

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO
TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE
DISPRÓSIO, ÉRBIO, ITÉRBIO E LUTÉCIO.**

LUÍS HENRIQUE BEMBO FILHO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro

GOIÂNIA - 2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS 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), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, 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

Nome completo do autor: Luís Henrique Bembo Filho

Título do trabalho: **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE DISPRÓSIO, ÉRBIO, ITÉRBIO E LUTÉCIO**

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 da tese ou dissertação.



Assinatura do(a) autor (a) ²

Data: 10 / 04 / 2017

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.

² A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS
ISOFTALATOS DE DISPRÓSIO, ÉRBIO, ITÉRBIO E LUTÉCIO.

LUÍS HENRIQUE BEMBO FILHO

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro

GOIÂNIA
2015

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

Bembo Filho, Luís Henrique

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO
DOS ISOFTALATOS DE DISPRÓCIO, ÉRBIO, ITÉRBIO E LUTÉCIO
[manuscrito] / Luís Henrique Bembo Filho. - 2015.

xv, 67 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro.

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

Inclui abreviaturas, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Lantanídeos . 2. Isoftalato. 3. Análise Térmica. I. Ionashiro, Elias
Yuki , orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Luís Henrique Bembo Filho, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aos dias 25 (vinte e cinco) de setembro do ano de 2015 (dois mil e quinze), com início às 14:00 hs (catorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro (UFG), Prof. Dra. Andréa Fernandes Arruda (UFG) e Prof. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles (UFG), sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Luís Henrique Bembo Filho, intitulada: "Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos isoftalatos de disprósio, érbio, itérbio e lutécio". O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro: Aprovado

Prof. Dra. Andréa Fernandes Arruda: aprovado

Prof. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles: Aprovado

A seguir, na presença do público e do candidato, o presidente da Banca Examinadora declarou que Luís Henrique Bembo Filho, candidato ao título de mestre em Química foi: Aprovado(X); Reprovado (); Aprovado condicionado a entrega da versão corrigida().

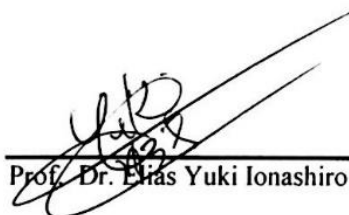
Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Lídia dos Santos Ferreira de Freitas, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.

Goiânia, 25 de setembro de 2015.

CONFERE COM O ORIGINAL
Instituto de Química

Data: 27, 11, 15

Visto: A.


Prof. Dr. Elias Yuki Ionashiro (UFG)

Ana Cláudia Silva de Almeida
Assistente em Administração / UFG
Matrícula SIAPE-2097197


Prof. Dra. Andréa Fernandes Arruda (UFG)


Prof. Dra. Maria Inês Gonçalves Leles (UFG)

Aos meus pais, Luís Henrique Bembo e Bildaeste A. S. Bembo, que mesmo em momentos difíceis não mediram esforços para que eu pudesse realizar este sonho.

AGRADECIMENTOS

Às minhas irmãs (Dabitta e Déborah), cunhados (Adriano e Guilherme), sobrinhos (Danilo e Lara) pelo carinho, incentivo e compreensão;

Ao meu orientador Professor Dr. Elias Yuki Ionashiro por todos os anos de dedicação ao meu aprendizado, confiança, paciência, amizade;

Ao Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito “LATIG” (UNESP - Araraquara) por permitir a utilização de todos os equipamentos para este trabalho;

Aos Professores Dr. Massao Ionashiro e Dr. Flávio Caires por toda ajuda com as análises;

Aos meus amigos, Bruna, Wilhan e João Paulo, pela amizade, cumplicidade;

Ao meu compadre e comadre, Ramon e Celice, pela amizade, hospitalidade;

Aos meus “jovens” amigos, Caio A., Caio C., Giovanni, Gustavo Batista, Hélio, Lucas (baianinho), Lucas Dias, Marcelo, Mateus Lira, Vinícius Guimarães, pela amizade;

Aos meus amigos Hebert Yugo e Vinicius Braz, pelo incentivo para que eu seguisse este caminho.

EPÍGRAFO

“O guerreiro que não alcança um objetivo fica submerso num vazio até consegui-lo”.

(autor desconhecido)

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	iv
EPÍGRAFO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIACÕES	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Análise Térmica	4
1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	4
1.1.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	4
1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	5
1.2.1. Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TG-FTIR).....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Compostos de isoftalatos, seus isômeros.....	7
2.1.1. Polímeros de coordenação com possíveis aplicações como polímeros de estrutura porosa. 9	
2.1.2. Polímero de coordenação de isoftalato de lantanídeo bidimensional contendo cadeias helicoidais horárias e antihorárias. [34].....	9
2.2. Compostos de isoftalatos e outros ligantes simultâneos	11
2.2.1. Síntese Hidrotérmica do Isoftalato de Disprósio na Presença de Acetato. [35]	11
2.2.2. Síntese, estruturas e propriedades luminescentes de polímeros de coordenação de lantanídeos com caráter helicoidal. [37].....	13
3. OBJETIVOS	15
3.1. Objetivos Gerais	15
3.2. Objetivos Específicos	15
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
4.1. Reagentes.....	16
4.2. Preparo dos Sais de Cloretos de Lantanídeos	16
4.3. Preparo do Sal Isoftalato de Sódio	17
4.4. Preparo dos Sais Isoftalato de Lantanídeos	17
4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	18
4.6. Análise Térmica.....	18
4.6.1. Termogravimetria e DSC simultâneo (TG-DSC) e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	18

4.6.2.	Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	18
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho	20
5.1.1	Ácido Isoftálico e Isoftalato de Sódio	20
5.1.2	Isoftalato de Lantanídeos Pesados	22
5.2	Análise Térmica.....	28
5.2.1	Curvas TG-DTG, TG-DSC dos Compostos Sintetizados.....	31
5.2.2	Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	49
6.	CONCLUSÕES.....	59
7.	REFERÊNCIAS.....	61
	CURRICULUM	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Isômeros: ácido ftálico (1), ácido isoftálico (2) e ácido tereftálico (3).....	3
Figura 2: Diagrama esquemático de um sistema de termogravimetria acoplado à um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR).	6
Figura 3: Representação esquemática das cadeias helicoidais horárias e anti-horárias do composto de Neodímio: a) Cadeia helicoidal ao longo do eixo; b) Disposição ABAB das cadeias helicoidais.	10
Figura 4: Modos de coordenação do ligante isoftalato, segundo De-Xin Hu.	12
Figura 5: Representação esquemática das estruturas dos compostos de: a) La, Pr, Nd e Dy; b) Y.	14
Figura 6: Diagrama de espécies intermediárias do ácido isoftálico em relação ao pH.....	17
Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho do ácido Isoftálico.	20
Figura 8: Espectros de absorção na região do Infravermelho do Isoftalato de sódio.	21
Figura 9: Espectro de absorção na região do Infravermelho do: a) Isoftalato de Disprósio; b) Isoftalato de Érbio.	23
Figura 10: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos: a) Isoftalato de; b) Isoftalato de Itérbio.	24
Figura 11: Espectros de absorção na região do Infravermelho do isoftalato de Lutécio.	25
Figura 12: Geometrias e tipos de ligação metal – ligante: a) ânion livre (iônico) em solução aquosa, em que $n1$ e $n2$ são aproximadamente iguais. b) ligação monodentada, em que um átomo de oxigênio está ligado ao	

cátion de um metal; $n1$ é o comprimento da ligação do oxigênio não ligado (mais curto) e $n2$ é o comprimento do oxigênio ligado ao cátion de metal (mais longo). c) ligação quelante bidentado, onde ambos os átomos de oxigênio de ligação do cátion de metal, d) ligação bidentada de ponte, em que um cátion de metal está ligado a cada átomo de oxigênio.26

Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho na região entre 1650 e 1250 cm^{-1} do isoftalato de sódio (vermelho) e do composto isoftalato de érbio (representativo dos compostos sintetizados).28

Figura 14: Curvas TG do composto isoftalato de túlio (representativo dos compostos sintetizados) obtido utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.29

Figura 15: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Disprósio [$\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$33

Figura 16: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Disprósio [$\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$34

Figura 17: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Érbio [$\text{Er}_2(\text{Isoftal})_{3.9}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$35

Figura 18: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Érbio [$\text{Er}_2(\text{Isoftal})_{3.9}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$36

Figura 19: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Túlio [$\text{Tm}_2(\text{Isoftal})_{3.8,5}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$37

Figura 20: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Disprósio [$\text{Tm}_2(\text{Isoftal})_{3.8,5}\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$40

Figura 21: Curvas TG, DTG, DSC do Isoftalato de Itérbio obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético à 50 mL.min^{-1} , cadinho de α -alumina. a) Curvas TG-DTG; b) Curvas TG-DSC.....	41
Figura 22: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Lutécio $[\text{Lu}_2(\text{Isoftal})_3.9\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min^{-1} ; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1}	42
Figura 23: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Lutécio $[\text{Lu}_2(\text{Isoftal})_3.9\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min^{-1} ; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1}	43
Figura 24: Curvas DSC no calorímetro, no intervalo de temperatura de 30 a 300°C , razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, com fluxo de ar de atmosfera de ar sintético 50 mL.min^{-1} , dos Isoftalatos de: a) Disprósio; b) Érbio; c) Túlio; d) Itérbio; e) Lutécio.	47
Figura 25: Gráfico 3D dos espectros de absorção na região do infravermelho em relação ao tempo de análise dos gases gerados na termogravimetria do composto isoftalato de disprósio em: (a) atmosfera de ar sintético; (b) atmosfera de nitrogênio.	50
Figura 26: Análise TG-FTIR do isoftalato de disprósio em atmosfera de ar. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.....	51
Figura 27: Análise TG-FTIR do isoftalato de disprósio em atmosfera de Nitrogênio. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.	52
Figura 28: Análise TG-FTIR do composto de érbio em atmosfera de ar representando os compostos sintetizados. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.....	52
Figura 29: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_3.4,5\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de ar sintético.....	53
Figura 30: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_3.4,5\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de nitrogênio.	53

Figura 31: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Érbio $[\text{Er}_2(\text{Isoftal})_{3.7,5}\text{H}_2\text{O}]$, representativo dos demais compostos, em atmosfera de ar sintético.....	54
Figura 32: Espectro da região do infravermelho de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para vapor de água destilada.	54
Figura 33: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 53 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Érbio $[\text{Er}_2(\text{Isoftal})_{3.7,5}\text{H}_2\text{O}]$, representativo dos demais compostos, em atmosfera de ar sintético.....	55
Figura 34: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 47 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de ar sintético.....	55
Figura 35: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 58 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de nitrogênio.	56
Figura 36: Espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para o monóxido de carbono (CO).....	56
Figura 37: Espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para o dióxido de carbono (CO_2).	57
Figura 38: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados na análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de nitrogênio.no tempo de: a) 67 minutos; b) 75 minutos; c) 80 minutos.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese dos isoftalatos de Disprósio, Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio.....	16
Tabela 2. Dados espectroscópicos dos Isoftalatos de Na, Dy, Er, Tm, Yb, e Lu.	26
Tabela 3: Resultados termoanalíticos dos $\text{Ln}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético.....	31
Tabela 4: Intervalo de temperatura θ , temperatura dos picos ($^{\circ}\text{C}$), e entalpia observadas para as curvas do Isoftalato de disprósio $\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	35
Tabela 5: Intervalo de temperatura θ , temperatura dos picos ($^{\circ}\text{C}$), e entalpia observadas para cada etapa das curvas TG-DTG e TG-DSC.	44
Tabela 6: Valores médios de entalpia de desidratação por mol de água das curvas de TG-DSC simultâneas e DSC no calorímetro.	47

LISTA DE ABREVIACÕES

As.	Assimétrico
DSC Diferencial)	<i>Differential Scan Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DTG	Termogravimetria Derivada
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
FTIR Fourier)	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
Isoftal	Isoftalato
MOF porosa)	<i>Metal Organic Framework</i> (Compostos moleculares de estrutura porosa)
Sym	Simétrico
TG	Termogravimetria
TG-DSC	Termogravimetria com Calorimetria Exploratória Diferencial simultânea
TG-FTIR	Termogravimetria acoplada à espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier
TR	Terras Raras

RESUMO

Compostos de coordenação utilizando ácidos dicarboxílicos com lantanídeos têm atraído grande interesse, devido às suas aplicabilidades como compostos moleculares de estrutura porosa (MOF: *Metal-Organic Frameworks*) e suas características luminescentes. Os isoftalatos de alguns lantanídeos pesados foram sintetizados no estado sólido e caracterizados utilizando as técnicas: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho; Técnicas termooanalíticas (TG-DSC simultânea em atmosfera de ar e em atmosfera de N₂, DTG, DSC, TG-FTIR). A estequiometria dos compostos foi confirmada e o número águas de hidratação identificada a partir das curvas TG, definindo a fórmula dos compostos como: Ln₂(Isoftal)₃.nH₂O, onde Ln= Lantanídeos; Isoftal= isoftalato; n= 4,5 (Dy), 7,5 (Er), 8,5 (Tm), 8 (Yb), e 9 (Lu). Os compostos apresentam o mesmo mecanismo de decomposição térmica com formação dos respectivos óxidos de lantanídeos quando analisados em atmosfera de ar, e formação de intermediários carbonáceos quando analisados em atmosfera inerte (N₂). A identidade dos gases gerados durante a desidratação e decomposição dos compostos identificados, como: H₂O, CO₂, CO e alguns traços de compostos orgânicos, utilizando a técnica acoplada TG-FTIR. Os espectros de absorção na região do infravermelho sugerem que a coordenação metal-ligante seja na forma bidentada em ponte.

PALAVRAS-CHAVE: Lantanídeos, Isoftalato e Análise Térmica.

ABSTRACT

Coordination compounds using dicarboxylic acids and lanthanides have attracted a great interest because their application as Metal-Organic Frameworks (MOF) and its luminescent characteristics. The heavy lanthanides isophthalates have synthesized in solid state and characterized using the techniques: Infrared absorption spectroscopy; Thermoanalytical techniques (TG-DSC simultaneously in air atmosphere and N₂ atmosphere, DTG, DSC, TG-FTIR). The compounds stoichiometry were confirmed and the number of hydration waters were identified from the TG curves, defining the compounds of formula Ln₂(Isoftal)₃.nH₂O, where Ln = Lanthanides; Isoftal = isophthalate; n = 4,5 (Dy), 7,5 (Er), 8,5 (m), 8 (Yb), and 9 (Lu). The compounds have the same thermal decomposition mechanism with formation of the respective lanthanide oxides when analyzed under air atmosphere, and formation of carbonaceous intermediates when analyzed under inert atmosphere (N₂). The identity of gases during the dehydration and the decomposition of compounds identified as H₂O, CO₂, CO, and some traces of organic compounds, using coupled technique TG-FTIR. The infrared absorption spectra suggest that metal-ligand coordination is bridge bidentate.

KEYWORDS: lanthanides, Isophthalate and Thermal Analysis.

1. INTRODUÇÃO

Compostos de coordenação utilizando ácidos dicarboxílicos com metais têm atraído grande interesse, devido à suas aplicabilidades como compostos moleculares de estrutura porosa (MOF: *Metal-Organic Frameworks*). Composto de coordenação é qualquer composto que contém uma entidade de coordenação. Uma entidade de coordenação é uma molécula iônica ou neutra, que é composta de um átomo central, geralmente a de um metal, ao qual está ligada uma matriz em torno de átomos ou grupos de átomos, cada um dos quais é chamado ligantes. MOF's são uma classe de materiais porosos que consistem de uma estrutura altamente ordenada de blocos orgânicos e íons metálicos. Por conta dos materiais porosos possuírem a capacidade de manter e mesmo aumentar as funcionalidades individuais das unidades de construção secundárias, as funções catalíticas de MOF porosas podem, portanto, ser facilmente realizadas. Por conta da porosidade e grande área superficial, estes materiais possibilitam o armazenamento de gases, adsorção de CO₂, liberação controlada de fármacos. [1]

Lantanídeos coordenados com ligantes orgânicos têm sido alvo de estudos sobre suas características luminescentes, pois os lantanídeos têm suas características luminescente potencializadas quando coordenados com compostos orgânicos, chamado efeito antena, em que há transferência de energia luminosa absorvida pelo ligante ao metal. [2]

Existem muitos estudos envolvendo o ácido isoftálico e/ou seus isômeros, como ligantes únicos ou presentes numa mistura de ligantes, sendo sintetizados por métodos sintéticos diretos ou indiretos, ou por meio de síntese hidrotermal, fornecendo informações sobre: o tipo de coordenação metal-ligante; estabilidades térmica, propriedades estruturais, luminescência. [3-9] Porém não consta na literatura estudos sobre o comportamento térmico dos isoftalatos de lantanídeos pesados.

Os lantanídeos ou lantanóides, simbolizados por “Ln”, são os catorze elementos que seguem após o lantânio (La) na tabela periódica (Ce-Lu). Estes elementos também fazem parte das denominadas Terras Raras, que se trata dos 15 elementos da série dos lantanídeos (La-Lu) mais o ítrio. Os elementos de Terras Raras são divididos em:

Leves: lantânio, cério, praseodímio e neodímio;

Médios: samário, európio e gadolínio;

Pesados: térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio.

Alguns autores incluem o escândio e o promécio. [10-12]

O nome “terras raras” se deve ao grupo de elementos, e não aos respectivos óxidos. Apesar de serem chamados de “terras raras”, têm abundância relativamente alta na litosfera, exceto o promécio (Pm), que ocorre na natureza apenas em traços nos minerais de urânio, como consequência da fissão espontânea do ^{238}U , com meia-vida de 2,64 anos. A denominação Terras Raras se manteve devido a dificuldade de separação e purificação destes elementos. A química das terras raras é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes (R^{3+}), porém alguns podem apresentar os estados bivalentes (R^{2+}) e tetravalentes (R^{4+}), mas estes íons são sempre menos estáveis que os trivalentes. A estrutura química dos lantanídeos caracteriza-se pelo preenchimento sucessivo dos elétrons 4f adicionados à configuração do La ($\text{Xe } 5d^1 6s^2$). Com o aumento de elétrons 4f, ocorre a diminuição do raio atômico, que ocorre por conta de uma blindagem imperfeita dos elétrons 4f. Visto que os elementos que se encontram no fim da série, os chamados lantanídeos pesados (Tb-Lu) possuem raios menores, ocorre: maior estabilidade de seus complexos; decréscimo na atividade, basicidade, pH de precipitação dos metais. [12]

Os ácidos carboxílicos são frequentemente usados para a separação de TR no seu estado trivalentes (R^{3+}) como eluentes para as colunas de resina iônicas. Os compostos insolúveis em água, formados pelos ácidos dicarboxílicos, especialmente os oxalatos, têm sido usados por muitos anos para a determinação gravimétrica das TR e tório. Seu uso requer posterior calcinação dos oxalatos para a obtenção dos óxidos, de modo que sua decomposição térmica tem sido estudada com muita atenção. Adiciona-se a esse seu uso prático o fato de o ânion carboxilato funcionar como ligante bidentado, de modo que se pode esperar que os cátions grandes dos lantanídeos possua alto número de coordenação nos carboxilatos, o que tem levado a intensos estudos para a determinação de suas estruturas complexas. [12]

O ácido isoftálico ou ácido 1,3-benzenodicarboxílico é um isômero dos ácidos ftálico (ácido 1,2-benzenodicarboxílico) e tereftálico (ácido 1,4-benzenodicarboxílico) (**Figura 1**).

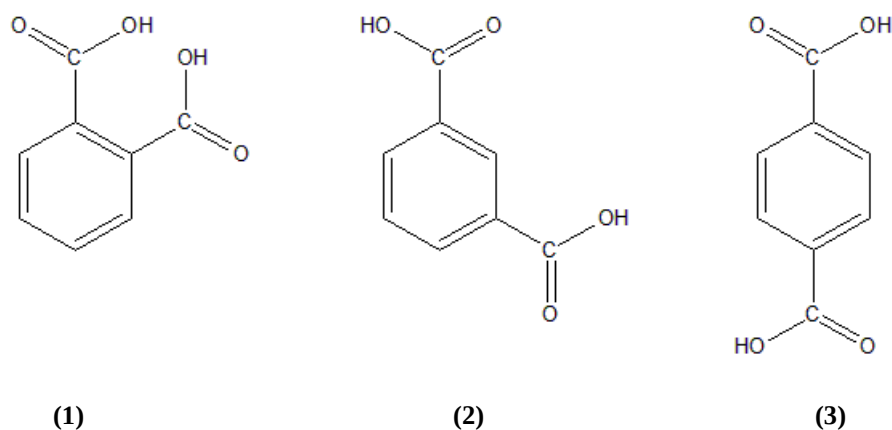


Figura 1: Isômeros: ácido ftálico (1), ácido isoftálico (2) e ácido tereftálico (3).

Compostos de coordenação com metais bivalentes e trivalentes têm sido estudados na Universidade Federal de Goiás (Goiânia), sob orientação do professor Dr. Elias Yuki Ionashiro e colaboradores. No desenvolvimento destes trabalhos são utilizadas técnicas termoanalíticas: como Termogravimetria (TG) para análise de perdas de massa, estabilidade térmica dos compostos, cálculo da estequiometria dos compostos; Análise Térmica Diferencial (DTA) para acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas e químicas da amostra, através das diferenças de temperatura do forno, amostra e de uma referência; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para medir a diferença de energia entre a substância e a um material referência, termicamente inerte, em função da temperatura; Termogravimetria acoplada à Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR) para a identificação dos gases provenientes das perdas de massa na termogravimetria. Técnicas complementares: complexometria com EDTA para quantificar o metal presente nos resíduos gerados pela termogravimetria e confirmar a estequiometria; Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho para caracterização dos compostos e obter informação sobre o efeito de coordenação na estrutura eletrônica do ligante; Análise Elementar (CHN) para a quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente na amostra; Difratomia de Raios X pelo método do pó, que permite a caracterização microestrutural de materiais cristalinos, possibilitando a quantificação e detecção de transformações polimórficas. [13, 14]

1.1. Análise Térmica

Segundo o ICTAC (*International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry*), análise térmica é o estudo da relação entre uma propriedade de uma amostra e sua temperatura, quando a amostra é aquecida ou refrigerada em um programa controlado de temperatura. [15]

Algumas das técnicas térmicas de análise são utilizadas neste trabalho:

1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede o fluxo de calor entre a amostra e uma referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [16, 17].

Através da técnica DSC, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, solidificação, mudanças de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, e outras. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. [16, 17]

1.1.2. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria consiste de uma termobalança que permite a medida de massa contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada, a variação de massa (perda ou ganho de massa) em função da temperatura é registrada na forma da curva TG que permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição, estabilidade dos compostos intermediários, composição do resíduo. Nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas. [16]

Os desníveis em relação ao eixo das ordenadas registrados na curva TG podem ser melhor observados com a termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo:

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

Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus (variações no valor da massa) são substituídos por picos, facilitando a determinação do intervalo de temperatura que ocorre os eventos de perda ou ganho de massa, que são proporcionais as áreas dos picos.

