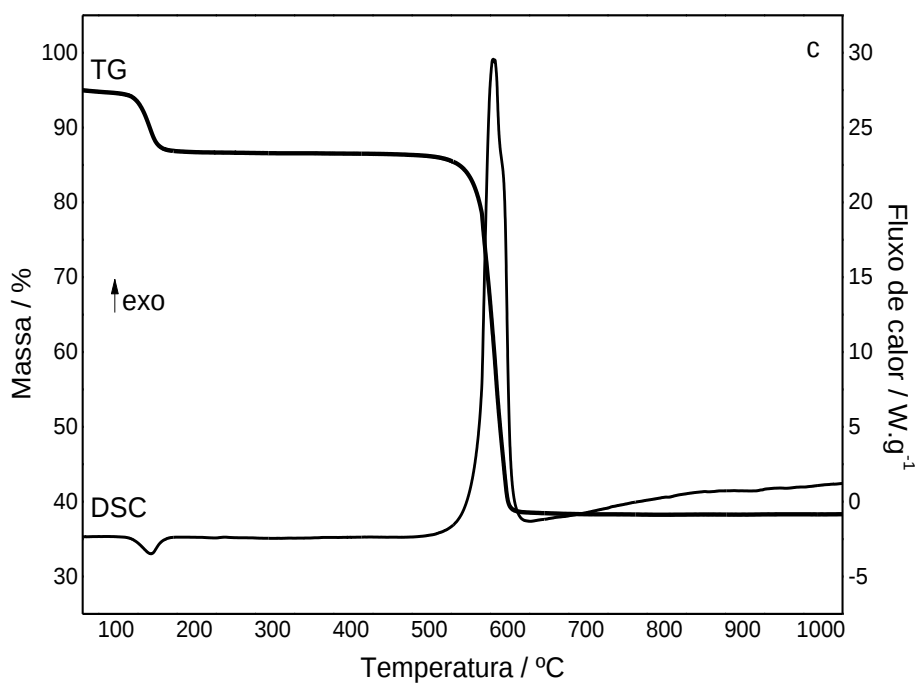
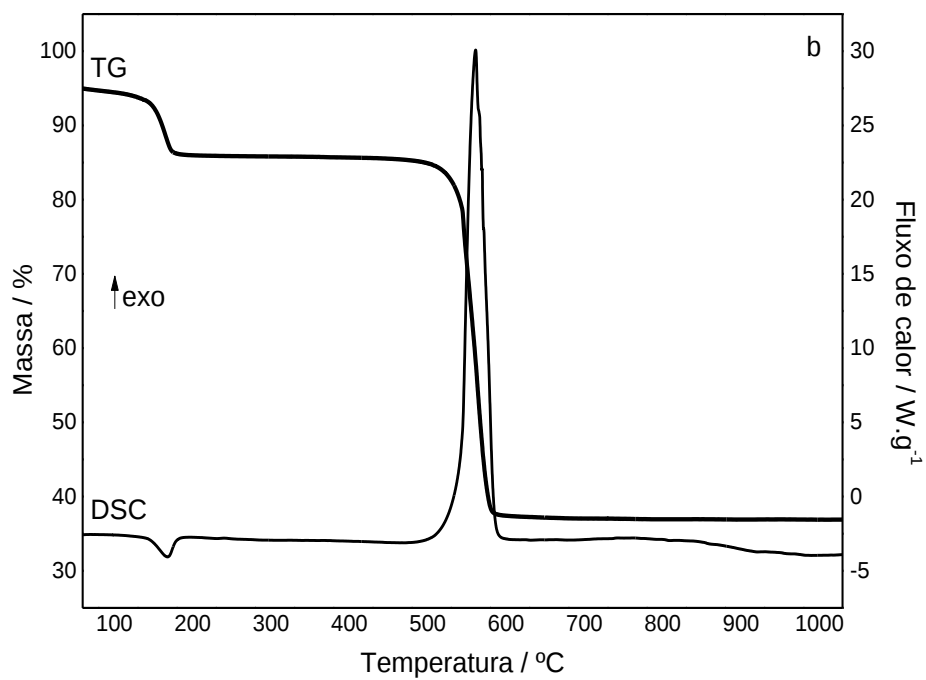


Figura 8 - Curvas TG-DSC simultânea: b) $Y_2(TFta)_{3.4,0}H_2O$. c) $Tm_2(TFta)_{3.4,0}H_2O$.

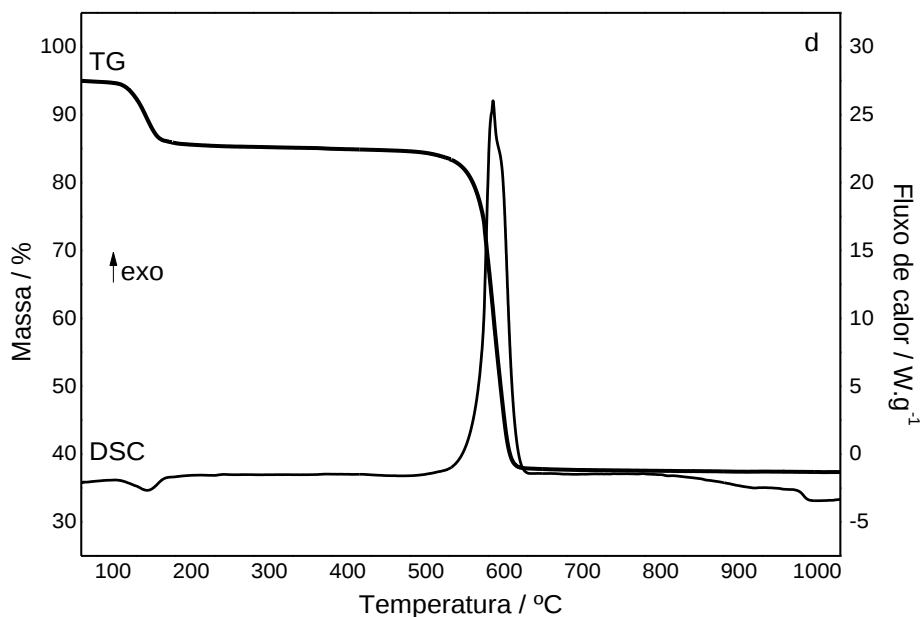


Figura 9 - Curvas TG-DSC simultânea: d) $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$.

5.2.3. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de hólmio e érbio

A partir das curvas TG-DSC simultânea do tereftalato de hólmio e do érbio (Figura 10) foi possível perceber que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de temperatura de 31-162 °C (TG = 8,79 % e Calc. = 8,98 %) e 32-169 °C (TG = 7,96 % e Calc. = 8,02 %) correspondente ao pico endotérmico em 132°C e 136 °C, relacionado à perda de 4,5 e 4,0 moléculas de água, e com estabilidade até 424°C (TG = 42,04 % e Calc. = 41,83 %), e 469 °C (TG = 43,06 % e Calc. = 42,55 %), respectivamente. Após esta temperatura, o composto sofre a decomposição térmica do ligante orgânico, em 609 °C para o tereftalato de hólmio e 607 °C para o composto de érbio, em etapas consecutivas e com picos exotérmicos na DSC em 528°C e 548 °C, formando os respectivos óxidos (Ln_2O_3) de hólmio e érbio.

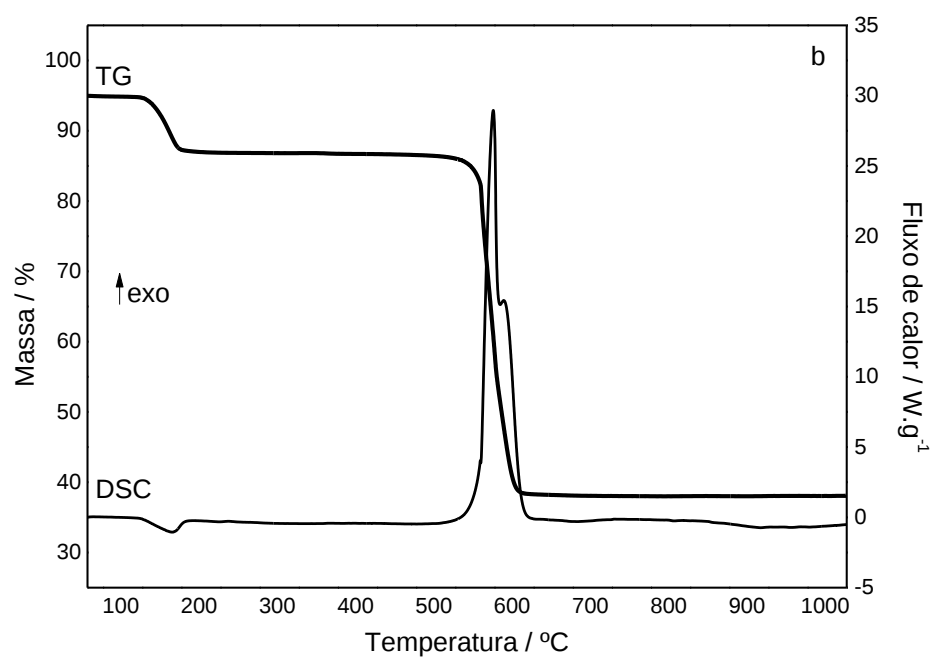
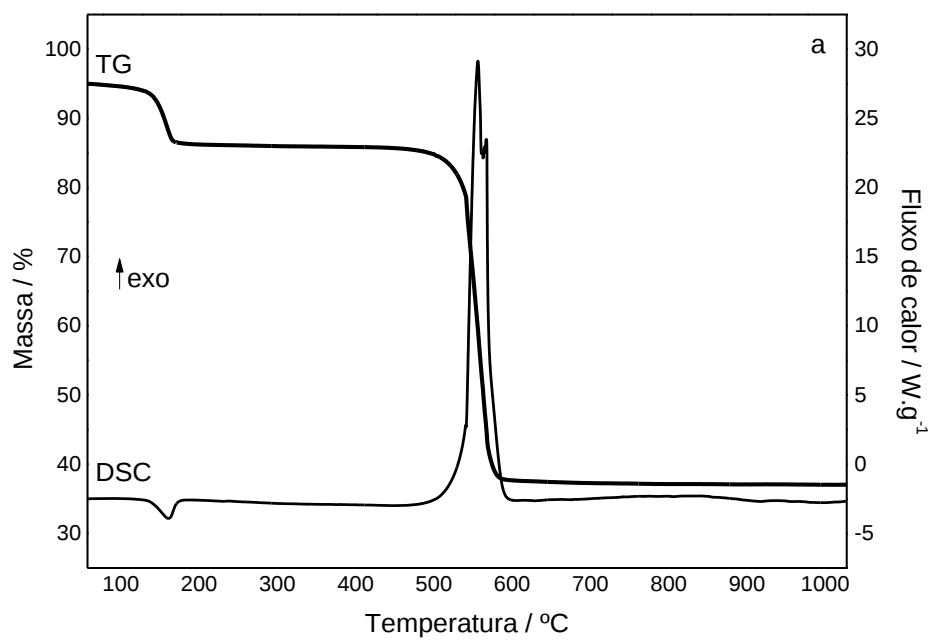


Figura 10 - Curvas TG-DSC simultânea: a) $\text{Ho}_2(\text{TFta})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$. b) $\text{Er}_2(\text{TFta})_{3.4,0}\text{H}_2\text{O}$.