1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

No espectro eletromagnético, a região do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e de micro-ondas 0,78 a 1000 μm , o que equivale aos números de onda de 12900 – 10 cm^{-1} . A faixa de maior uso está situada entre 4000 – 400 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho médio [18].

A radiação infravermelha não possui energia suficiente para realizar transições eletrônicas, sendo restrita a espécies moleculares que possuam diferenças de energia pequenas entre seus vários estados vibracionais e rotacionais. Assim, para absorver essa radiação, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo em resultado do movimento vibracional e rotacional. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença da carga e a distância entre os dois centros de carga. Durante a vibração de dois átomos com densidades eletrônicas distintas, ocorre uma variação regular no momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. [19].

Na química de coordenação esta técnica tem sido de grande importância, pois através dela é possível identificar as vibrações características dos grupos orgânicos que geralmente ocorrem na região média de frequência (4000 – 600 cm^{-1}). Nessa região, obtém-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal ligante, enquanto que na região de baixa frequência (abaixo de 600 cm^{-1}) obtém-se informações sobre a estrutura da esfera de coordenação e a natureza da ligação metal-ligante. [19]

1.2.1. Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (TG-FTIR)

O instrumento de TG-FTIR consiste de um analisador termogravimétrico acoplado com um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier para análise de gases liberados. [20]

O equipamento, ilustrado esquematicamente na **Figura 2** consiste de uma amostra suspensa por uma balança num fluxo de gás dentro de um forno. Visto que a amostra é aquecida, os produtos voláteis envolvidos que saem do forno são direcionados para uma célula gasosa

aquecida à temperatura controlada de 300°C, onde os produtos voláteis são analisados pelo espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. [20]

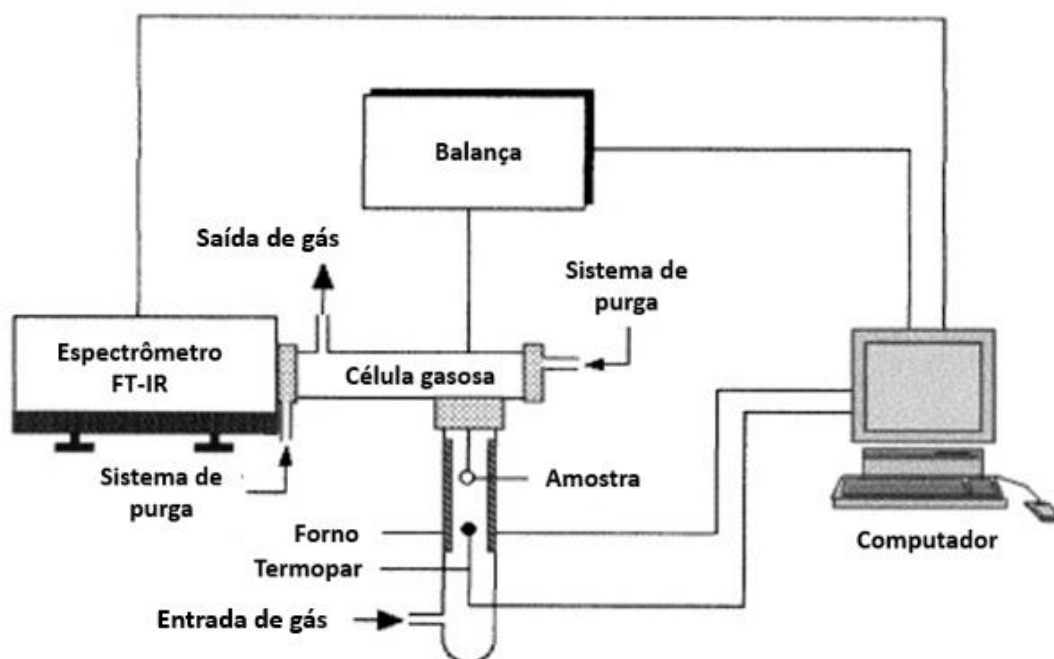


Figura 2: Diagrama esquemático de um sistema de termogravimetria acoplado a um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (TG-FTIR). [20]

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Ácido Isoftálico (ácido 1,3-benzenodicarboxílico), seus isômeros, outros ligantes orgânicos mono e dicarboxílicos, aromáticos ou alifáticos de uma forma geral, têm sido amplamente estudados em complexos com metais de transição e lantanídeos. Estes compostos são sintetizados de diferentes formas, dando origem a materiais com diferentes composições e estruturas, possibilitando aplicações nas áreas de catálise, armazenamento de gases, liberação controlada de fármacos, separação e purificação de gases, compostos com propriedades luminescentes. Estes trabalhos têm como principal foco o estudo das estruturas cristalinas, luminescência, propriedades magnéticas, comportamento térmico, estabilidade térmica, determinação estequiométrica.

D'ASCENZO e colaboradores, na década de 70, já desenvolviam vários estudos envolvendo compostos de coordenação utilizando diversos ligantes (malonatos; monometilmalonatos; dimetilmalonados; oxalatos; maleatos; succinatos; lutidinos; ftalatos) e metais variados. Nos trabalhos os autores se dedicaram ao estudo das propriedades térmicas dos compostos sólidos obtidos a partir da reação entre os íons metálicos e ligantes orgânicos, utilizando as técnicas de TG, DTG e DSC. [22-28]

Os trabalhos mais relevantes serão discutidos a seguir:

2.1. Compostos de isoftalatos, seus isômeros

Em 1982, os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) de formação dos complexos entre cátions de lantanídeos e ânions benzoatos e isoftalatos através das técnicas de titulação potenciométricas e calorimétricas foram estudados por CHOPPIN e colaboradores.

A síntese dos compostos foi feita através de soluções de perclorato de lantanídeos, onde as concentrações foram determinadas por titulação com EDTA.

As constantes de estabilidade foram determinadas através da titulação de solução do metal com a solução tampão de ligante medindo o pH após cada adição. As constantes dos ácidos benzoico e isoftálico foram medidas potenciometricamente por titulação com solução de NaOH livre de gás carbônico. Titulações calorimétricas determinaram a entalpia de protonação

do ácido benzóico calorimetricamente por titulação do ligante com ácido perclórico. Enquanto que o ácido isoftálico apresentou uma solubilidade muito limitada em água, a energia de protonação não pôde ser obtida. Os valores encontrados para os complexo de íons benzoato foram de acordo com as relações gerais para complexação de monocarboxilatos alquílicos. Por outro lado, os complexos com íons isoftalato diferiram do comportamento dos benzoatos, embora sua interação com o metal também se dê através de um único grupo carboxílico.

Os autores sugeriram que a maior estabilidade do íon isoftalato esteja relacionada com a polarização da carga eletrônica do grupo carboxilato não ligado através do sistema de elétrons π do anel ao carboxilato ligante. [29]

Brzyska et al. desenvolveram trabalhos sobre a decomposição térmica em atmosfera de ar dos ftalatos de ítrio (Y) e lantanídeos (La-Lu, exceto promécio) no ano de 1992. No ano de 1987 publicou um estudo sobre a decomposição térmica dos ftalatos, isoftalatos e tereftalatos de tório (IV). [30, 31]

Os ftalatos de lantanídeos e ítrio hidratados possuíam fórmula geral $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2-16$). As curvas de TG, DTG e DTA foram geradas utilizando massas da ordem de 100 mg, cadinhos de platina, grau de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, aquecendo até a temperatura de 1273 K. Todos os compostos sofreram desidratação com o aquecimento, mas o processo ocorreu de formas variadas. Os compostos de Y, Ce, Sm-Ho, Yb e Lu desidrataram em etapa única, duas etapas ocorreram para Pr e Tm, e três etapas para os compostos de La, Nd e Er. Os complexos anidros de La-Dy apresentaram mudanças polimórficas. Os compostos anidros apresentaram estabilidades variadas, sendo os mais estáveis os compostos de La, Nd e Sm que se decompõem a 673 K, o menos estável (Pr) a 610 K, os restantes possuem comportamentos parecidos com decomposição entre 633-653 K. O processo de decomposição e combustão do ligante orgânico foi caracterizado por um pico exotérmico forte, que com base nas curvas TG indicou que os compostos anidros foram decompostos formando os respectivos óxidos de lantanídeos e ítrio (Ln_2O_3 , CeO_2 , Tb_4O_7). Os Intermediários se apresentaram instáveis e difíceis de serem identificados, porém para La, Nd e Sm ocorreu a formação do intermediário oxicarbonato. Não houve correlação entre as temperaturas de formação dos óxidos com o aumento do número atômico. [30,31]

Estudos mais recentes têm apresentado novas técnicas de síntese, maior interesse na caracterização estrutural por conta das possíveis aplicações como MOF's, dentre esses estudos, alguns dos principais são reportados neste trabalho: [32-37]

2.1.1. Polímeros de coordenação com possíveis aplicações como polímeros de estrutura porosa.

No ano de 2001, Kin, H. J. e colaboradores reportaram sobre a reação hidrotermal entre nitrato de lantânio III ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o ácido isoftálico (ácido 1,3-dicarboxílico) na presença de 1,2-bis(piridil)etano produzindo um polímero de coordenação bidimensional com fórmula empírica $[\text{La}_4(\text{Isotal})_6(\text{H}_2\text{O})_5](\text{H}_2\text{O})$. O composto foi sintetizado através da mistura estequiométrica dos reagentes nitrato de lantânio III hexahidratado, ácido isoftálico, 1,2-bis(piridil)etano, e água deionizada. Os reagentes foram aquecidos em uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon de 23 ml de capacidade por dois dias a 180°C , e então foi resfriado em temperatura ambiente por arrefecimento de ar. O produto cristalino de cor amarela foi recolhido através da filtração e lavagem com alíquotas de água, e etanol, seco ao ar. O espectro de infravermelho utilizando pastilha de KBr forneceu bandas em 3373 (br, OH), 3074 (s), 1608 (s), 1543 (s), 1479 (s), 1443 (s), 1385 (s), 747 (s), 713 (s) cm^{-1} . Os autores atribuíram os picos de absorção para as bandas do estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato na faixa de $1600\sim 1550$ cm^{-1} e $1400\sim 1350$ cm^{-1} , respectivamente.

O ligante 1,2-bis(piridil)etano foi utilizado na síntese com a expectativa de agir como um “espaçador” (“*spacer*”), porém o reagente não se envolveu na reação. No entanto não exclui a possibilidade de ter agido como uma base para desprotonar o ácido isoftálico durante a reação. O resultado da síntese sugeriu que o ácido isoftálico possui maior capacidade de coordenação comparado com o 1,2-bis(piridil)etano.

O composto sintetizado teve sua estrutura determinada com a técnica de difratometria de raios-X, exibindo uma estrutura bidimensional, que contém quatro íons lantânio cristalograficamente independentes com quatro geometrias de coordenação distintas. São hepta ou octa-coordenados com geometrias diferentes para cada íon lantânio: um prisma fechado, um octaedro fechado, uma bipirâmide trigonal, ou um antiprisma quadrado. O polímero não apresentou poros ou canais de tamanhos desejados. [33]

2.1.2. Polímero de coordenação de isoftalato de lantanídeo bidimensional contendo cadeias helicoidais horárias e antihorárias. [34]

You-Fu Zhou e colaboradores sintetizaram os compostos Isoftalato de neodímio $[\text{Nd}_2(\text{ip})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) e gadolínio $[\text{Gd}_2(\text{ip})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2), onde: ip= Isoftalato, utilizando uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon sob pressão autógena. Os respectivos sais de cloretos hexa-hidratados ($\pm 0,20$ mmol) foram misturados ao ácido isoftálico ($\pm 0,24$ mmol) em

água (10 ml) em pH 3,0 (ajustado com HCl), os quais foram aquecidos a 170 °C por quatro dias. Logo após foram resfriados para temperatura ambiente numa taxa de 5 °C por minuto. Obtiveram-se cristais em agulha de cor azul-pálido com rendimento de 43% (baseado no H₂ip) para o composto de neodímio, enquanto que para o composto de gadolínio em condições análogas obtiveram-se cristais prismáticos incolores com rendimento de 37% (baseado no H₂ip).

Os cristais foram caracterizados por análise elementar, fornecendo valores de: C, 35,14%; H, 2,03%; C_{calc.}, 35,29%; H_{calc.}, 1,97%, para o composto de neodímio, C, 34,11%; H, 1,95%; C_{calc.}, 34,20%; H_{calc.}, 1,91%, para o composto de gadolínio. Fornecendo a fórmula empírica dos compostos: C₂₄H₁₆O₁₄Nd₂ e C₂₄H₁₆O₁₄Gd₂.

Os espectros de infravermelho dos compostos apresentam bandas características do grupo dicarboxilato em 1545 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ para o estiramento assimétrico e em 1389 cm⁻¹ para o estiramento simétrico em **1**. Similarmente, em **2** observou-se 1531, 1456 e 1390 cm⁻¹, respectivamente. As diferenças (Δ) entre $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ são 156 e 63 cm⁻¹ para **1**, e 141 e 66 cm⁻¹ para **2**, o que é atribuído à coexistência de formas bidentada e tridentada dos grupos carboxilato.

A estrutura cristalina dos compostos apresenta camadas ondulatórias bidimensionais, nas quais os íons Ln(III) estão hepta e octa-coordenados e ligados pelo ligante isoftalato resultando em cadeias helicoidais arranjadas de maneira ABAB, onde A é uma estrutura helicoidal em sentido anti-horário enquanto B está em sentido horário. [35]

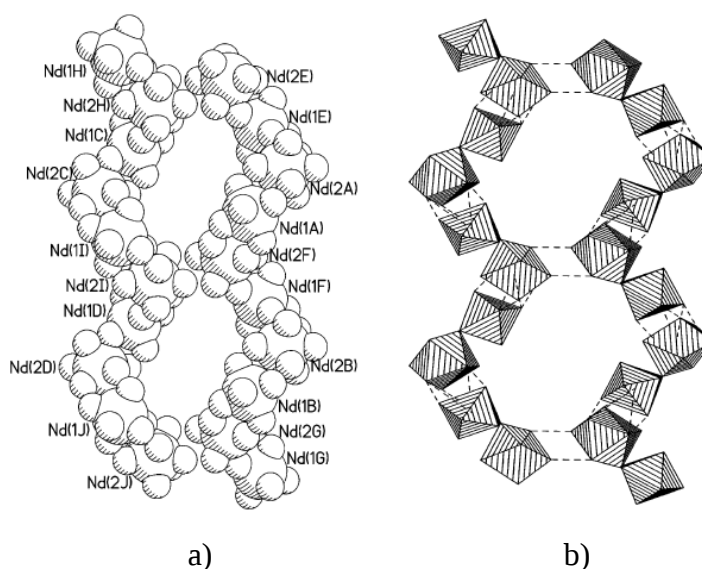


Figura 3: Representação esquemática das cadeias helicoidais horárias e anti-horárias do composto de Neodímio: **a)** Cadeia helicoidal ao longo do eixo; **b)** Disposição ABAB das cadeias helicoidais. [34]

2.2. Compostos de isoftalatos e outros ligantes simultâneos

Além das diversos compostos coordenados com os mais variados tipos de ligantes ligados diretamente aos metais, há um grande interesse no estudo de novos compostos de coordenação com mais de um ligante em suas estruturas. Estes compostos, quando porosos de cadeias altamente ordenadas, podem ter diversas aplicações por conta de seus poros com tamanhos não uniformes. [35-38]

2.2.1. Síntese Hidrotérmica do Isoftalato de Disprósio na Presença de Acetato. [35]

De-Xin Hu e colaboradores sintetizaram os compostos $[\text{La}_2(\text{isofthal})_2(\text{Hisofthal})_2(\text{H}_2\text{O}).\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) e $[\text{Dy}_4(\text{isophthal})_4(\text{Ac})_4(\text{H}_2\text{O})_8.2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**), ($\text{H}_2\text{Isofthal}$ = Ácido isoftálico; Ac = acetato). O composto 1 foi preparado misturando o óxido de lantânio e o ácido isoftálico com a razão molar de 1:2 em 10 ml de água deionizada, o pH foi ajustado para a faixa 4-5 com uma solução aquosa de hidróxido de potássio 0,4 mol.L⁻¹. A mistura foi colocada em um reator revestido de teflon com capacidade para 25 ml e aquecido em um forno a 160 °C por 3 dias. Então foi resfriado lentamente em temperatura ambiente, obtendo o monocristal incolor de boa conformação apropriado para difração de raios-X.

O composto 2 foi preparado, misturando o óxido de disprósio (Dy_2O_3), acetato de sódio hidratado ($\text{CH}_3\text{COONa}.3\text{H}_2\text{O}$) e ácido 1,3-benzenodicarboxílico (razão molar: 1:2:2) em 10 mL de água deionizada. A mistura foi colocada em um reator revestido de teflon com capacidade para 25 ml e aquecido em um forno a 180 °C por 3 dias. Então foi resfriado lentamente em temperatura ambiente, obtendo o monocristal incolor de boa conformação apropriado para difração de raios-X.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios-X (Four-circles), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e análise térmica (TG-DSC combinadas).

A difratometria de raios-X forneceu informações sobre a estrutura molecular dos compostos, onde para o composto 1 mostra um polímero de ligação de hidrogênio em 3D com base na estrutura de camadas 2D cristaliza no grupo espacial $\text{P2}_1 / c$. numa unidade de assimetria, há dois íons de La (III) independentes, dois ligantes isoftalatos completamente desprotonados (isofthal^{2-}), dois ligantes isoftalatos parcialmente desprotonados (Hisofthal^-), uma molécula de água coordenada e uma molécula de água reticulada. La (1) é nona-coordenado por ligação de seis grupos de ácido isoftálico, por oito átomos de oxigênio de carboxilatos e um

átomo de oxigênio de água água com a geometria de coordenação descrito como prisma trigonal, enquanto que o La (2) também é nona-coordenado com geometria semelhante ao La (1), mas os nove átomos de oxigênio a partir de todos os grupos de ácido isoftálico.

O espectro de infravermelho mostra bandas em 1726, 1694 cm^{-1} que são atribuídas aos grupos carboxilatos parcialmente desprotonados, e os grupos carboxilatos desprotonados pelas bandas em 1607, 1482 cm^{-1} , cada um deles oferecem dois átomos de oxigênio de um grupo carboxilato na forma tridentado e o grupo carboxilato restante é parcialmente protonado. Além disso, os outros dois isoftalatos são completamente desprotonados, e fornecem modos de coordenação pentadentado e hexadentado ligando quatro íons de La (III). Portanto, existem três tipos de modo de coordenação para os quatro ligantes de ácido isoftálico (**Figura: 4**):

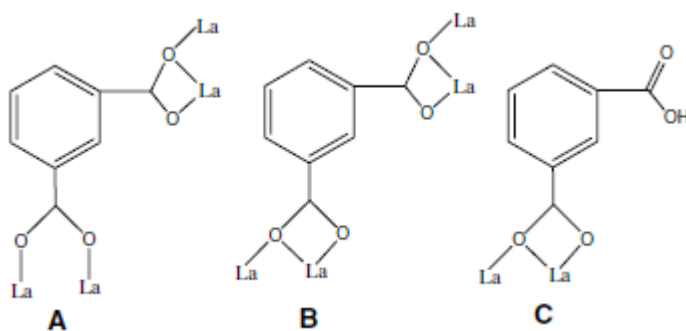


Figura 4: modos de coordenação do ligante isoftalato, segundo De-Xin Hu. [35]

O composto 2 se trata de um polímero de coordenação infinito em 3D que cristaliza no grupo espacial $P2_1 / c$. O íon Dy é de nona coordenado e é descrito como um prisma trigonal: sete átomos de carboxilato de oxigênio (O^-COO^-) de três ligantes isoftalato e dois ligantes acetatos, bem como duas moléculas de água terminais cobertas.

O comportamento térmico dos compostos foi estudado utilizando a técnica combinada TG-DSC com amostras que consistem em numerosos cristais individuais de cada composto sob atmosfera de N_2 com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, os cristais de 1 mostram duas grandes perdas de massa em cerca de 150 e 400°C . A primeira perda de massa entre 70 e 150°C corresponde à saída de uma molécula de água reticulada e uma molécula de água coordenada (3,58% medido, 3,70% calculado). Em seguida, o composto permaneceu estável até 350°C , para além do qual o composto foi decomposto. O composto 2 exibiu a primeira perda de massa, no intervalo de temperatura de $115\text{--}134^\circ\text{C}$, atribuída à liberação de cerca de oito moléculas de água (8,68% medido, 8,40% calculado). No intervalo de temperatura de $156\text{--}193^\circ\text{C}$, o composto sofreu a segunda perda de massa, a partir da saída das moléculas de água remanescentes e um

ligante acetato (13,61% medido, 13,87% calculado). O composto foi, em seguida, estável até 370°C, e depois disso ocorreu a decomposição. [35]

2.2.2. Síntese, estruturas e propriedades luminescentes de polímeros de coordenação de lantanídeos com caráter helicoidal. [37]

ZHOU *et al.* sintetizaram os compostos de fórmula $(\text{Him})_n[\text{Ln}(\text{ip})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Y}_2(\text{ip})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde Ln= La, Pr, Nd ou Dy; H2ip= ácido isoftálico; im= imidazol, os quais foram caracterizados por meio de: análise elementar; espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR); e análise de difração de raios-X de monocristais. Para a síntese de aproximadamente 0,5 mmol dos compostos, utilizou-se a proporção de 1:2:1 do lantanídeo para com o ácido isoftálico e imidazol, os quais foram preparados sob condições hidrotermais, sendo misturados à água (15 ml) e etanol (5 ml) em um recipiente de aço inoxidável revestido de Teflon por duas horas, ajustando o pH do sistema na faixa de 3-4 adicionando ácido nítrico, foram aquecidos sob pressão autógena a 160 °C por 72 horas e logo após resfriados em temperatura ambiente. Cristais poliédricos incolores foram obtidos para os compostos de lantânio e disprósio, o composto de praseodímio de cor verde-pálido, neodímio violeta-pálido e o composto de ítrio formou cristais incolores com uma “extremidade maior que a outra” (club-shaped). Também foi feita a síntese variando as condições de reação, faixa de pH para 5-6, obteve-se baixos rendimentos e quando utilizada a faixa 7-8 obteve-se os produtos em pó dos lantanídios que foram verificados por infravermelho. Para o ítrio (III) em condições análogas obteve-se o composto sem o ligante imidazol e não houve a formação de cristais.