5.2.4. Curva TG-DSC simultânea do tereftalato de lutécio

A curva TG-DSC simultânea do tereftalato de Lutécio (Figura 11) exibiu a perda de massa em três etapas, sendo que as duas primeiras correspondem à desidratação e a última relacionado a degradação oxidativa da matéria orgânica. As etapas de desidratação desse composto ocorreram no intervalo de temperatura de 33-193 °C, com perda de 3,5 e 3,0 moléculas de água (TG = 12,31 % e Calc. = 12,21 %), correspondente aos picos endotérmicos em 66 °C e 94 °C. O composto anidro apresentou-se estável até 446 °C (TG = 45,78 % e Calc. = 46,32 %). Após esta temperatura, ocorre a decomposição da matéria orgânica (TG = 41,64% Calc. 41,78%) e a curva DSC, desta etapa, se apresentou na forma de um pico relativamente fino apresentando um ombro em aproximadamente 511°C e desdobramento do pico exotérmico correspondente em 566 °C. Após a etapa de decomposição térmica do ligante orgânico, foram formados como resíduo final o óxido de lutécio (Lu_2O_3).

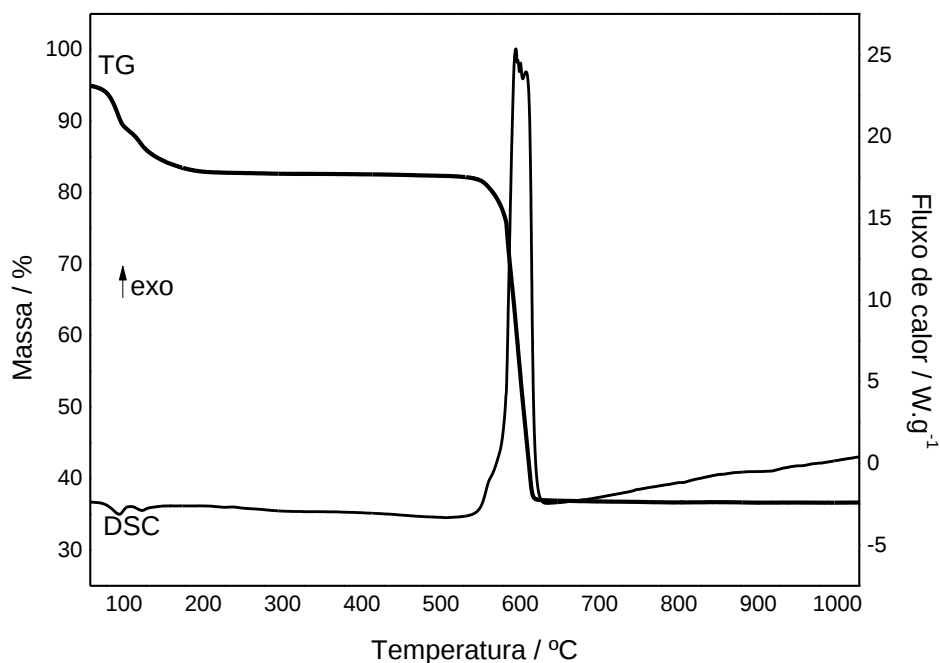


Figura 11 - Curvas TG-DSC simultânea do $\text{Lu}_2(\text{TfTa})_{3.6,5}\text{H}_2\text{O}$.

5.3. Análise das temperaturas de desidratação e decomposição dos compostos sintetizados

Os intervalos de temperaturas dos eventos de desidratação e decomposição dos compostos sintetizados obtidos a partir das curvas TG-DSC estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Intervalos de temperaturas iniciais (T_o) e finais (T_f) dos eventos de desidratação e decomposição

Compostos*	Desidratação (°C)		Decomposição (°C)	
	T_o	T_f	T_o	T_f
Tb ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	31	196	360	561
Dy ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	32	166	436	581
Ho ₂ (TFta) _{3.4,5} H ₂ O	31	162	424	609
Y ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	33	158	455	610
Er ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	32	169	469	607
Tm ₂ (TFta) _{3.4,0} H ₂ O	33	164	458	604
Yb ₂ (TFta) _{3.5,0} H ₂ O	33	158	424	631
Lu ₂ (TFta) _{3.6,5} H ₂ O	33	193	446	626

T_o = temperatura inicial e T_f = temperatura final. *Os compostos foram dispostos em ordem decrescente de raio iônico do metal

A partir da tabela 5 foi possível perceber que os tereftalatos em questão iniciaram a desidratação em temperaturas próximas; que a estabilidade térmica dos compostos anidros possuem a seguinte sequência crescente de temperatura: Y = Yb < Ho < Tm < Dy < Er < Lu < Tb; e que a temperatura final de decomposição dos mesmos possuem a sequência também crescente como indicado a seguir: Tb < Dy < Tm < Er < Ho < Y < Lu < Yb.

A temperatura final média de desidratação para os tereftalatos de lantanídeos e Y(III) foi, aproximadamente, 171°C. Esse resultado é diferente do apresentado para os compostos sintetizados por DAIGUEBONNE et al. (2008), que relataram ocorrer em 300°C, e afirmaram que essas águas estão todas coordenadas aos compostos sintetizados. Essa diferença de temperatura pode indicar que os compostos sintetizados nesse trabalho possuem somente águas de hidratação ou que existem algumas que são de hidratação e outras de coordenação. A fim de

avaliar a interação dos compostos com a água foi necessária a avaliação da estrutura dos compostos e os espectros de FTIR.

Outra diferença encontrada nos trabalhos comparados, foi a relação abordada por DAIGUEBONNE et al. (2008), aos quais expuseram que quanto menor o raio iônico do metal, menor é a temperatura e entalpia de desidratação, e menor a temperatura de decomposição em seus compostos sintetizados; enquanto que nesse trabalho a mesma não foi verificada. Segundo os autores, essa relação ocorreu devido à maior facilidade com que os íons de raio menor têm em acomodar os ligantes quando o número de coordenação diminuiu após a desidratação.

Essas distinções de resultados são coerentes uma vez que os trabalhos comparados foram sintetizados e caracterizados em condições diferentes. DAIGUEBONNE et al. (2008) realizou a síntese por difusão lenta para obtenção dos monocristais dos polímeros de tereftalatos de lantanídeos e Y(III); utilizou atmosfera de nitrogênio, que possui maior condutividade térmica quando comparada ao ar, consequentemente aumentam a velocidade de decomposição térmica; cadinho de platina e razão de aquecimento igual a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Enquanto que nesse trabalho, como mencionado, a síntese foi realizada pelo método direto de precipitação, com adição da solução de tereftalato de sódio à solução de cloretos de lantanídeos, em atmosfera de ar, cadinho de alfa-alumina, e razão de aquecimento igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Além disso, a quantidade, tamanho da partícula e empacotamento da amostra utilizada também são fatores que afetam nas curvas termogravimétricas.

5.4. Análise das curvas DSC

As curvas DSC dos compostos sintetizados apresentaram as variações de entalpia que ocorreram entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, como expostos nas Figuras 12, 13, 14 e 15.

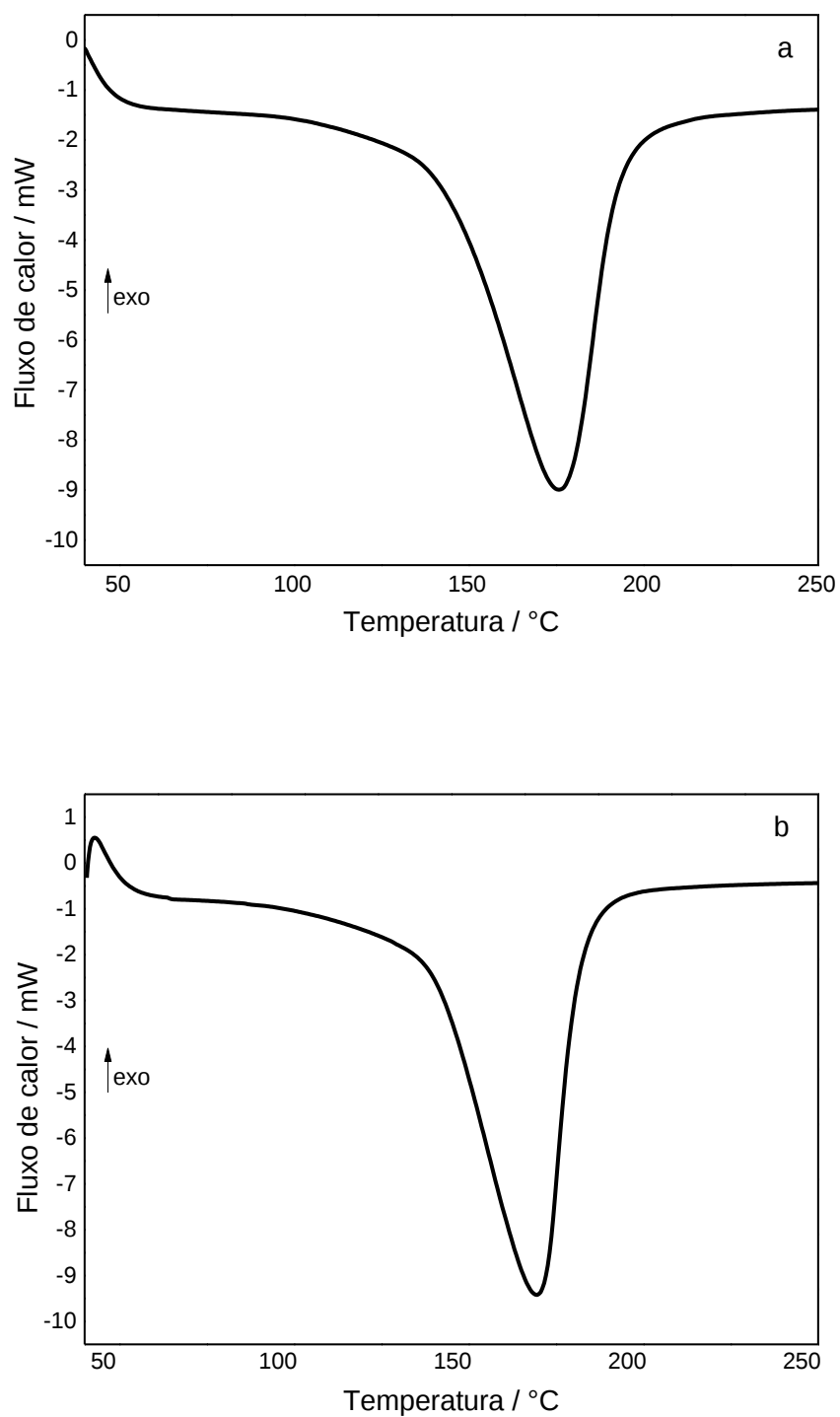


Figura 12 - Curvas DSC: a) $\text{Tb}_2(\text{TFta})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$. b) $\text{Dy}_2(\text{TFta})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$.

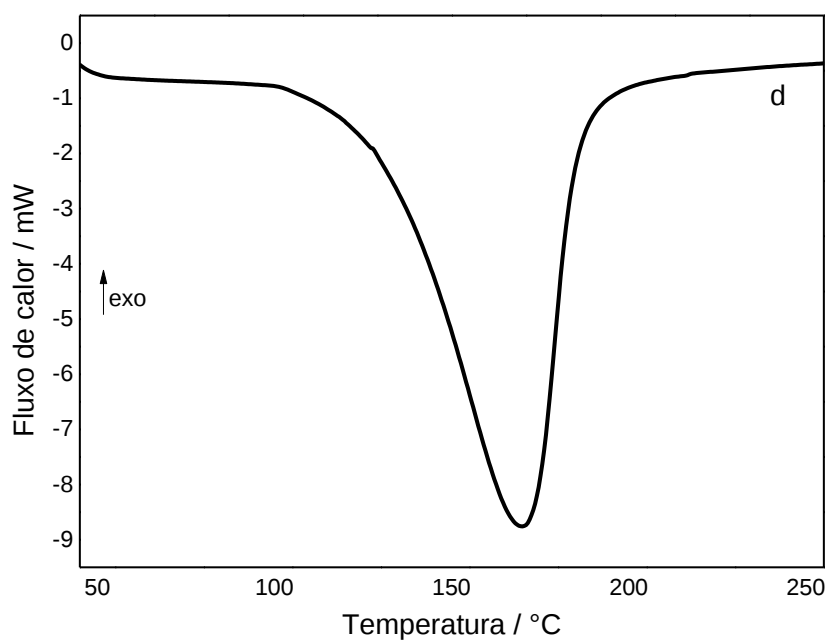
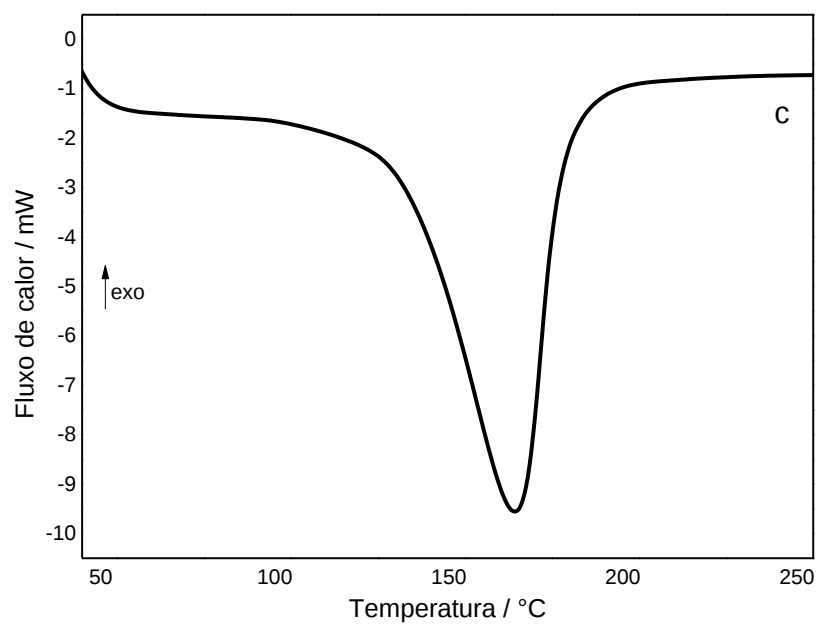


Figura 13 - Curvas DSC: c) $\text{Ho}_2(\text{TFta})_{3.4} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. d) $\text{Y}_2(\text{TFta})_{3.4} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$.

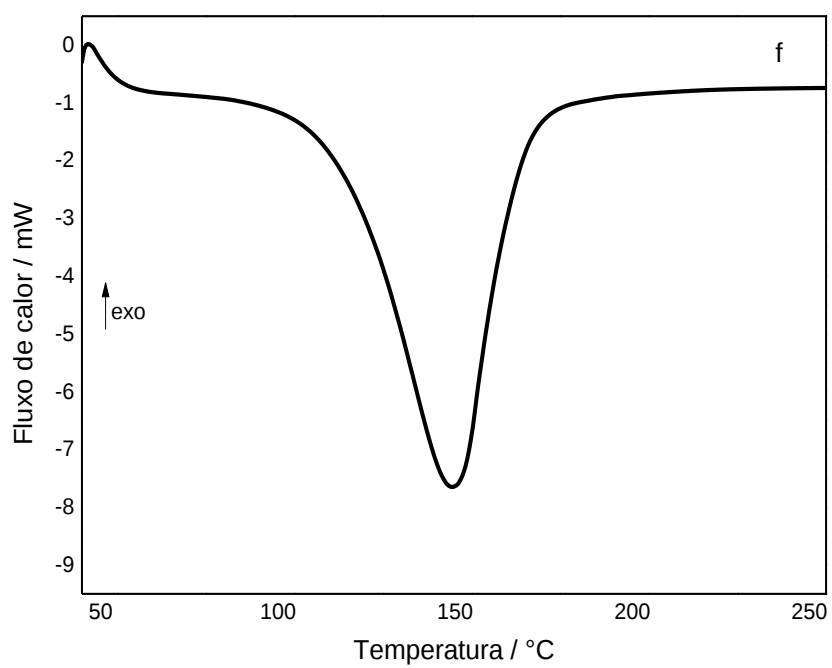
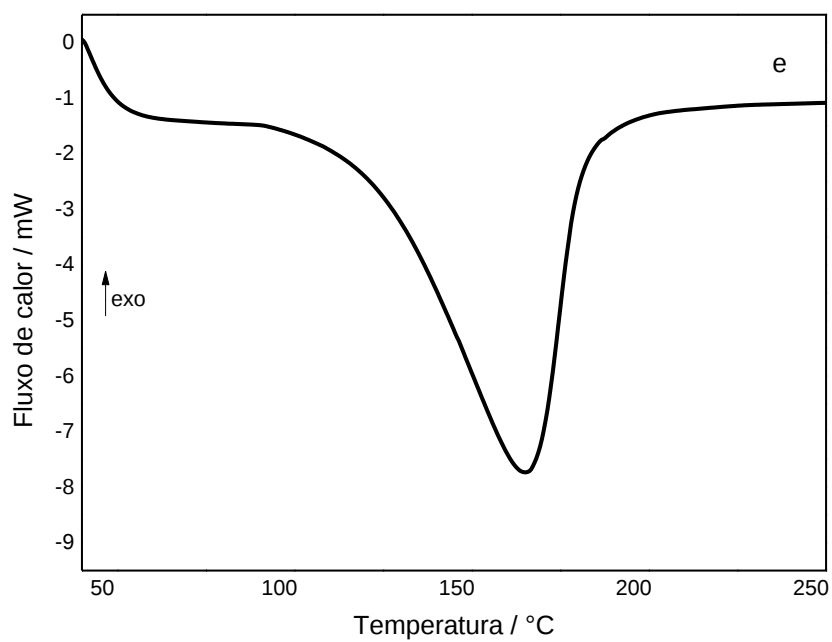


Figura 14 - Curvas DSC: e) $\text{Er}_2(\text{TFta})_{3.4} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$. f) $\text{Tm}_2(\text{TFta})_{3.4} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$.

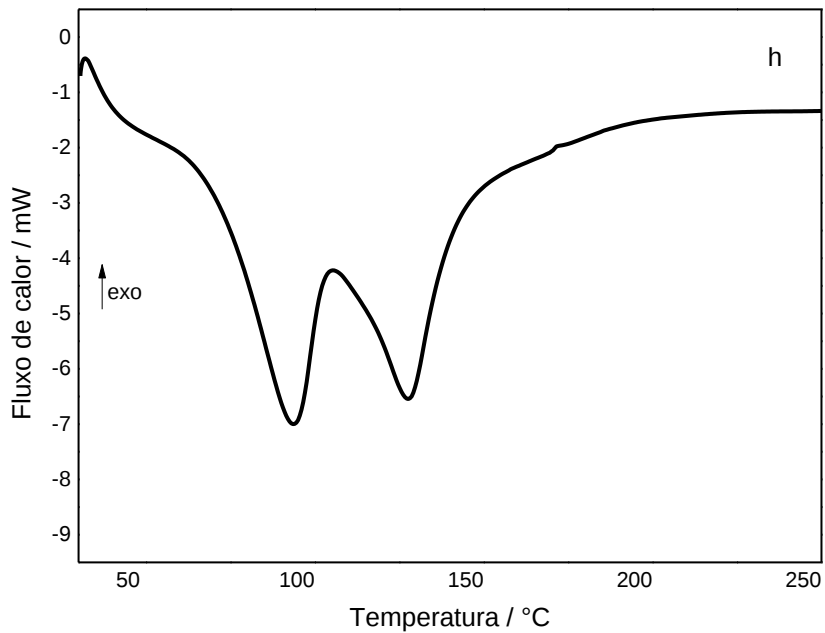
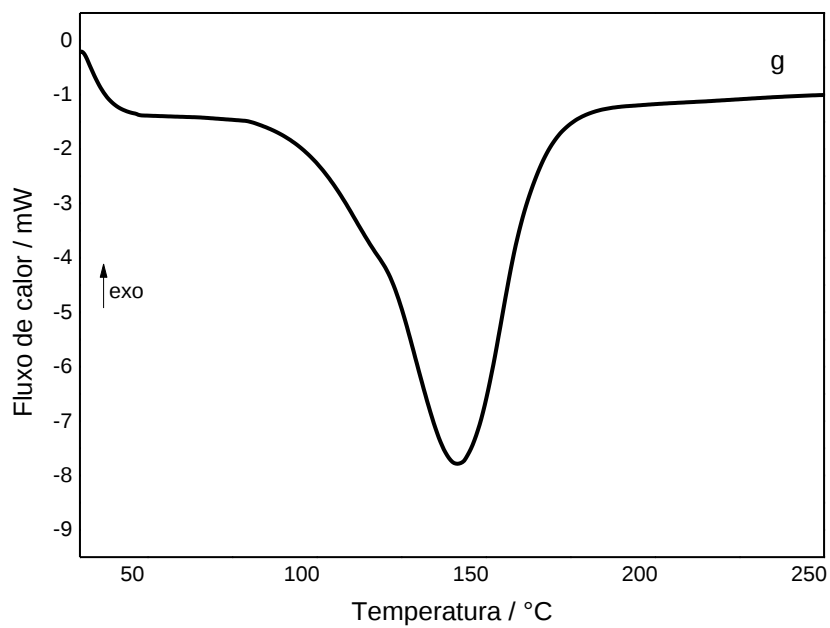


Figura 15 - Curvas DSC: g) $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$. h) $\text{Lu}_2(\text{TFta})_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

As curvas DSC confirmaram as informações obtidas por meio das curvas TG-DSC simultâneas, determinaram os picos endotérmicos envolvidos e apresentaram as entalpias molar média de desidratação por molécula de água dos compostos sintetizados, como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos picos endotérmicos e entalpia média de desidratação por molécula de água.

Compostos*	Entalpia por molécula de água (kJ mol ⁻¹ /nH ₂ O)	Picos endotérmicos (°C)
Tb ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	39,6302	175
Dy ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	38,9078	170
Ho ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	44,2553	165
Y ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	47,6011	165
Er ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	50,6069	165
Tm ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	43,8164	145
Yb ₂ (TFta) ₃ .5,0H ₂ O	39,3916	141
Lu ₂ (TFta) ₃ .6,5H ₂ O	27,4729	93 / 128

*Os compostos foram dispostos em ordem decrescente de raio iônico do metal.

A Tabela 6 demonstrou que à medida que os raios iônico dos metais diminuíram, os valores de temperatura dos picos endotérmicos também diminuíram. Isso pode estar associado a melhor acomodação das moléculas de água nos compostos que possuem íons metálicos de maior raio. Entretanto, não foi verificado a relação entre raio iônico do metal com a entalpia molar média de desidratação, como relatada por DAIGUEBONNE et al. (2008). Essa ausência de associação reafirma que existe uma diferença de interação da água com os metais dos compostos sintetizados nos trabalhos comparados.

5.5. Determinações das identidades dos gases produzidos durante a decomposição térmica

Os resultados de termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier simultânea (TG-FTIR) dos compostos

sintetizados apresentaram similaridade quanto às identidades e volumes dos gases produzidos durante as decomposições térmicas dos mesmos.

Para verificar o volume desses gases realizou-se um estudo em conjunto entre as curvas TG e o gráfico do processo de ortogonalização de Gram-Schmidt para todos os compostos sintetizados, e como exemplificação, segue na Figura 16 essa análise para o tereftalato de disprósio.