Os compostos de lantanídeos apresentaram estrutura 3-D consistindo de três diferentes tipos de canais helicoidais. O composto de ítrio apresentou estrutura 2-D “como um favo de mel” fazendo uma rede de dois tipos de cadeias de quadruplos-helicoicoidal. **Figura 5.**

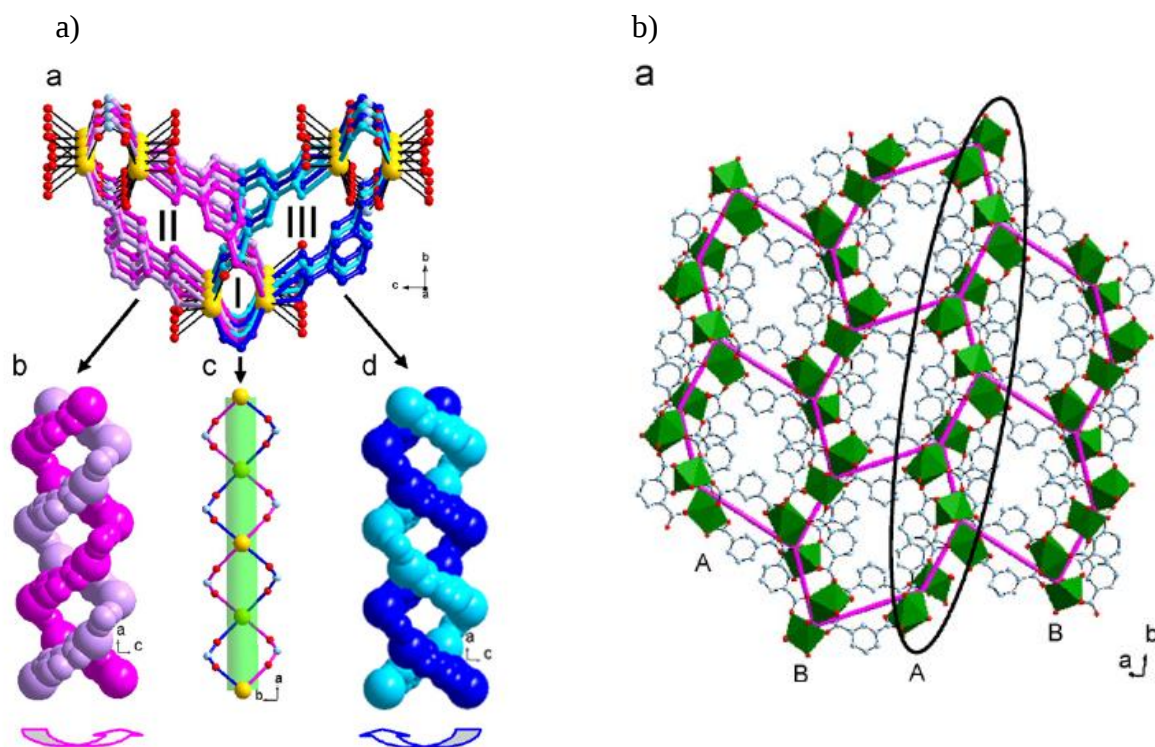


Figura 5: Representação esquemática das estruturas dos compostos de: **a)** La, Pr, Nd e Dy; **b)** Y. [36]

O levantamento de trabalhos publicados sobre compostos de coordenação com ligantes orgânicos revela o grande interesse no desenvolvimento destes tipos compostos por conta das possibilidades de aplicação nas áreas de catálise, armazenamento de gases, liberação controlada de fármacos, separação e purificação de gases, compostos luminescentes. Com base nesses estudos, este trabalho visa sintetizar novos compostos de isoftalatos de alguns lantanídeos pesados no estado sólido, e analisar o seu comportamento térmico, tipo de coordenação, identidade dos gases liberados durante a queima ou pirólise, para contribuir na continuidade dos estudos de novos compostos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

- Sintetizar os compostos de isoftalatos de lantanídeos pesados (Dy, Er, Tm, Yb, Lu) no estado sólido;
- Caracterizar os compostos utilizando as técnicas:
 - Técnicas termoanalíticas (TG-DSC, TG/DTG, TG-FTIR, DSC).
 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho;

3.2. Objetivos Específicos

- Confirmar a estequiometria dos compostos, assim como o número de águas de hidratação, a partir de cálculos na curva TG;
- Avaliar a estabilidade térmica dos compostos, realizando uma comparação das curvas TG em atmosfera oxidante (ar) e em atmosfera inerte (N₂);
- Identificar os gases gerados durante a queima e pirólise dos compostos utilizando técnica acoplada de TG-FTIR;
- Obter informações sobre as interações do metal com o ligante através da espectroscopia de absorção no infravermelho;

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese dos isoftalatos de Disprósio, Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio.

<i>REAGENTE</i>	<i>PROCEDÊNCIA</i>
<i>Ácido Isoftálico ($C_6H_4(COOH)_2$)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Disprósio III (Dy_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Disprósio III (Dy_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Érbio III (Er_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Túlio III (Tm_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Itérbio III (Yb_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Óxido de Lutécio III (Lu_2O_3)</i>	Sigma-Aldrich 99,9% de pureza
<i>Ácido Clorídrico</i>	Merck 36% de pureza
<i>Hidróxido de Sódio</i>	Merck 97% de pureza
<i>Nitrato de Prata</i>	Merck 99,5% de pureza

4.2. Preparo dos Sais de Cloretos de Lantanídeos

Os óxidos dos respectivos lantanídios foram pesados (aproximadamente 0,400 g), de forma que fosse produzido 1,00 grama do composto, baseado na estequiometria do composto anidro $Ln_2(\text{Isoftal})_3$, então colocados em béqueres de forma alta, onde foram dissolvidos com uma pequena quantidade (2 ml) de ácido clorídrico concentrado. Posteriormente, a solução foi colocada sob aquecimento à temperatura de 150°C até que houvesse a ebulição de cerca de 95% da solução. Após este processo, foi adicionado cerca de 20,0 ml de água destilada e o processo de ebulição foi repetido até que o excesso de HCl fosse eliminado. Foi adicionado água destilada destilada, completando um volume de 100 ml, e o pH da solução foi ajustado para um valor próximo de 6,0 com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

4.3. Preparo do Sal Isoftalato de Sódio

Duzentos mililitros de uma solução de ácido isoftálico de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada. Adicionando-se lentamente uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o intuito de neutralizar o ácido e obter a solução do sal de sódio. O pH da solução foi ajustado para 8,0, que de acordo com cálculos utilizando os pK_a 's ($\text{pK}_{a1} = 3,46$ e $\text{pK}_{a2} = 4,46$) do respectivo ácido. Valores próximos de pH 8, garantem a completa ionização do ácido isoftálico, logo reduzem o risco de contaminação do produto final pelo ácido protonado. Como pode ser visto no diagrama de espécies intermediárias do ácido isoftálico em relação ao pH na **figura 6**.

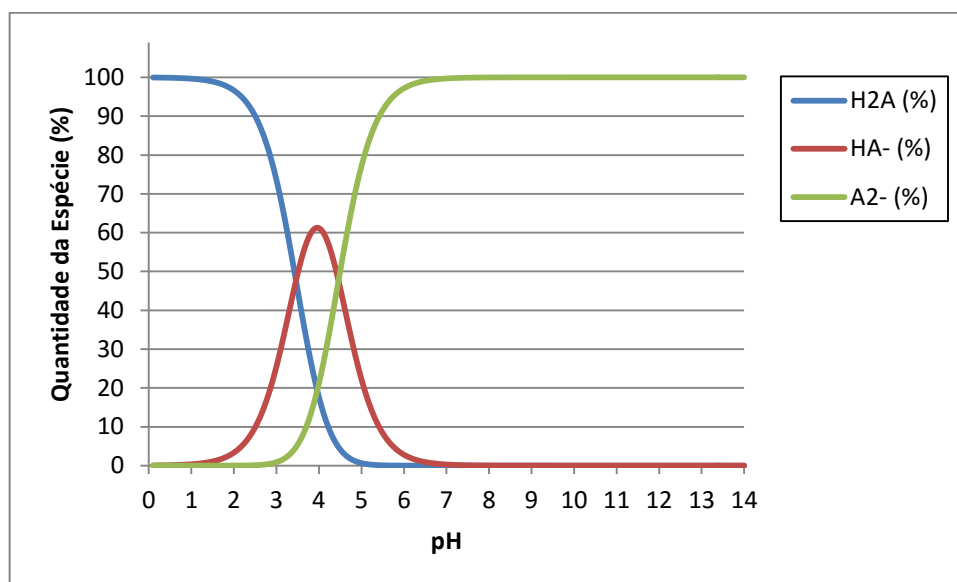


Figura 6: Diagrama de espécies intermediárias do ácido isoftálico em relação ao pH.

4.4. Preparo dos Sais Isoftalato de Lantanídeos

A solução de isoftalato de sódio foi adicionada às respectivas soluções de cloretos de lantanídeos até que não houvesse mais precipitação do composto sólido. Os pH's das soluções ajustados anteriormente garantiram que não houvesse a formação de contaminantes, tais como: o hidróxido do lantanídeo que poderia precipitar com um aumento de pH; a formação do ácido isoftálico, que é insolúvel em água.

O sistema resultante foi então deixado em repouso a temperatura ambiente por 24 horas para melhor sedimentação do precipitado. O precipitado resultante foi filtrado utilizando papel Whatman 40 (diâmetro do poro de $8 \mu\text{m}$) e lavado com água destilada, até a eliminação dos

íons cloreto (teste com AgNO_3). Os compostos foram secos, armazenados em dessecador contendo CaCl_2 anidro, até massa constante.

4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros do ácido isoftálico, do seu sal de sódio e dos compostos estudados foram obtidos utilizando o equipamento de FT-IR modelo Spectrum 100 da marca Perkin Elmer, que possui resolução de 4 cm^{-1} . Utilizou-se um acessório de reflexão atenuada (ATR), com janela de diamante/ ZnSe , faixa de varredura no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} com 16 varreduras. Controlado pelo software OMNIC da Thermo Fisher Scientific. Inc.

4.6. Análise Térmica

4.6.1. Termogravimetria e DSC simultâneo (TG-DSC) e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas simultâneas de TG-DSC foram obtidas através do aparelho termoanalítico TGA-DSC 1 da Mettler Toledo controlado por um software StarE da Mettler Toledo. O sensor de DSC é composto por seis termopares localizados diretamente abaixo de um suporte de cerâmica de proteção, que medem as temperaturas da amostra e de referência, fornecendo curvas DSC por meio de artifícios matemáticos.

As análises das amostras foram realizadas no intervalo de temperatura de 30 a 1000°C , em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera de ar sintético à 50 mL.min^{-1} e também em atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} . As massas de amostra utilizadas foram da ordem de 10 mg em cadinho de α -alumina.

4.6.2. Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises de termogravimetria acoplada à absorção na região do infravermelho permitem analisar os gases gerados durante as etapas de decomposição térmica dos compostos sintetizados.

As curvas TG-FTIR foram obtidas através do acoplamento do analisador térmico Mettler Toledo, modelo TG/DSC-1 a um espectrômetro Nicolet iS10 FT-IR, com transformada de Fourier, com célula gasosa e detector S KBr. Os espectros de infravermelho foram

registrados com 16 varreduras por espectro, a uma resolução de 4 cm^{-1} . Controlado pelo software OMNIC da Thermo Fisher Scientific Inc.

4.6.3. Calorimetria Exploratória Diferencial em Calorímetro

As curvas DSC foram obtidas através do equipamento DSC Q10 da TA Instruments, utilizando-se um intervalo de temperatura de 30 a 300°C , razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com fluxo de ar de atmosfera de ar sintético $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Controlado pelo software Thermal Solutions da TA Instruments. A calibração do sistema foi realizado utilizando-se um padrão de índio 99,999%, conforme as recomendações do fabricante.

As massas das amostras utilizadas foram em torno de 2,0 mg em cadinho de alumínio com tampa perfurada e como referência um cadinho vazio similar. Ambos os cadinhos foram posicionados sobre um sensor térmico, dentro de um calorímetro, onde foram realizadas as medidas de transferência de calor da amostra e a referência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

5.1.1 Ácido Isoftálico e Isoftalato de Sódio

O espectro de absorção na região do infravermelho do ácido isoftálico está apresentado na **figura 7**, o qual permitiu caracterizar suas principais bandas de absorção para fins de comparação com a espécie desprotonada e os compostos sintetizados.

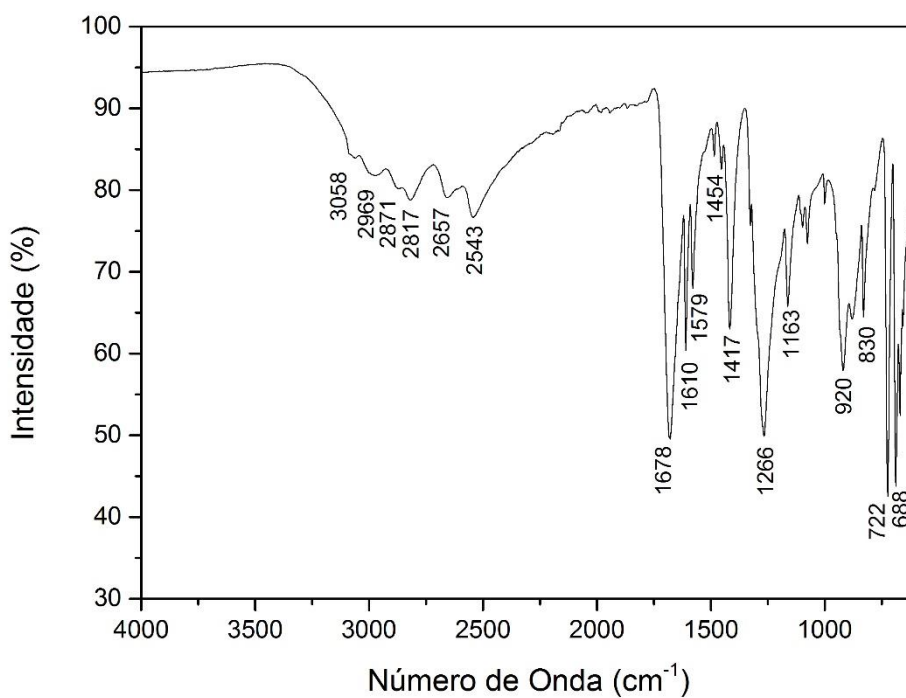


Figura 7: Espectros de absorção na região do Infravermelho do ácido Isoftálico.

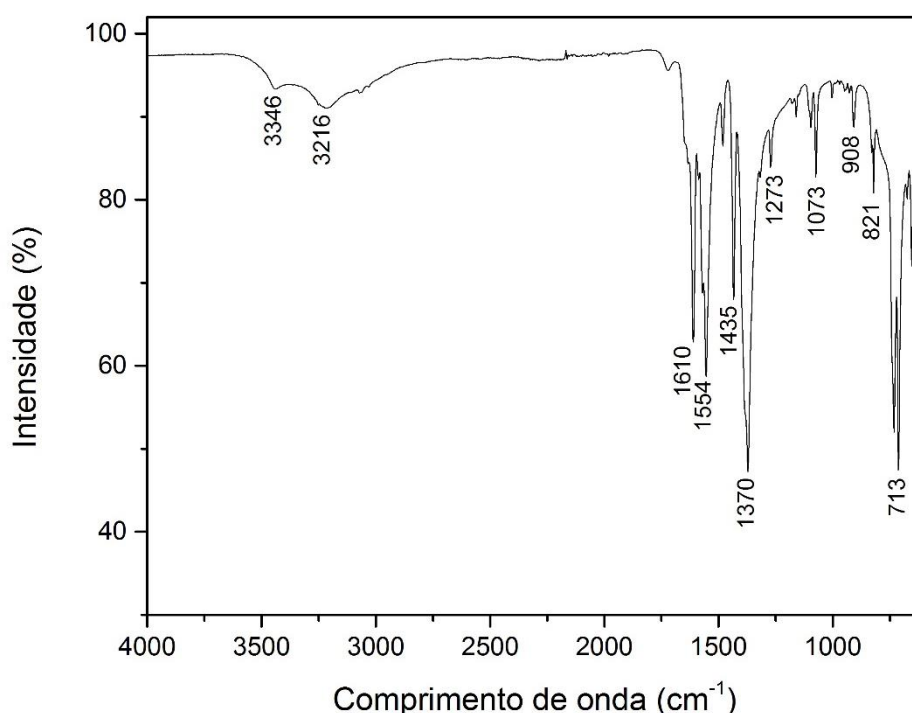


Figura 8: Espectros de absorção na região do Infravermelho do Isoftalato de sódio.

O espectro de infravermelho do ácido isoftálico apresenta um sinal intenso em 1678 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$), também apresenta uma banda de absorção ampla na faixa de $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ por conta das ligações de hidrogênio (O-H) presentes no dímero do ácido concentrado. O anel aromático é caracterizado pelos sinais em 1610 e 1453 cm^{-1} , que são característicos do estiramento simétrico do anel aromático ($\text{C}=\text{C}$). Os picos referentes ao estiramento das ligações $\text{sp}^2\text{ C-H}$, em torno de 3000 cm^{-1} , que estão sobrepostos pelo sinal analítico da banda de absorção da hidroxila. Os sinais observados na região em 920 , 830 e 722 cm^{-1} são referentes à deformação (fora do plano) da ligação ($=\text{C-H}$) característico de compostos meta-substituídos.

O espectro de absorção na região do infravermelho do sal de sódio, **na figura 8**, apresenta bandas já observadas no espectro do ácido isoftálico, e também bandas importantes referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos, o que permitirá sugerir o tipo de coordenação metal-ligante dos compostos sintetizados.

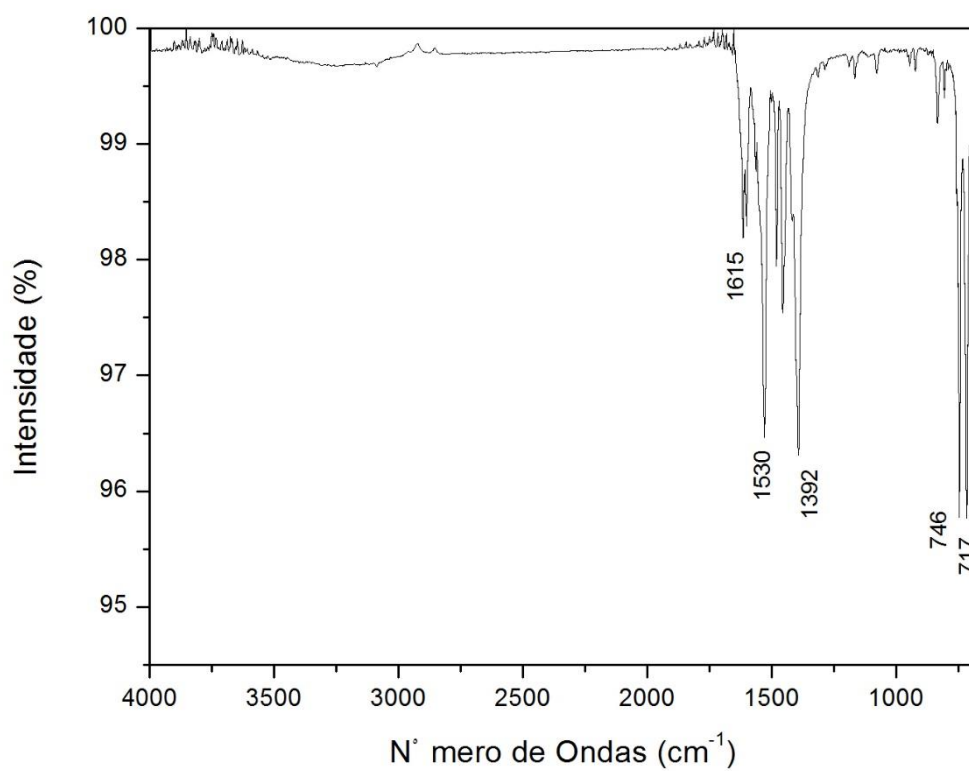
O sal de sódio apresenta bandas de absorção em 3346 e 3216 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação da hidroxila (O-H) das águas de hidratação, e picos em 1554 e 1370 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, do

grupo carboxilato (COO^-). Os demais picos observados são referentes ao anel aromático que continuam na mesma região observada para o ácido isoftálico

5.1.2 Isoftalato de Lantanídeos Pesados

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos sintetizados, apresenta-se nas **figuras 9, 10 e 11**, os quais apresentam uma banda de absorção ampla na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} referente à absorção do estiramento da ligação da hidroxila (O-H) das águas de hidratação dos compostos. As bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do ânion carboxilato são observadas na faixa de $1522\text{-}1530$ e $1392\text{-}1412$ respectivamente. Há maior atenção nesta região do espectro, pois através destes valores comparados aos do sal de sódio pode-se sugerir o tipo de coordenação metal-ligante. Outras bandas presentes no espectro, são referentes às observadas no espectro do ácido isoftálico.

a)



b)

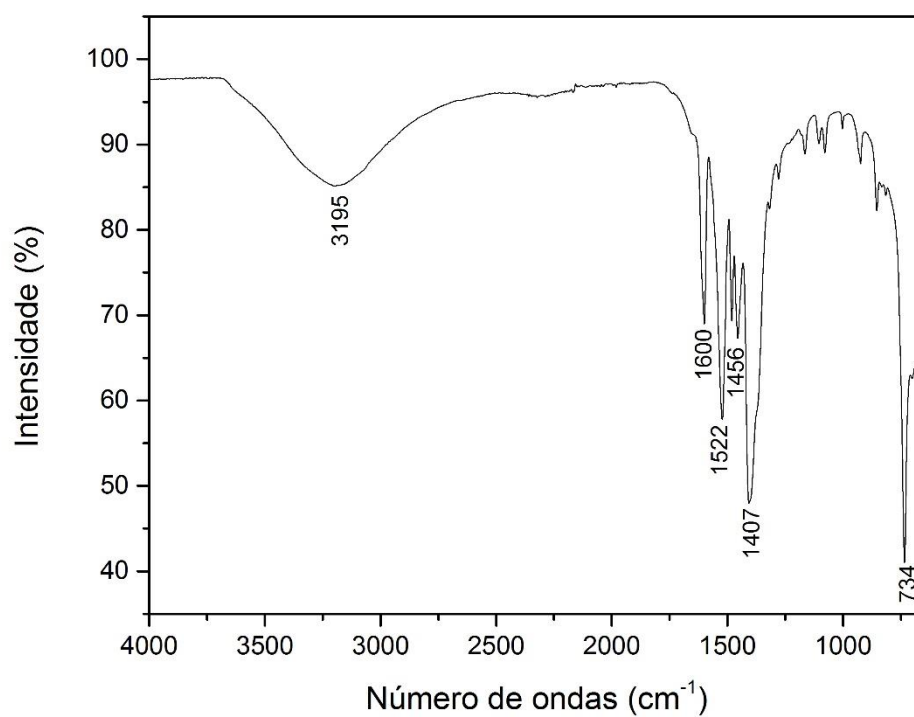
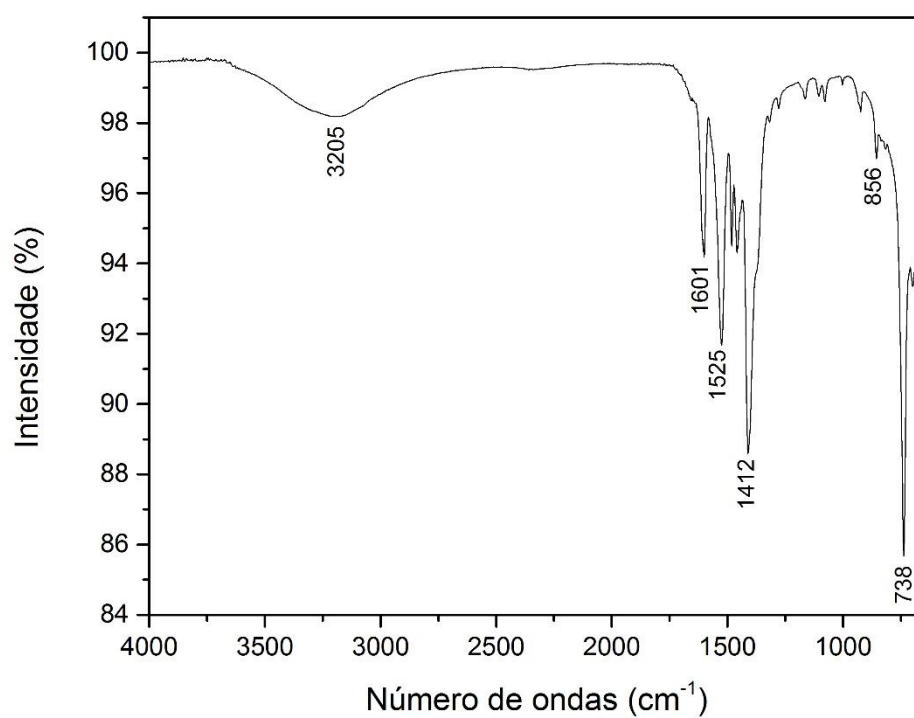


Figura 9: Espectro de absorção na região do Infravermelho do: a) Isoftalato de Disprósio; b) Isoftalato de Érbio.

a)



b)

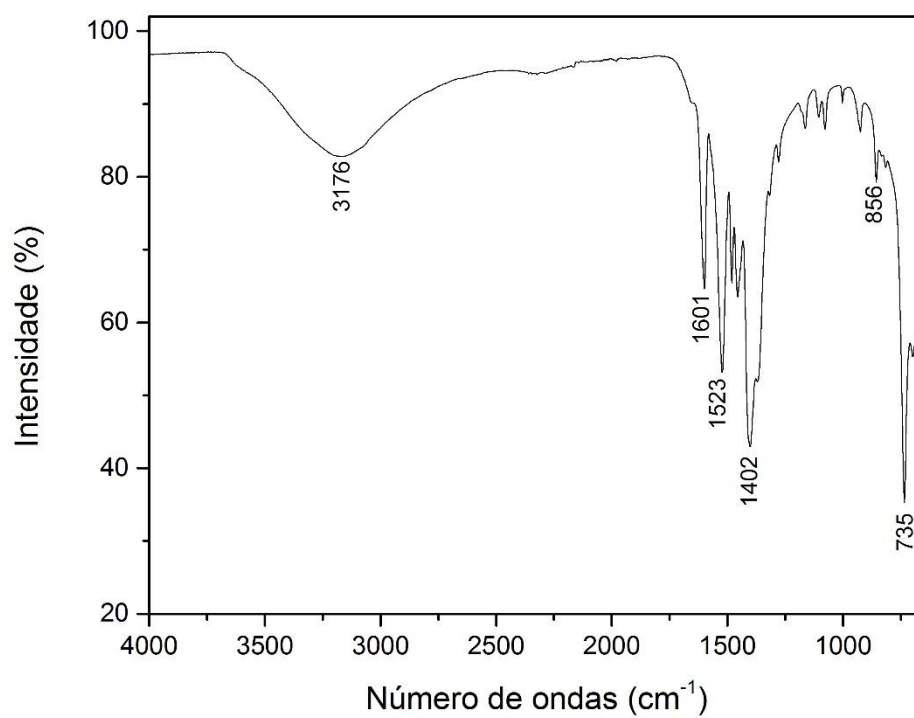


Figura 10: Espectros de absorção na região do Infravermelho dos: a) Isoftalato de Túlio; b) Isoftalato de Ítrbio.