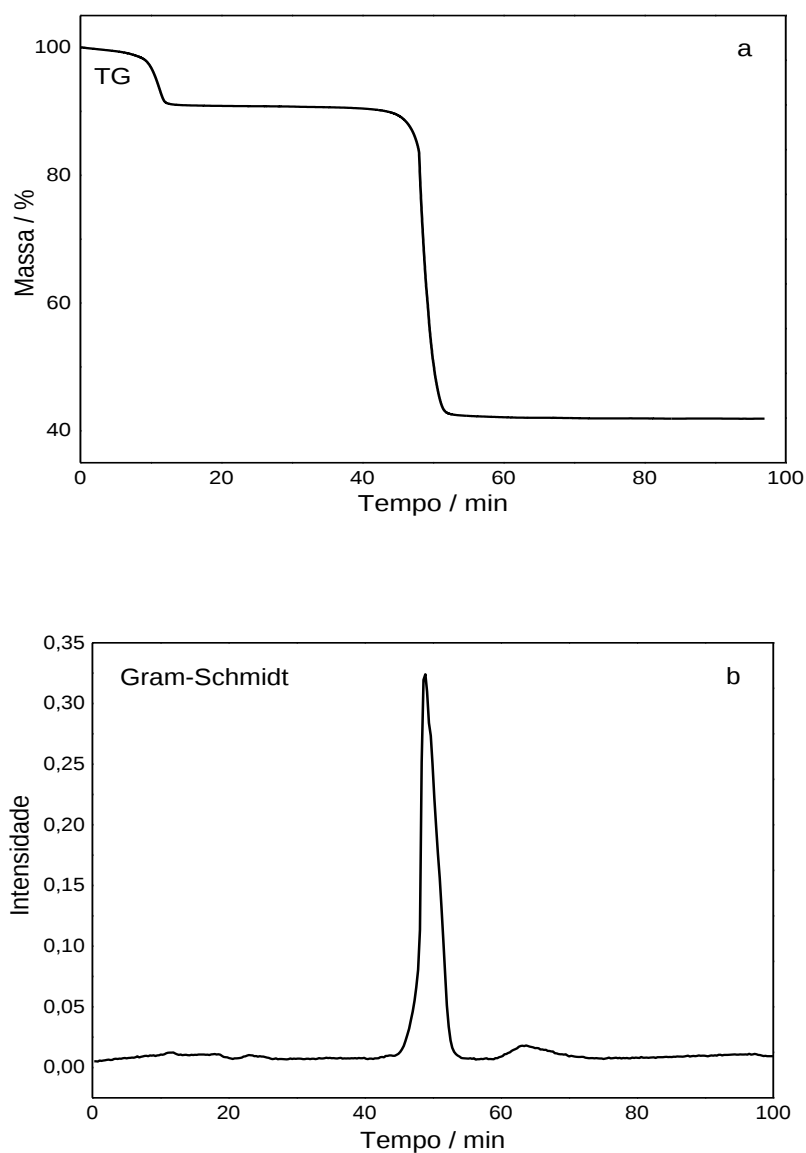


Figura 16 - Resultados da análise TG-FTIR para o tereftalato de disprósio: a) Curva TG. b) Gráfico de Gram-Schmidt de intensidade dos gases liberados.

A Figura 16 expôs que em cerca de 50 min na curva TG (a) apresentou a etapa de decomposição da matéria orgânica do ligante, e nesse mesmo tempo, no gráfico de Gram-Schmidt (b) expôs um pico com grande intensidade. Essa análise conjunta permite dizer que a decomposição da matéria orgânica é a responsável pela produção de maior volume de gases.

A análise do gráfico tridimensional da TG-FTIR permite avaliar o pico de detecção dos gases e o número de ondas associados aos mesmos ao longo do tempo (Figura 17).

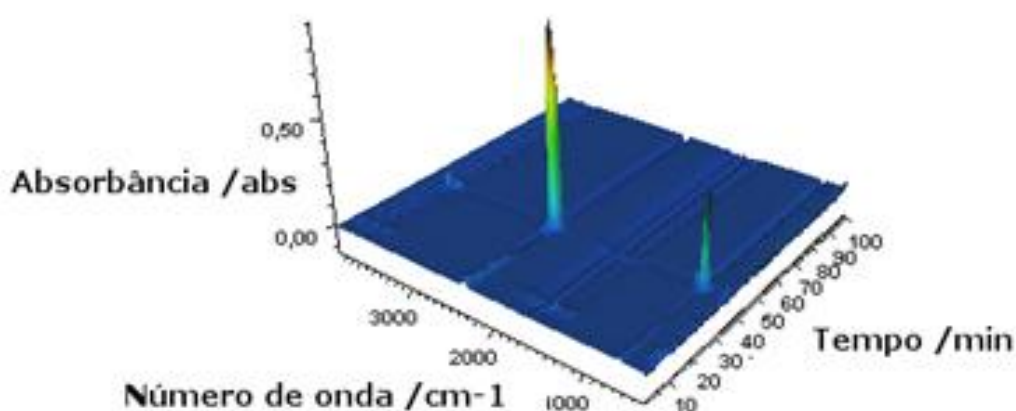


Figura 17 - Gráfico tridimensional da TG-FTIR do $\text{Dy}_2(\text{TfTa})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 17 apresentou em aproximadamente 50 min, na decomposição da matéria orgânica, absorções intensas em cerca de 2300 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , e uma menos intensa entre $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. O valor desses comprimentos de onda é importante por auxiliar na identificação dos gases produzidos. As informações precisas com relação aos comprimentos de ondas podem ser visualizadas pelos espectros da TG-FTIR (transmitância *versus* comprimento de onda), como visualizado na Figura 18.

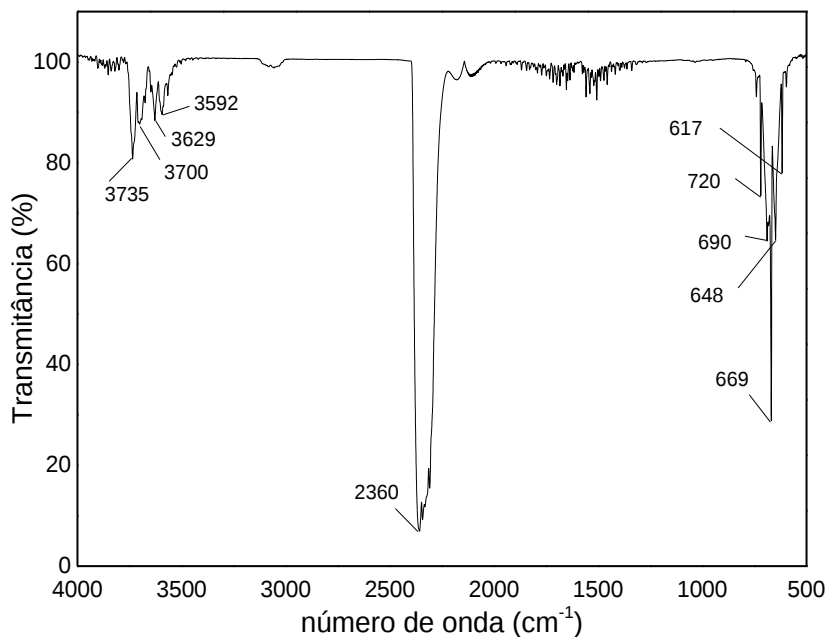


Figura 18 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do $\text{Dy}_2(\text{TFta})_{3.4.5}\text{H}_2\text{O}$.

A partir do espectro exposto na Figura 18 foi possível comparar com os espectros do banco de dados EPA Vapor Phase, e conseqüentemente, identificar os gases produzidos durante a decomposição da matéria orgânica do ligante em questão. Os gases sugeridos por meio dessa comparação estão dispostos nas Figuras 19 e 20.

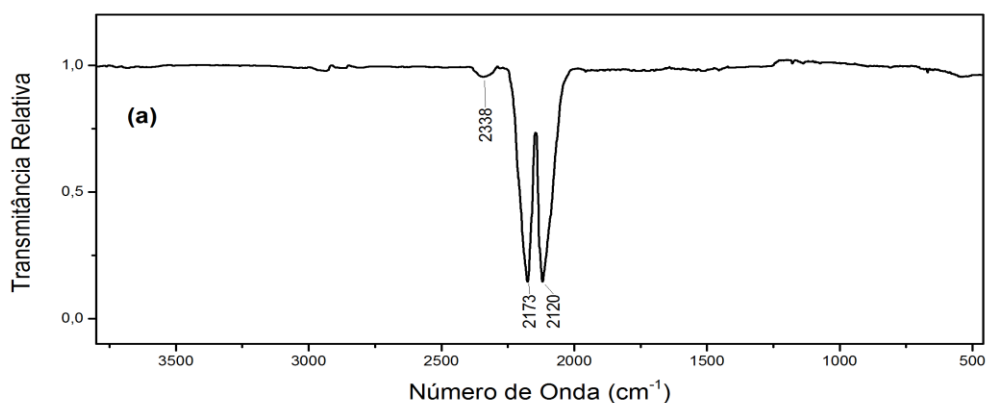


Figura 19 - Espectros de referência do banco de dados EPA Vapor Phase: a) monóxido de carbono (CO).

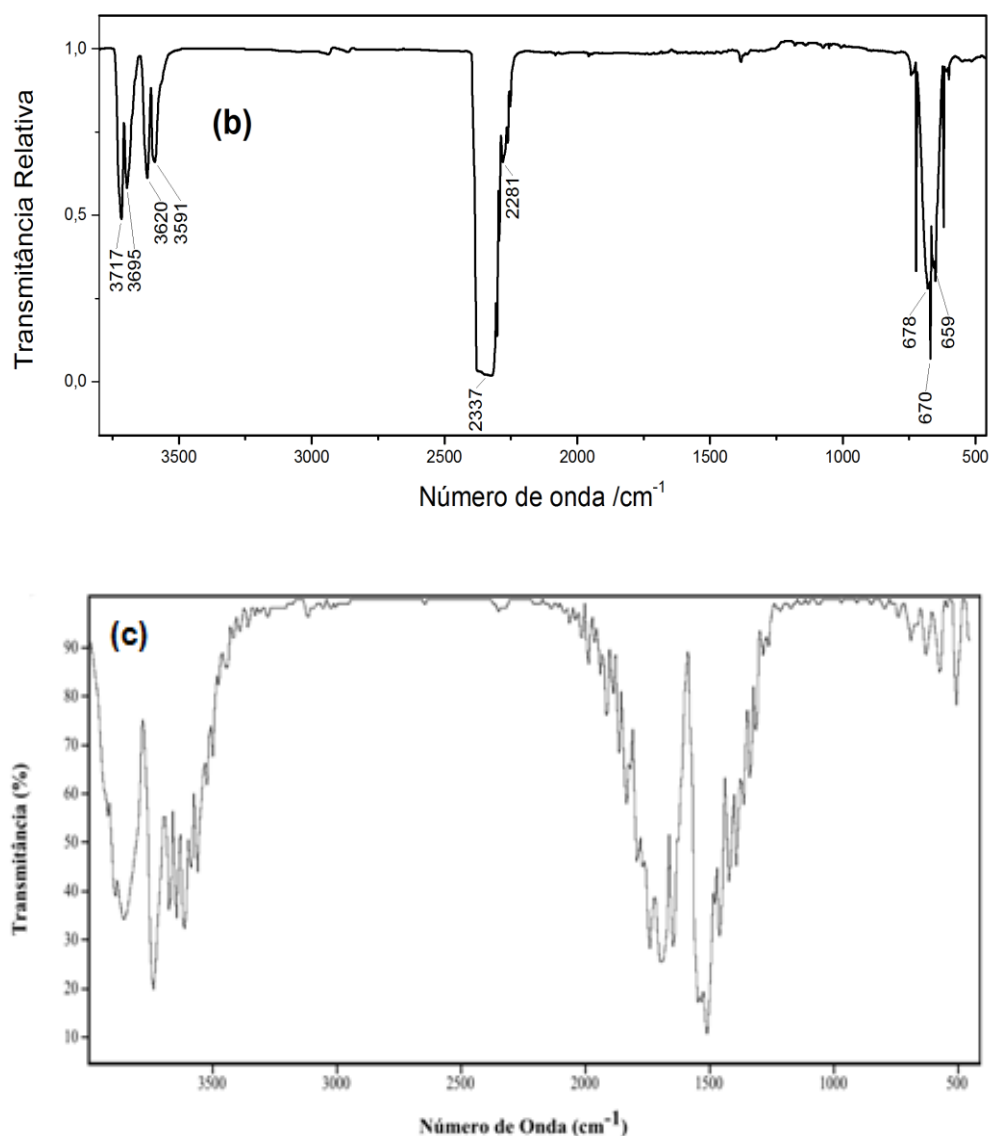


Figura 20 - Espectros de referência do banco de dados EPA Vapor Phase: b) Dióxido de Carbono (CO_2). c) vapor de água destilada.

Como verificado na Figura 18 e comparado com as Figuras 19 e 20, o tereftalato de disprósio, conseqüentemente todos os compostos sintetizados, apresentaram absorções intensas em 2350 cm^{-1} que são coerentes com o estiramento assimétrico de CO_2 ($\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2$), e 669 cm^{-1} relacionada à deformação angular (“scissoring”) de CO_2 ($\delta_s\text{CO}_2$). Verificou-se também que o perfil das bandas menores que 3500 cm^{-1} e entre $1250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ são similares aos caracterizados

para vapor de água. Essas análises permitem sugerir que os gases produzidos durante a decomposição térmica trata-se dos CO_2 , vapor de água, e traços de CO .

5.6. Análise do modo de coordenação entre metal e ligante

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ácido tereftálico e do tereftalato de sódio seguem na Figura 21.

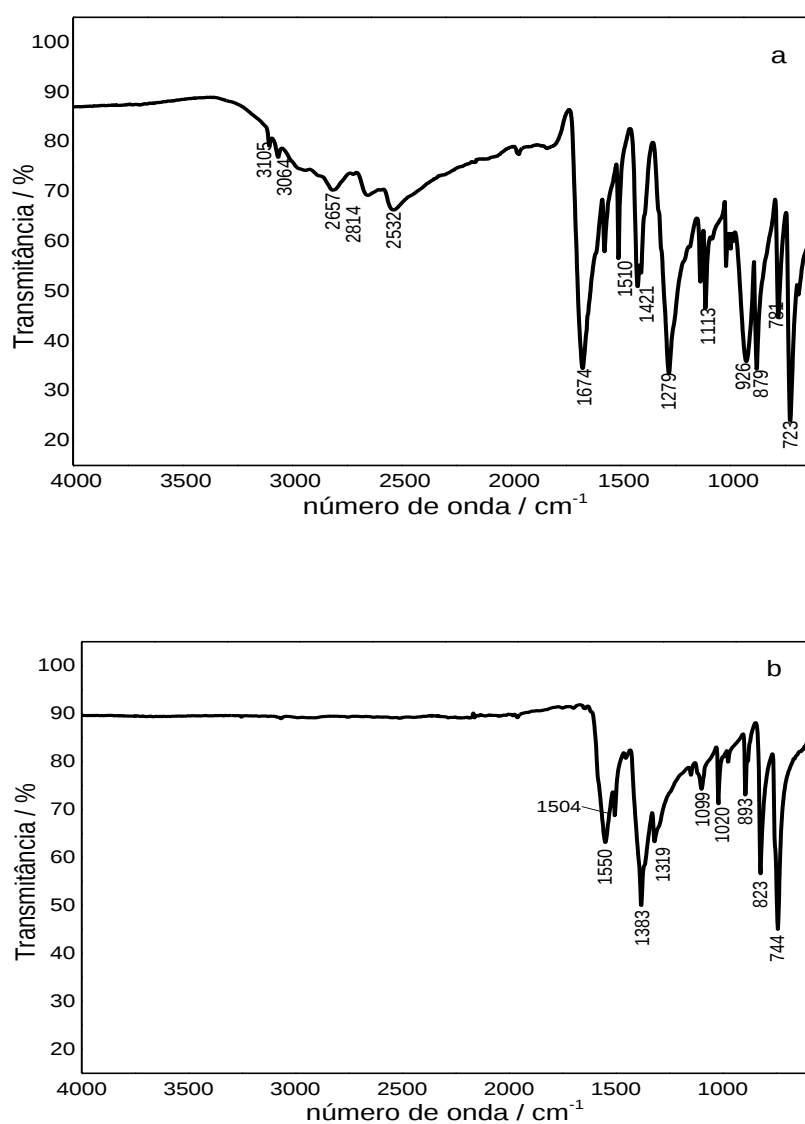


Figura 21 - Espectro na região do infravermelho dos: a) Ácido tereftálico. b) Tereftalato de sódio.

A partir da comparação entre os espectros de absorção do ácido tereftálico e do tereftalato de sódio, ambas na região do infravermelho, pode-se perceber que o grupo carboxila foi totalmente desprotonado no preparo da solução do respectivo sal. Essa desprotonação foi verificada pela ausência no espectro do sal da absorção muito larga entre 2400-3400 cm^{-1} , referente à frequência de vibração característica do O-H (fortemente ligada por ligação de hidrogênio) e da banda de absorção intensa e estreita em 1674 cm^{-1} relacionada ao estiramento assimétrico do grupo COOH (THIRUMURUGAN & NATARAJAN, 2004).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos tereftalatos de lantanídeos pesados e ítrio (Figuras 22 a 26) são semelhantes entre si. Essa semelhança foi também verificada entre esses com o tereftalato de sódio, exceto pela presença das bandas largas na região entre 3200-3400 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} referentes ao O-H das moléculas de água que são ausentes nesse sal. Essas bandas referentes ao O-H comprovam que realmente há moléculas de águas nos complexos sintetizados, assim como apresentado pelas curvas TG-DSC e DSC.

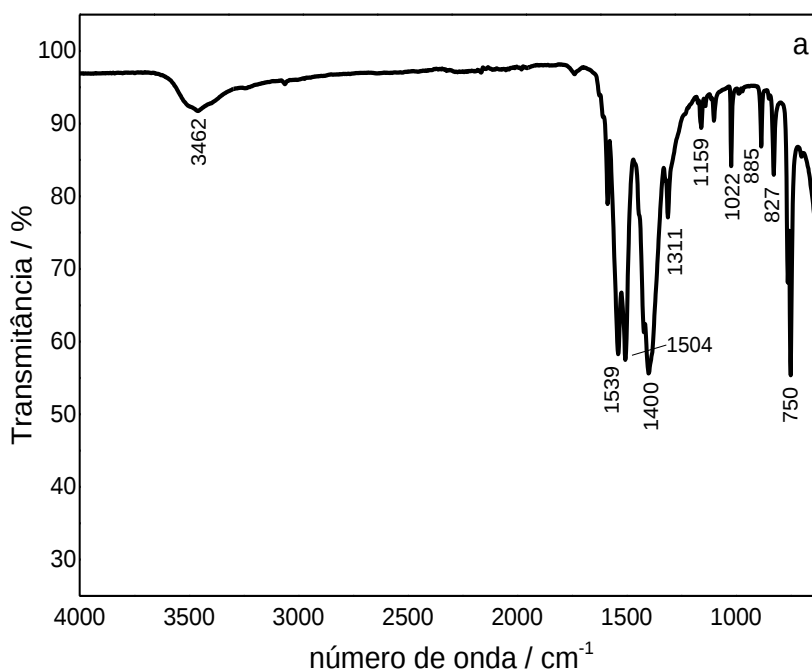


Figura 22 - Espectro na região do infravermelho dos: a) $\text{Tb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

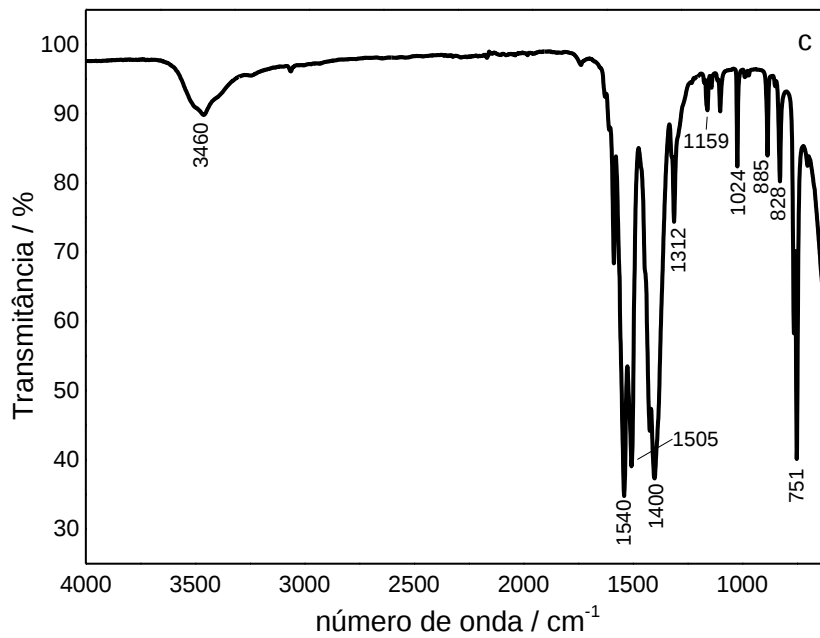
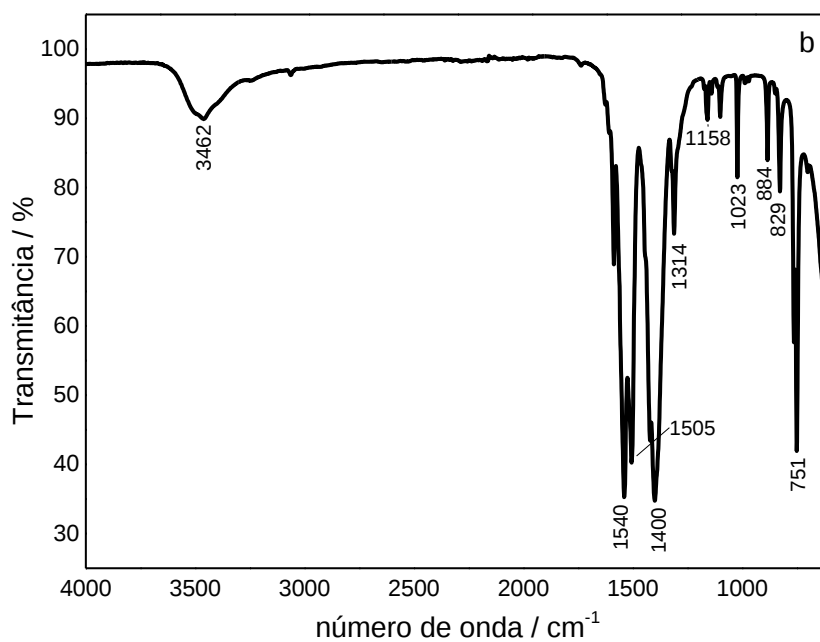


Figura 23 - Espectro na região do infravermelho dos: b) $\text{Dy}_2(\text{TFta})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$.
c) $\text{Ho}_2(\text{TFta})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$.