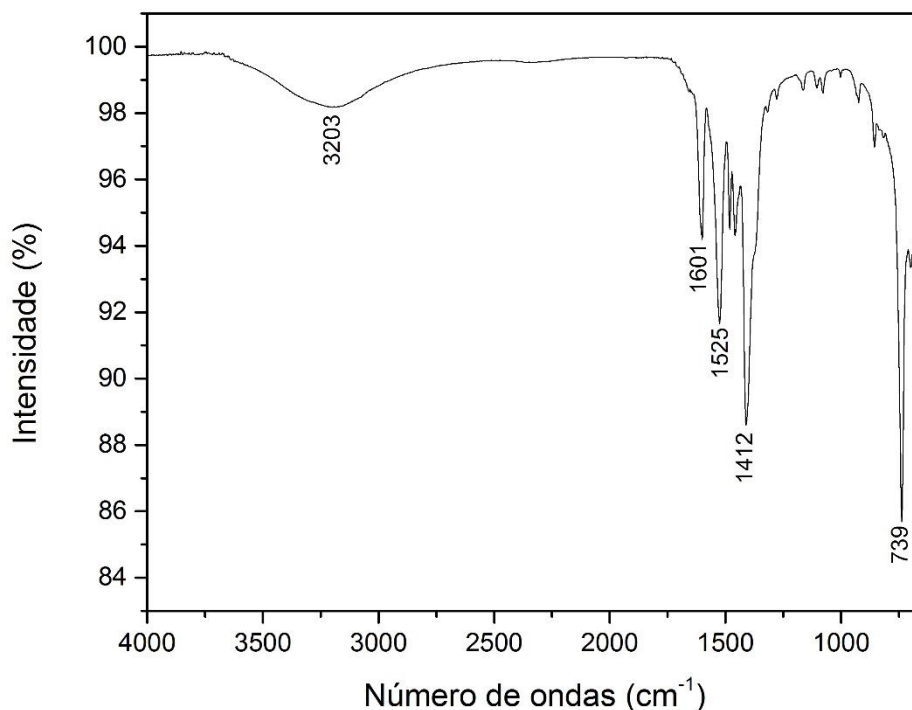


Figura 11: Espectros de absorção na região do Infravermelho do Isoftalato de Lutécio.

Deacon e Philips fizeram uma avaliação de espectros de infravermelho de uma grande variedade de complexos de acetato e trifluoroacetato de estruturas conhecidas e determinadas cristalograficamente propondo diretrizes para identificar o tipo de ligação entre o ânion carboxilato e uma espécie contendo metal a partir de espectros de infravermelho. Especificamente, considera-se as vibrações assimétricas e simétricas do grupo carboxilato, como uma propriedade denominada Delta (Δ), a partir da diferença entre os números de onda dos picos assimétricos e simétricos [$\Delta = (\nu_{as.}(\text{COO}^-) - \nu_{sym.}(\text{COO}^-))$] obtém informações sobre as alterações de ligação (**figura 12**). [39] Essa hipótese também foi estudada por Frank e colaboradores [40], para compostos de carboxilatos (acetato e formiato) em solução aquosa, e através de cálculos teóricos, utilizando modelagem *ab initio*, junto a medidas espectroscópicas, confirmaram a teoria de Deacon para diversos compostos e sugeriram que a variação do valor Δ se deve principalmente a variação dos ângulos dos grupos carboxilatos, de acordo com o tipo de coordenação metal ligante formada. [40]

Na **Tabela 2** são fornecidos os valores encontrados para a banda relativa à hidroxila das águas de hidratação, estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carboxilato e da propriedade Δ [$\nu_{assim.}(\text{CO}_2) - \nu_{sim}(\text{CO}_2)$] dos complexos metálicos.

Tabela 2. Dados espectroscópicos dos Isoftalatos de Na, Dy, Er, Tm, Yb, e Lu.

Composto	$\nu_{O-H(H_2O)}$	$\nu_{asim(COO)}$	$\nu_{sim(COO)}$	$\Delta\nu(\nu_{asim} - \nu_{sim})$
Na ₂ (Isof)	3216	1554	1370	184
Dy ₂ (Isoftal) _{3.4,5} H ₂ O	3000-3500	1530	1392	138
Er ₂ (Isoftal) _{3.9} H ₂ O	3195	1522	1407	115
Tm ₂ (Isoftal) _{3.8,5} H ₂ O	3205	1525	1412	113
Yb ₂ (Isoftal) _{3.8} H ₂ O	3176	1523	1402	121
Lu ₂ (Isoftal) _{3.9} H ₂ O	3203	1525	1412	113

(L)= Isoftalato; m= média; s= forte; $\nu_{OH}(H_2O)$ = frequência da deformação da ligação do grupo hidroxila, $\nu_{sym}(COO^-)$ e $\nu_{as}(COO^-)$ = frequência do estiramento da ligação simétrica e assimétrica do grupo carboxilato.

O valor de Δ para a ligação monodentada (também conhecida como unidentada), Δ aumenta muito em comparação com o ânion livre (iônica); para ligações quelantes bidentadas, Δ diminui; e, para ligações bidentadas em ponte, Δ é muito maior que o observado para ligações bidentadas e próximos ao observado para o ânion livre.

Frank e colaboradores propuseram que o valor da propriedade Δ está relacionada com o tipo de interação entre o metal e o ligante, os tipos de ligação estão apresentados na **figura 12**. [40, 41]

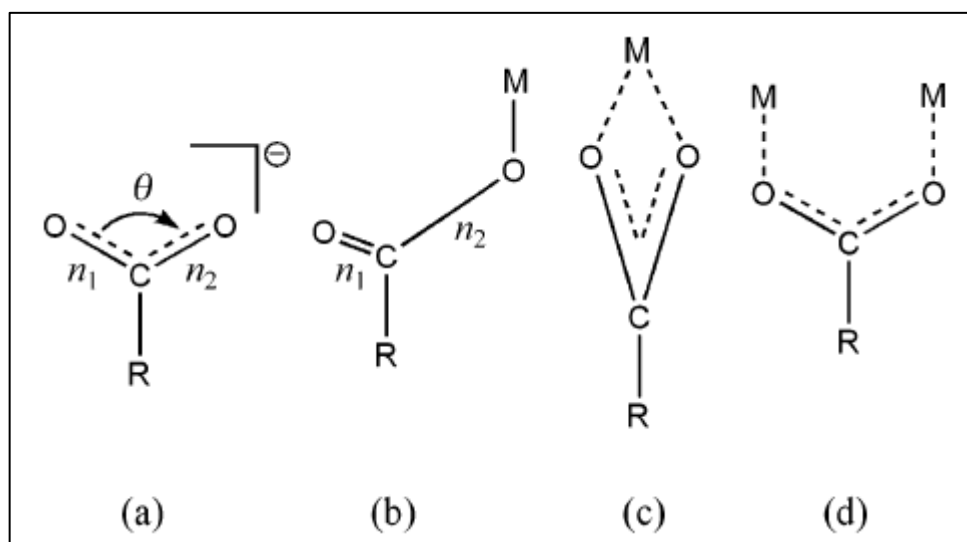


Figura 12: Geometrias e tipos de ligação metal – ligante: a) ânion livre (iônico) em solução aquosa, em que n_1 e n_2 são aproximadamente iguais. b) ligação monodentada, em que um átomo de oxigênio está ligado ao cátion de um metal; n_1 é o comprimento da ligação do oxigênio não ligado (mais curto) e n_2 é o comprimento do oxigênio ligado ao cátion de metal (mais longo). c) ligação quelante bidentado, onde ambos os átomos de oxigênio de ligação do cátion de metal, d) ligação bidentada de ponte, em que um cátion de metal está ligado a cada átomo de oxigênio. [39]

Nos compostos estudados neste trabalho foram observados que os valores de $\Delta [v_{\text{assim.}}(\text{CO}_2) - v_{\text{sim}}(\text{CO}_2)]$ dos complexos metálicos estudados estão condizentes aos valores observados para compostos bidentados coordenados em ponte, pois de acordo com a tabela 2, os valores de Δ são menores do que para o composto de natureza iônica, porém muito maiores do que o valor de Δ para compostos bidentados quelantes.

Em outro trabalho, os autores identificaram a coexistência de mais de um modo de coordenação. Zhou e colaboradores reportaram os compostos de isoftalato de gadolínio ($[\text{Gd}_2(\text{isofthal})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) e Neodímio ($[\text{Nd}_2(\text{isofthal})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$), os quais são caracterizados pela coexistência da interação metal-ligante nos modos bidentado e tridentado. Os espectros de infravermelho dos compostos de gadolínio e neodímio apresentaram bandas características do grupo carboxilato, onde as bandas para Gd estão em 1545 e 1452 cm^{-1} para os estiramentos assimétricos e 1389 cm^{-1} para o estiramento simétrico. Similarmente no Nd, as bandas são observadas em 1531, 1456 e 1390 cm^{-1} , respectivamente. A diferença entre os números de onda dos picos assimétricos e simétrico são 156 e 63 cm^{-1} para o composto de gadolínio, e 141 e 66 cm^{-1} para o composto de neodímio, os quais são atribuídos à coexistência dos modos de coordenação bidentada e tridentada. [34]

Para os compostos estudados neste trabalho não foi observado a presença de mais um pico referente ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato, para isto foi feita uma comparação na região de maior interesse (entre 1650 e 1250 cm^{-1}) do espectro do sal de sódio e dos compostos sintetizados. Como pode ser visto **na figura 13**.

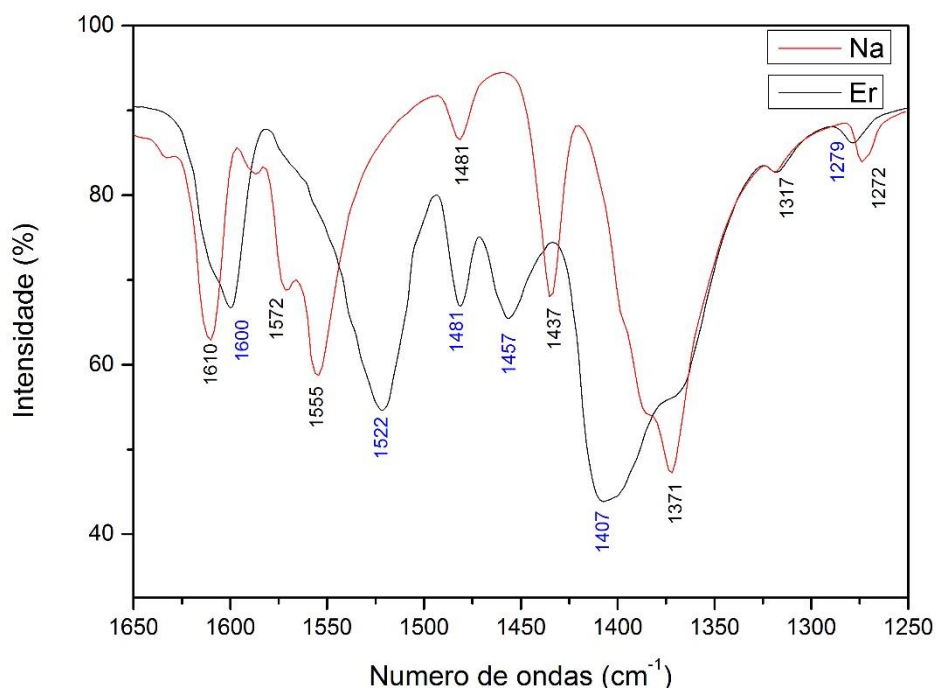


Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho na região entre 1650 e 1250 cm^{-1} do isoftalato de sódio (vermelho) e do composto isoftalato de érbio (representativo dos compostos sintetizados).

O espectro do composto sintetizado apresenta, em relação ao espectro do sal de sódio, deslocamentos da região dos picos, diferença nas intensidades de absorção, porém não apresenta picos que podem ser atribuídos à mais um estiramento assimétrico do grupo carboxilato. Portanto, os compostos sintetizados neste trabalho possuem modo de coordenação diferente dos modos observados para os compostos de Zhou, o que pode ser atribuído à diferença na natureza do lantanídeo e/ou por conta do método da síntese.

5.2 Análise Térmica

Através das técnicas térmicas de análise, foi possível informações sobre a estabilidade dos compostos, eventos térmicos relacionados a fenômenos físicos e químicos, identificação dos gases gerados utilizando técnica acoplada, as entalpias médias de desidratação, a confirmação das estequiometrias dos compostos e águas de hidratação.

Para verificação das águas de hidratação e estequiometria dos compostos, utilizou-se a técnica descrita abaixo a partir da curva TG do composto de túlio. **Figura 14:**

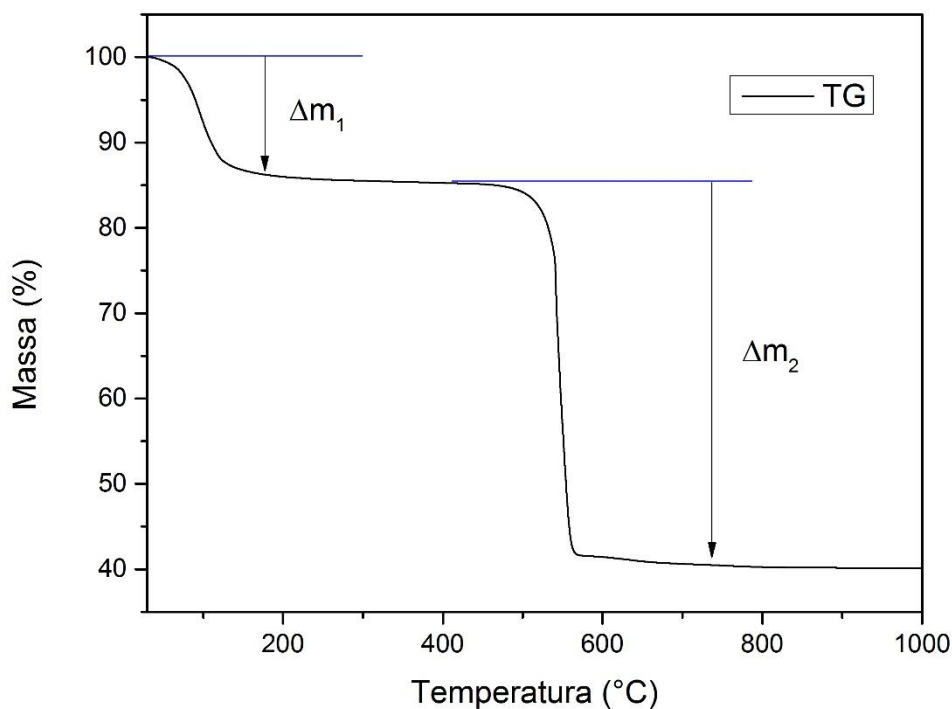


Figura 14: Curvas TG do composto isoftalato de túlio (representativo dos compostos sintetizados) obtido utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético a $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$, cadinho de α -alumina.

$$\Delta m_1 = 16,66\%$$

$$\Delta m_2 = 44,48\%$$

$$\text{Resíduo final} = 38,56\%$$

Admite-se que, conforme trabalhos publicados e os estados de oxidação do metal e ligante, a fórmula molecular dos compostos seja $\text{Ln}_2(\text{Isoftal})_3.n\text{H}_2\text{O}$ e o resíduo formado seja o Tm_2O_3 . Logo: $\text{Ln}_2(\text{Isoftal})_3.n\text{H}_2\text{O}$ equivale à 100% da massa. Sabendo que a primeira perda de massa corresponde a desidratação, o composto desidratado corresponde ao valor da subtração da massa total (100%) pela primeira perda de massa (Δm_1). [41]

Ln₂(Isoftal)₃		Δm₁ (H₂O)
83,44%	=	16,66%
826,85 g.mol ⁻¹		X

X= 165, 09 g.mol ⁻¹

$$n = X / MM_{H_2O}$$

$$n = 165,09 / 18,02$$

$$n = 9,16 \text{ moléculas de } H_2O, \text{ então } n = 9H_2O$$

O procedimento é análogo para a confirmação do óxido e da matéria orgânica oxidada.

Resíduo Tm₂O₃ (teórico)		Composto teórico Tm₂(Isoftal)₃.9,5H₂O
% teórica	=	100%
382,52 g.mol ⁻¹		989,03 g.mol ⁻¹

% teórica= 38,70 %

Percentual de M. O. oxidada		Composto teórico Tm₂(Isoftal)₃.9 H₂O
% teórica	=	100%
444,36 g.mol ⁻¹		989,03 g.mol ⁻¹

% teórica= 44,92 %

Os percentuais de águas de hidratação (teórico: 16,39%), resíduo teórico e matéria orgânica oxidada (M. O.) são bastante próximos dos encontrados na curva TG (16,66% para Δm₁; 44,48% para Δm₂; e 38,56%). Portanto o erro foi de 0,27% para o processo de desidratação; 0,44% para a oxidação da matéria orgânica; e 0,14% para o resíduo final. O que é aceitável (menor que 0,5%) tendo em vista as faixas de incerteza dos equipamentos utilizados.

As fórmulas moleculares com suas respectivas águas de hidratação, os resíduos finais formados, as perdas de massas calculadas e da TG dos compostos analisados em atmosfera de ar sintético estão apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Resultados termoanalíticos dos $\text{Ln}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético.

Compostos	H ₂ O (%)		Ligante (%)		Resíduo (%)		Resíduo
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	
$\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	9,02	8,80	49,45	49,22	41,52	41,97	Dy_2O_3
$\text{Er}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	14,05	14,19	46,19	45,87	39,76	40,16	Er_2O_3
$\text{Tm}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$	15,57	15,29	45,17	45,67	39,26	39,04	Tm_2O_3
$\text{Yb}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14,66	14,68	45,21	44,89	40,13	40,35	Yb_2O_3
$\text{Lu}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	16,14	16,29	44,22	43,77	39,64	39,54	Lu_2O_3

Ln= Lantanídeos; Isoftal= isoftalato.

5.2.1 Curvas TG-DTG, TG-DSC dos Compostos Sintetizados

As curvas dos compostos sintetizados foram feitas em atmosfera de ar sintético e também utilizando uma atmosfera inerte, de nitrogênio gasoso, para que fosse possível mais informações sobre a estabilidade térmica dos compostos. **Figuras 15 a 23**.

Em todos os compostos a primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG, associada aos picos endotérmicos na curva DSC é atribuída ao processo de desidratação. Os compostos apresentam um patamar estável, que precede as decomposições térmicas após a desidratação, mostrando que o composto anidro apresenta estabilidade térmica até o processo de decomposição.

Na decomposição térmica dos compostos anidros, as curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético apresentam perdas de massa em pelo menos duas etapas sobrepostas e consecutivas para o composto de disprósio, enquanto que para os outros compostos o processo é caracterizado por um pico fino intenso, sugerindo que pode ocorrer em etapa única de forma rápida.

Os compostos analisados em atmosfera de nitrogênio apresentam mecanismo de desidratação igual ao observado na análise em atmosfera de ar do composto de disprósio, enquanto que para os outros compostos indica que o processo ocorre de forma mais lenta, precisando de intervalos maiores de temperatura. Após desidratados apresentam três etapas para o composto de disprósio, com formação de intermediário e resíduo final Dy_2O_3 , enquanto que

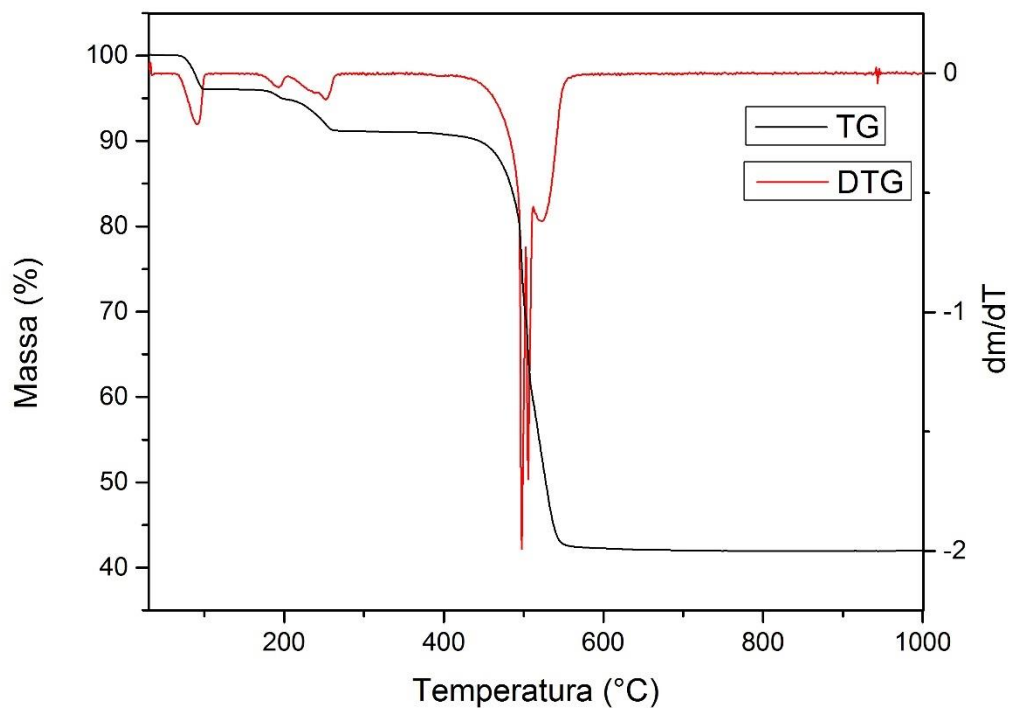
para os outros compostos, as curvas TG-DSC têm perfil idêntico, apresentando pelo menos duas etapas de degradação sem a formação do resíduo final até a temperatura de 1000°C.

Os compostos serão discutidos de acordo com as similaridades das curvas TG-DTG e TG-DSC.

5.2.1.1 Composto de Disprósio

As curvas TG-DTG e TG-DSC do isoftalato de disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ encontram-se nas **figuras 15 e 16** respectivamente, (a) atmosfera oxidante de ar sintético; (b) atmosfera inerte de nitrogênio.

a)



b)

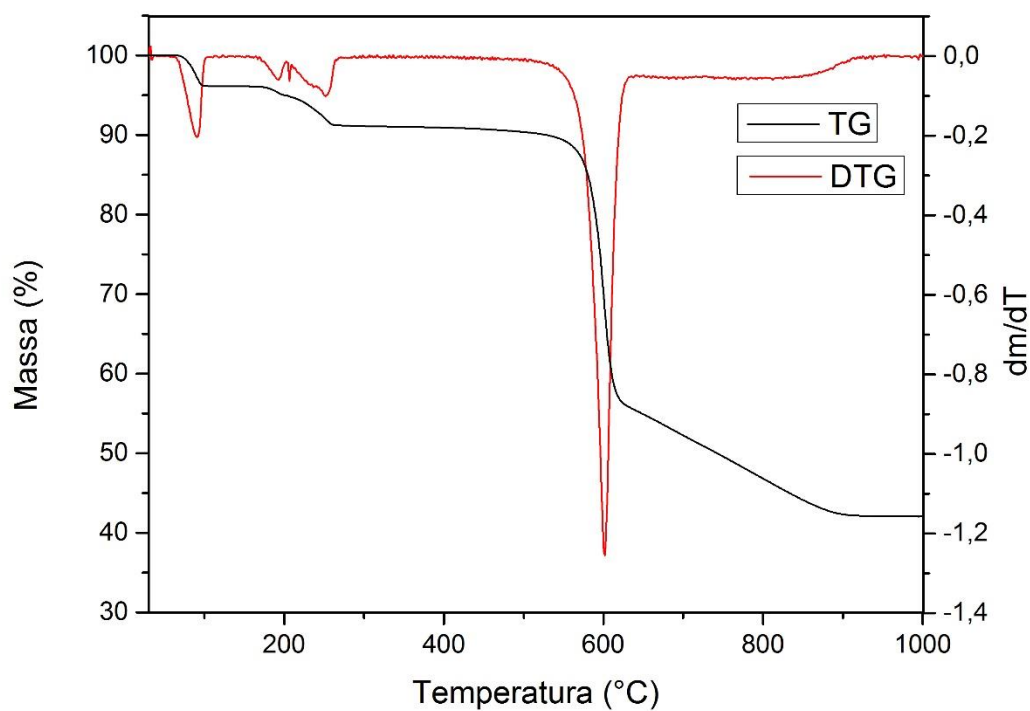
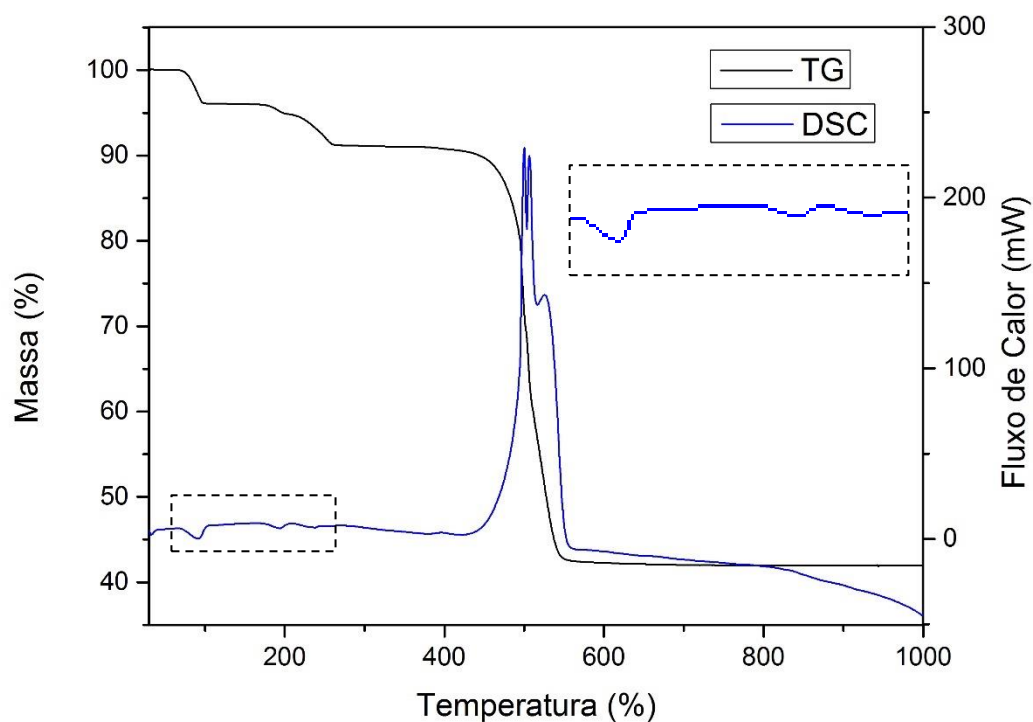


Figura 15: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Disprósio [Dy₂(Isoftal)_{3.4,5}H₂O] obtidas utilizando razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min⁻¹; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min⁻¹.

a)



b)

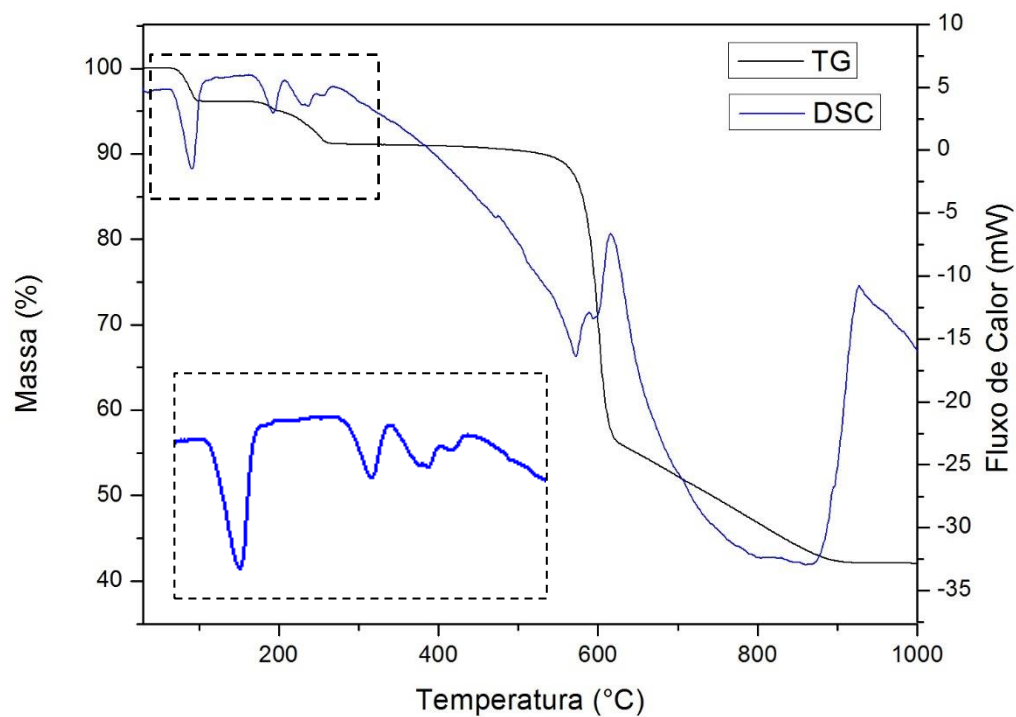


Figura 16: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os intervalos de temperatura, e as perdas de massa observadas em cada etapa das curvas TG em atmosfera de ar sintético e N₂, bem como as temperaturas dos picos observados nas curvas DSC dos compostos de Dy, Er, Tm, Yb e Lu encontram-se na **Tabela 4**.

Tabela 4: Intervalo de temperatura θ , temperatura dos picos (°C), e entalpia observadas para as curvas do Isoftalato de disódio Dy₂(Isoftal)_{3.4}.5H₂O.

Compostos		Etapas		
		Primeira	Segunda	Terceira
Dy ₂ (Isoftal) _{3.4} .5H ₂ O				
Atmosfera de ar	θ °C	62-104	159-273	402-576
	Pico (°C)	92 (endo)	192, 229 (endo)	501, 507, 527 (exo)
Atmosfera de N ₂	θ °C	60-104	167-271	508 - 861
	Pico (°C)	92 (endo)	229, 237 e 253 (endo)	572 (endo); 587 e 617 (exo)

O composto analisado em ambas as atmosferas apresenta pelo menos duas etapas de desidratação, sendo que a primeira perda de massa ocorre entre 62 e 104°C em, neste intervalo, na curva TG, ocorre a perda de 3,91% da massa do composto que está associada a perda de 2 moléculas de água (calc. = 4,01%) com a ocorrência de um pico endotérmico em 92°C na curva DSC seguido da formação de um patamar de estabilidade, indicando que o composto semi-hidratado pode ser isolado, e que essas 2 moléculas de água estão interagindo mais fortemente que as demais. Uma ou mais perdas de massas ocorrem consecutivamente entre 159°C e 273°C. A curva DTG indica que há pelo menos dois picos, etapas consecutivas e sobrepostas, visto que a curva DTG não retorna a sua linha de base (derivada igual a zero). Nesta etapa ocorre a perda de 4,48% que são atribuídas a perda de 2,5 moléculas de água (calc. = 5,00%), com picos endotérmicos em 192 e 229°C.

O composto desidratado apresenta estabilidade térmica até 402°C. A etapa de degradação da matéria orgânica em atmosfera de ar apresenta pelo menos três eventos com liberação de calor (exotérmicos), caracterizados pelos picos na curva DSC em 501, 507 e 525°C que aparecem de forma consecutiva e sobreposta, enquanto que na curva TG apresenta uma única perda de massa (TG= 49,22%; calc. 49,45%), indicando que a oxidação da matéria orgânica ocorre rapidamente sem a formação de intermediário estável, com formação do

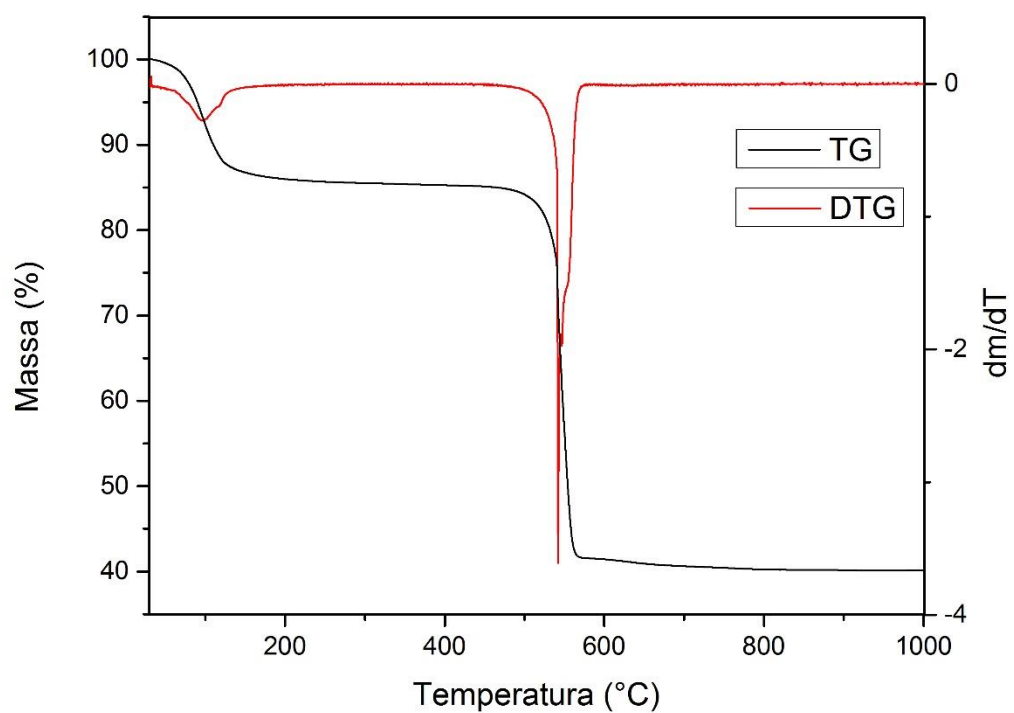
resíduo final a 576°C, restando 41,97% (TG) (calc.= 41,52%) de massa que corresponde a massa molar do respectivo óxido Dy₂O₃, já observado em outros trabalhos envolvendo lantanídeos. [42]

As curvas TG-DSC e TG-DTG do composto analisado em atmosfera de N₂ apresenta maior estabilidade do composto anidro (atmosfera de ar: 402°C; atmosfera de nitrogênio: 508°C). A degradação do ligante apresenta duas etapas de perda de massa com formação de um intermediário a 617°C. Inicialmente ocorre uma diminuição do fluxo de calor, o que indica absorção de calor (evento endotérmico) com pico em 572°C, atribuído à pirolise do composto, seguido de um evento endotérmico de baixa intensidade a 587°C e pico exotérmico a 617°C formando o intermediário carbonato de disprósio [Dy₂(CO₃)₃] com 55,92% de massa restante na curva TG e com valor teórico de 56,21%, havendo diminuição no fluxo de calor atingindo menor valor em 861°C, seguido de pico exotérmico na formação do resíduo final Dy₂O₃ a 928°C com massa restante de 41,52% (TG); 41,97% (calc.).

5.2.1.2 Composto de Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio

As curvas TG-DTG e TG-DSC dos compostos de érbio, túlio, itérbio e lutécio encontram-se nas **figuras 17 e 18; 19 e 20; 21; 22 e 23** respectivamente, sendo as figuras com indicações em (a) para análises em atmosfera oxidante de ar sintético; e (b) para atmosfera inerte de nitrogênio.

a)



b)

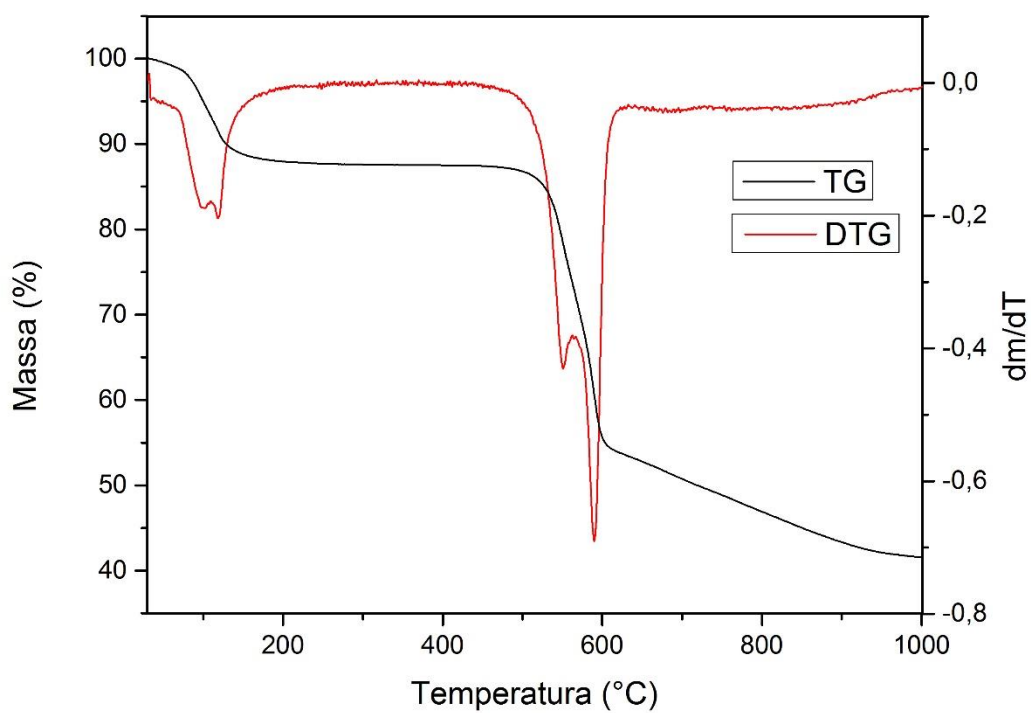
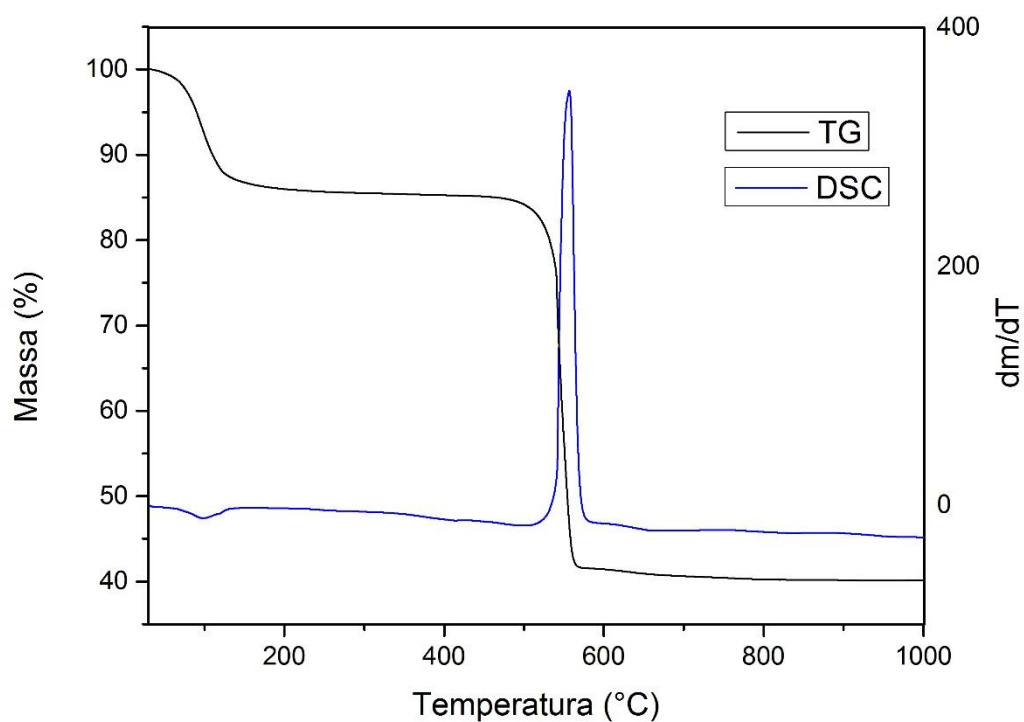


Figura 17: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Érbio $[\text{Er}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

a)



b)

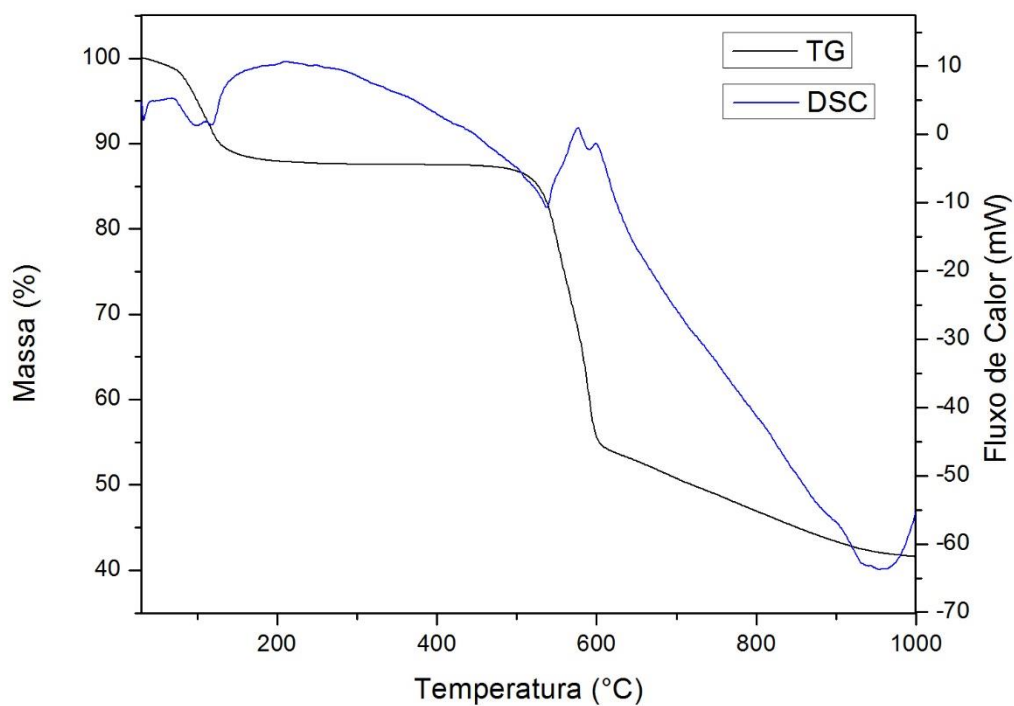
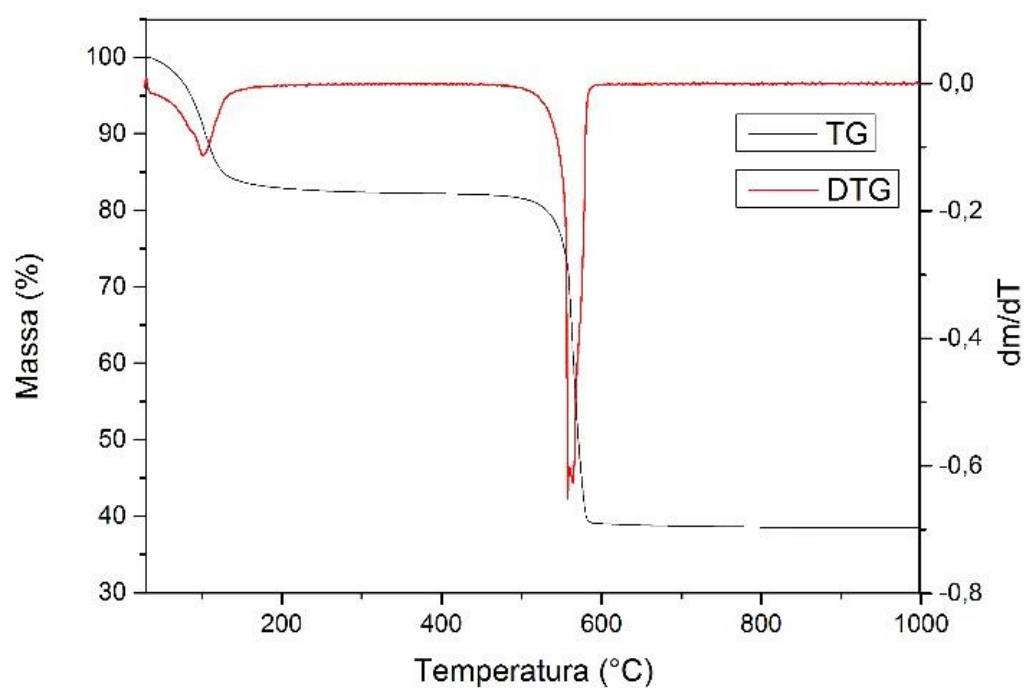