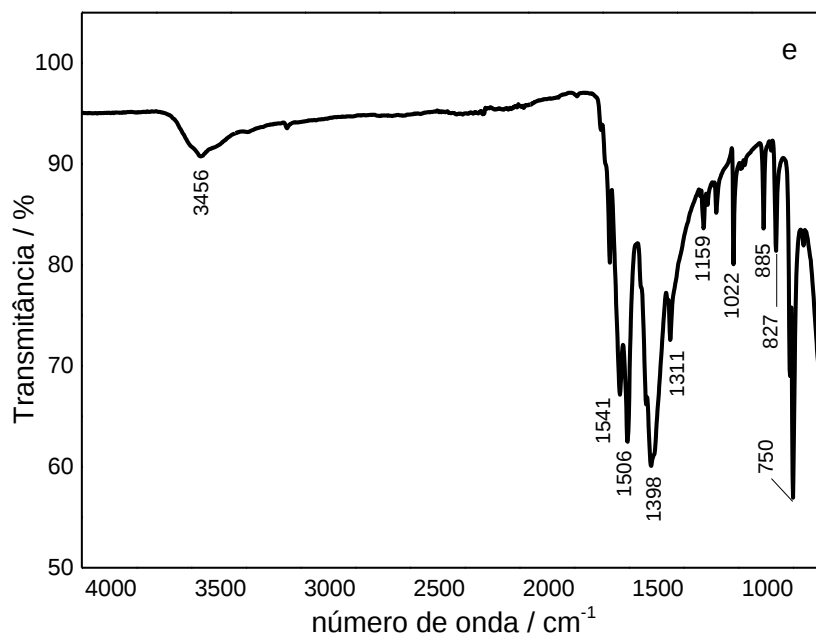
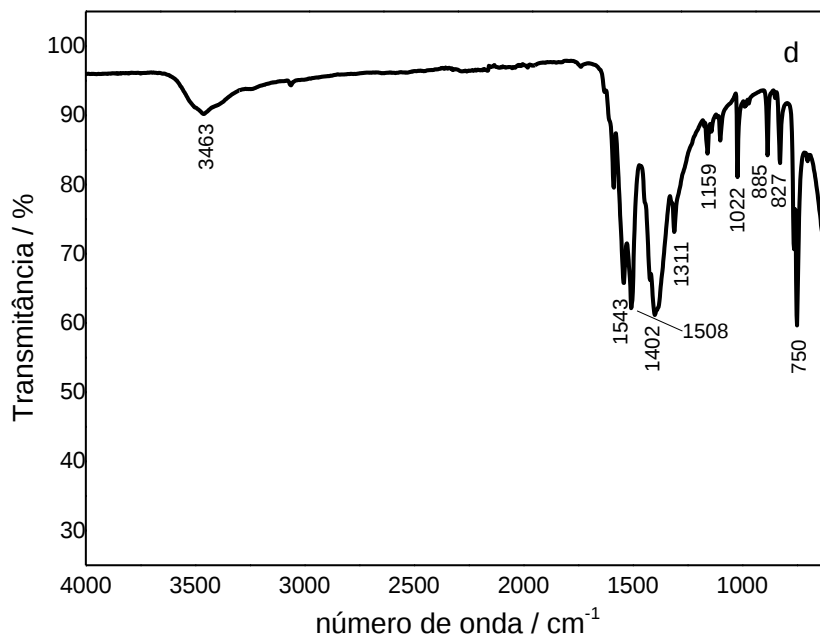


Figura 24 - Espectro na região do infravermelho dos: d) $\text{Y}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$. e) $\text{Er}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$.

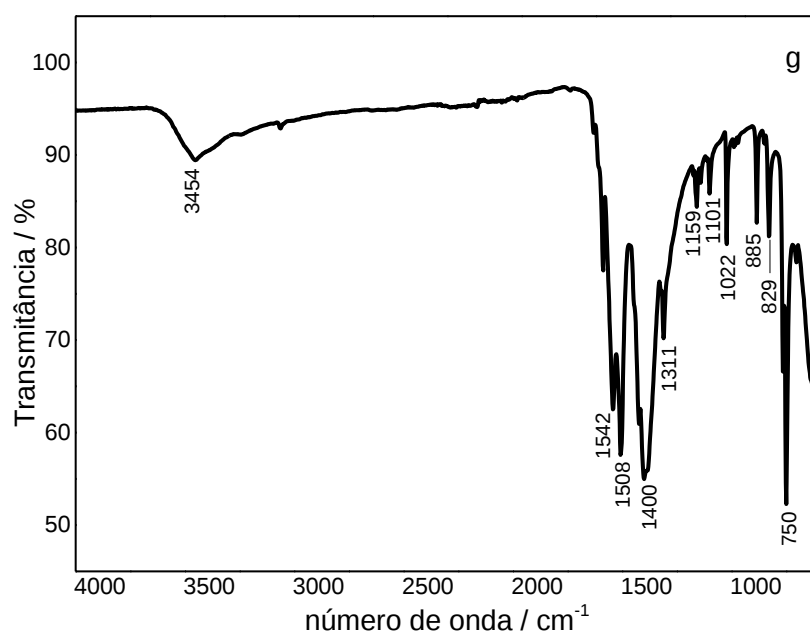
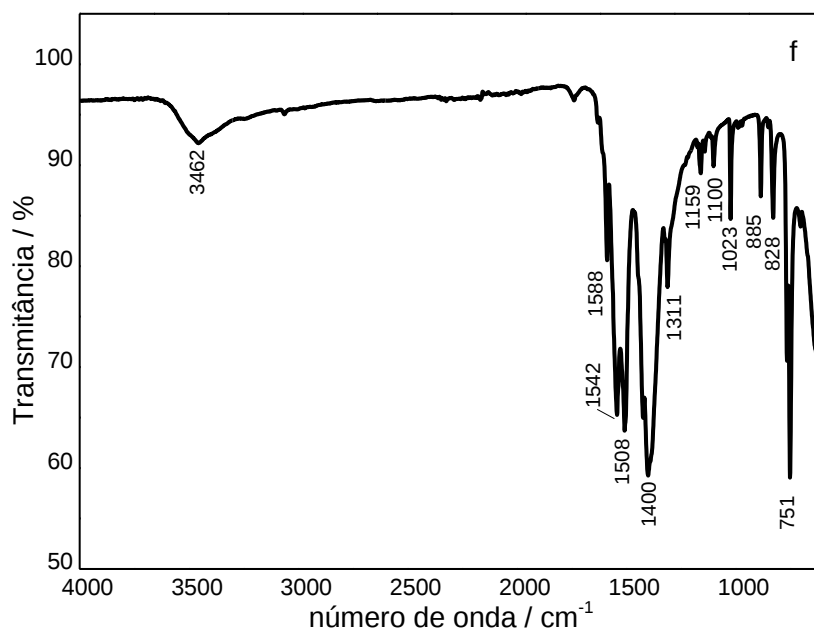


Figura 25 - Espectro na região do infravermelho dos: f) $\text{Tm}_2(\text{TFta})_3 \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$. g) $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3 \cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$.

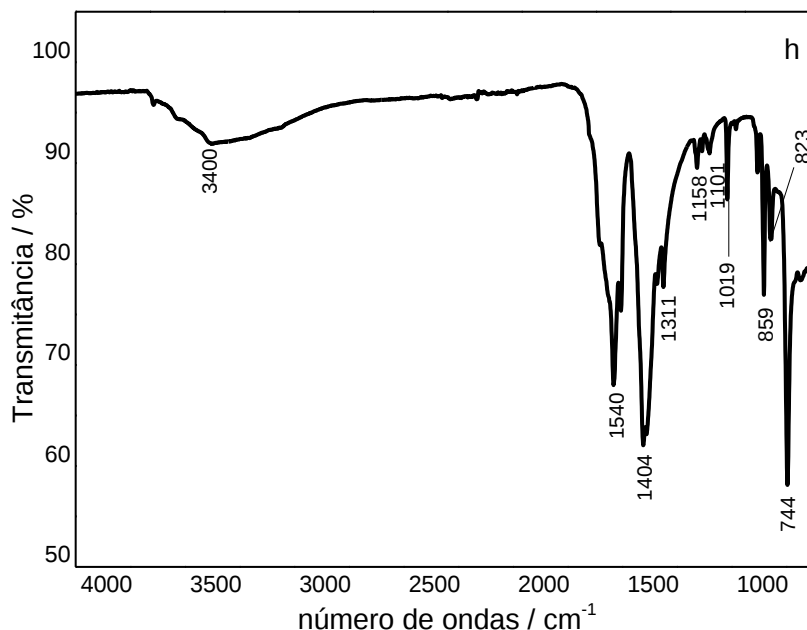


Figura 26 - Espectro na região do infravermelho dos: h) $\text{Lu}_2(\text{TfTa})_{3.6,5}\text{H}_2\text{O}$.

As demais bandas apresentadas em todos os espectros dos compostos sintetizados são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ($1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ e $1383\text{-}1407\text{ cm}^{-1}$, respectivamente), deformação OH ($1504\text{-}1508\text{ cm}^{-1}$), deformação C-H do aromático no plano ($1000\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$) e deformação C-H do aromático fora do plano ($690\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) (THIRUMURUGAN & NATARAJAN, 2004).

As frequências de absorção importantes na determinação dos modos de coordenação entre o grupo carboxilato e os íons metálicos dos compostos sintetizados são os modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo carboxilato ($\nu_{\text{ass}}\text{CO}_2^-$ e $\nu_{\text{sim}}\text{CO}_2^-$), que ocorrem em torno de 1450 cm^{-1} .

E para determinar o modo de coordenação entre metal-ligante foi necessário realizar o cálculo das diferenças entre as bandas de estiramento assimétrico e simétrico ($\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = [\nu_{\text{ass}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2^-)]$) dos tereftalatos de lantanídeos pesados e ítrio e também do tereftalato de sódio e, em seguida, comparou esses valores da separação nos complexos de tereftalatos com o íon carboxilato livre (sal de sódio).

Se o valor encontrado for maior quando comparado à separação observada para o sal de sódio, sugere-se coordenação monodentada; enquanto que supõe-se coordenação bidentada, quando a diferença é menor que a do sal; e para compostos com modo de coordenação em ponte este valor é muito maior que nos bidentados e próximo ao observado para o sal, como apresentado na Figura 27 (DEACON; PHILLIPS, 1980; PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004).

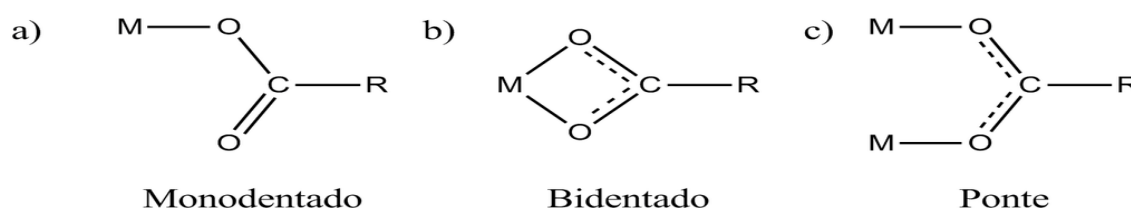


Figura 27 - Tipos de ligação entre metal e ligante.

Os espectros de interesse para determinação do modo de coordenação entre metal e ligante e o cálculo das diferenças dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados espectroscópicos obtidos na região do infravermelho do tereftalato de sódio e dos tereftalatos de lantanídeos pesados e ítrio.

Compostos	$\nu_{\text{O-H}} (\text{H}_2\text{O})$ cm^{-1}	$\nu_{\text{assim}} \text{COO}^-$ cm^{-1}	$\nu_{\text{sim}} \text{COO}^-$ cm^{-1}	$\Delta \nu \text{COO}^-$ cm^{-1}
Ln-Na	-	1550	1383	167
Tb ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	3462	1539	1400	139
Dy ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	3462	1540	1400	140
Ho ₂ (TFta) ₃ .4,5H ₂ O	3460	1540	1400	140
Y ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	3463	1543	1402	141
Er ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	3466	1541	1398	143
Tm ₂ (TFta) ₃ .4,0H ₂ O	3462	1542	1400	142
Yb ₂ (TFta) ₃ .5,0H ₂ O	3462	1542	1400	142
Lu ₂ (TFta) ₃ .6,5H ₂ O	3400	1540	1404	136

$\nu_{\text{O-H}}$ = Estiramento simétrico do grupo OH; $\nu_{\text{assim}} \text{COO}^-$ = estiramento assimétrico do carboxilato; $\nu_{\text{sim}} \text{COO}^-$ = estiramento simétrico do carboxilato, $\Delta \nu (\text{COO}^-) = [\nu_{\text{assim}} (\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sim}} (\text{CO}_2^-)]$.

A tabela 7 demonstrou que a diferença entre os estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos dos compostos sintetizados são próximos entre

si e também dos tereftalatos de sódio, portanto, sugere-se que os mesmos coordenam-se em ponte. Esse modo de coordenação foi concordante com os resultados de difração de raio X apresentados por Daiguebonne et al (2008) para os tereftalatos de lantanídeos e ítrio.

Segundo Daiguebonne et al (2008) esses compostos possuem número de coordenação igual a 8. Com base nessa informação e da interação entre metal e ligante com coordenação em ponte é provável que os compostos sintetizados possuem duas águas coordenadas. Essas águas de coordenação apresentaram-se coerentes com os espectros de FTIR, pela presença das bandas largas na região entre 3200-3400 cm^{-1} indicativo de águas de coordenação. A estrutura sugerida é semelhante a apresentada na Figura 4a.

Pela fórmula geral obtida em todos os compostos, percebe-se que as estruturas possuem maior que duas moléculas de águas, indicando que as demais são de hidratação, como também é possível prever no espectro de FTIR, pelo pico em 1587 cm^{-1} referentes ao O-H das moléculas de águas, sendo esse mais um motivo pelas diferenças de resultados das caracterizações desse trabalho com os do Daiguebonne et al (2008).

A partir do conjunto dos resultados dessas análises e baseado na literatura quanto ao número de coordenação é possível sugerir que a fórmula geral das estruturas é: $\text{Tb}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,5}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Dy}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,5}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Ho}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,5}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Y}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,0}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Er}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,0}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Tm}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.2,0}(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Yb}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.3,0}(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Lu}_2(\text{TFta})_3(\text{H}_2\text{O})_{2.4,5}(\text{H}_2\text{O})$.

5.7. Comparação entre as estruturas dos compostos sintetizados e o descrito na literatura

DAIGUEBONNE et al. (2008) realizaram a síntese hidrotérmica dos polímeros de tereftalatos de lantanídeos e Y(III) e obtiveram o monocristal. Esses monocristais foram caracterizados por difratometria de raio X, e os resultados indicaram coordenação em ponte entre metal e ligante.

Para assegurar os resultados obtidos pela FTIR e comparar com a literatura foram realizadas diversas tentativas para obtenção do monocristal, entretanto todas as tentativas foram falhas, devido a pouca solubilidade do ácido tereftálico em uma ampla variedade de solventes.

Para efeito de comparação, foi realizado a difratometria de raios X pelo método do pó (Figura 28), e os resultados mostraram que todos os compostos, exceto o tereftalato de lutécio, formam uma série isomórfica, ou seja, possuem estruturas cristalinas similares entre si e, a cristalinidade destes compostos segue a seguinte ordem: $Y = Ho = Er = Tm = Yb > Lu > Dy > Tb$.

Embora não tenha sido obtido o monocristal, os resultados da difratometria de raio X e as análises dos espectros de FTIR são coerentes com os relatados por DAIGUEBONNE et al. (2008), como avaliado na comparação entre as Figuras 28 e 29, com exceção das águas de hidratação.

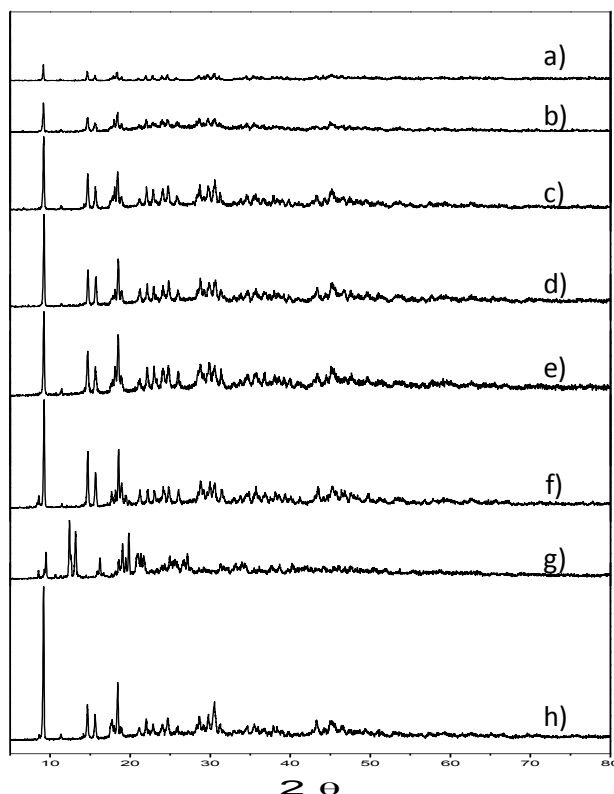


Figura 28 - Difratometria de raio X pelo método do pó: a) $Tb_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.5}H_2O$. b) $Dy_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.5}H_2O$. c) $Ho_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.5}H_2O$. d) $Er_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.0}H_2O$. e) $Tm_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.0}H_2O$. f) $Yb_2(TFta)_3(H_2O)_{2.3.0}H_2O$. g) $Lu_2(TFta)_3(H_2O)_{2.4.5}H_2O$. h) $Y_2(TFta)_3(H_2O)_{2.2.0}H_2O$.

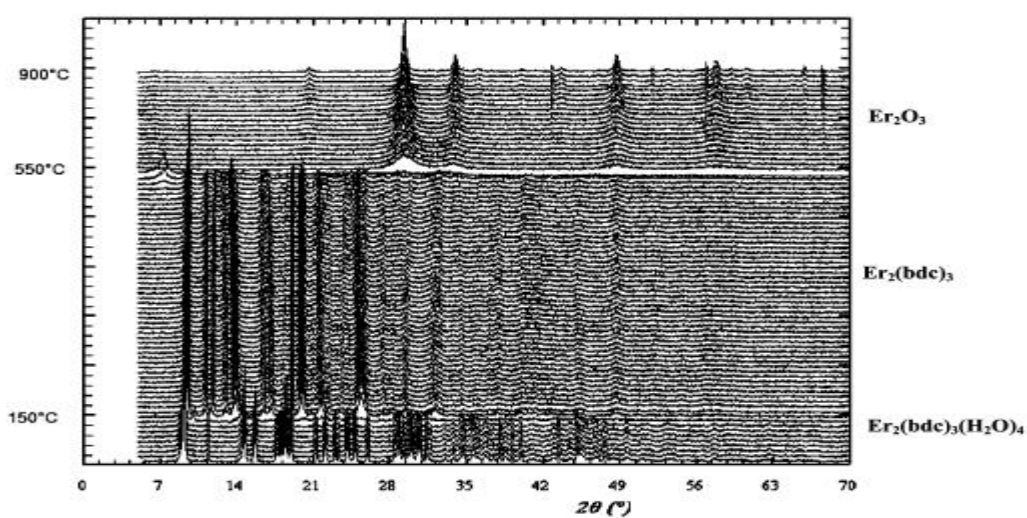


Figura 29 - Difractometria de raio X a partir do monocristal em função da temperatura para $[\text{Er}_2(\text{TfTa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n$.

Fonte: DAIGUEBONNE et al, 2008, p. 3705.

6. CONCLUSÃO

As curvas TG-DSCA simultâneas, complexometria por EDTA e cálculos estequiométricos permitiram estabelecer a fórmula geral desses compostos: $\text{Ln}_2(\text{TfTa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2n}\text{H}_2\text{O}$, onde Ln corresponde os lantanídeos pesados e ítrio; TfTa o tereftalato; e $n = 2,5$ (Tb, Dy e Ho), $2,0$ (Er, Tm e Y), $3,0$ (Yb) e $4,5$ (Lu).

A partir das curvas TG-DSC foi possível obter informações sobre estabilidade e decomposição térmica dos compostos sintetizados; e com as curvas DSC avaliar eventos térmicos, tais como desidratação, decomposição e oxidação da matéria orgânica.

A análise de TG-FTIR permitiu reconhecer que a decomposição da matéria orgânica foi a responsável pela produção de maior volume de gases, e que esses gases produzidos correspondem aos CO_2 , CO e H_2O .

Os espectros de FTIR apresentaram informações importantes para sugerir o modo de coordenação entre metal e ligante, sendo para todos os complexos de tereftalatos ocorrem coordenação em ponte. Essa coordenação foi coerente com os resultados dos difratogramas dos raios X do monocristal, obtidos por Daiguebonne et al. Os difratogramas de raios X pelo método do pó dos compostos sintetizados neste trabalho foi ainda comparado com os difratogramas obtidos desse mesmo trabalho, indicando proximidade dos compostos obtidos, com exceção das águas de hidratação.

Este trabalho apresentou informações relevantes e inéditas quanto a análise termoanalítica detalhada dos tereftalatos de lantanídeos pesados e ítrio, em atmosfera de ar, e os produtos produzidos a partir da decomposição térmica dos mesmos. Além de servir como mais uma fonte de pesquisa na área dos terras raras, sobre ácido tereftálico, formação de complexos e da importância da caracterização desses compostos por diversas técnicas.

7. PROCEDIMENTOS FUTUROS

Como perspectivas futuras, pretendem-se:

- Continuar as tentativas para obtenção do monocristal de ao menos um dos compostos, através de síntese hidrotérmica, ou outras vias, como a difusão lenta em gel, a fim de se caracterizá-los por difratometria de raios X pelo método do monocristal, e comparar com os demais descritos na literatura pelo método do pó;
- Realizar o estudo de luminescência, a fim de se avaliar a possível melhora nas propriedades luminescentes dos lantanídeos, de acordo com o fenômeno denominado efeito antena;
- Variar parâmetros experimentais a fim de se avaliar a influência que exercem no perfil das curvas TG e DSC, bem como na observação de possíveis eventos térmicos não observados sob as condições experimentais utilizadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1994. 212 p.

DAIGUEBONNE, C. et al. Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. **Inorganic Chemistry**. v. 47, p.3700-3708, 2008.

DEACON, G. B. PHILLIPS, R. J., Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies os carboxylato complexes and the type os carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v.33, p. 227-250, 1980.

ENCYCLOPEDIA Ullmann's. **Weinheim: Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2011. v. 40.

HAQUIN, V. et al. Color and Brightness Tuning in Heteronuclear Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. **Eur. J. Inorg. Chem.** p. 3464-3476, 2013.