Figura 18: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Érbio $[\text{Er}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nitrogênio a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

a)



b)

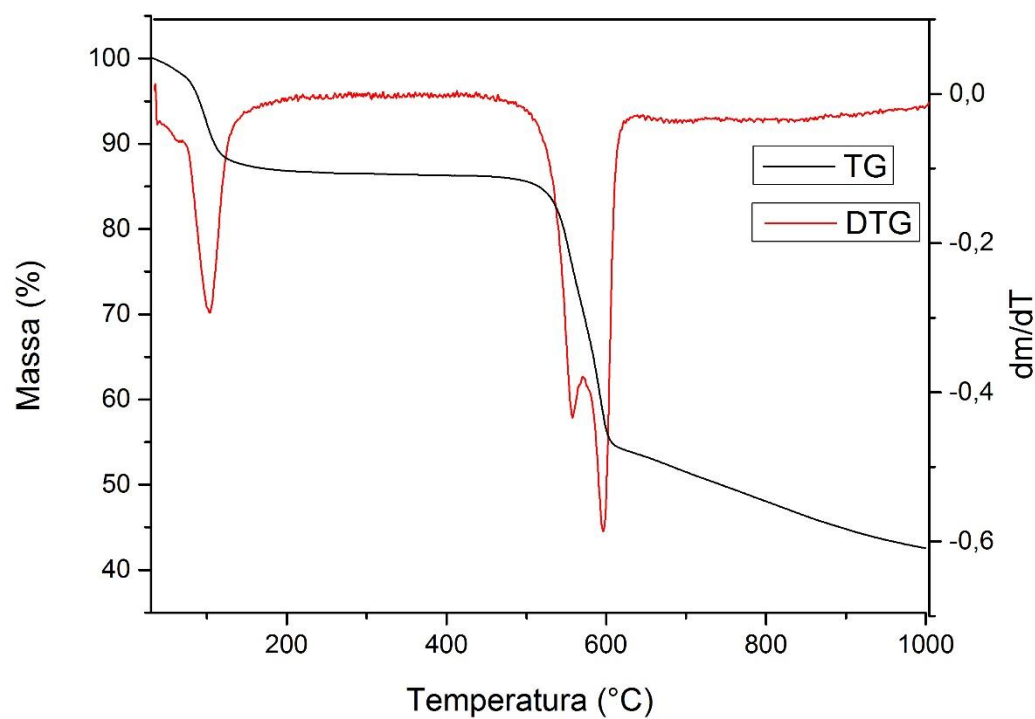
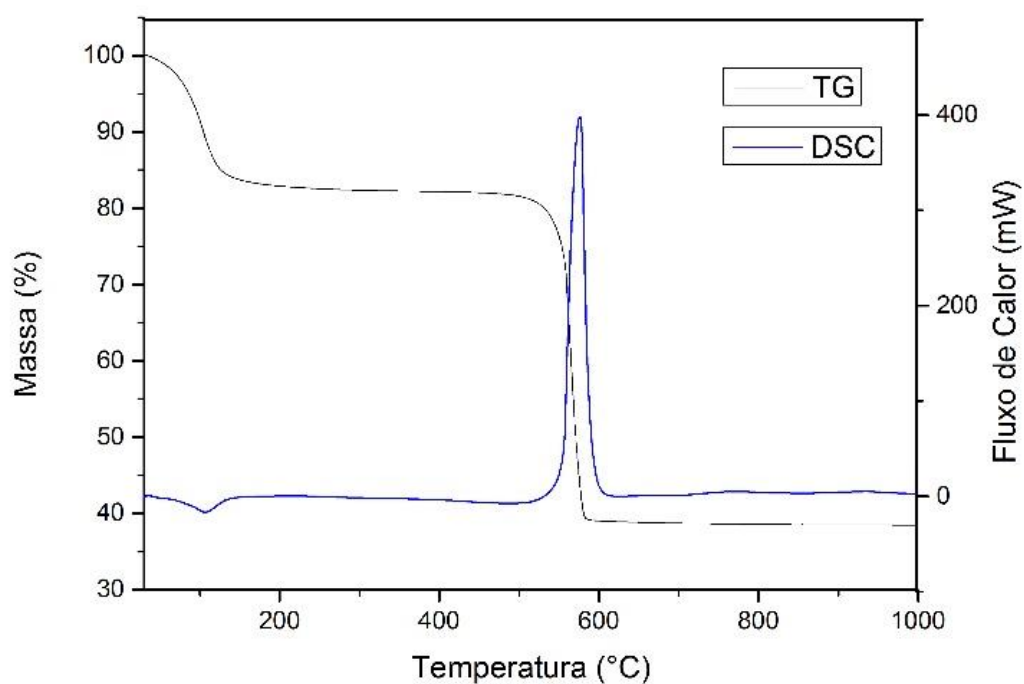


Figura 19: Curvas TG-DTG do Isofthalato de T lio [$\text{Tm}_2(\text{Isofthal})_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; b) atmosfera de nit g nio a $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

a)



b)

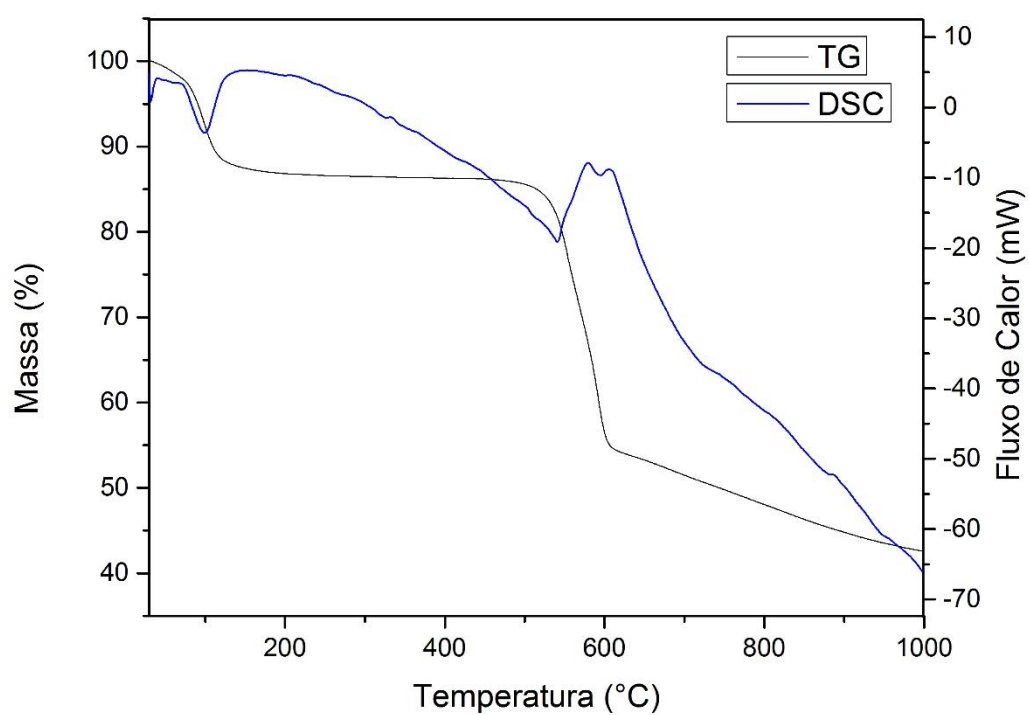
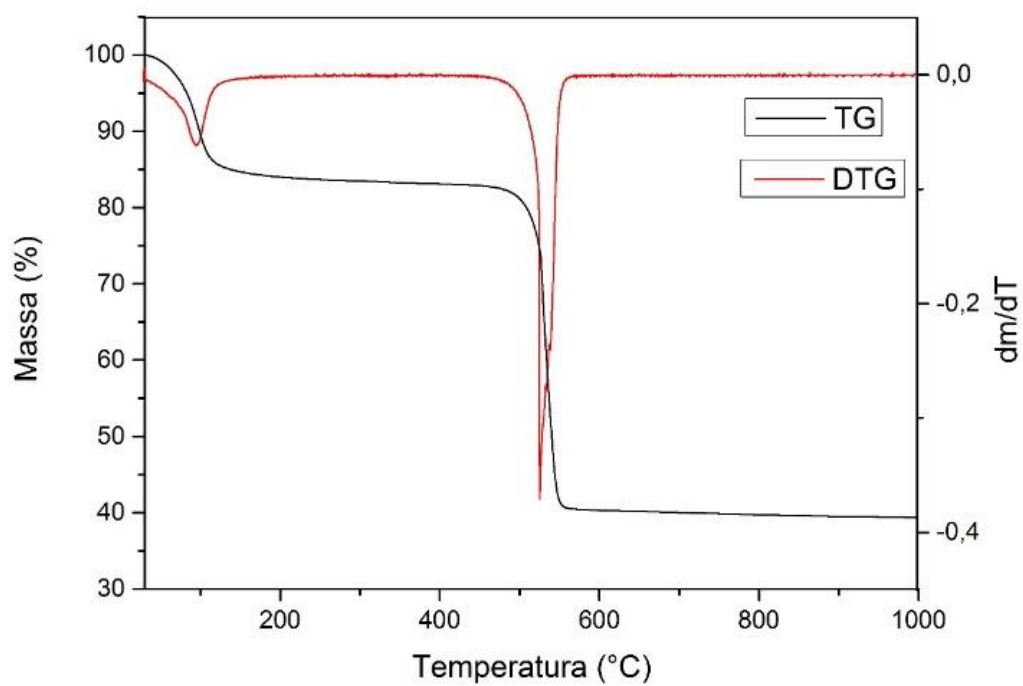


Figura 20: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Túlio $[\text{Tm}_2(\text{Isoftal})_{3.8,5}\text{H}_2\text{O}]$ obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min^{-1} ; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} .

a)



b)

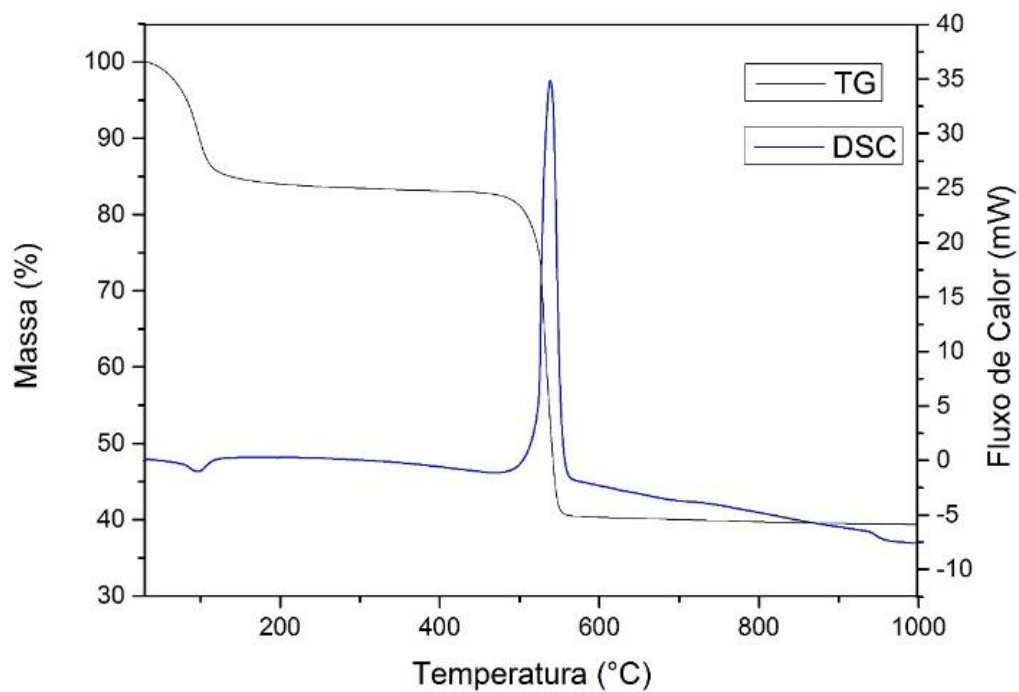
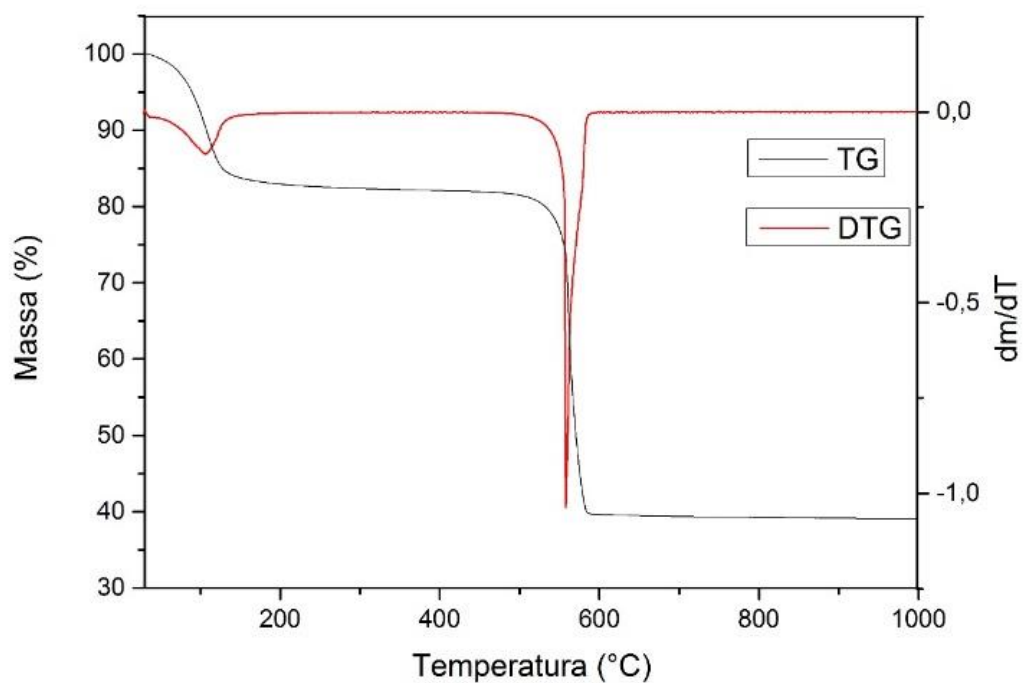


Figura 21: Curvas TG, DTG, DSC do Isoftalato de Itérbio obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético à 50 mL.min^{-1} , cadinho de α -alumina. a) Curvas TG-DTG; b) Curvas TG-DSC.

a)



b)

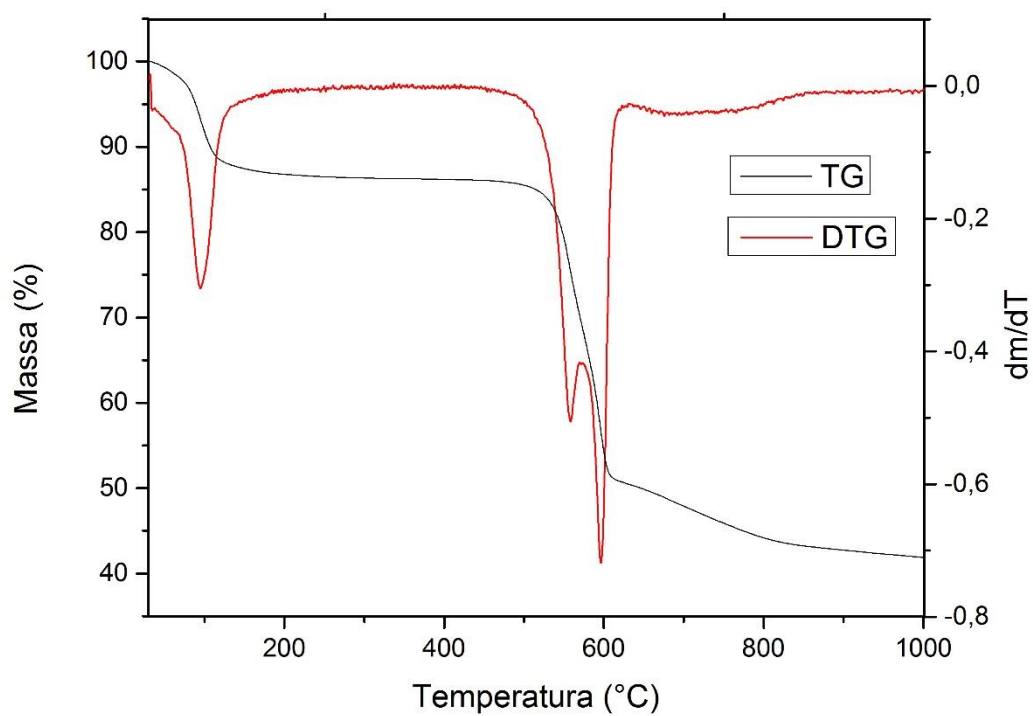
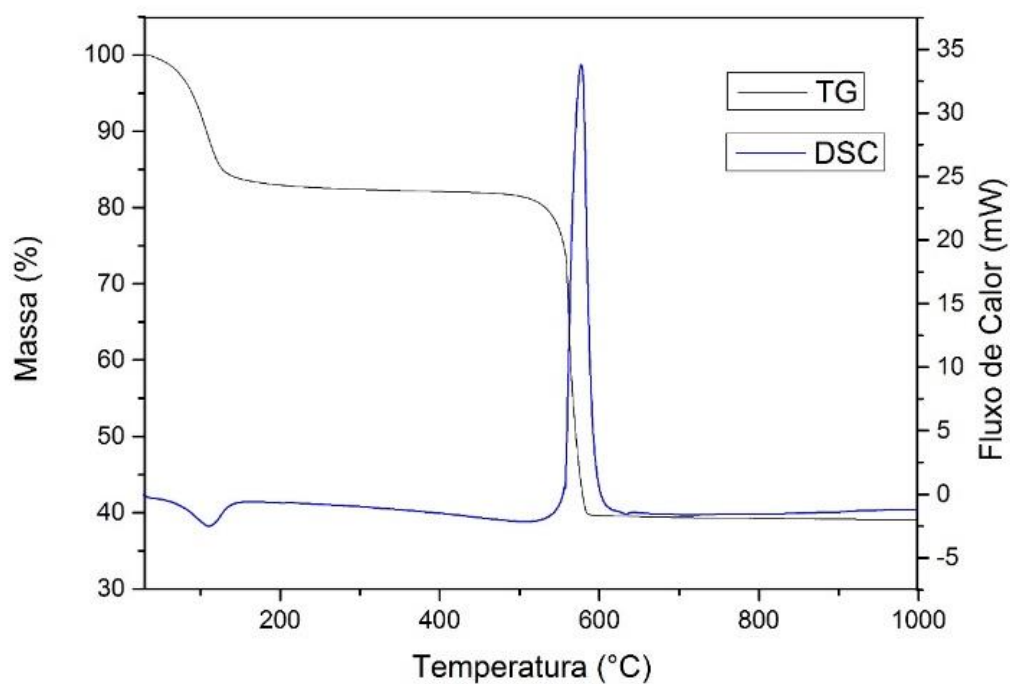


Figura 22: Curvas TG-DTG do Isoftalato de Lutécio [$\text{Lu}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min^{-1} ; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} .

a)



b)

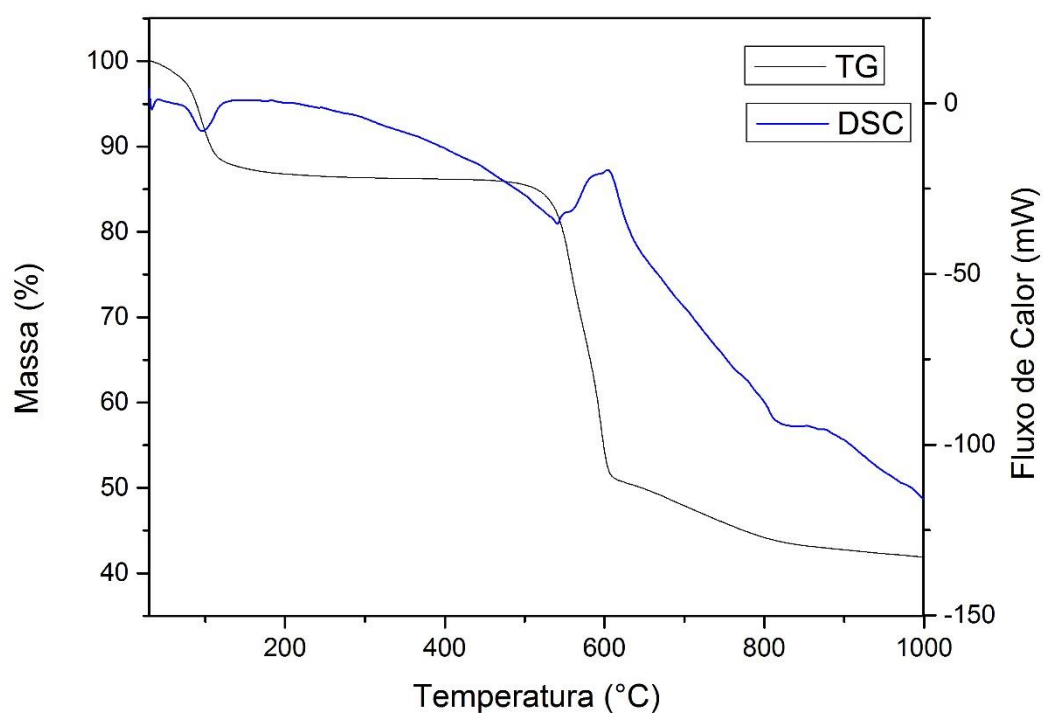


Figura 23: Curvas TG-DSC do Isoftalato de Lutécio [$\text{Lu}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] obtidas utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de α -alumina, em: a) atmosfera de ar sintético a 50 mL.min^{-1} ; b) atmosfera de nitrogênio a 50 mL.min^{-1} .

Os intervalos de temperatura, e as perdas de massa observadas em cada etapa das curvas TG em atmosfera de ar sintético, bem como as temperaturas dos picos observados nas curvas DSC dos compostos de Dy, Er, Tm, Yb e Lu encontram-se na **Tabela 5**.

Tabela 5: Intervalo de temperatura θ , temperatura dos picos ($^{\circ}\text{C}$), e entalpia observadas para cada etapa das curvas TG-DTG e TG-DSC.

Compostos		Etapas		
		Primeira	Segunda	Terceira
Er₂(Isoftal)_{3.7}5H₂O				
Atmosfera de ar	θ $^{\circ}\text{C}$	34-165	476-581	
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	94 (endo)	552 (exo)	
Atmosfera de N ₂	θ $^{\circ}\text{C}$	38-201	474-622	622- >1000
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	111 (endo)	538 (endo)	956 (endo)
			578 (exo) 599 (exo)	
Tm₂(Isoftal)_{3.8}5H₂O				
Atmosfera de ar	θ $^{\circ}\text{C}$	44-136	463-597	
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	108 (endo)	577 (exo)	
Atmosfera de N ₂	θ $^{\circ}\text{C}$	39-197	466-542	542- >1000
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	102 (endo)	541 (endo)	-
			582 (exo) 607 (exo)	
Lu₂(Isoftal)_{3.9}H₂O				
Atmosfera de ar	θ $^{\circ}\text{C}$	39-157	503-591	
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	114 (endo)	580 (exo)	
Atmosfera de N ₂	θ $^{\circ}\text{C}$	33-198	467-539	
	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	98 (endo)	543 (endo)	
			582 (exo) 609 (exo)	

A primeira perda de massa observada nas curvas TG-DTG dos compostos analisados em atmosfera de ar sintético estão entre 34 e 165°C para o composto de érbio, 44 e 136°C para o composto de Túlio, entre 33 e 137°C para o Ítérbio e entre 39 e 157°C para o de Lutécio, são atribuídas aos picos endotérmicos nas Curvas TG-DSC em 94°C (Er), 108°C (Tm), 97°C (Yb) e 114°C (Lu), os quais são referentes ao processo de desidratação com perdas de 7,5 (Er) (calc. = 14,05%; TG = 14,19%) 8,5 (Tm) (calc. = 15,57%; TG = 15,29%), 8 (Yb) (calc. = 14,66%; TG = 14,68%), 9 (Lu) (calc. = 16,14%; TG = 16,29%) moléculas de H₂O dos compostos.

Após a etapa de desidratação, os compostos apresentam-se na forma de compostos anidros estáveis, até a temperatura de 476°C (Er), 463°C (Tm), 477°C (Yb) e 503°C (Lu), quando ocorre a oxidação da matéria orgânica, no intervalo de temperatura de 476-581 (Er) (calc. = 46,19%; TG = 45,87%) 463 - 597°C (Tm) (calc. = 45,17%, TG = 45,67%), 477 - 562 (Yb) (calc. = 45,21%, TG = 44,89%), 503 - 591°C (Lu) (calc. = 44,22%, TG = 43,77%) atribuídos a um único pico exotérmico nas curvas DSC em 555°C (Er), 577°C (Tm), 542°C (Yb), 580°C (Lu) indicando que o processo ocorre provavelmente em uma única etapa, rapidamente, sem a formação de intermediários estáveis. Os resíduos finais gerados foram: Er₂O₃ (calc. = 41,52%, TG = 41,97%); Tm₂O₃ (calc. = 39,26%, TG = 39,04%); Yb₂O₃ (calc. = 40,13%, TG = 40,35%); Lu₂O₃ (calc. = 39,64%, TG = 39,54%); Estes resultados estão em concordâncias com outros trabalhos realizados sobre compostos de coordenação de lantanídeos [42].

Os compostos analisados em atmosfera inerte (N₂) apresentam sua primeira perda de massa observada na curva TG ocorrendo em uma única etapa, no intervalo de 38 a 201°C (Er); 39 a 197°C (Tm); 33 a 198°C (Lu) na curva DTG, com pico endotérmico na curva DSC a 111°C (Er); 102°C (Tm); 98°C (Lu). O processo de desidratação ocorre de forma mais lenta, pois inicia-se em temperatura próxima a observada na análise em atmosfera de ar, porém termina em temperaturas superiores em aproximadamente 40 unidades de graus Celsius.

Os compostos desidratados apresentam estabilidade térmica, observada na curva TG que se mantém com massa constante, curva DTG se mantém na base zero, até o início do processo de degradação da matéria orgânica que ocorre, a temperatura inferior a observada nas análises em atmosfera de ar, em 474°C (Er); 466°C (Tm); e 467°C (Lu). Este processo é caracterizado por eventos térmicos na curva DSC, em que o fluxo de calor sofre um pequeno aumento após a desidratação, seguido de diminuição até um pico endotérmico a 538°C (Er); 542°C (Tm); e 543°C (Lu), o evento endotérmico é atribuído à pirolise da matéria orgânica do ligante com perda de massa acentuada até por volta de 600°C, com formação de carbonatos,

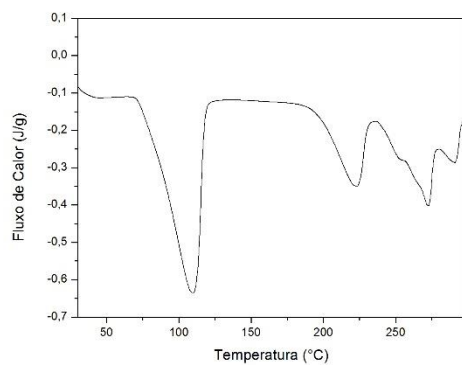
confirmados por estequiometria, para os compostos de érbio (TG= 54,45%; calc= 54,50%) e túlio (TG= 56,21%; calc= 55,92%), após esta temperatura ocorre perdas de massa, lentas, com eventos pouco acentuados, consecutivos, indicando que a formação do resíduo final ocorre a temperaturas superiores a 1000°C. Para melhor definição do mecanismo de degradação do ligante orgânico, foi utilizada a técnica acoplada com infravermelho com transformada de Fourier na **seção 5.2.2.**

Analisando os intervalos de perdas de massa dos compostos analisados em atmosfera de ar, verifica-se uma tendência na qual os compostos hidratados seguem a ordem de estabilidade $Dy > Tm > Lu > Er > Yb$. A estabilidade dos compostos desidratados, de acordo com a temperatura de decomposição, apresenta sentido inverso a dos compostos hidratados, sendo $Yb > Er > Lu > Tm > Dy$. Este comportamento já foi observado por Daiguebonne e colaboradores, os autores verificaram que para os tereftalatos de lantanídeos analisados em atmosfera de nitrogênio: quanto menor o raio iônico do lantanídeo envolvido, menor é a entalpia de desidratação e que, quanto menor é a temperatura de desidratação, mais elevada é a temperatura de decomposição. Isto está relacionado, provavelmente, com o efeito estérico. Assim, após a desidratação, o número de coordenação dos íons lantanídeos diminui, apresentando menores raios iônicos, acomodam mais facilmente um pequeno número de coordenação do que os íons lantanídeos com maiores raios iônicos. [42]

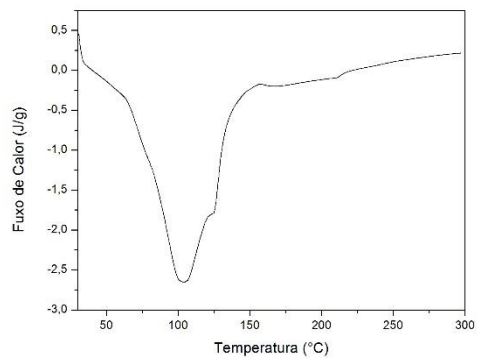
Nos compostos analisados em atmosfera de ar, observa-se o comportamento de inversão da ordem da estabilidade dos compostos hidratados para os desidratados, porém não é observada a correlação com o raio iônico. Para os compostos analisados em atmosfera de nitrogênio este comportamento não é observado.

As curvas DSC no calorímetro são apresentadas na **figura 24.**

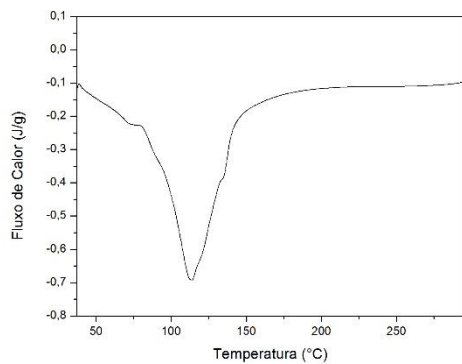
a)



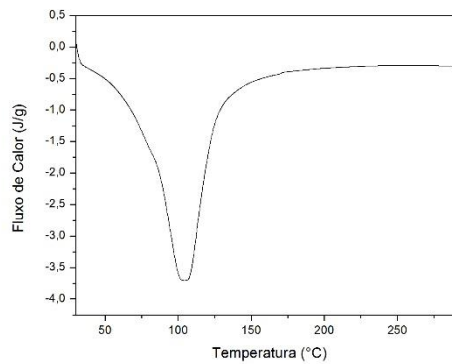
b)



c)



d)



e)

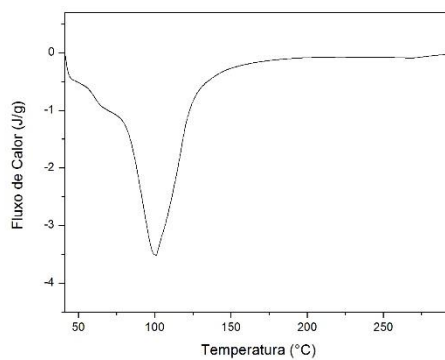


Figura 24: Curvas DSC no calorímetro, no intervalo de temperatura de 30 a 300°C, razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, com fluxo de ar de atmosfera de ar sintético 50 mL.min⁻¹, dos Isoftalatos de: a) Disprósio; b) Érbio; c) Túlio; d) Itérbio; e) Lutécio.

As curvas TG-DSC simultâneas e DSC no calorímetro forneceram informações sobre as entalpias molares de desidratação dos composto analisados, como pode ser visto na **Tabela 6**.

Tabela 6: Valores médios de entalpia de desidratação por mol de água das curvas de TG-DSC simultâneas e DSC no calorímetro.

Composto	TG-DSC	DSC
	Entalpia (kJ/mol)	Entalpia (kJ/mol)
Dy ₂ (Isoftal) _{3.4,5} H ₂ O	25,80	54,23
Er ₂ (Isoftal) _{3.7,5} H ₂ O	27,60	52,52
Tm ₂ (Isoftal) _{3.8,5} H ₂ O	27,54	45,14
Yb ₂ (Isoftal) _{3.8} H ₂ O	28,38	50,02
Lu ₂ (Isoftal) _{3.9} H ₂ O	21,54	44,45

As entalpias obtidas no equipamento TG-DSC simultâneo e DSC no calorímetro possibilitou valores médios por mol de H₂O, através da integral definida do pico endotérmico utilizando os softwares StarE Evaluation da Mettler Toledo para o TG-DSC e o Universal Analysis 2000 para o DSC no calorímetro. Os valores de entalpia encontrados para as análises feitas por TG-DSC simultâneas são diferentes das encontradas na DSC no calorímetro. A análise simultânea é obtida por meio de termopares e oferece os valores por meio de artifícios matemáticos, enquanto que o DSC fornece resultados a partir do calorímetro, para uma análise quantitativa utilizaremos nesta discussão os valores fornecidos pela DSC no calorímetro.

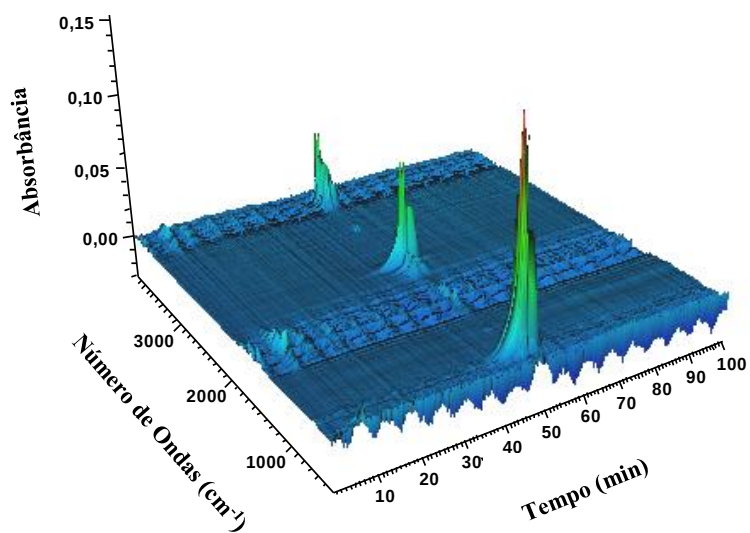
O composto de Lutécio apresenta menor entalpia média dentre todos os compostos analisados, pode ser atribuído ao raio iônico menor do Lutécio e por ser o composto mais hidratado, logo não é possível a acomodação das moléculas de água na esfera de coordenação do metal, fazendo com que fiquem ligadas mais fracamente. A tendência de diminuição da entalpia em relação ao raio iônico ocorre, como já reportado por Daiguebonne [42]. Porém o composto de itérbio apresenta um desvio do comportamento esperado, indicando que as moléculas de H₂O devem interagir mais fortemente, indicando que além do raio iônico, existem outros fatores envolvidos na interação dos compostos com as moléculas de água.

5.2.2 Termogravimetria Acoplada à Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho acoplada a termogravimetria permite analisar os gases gerados no decorrer da decomposição térmica dos compostos estudados. Estes gases gerados durante termogravimetria podem ser a chave para a elucidação do processo de decomposição dos compostos através da identificação dos gases pelo FTIR, pois pode-se identificar produtos da decomposição e, caso existam, etapas intermediárias no processo de decomposição, antes não verificadas.

Encontra-se na **figura 25**, o gráfico em três dimensões que apresenta os espectros de infravermelho em relação ao tempo de decorrido da análise do composto isoftalato de disprósio em atmosfera de ar sintético (a) e em atmosfera de nitrogênio (b).

a)



b)

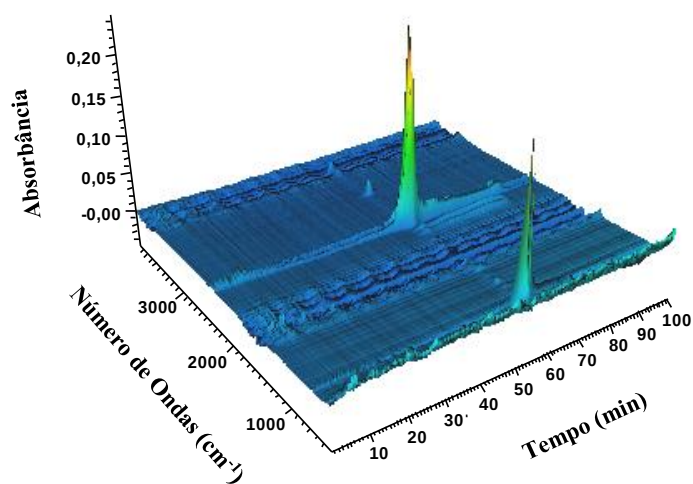
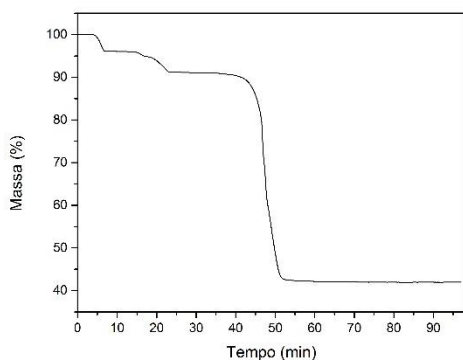


Figura 25: Gráfico 3D dos espectros de absorção na região do infravermelho em relação ao tempo de análise dos gases gerados na termogravimetria do composto isoftalato de disprósio em: (a) atmosfera de ar sintético; (b) atmosfera de nitrogênio.

Como pode ser visto na **figura 25**, os gases gerados durante a análise termogravimétrica são analisados continuamente, gerando muitos espectros de infravermelho. Em determinados momentos da TG há maior liberação de gases e conseqüentemente ocorre uma mudança de comportamento no espectro de infravermelho, para melhor seleção desses momentos utiliza-se um modelo matemático, chamado Gram-Schmidt que gera um gráfico relacionando o volume de gases gerados de acordo com as intensidades de absorção destas espécies em relação ao tempo. Através do gráfico Gram-Schmidt pode-se selecionar o espectro de FTIR dos momentos de maior interesse, como no caso deste trabalho, as etapas de desidratação e degradação do ligante orgânico.

A curva representativa: TG, o gráfico do processo Gram-Schmidt para análise do TG-FTIR dos isoftalatos de disprosio em atmosfera de ar sintético, isoftalato de disprosio em atmosfera de nitrogênio, isoftalato de érbio, representativo dos demais compostos, em atmosfera de ar encontram-se nas **Figuras 26, 27 e 28**.

a)



b)

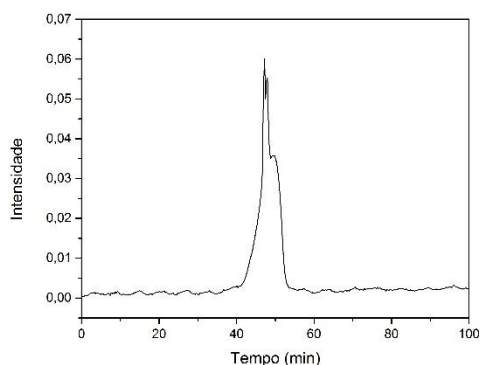


Figura 26: Análise TG-FTIR do isoftalato de disprosio em atmosfera de ar. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.

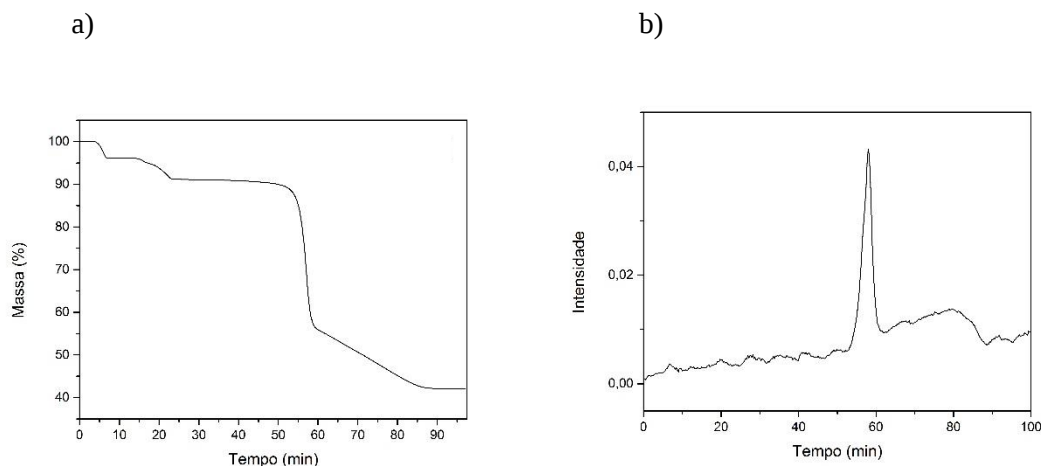


Figura 27: Análise TG-FTIR do isoftalato de disprósio em atmosfera de Nitrogênio. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.

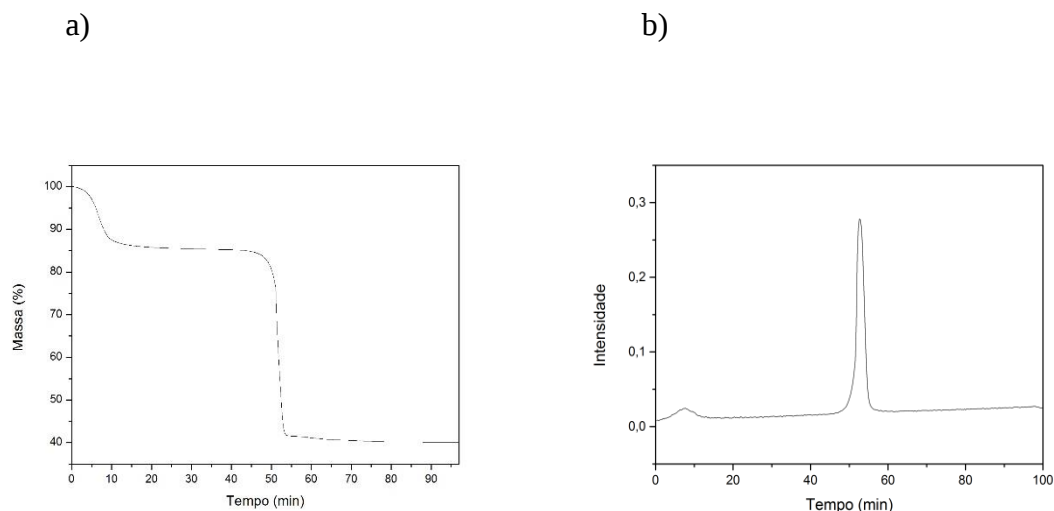


Figura 28: Análise TG-FTIR do composto de érbio em atmosfera de ar representando os compostos sintetizados. (a) Curva TG (massa versus tempo); (b) gráfico de Gram-Schmidt.

O gráfico de Gram-Schmidt mostra a mudança total do sinal de infravermelho em relação ao estado inicial. No tempo de aproximadamente 47 minutos, para os gases gerados em atmosfera de ar sintético, 58 minutos, para atmosfera inerte para os gases gerados pelo isoftalato de disprósio e em 52 minutos para o isoftalato de érbio em atmosfera de ar sintético ocorre o pico de maior intensidade, neste momento ocorre a degradação da matéria orgânica, onde há maior liberação de gases para serem detectados pelo FTIR. Picos de menor intensidade também são observados em torno de 7 e 8 minutos para o composto de disprósio e em 8 minutos para o composto de érbio, estes picos são referente aos gases gerados no processo de desidratação.

Análises dos espectros na região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica para ambas as atmosferas de análise e o espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para vapor de água destilada estão dispostos nas **figuras 29, 30, 31 e 32**.