HAQUIN, V. et al. Structural and Near-IR Luminescent Properties of Erbium-Containing Coordination Polymers. **Eur. J. Inor. Chem.** p 4491-4497, 2009.

IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F.; ZUANON, N. J. Complexometric titration of lanthanides and yttrium. **Ecl Quimic.** v. 8, p. 29-32, 1983.

KERBELLEC, N. et al. Luminescent coordination nanoparticlesw. **New J. Chem.** v. 32, p. 584-587, 2008.

LIMA, P. C. R. **TERRAS-RARAS: ELEMENTOS ESTRATÉGICOS PARA O BRASIL**. Consultoria legislativa dos recursos minerais, hídricos e energéticos. Fevereiro, 2012. Disponível em: < <http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudos/temas/temas-2013-2014/terras-raras/EstudoMineraisEstratgicoseTerrasRaras.pdf> >. Acesso em: 10 de março de 2015.

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I. **Talanta**. v. 10, pp. 1177-1182. 1963.

MA, J. et al. Structure and photoluminescent properties of lanthanide coordination polymers based on two isomers of iminodiacetic acid substituted isophthalate and terephthalate ligands. **CrytEngComm**. v. 14. p 6055-6063. 2012.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicacoes industriais e biologicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

NIYAMA, E. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008. 95 f. Tese

(Doutorado em Ciência dos materiais) – Faculdade em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

PETER, A. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1026 p.

REINEKE, T. M.; EDDAOUDI, M.; FEHR, M.; KELLEY, D.; YAGHI, O.M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks having Accessible Metal Sites. **Journal of the American Chemical Society**. v. 121, n. 8, p. 1651-1657, 1999.

SILVA, T. C. **Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do PET**. 2012. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, E. R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Faculdade de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SUN, M. -L. et al. Multifunctional Homochiral Lanthanide Camphorates with Mixed Achiral Terephthalate Ligands. **Inorganic Chemistry**. v. 49. n. 20. p. 9257-9264. 2010.

THIRUMURUGAN, A.; NATARAJAN, S. Terephthalate bridged framework of Nd and Sm Phthalates. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 7, p. 395-399, 2004.

WANG, J. L. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and photoluminescence of novel lanthanide metal organic frameworks constructed from 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid as ligands. **Struct Chem**. v. 23. p. 275-285. 2012.

WANG, J. L. et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and photoluminescence of novel lanthanide metal organic frameworks constructed from 1,4-benzenedicarboxylic acid and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid as ligands. **Struct Chem**. v. 23. p. 275-285. 2012.

WANG, Z. M.; BURGT, L. J. van de; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanide (III) complexes with carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**. v. 293, p. 167-177, 1999.

ZEHNDER, R. A. et al. Network dimensionality and ligand flexibility in lanthanide terephthalate hydrates. **Journal of Molecular Structure**. v. 985. p. 109-119. 2011.

ZHAO, X. et al. A series of lanthanide compounds based on mixed aromatic carboxylate ligands: syntheses, crystal structures and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 20, p. 247-251, 2012.

ZHAO, X. -Q. et al. Syntheses, structures, photoluminescence and magnetic properties of four-connected lanthanide-tricarboxylate coordination polymers. *CrystEngComm*, v. 15. p. 3308-3317. 2013.

9. CURRICULUM LATTES

Dados Pessoais

Nome	Bruna de Araújo costa
Filiação	Alcides Costa e Beneracy Henrique Araújo Costa
Nascimento	26/10/1988
Carteira de Identidade	5170807
CPF	009.614.031-36

Formação Acadêmica/Titulação

- 2013** Mestrado em andamento em QUÍMICA (Conceito CAPES 3).
Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
Título: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Tereftalatos de Têrbio (III), Disprósio(III), Hólmio(III), Érbio(III), Túlio(III), Itêrbio(III), Lutécio(III) e Ítrio(III).
Orientador: Dr. Elias Yuki Ionashiro.
Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- 2012 – 2013** Especialização em Gestão e Química do Meio Ambiente.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
Título: Avaliação da Capacidade de Troca da Zeólita Clinoptilolita Modificada com Sulfato de Alumínio.
Orientador: Ms. Daniela Cristina Fonseca Camplesi.
- 2007 – 2011** Graduação em Química Industrial
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
Título: Filmes termoformados para o acondicionamento de produtos cárneos.
Orientador: Ms. Valmir Jacinto da Silva.
-

Formação Complementar

- 2014 – 2014** Fraudes na Produção de Alimentos.
Carga horária: 10h.
Instituto Nacional de Cursos.

- 2014 – 2014** Curso Básico: Introdução às Técnicas Termoanalíticas.
Carga horária 3h.
Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria.
- 2013 – 2013** Redação de Documentos Científicos.
Carga horária: 8h.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
- 2013 – 2013** Estatística Aplicada à Química.
Carga horária: 30h.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
- 2013 – 2013** Curso de Inglês.
Carga horária: 87h.
Uptime Idiomas.
- 2011 – 2011** Arquivos de controle de documentos e registros.
Carga horária: 2h.
Centro de Pesquisa em Alimentos - UFG.
- 2011 – 2011** Bons Procedimentos e segurança laboratorial.
Carga horária: 2h.
Centro de Pesquisa em Alimentos - UFG.
- 2011 – 2011** Evacuação de prédios.
Carga horária: 1h.
Centro de Pesquisa em Alimentos - UFG.
- 2011 – 2011** Análise de leite e derivados.
Carga horária: 6h.
Centro de Pesquisa em Alimentos - UFG.
- 2011 – 2011** Técnicas de micropipetagem.
Carga horária: 1h.
Centro de Pesquisa em Alimentos - UFG.
- 2010 – 2010** Química Forense.
Carga horária: 6h.
Congresso Brasileiro de Química.
- 2009 – 2009** Nanotecnologia aplicada aplicada a fármacos.
Carga horária: 2h.
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
- 2009 – 2009** Química Medicinal.
Carga horária: 2h.
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.

2009 – 2009	Tratamento de esgoto e filtração lenta. Carga horária: 6h. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
2009 – 2009	Normas NR-13 E NR-10. Carga horária: 16h. Sinatub eventos assessoria e projetos.
2009 – 2009	Caldeiras. Carga horária: 16h. Sinatub eventos assessoria e projetos.
2008 – 2008	Extensão universitária em Informática básica. Carga horária: 60h. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
2008 – 2008	Ciência e tecnologia de polímeros. Carga horária: 8h. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
2007 – 2007	Métodos analíticos de controle de qualidade da água. Carga horária: 4h. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.
2007 – 2007	Controle de estatística de qualidade. Carga horária: 8h. Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil.

Atuação Profissional

➤ Instituição: SENAC / (62) 3524-4800

Cargo: Professora substituta assistente B - nível I

Atividades Desenvolvidas: Realizar planos de ensino; lecionar aulas teóricas e práticas das disciplinas: Gestão de efluentes, Química Ambiental, Gestão de resíduos sólidos e produtos tóxicos e Análises físico-química ambientais; elaborar visitas técnicas; e orientação e participação em bancas de projeto integrador.

Período: 04/08/2014 - 20/12/2014 (contrato por tempo determinado).

➤ Instituição: Sociedade Tritícola de Goiás - SOTRIGO / (62) 9974-7327

Cargo: Supervisora Industrial

Atividades Desenvolvidas: Controle de sequência de moagem, ordem de produção, descarga de trigo, carga e descarga de produtos; elaboração de relatórios mensais que inter-relacionam: moagem e envase, conversão de trigos em farinhas e custos associados aos mesmos; além de supervisão de pessoal e da qualidade.

Período: 20/05/2012 - 01/10/2012

➤ Instituição: Centro de Pesquisa em Alimentos - EVZ/UFG / (62) 3521-1576

Cargo: Analista físico-química

Atividades Desenvolvidas: Controle de qualidade e desenvolvimento de pesquisas de amostras de origem animal, vegetal, água, bebidas, xaropes, entre outros. Além do preparo de soluções e eventual padronização, determinação da composição centesimal, tabela nutricional, extrações, concentrações; com suporte de metodologias validadas.

Período: 01/09/2011 - 16/05/2012

➤ Instituição: Pharma Nostra / (62) 4014-0777

Cargo: Estagiária

Atividades Desenvolvidas: Avaliar e comprovar a qualidade físico-química de matérias-primas baseada nas especificações farmacopéicas, utilizando equipamentos precisos e modernos; preparo de soluções; liberação de laudos e padronização de padrões secundários.

Período: 01/03/2010 - 29/07/2011

➤ Instituição: Centro Analítico de Controle de qualidade de alimentos e medicamentos - FUNAPE / (62) 3209-6458

Cargo: Estagiária

Atividades Desenvolvidas: Avaliar e comprovar a qualidade físico-química de alimentos,; prever soluções de problemas metodológicos ou problemas oriundos dos processos tecnológicos de fabricação.

Período: 01/05/2010 - 28/02/2011.

Instituição: Cepalgo embalagens flexíveis - Grupo MABEL / (62) 4006-8406

Cargo: Estagiária

Atividades Desenvolvidas: Análise de matéria-prima; de fluxo de processos e produção de filmes planos co-extrusados de Polipropileno, Polietileno e Barreira; e de material reciclado.

Período: 03/08/2009 - 29/04/2010

Apresentação de Trabalho

NUNES, W. D. G. ; **COSTA, B. A.** ; IONASHIRO, E. Y. ; BEMBO FILHO, L. H. ; SIQUEIRA, A. B. . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE LANTANÍDEOS LEVES (La- Gd). 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

BEMBO FILHO, L. H. ; **COSTA, B. A.** ; IONASHIRO, E. Y. ; NUNES, W. D. G. ; SIQUEIRA, A. B. ; CAIRES, F. J. . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE ÉRBIO (III), TÚLIO (III), ITÉRBIO (III) E LUTÉCIO (III). 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

COSTA, B. A. ; IONASHIRO, E. Y. ; NUNES, W. D. G. ; BEMBO FILHO, L. H. ; SIQUEIRA, A. B. ; CAIRES, F. J. . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS TEREFTALATOS DE Dy(III), Ho(III), Tm(III) e Lu(III). 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

COSTA, B. A. ; IONASHIRO, E. Y. . SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS TEREFTALATOS DE Er, Tb, Yb e Y. 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

COSTA, B. A. ; SILVA, V. J. . EMBALAGENS TERMOFORMADAS PARA O ACONDICIONAMENTO DE PRODUTOS CÁRNEOS. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

COSTA, B. A. ; MICHELINI, L. J. ; REIS, R. ; COSTA, O. S. . TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM BAMBU TRITURADO. 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

COSTA, B. A. ; MICHELINI, L. J. ; AUGUSTO, F. ; COSTA, O. S. . BREVE HISTÓRICO DA QUÍMICA INDUSTRIAL NO MUNDO E NO BRASIL. 2009. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

- IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. 2014. (Congresso).
 - III SEMANA INTEGRADA DE QUÍMICA. 2011. (Simpósio).
 - 50 CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 2010. (Congresso).
 - VIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2010. (Seminário).
 - SEMANA INTEGRADA DE QUÍMICA. 2009. (Congresso).
 - V SEMANA DE QUÍMICA DA UEG. 2009. (Outra).
 - SEMANA INTEGRADA DE QUÍMICA. 2009. (Outra).
 - IIV SEMANA DE QUÍMICA DA UEG. 2008. (Outra).
 - Dia do Químico na UnUCET.. 2007. (Seminário).
 - III Semana de Química da UEG-"Química, Integração e Novas Direções para a Indústria e Educação". 2007. (Seminário).
 - I dia cultural da Biblioteca da UnUCET com o tema:"Quem lê, voa!". 2007. (Seminário).
-