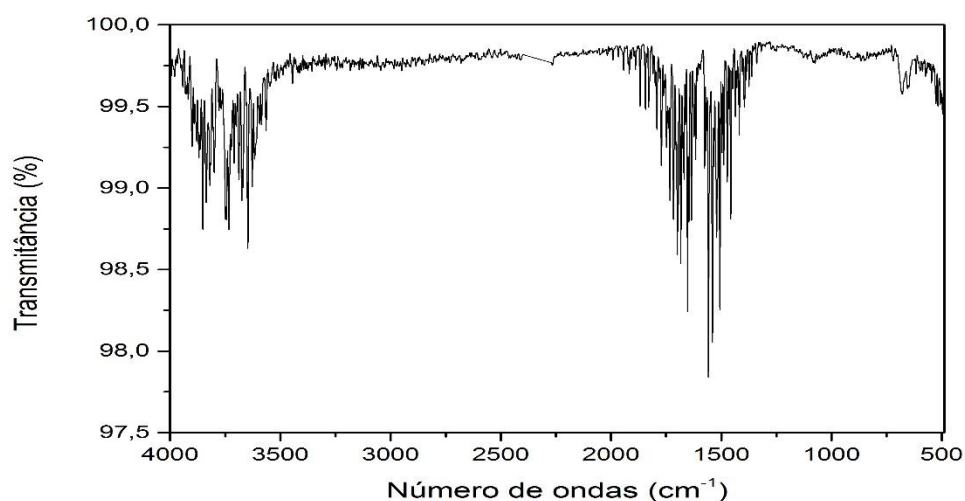


Figura 29: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio [Dy₂(Isoftal)_{3.4,5}H₂O] em atmosfera de ar sintético.'

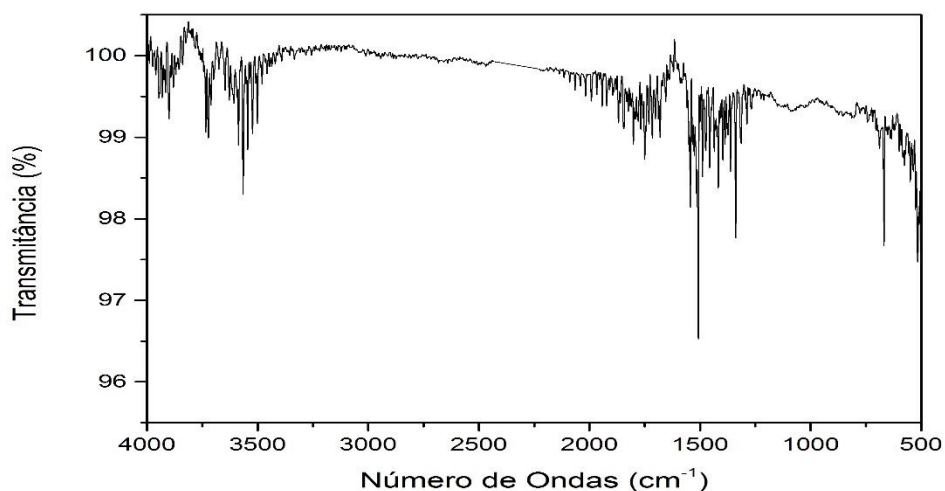


Figura 30: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio [Dy₂(Isoftal)_{3.4,5}H₂O] em atmosfera de nitrogênio.

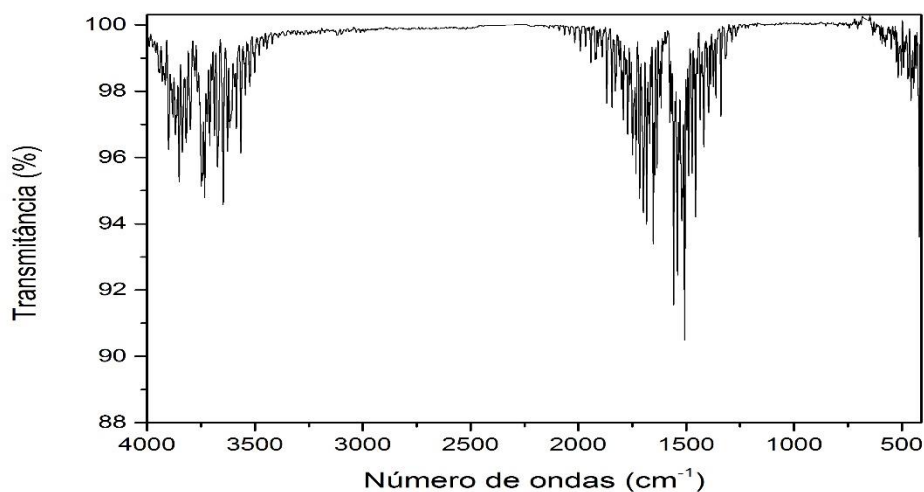


Figura 31: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 7 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Érbio $[\text{Er}_2(\text{Isoftal})_{3.7,5}\text{H}_2\text{O}]$, representativo dos demais compostos, em atmosfera de ar sintético.

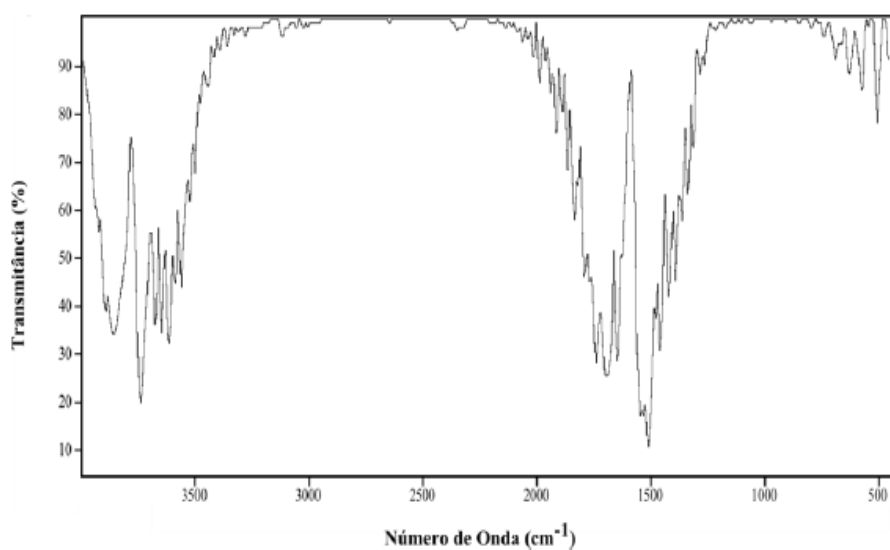


Figura 32: Espectro da região do infravermelho de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para vapor de água destilada.

Os espectros da região do infravermelho, adicionado ao espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase indicam a presença de vapores de água (H_2O) para todos os compostos.

Os espectros de infravermelho dos gases gerados no processo de degradação da matéria orgânica que ocorrem em torno de 53, 47 e 58 minutos de análise dos compostos isoftalato de érbio em atmosfera de ar sintético, isoftalato de disprósio em atmosfera de ar, atmosfera de nitrogênio, respectivamente, são apresentados junto aos espectros de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para monóxido de carbono (CO) e para dióxido de carbono (CO₂) nas figuras 33, 34, 35, 36 e 37 respectivamente.

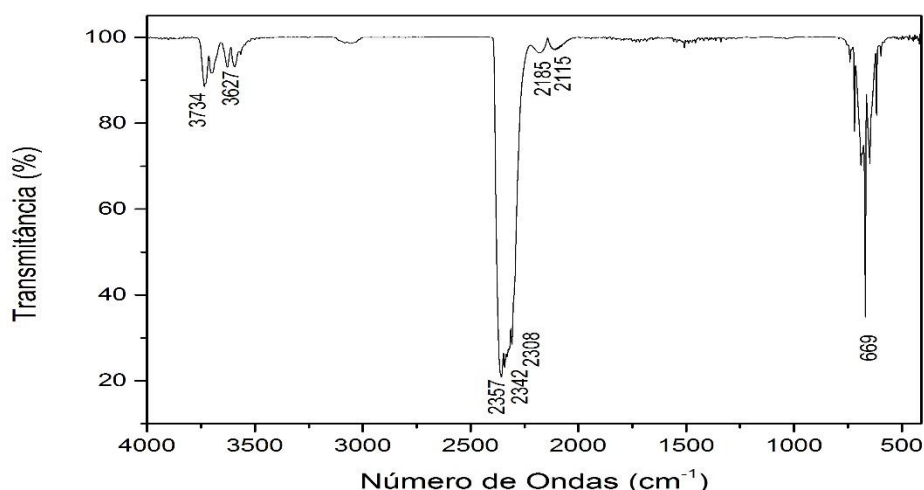


Figura 33: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 53 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Érbio [Er₂(Isoftal)_{3.7,5}H₂O], representativo dos demais compostos, em atmosfera de ar sintético.

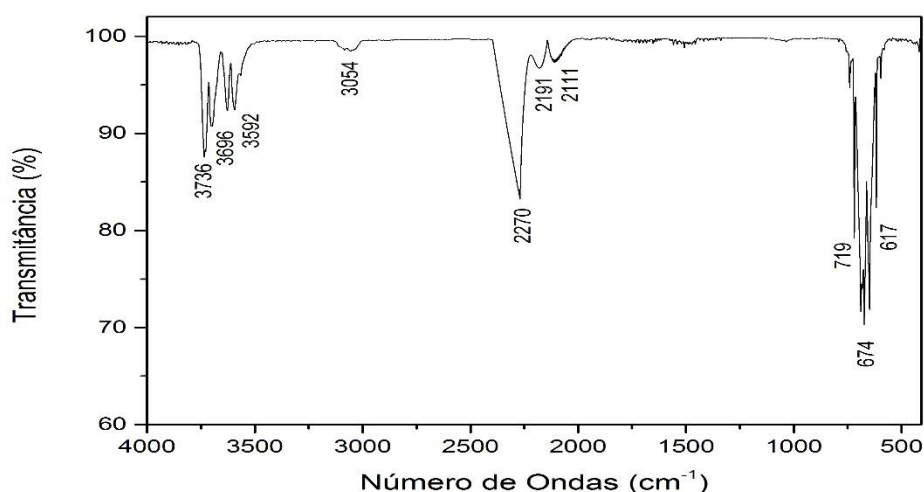


Figura 34: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 47 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio [Dy₂(Isoftal)_{3.4,5}H₂O] em atmosfera de ar sintético.

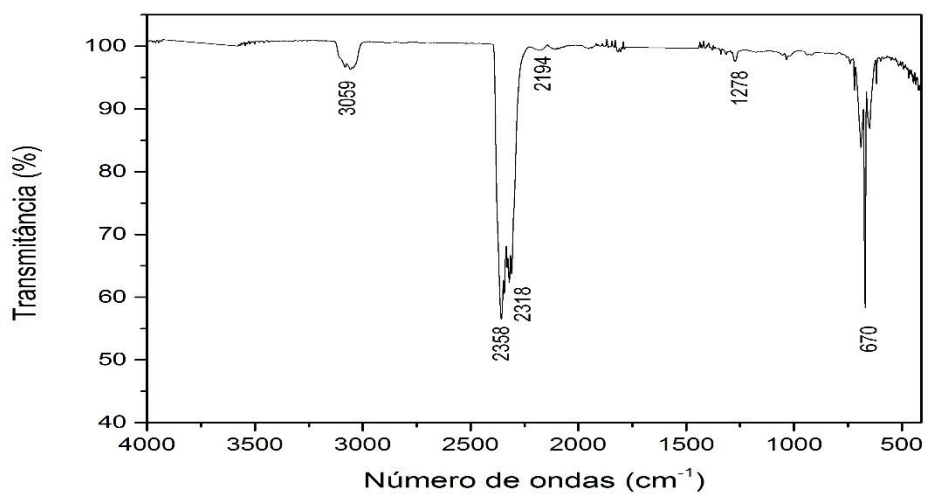


Figura 35: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados em torno dos 58 minutos de análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de nitrogênio.

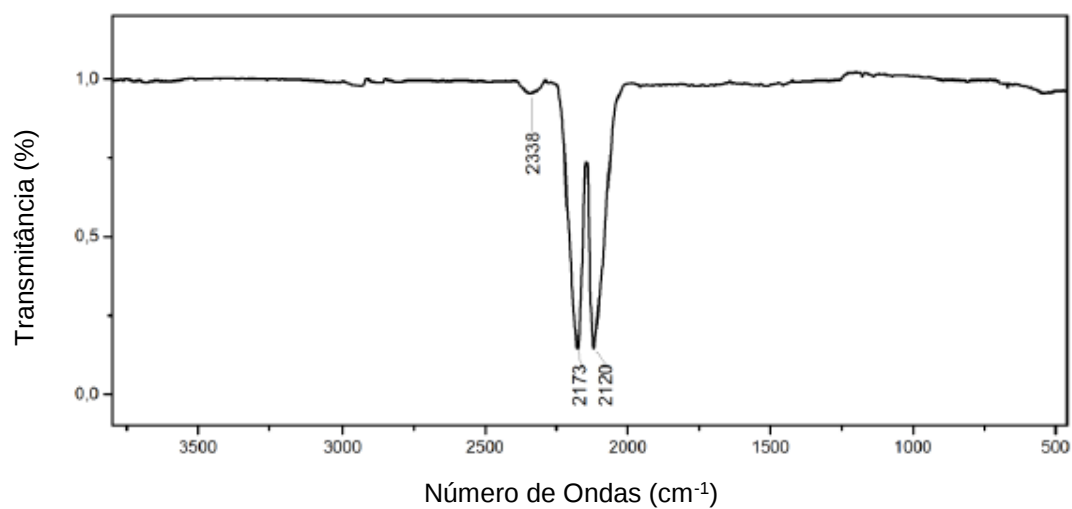


Figura 36: Espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para o monóxido de carbono (CO).

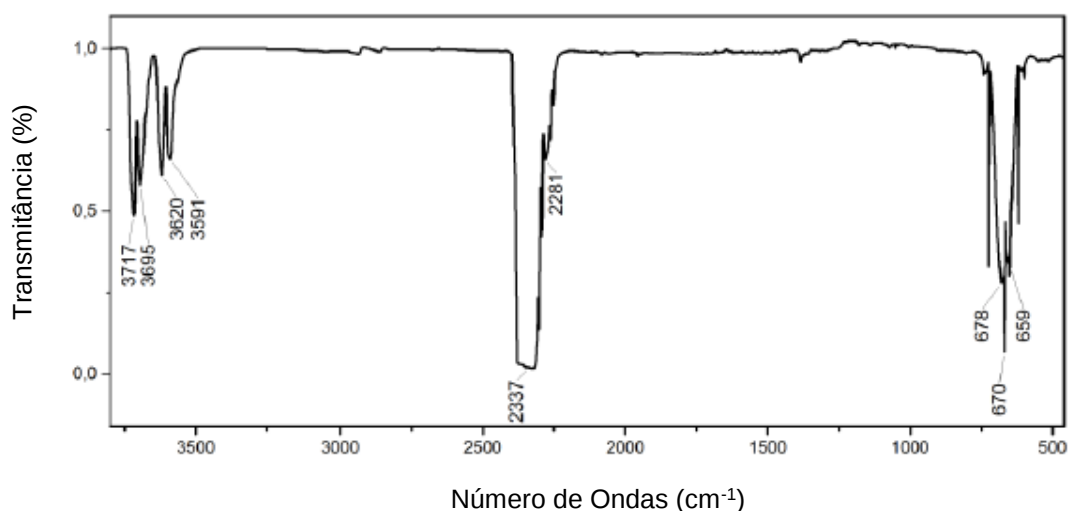


Figura 37: Espectro de referência do banco de dados EVA Vapor Phase para o dióxido de carbono (CO₂).

Os espectros de infravermelho de todos os compostos analisados apresentam picos de estiramento O=C=O em torno 2365 cm⁻¹, deformação na região de 670 cm⁻¹, que também, de acordo com os espectros de referência do banco de dados EVA Vapor Phase do monóxido de carbono e dióxido de carbono, indicam a presença de moléculas de dióxido de carbono (CO₂) e também um pequeno sinal do estiramento C≡O do monóxido de carbono (CO) na região de 2175 cm⁻¹.

Além da região de maior incidência de gases, também analisou-se intervalos após a pirolise do ligante, pois a partir deste evento ocorre a formação de intermediário e liberação de gases de identidade ainda desconhecidas. Os espectros relativos a pequenas incidências de gases em 67, 75 e 80 minutos de análise do Isoftalato de disprósio são apresentados na **figura 38**.

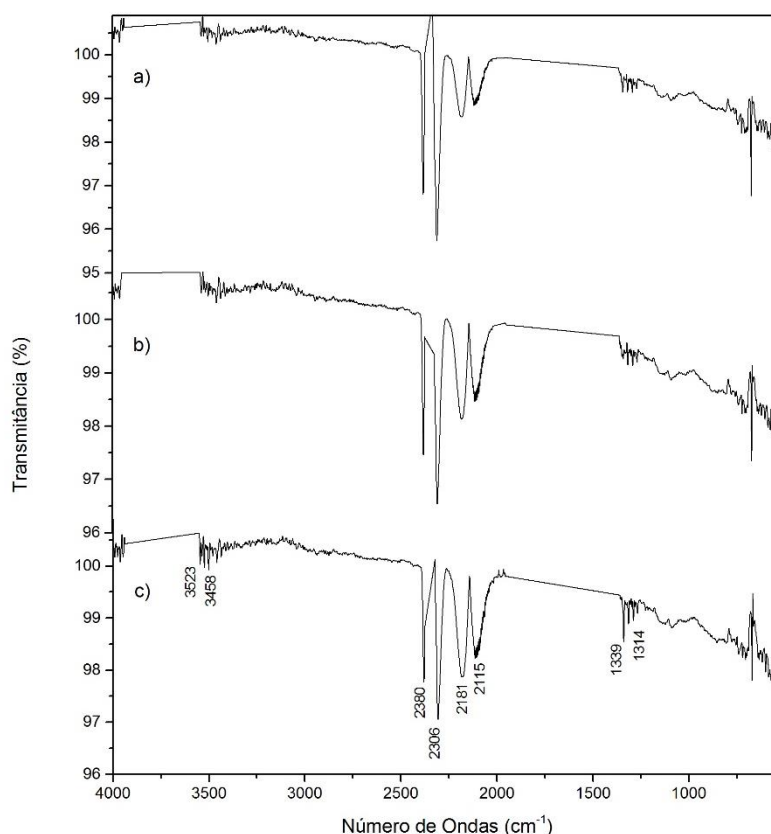


Figura 38: Espectro da região do infravermelho dos gases gerados na análise termogravimétrica do Isoftalato de Disprósio $[\text{Dy}_2(\text{Isoftal})_{3.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ em atmosfera de nitrogênio no tempo de: a) 67 minutos; b) 75 minutos; c) 80 minutos.

Os espectros apresentados na **figura 38** mostram mudanças na intensidade de alguns picos. Observa-se que os picos na faixa de 2181-2115, que são referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ do monóxido de carbono (CO) aumentam sua intensidade, enquanto que os picos em 2360 do estiramento $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ do dióxido de carbono diminuem, indicando que o processo de decomposição da matéria orgânica nesta etapa lenta do processo ocorre pela combustão incompleta da matéria orgânica devido a falta de oxigênio no meio. Destaca-se também uma mudança no comportamento dos picos na faixa de 3523 -3458 cm^{-1} e 1339 – 1314 cm^{-1} , visto que o processo de combustão ocorre com liberação de H_2O , há absorções em várias regiões do espectro, gerando sobreposições, inclusive nas de maior interesse para a determinação de estruturas provenientes do processo de quebra da molécula orgânicas, logo os picos destacados não são suficientes para sugerir a identidade de outros produtos da decomposição.

6. CONCLUSÕES

A partir da síntese direta, foi possível sintetizar os compostos de Isoftalatos de Dy, Er, Tm, Yb e Lu, no estado sólido. Os resultados obtidos das curvas TG-DTG, e TG-DSC possibilitou confirmar a estequiometria geral destes compostos, que apresentaram a fórmula geral $\text{Ln}_2(\text{Isoftal})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

onde:

Ln = lantanídeos pesados

Isoftal= Ligante Isoftalato

n = 4,5 (Dy); 7,5 (Er); 8 (Yb); 8,5(Tm); e 9 (Lu); para os compostos analisados em atmosfera de ar sintético.

n = 4,5 (Dy); 6,5 (Er); 7 (Tm); e 7,5 (Lu).

Os compostos hidratados, analisados em atmosfera de ar, apresentam estabilidade térmica na ordem: $\text{Dy} > \text{Tm} > \text{Lu} > \text{Er} > \text{Yb}$. Após a etapa de desidratação os compostos apresentaram na forma de compostos anidros estáveis, até 402°C para o composto menos estável (Dy) e 477°C para o mais estável (Yb), sendo a ordem de estabilidade inversa a dos compostos hidratados ($\text{Yb} > \text{Er} > \text{Lu} > \text{Tm} > \text{Dy}$). A etapa de oxidação da matéria orgânica ocorre em uma única etapa simples, num pequeno intervalo de temperatura. Todos os compostos apresentaram a formação de CO_2 , CO , durante a etapa de oxidação da matéria orgânica, não havendo a formação de nenhum composto intermediário. Gerando como resíduo final seus respectivos óxidos metálicos.

As análises feitas em atmosfera inerte (N_2) apresentam mecanismo de desidratação idêntico ao observado em atmosfera de ar para o composto de disprósio, enquanto que para os outros composto apresentam temperatura final maior. Os compostos desidratados sofrem pirólise, seguida de combustão incompleta e formação de carbonatos para os compostos de Dy, Er e Tm, enquanto que para os outros não verifica-se o mesmo estequimetricamente, após a formação do intermediário ocorrem pequenas perdas de massa até 1000°C sem a formação completa dos respectivos óxidos de lantanídeos, com exceção do composto de disprósio que forma seu óxido (Dy_2O_3) a 928°C. Os gases gerados indicam a presença de CO_2 e CO , caracterizada por um aumento na intensidade dos picos para CO e diminuição para os picos referente ao CO_2 , a identidade de outros gases gerados durante decomposição térmica do

composto são de difícil identificação por conta da sobreposição de bandas de H_2O que incidem na mesma região.

As entalpias de desidratação média por mol de H_2O dos compostos seguem uma tendência, onde há valores maiores para elementos de raio iônico maior, com exceção do composto de Itérbio, que apresenta desvio neste comportamento, com valor superior ao do composto de Túlio.

Com relação às interações dos íons metálicos com ligante, de acordo com Deacon e Phillips, pode-se sugerir, a partir da comparação dos estiramentos assimétrico e simétrico dos compostos com os do sal de sódio, que a coordenação dos íons metálicos com o ligante ocorrem de forma bidentada em ponte.

7. REFERÊNCIAS

1. OU, S.; WU, C. D.; Rational Construction of Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Inorg. Chem. Front.**, 2014, v. 1, p. 721.
2. BATTEN, S.R.; ROBSON, R.; Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl. v. 37, p. 1460-1494, 1998.
3. BRZYSKA, W.; WOŁODKIEWICZ, W. Thermal Decomposition of Rare Earth Element Complex with o-phthalic acid in air atmosphere. **Thermochimica acta**, v. 197, p. 1-7, 1992.
4. ZHOU, Y. -F.; JIANG, F. -L.; Xu Y.; CAO R.; HONG M. -C. Two-dimensional lanthanide-isophthalate coordination polymers containing right- and left-handed helical chains. **Journal of Molecular Structure**, v. 691, p. 191–195, 2004.
5. Qu, Y.; KE, Y.; LI, S.; FAN, R.; PAN, G.; LI, J. Hydrothermal synthesis, structures and spectroscopy of 2D lanthanide coordination polymers built from helical chains: $[\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, 1; $\text{Ln} = \text{Eu}$, 2; $\text{BDC} = 1,3\text{-benzenedicarboxylate}$) **Journal of Molecular Structure**. v. 734, p. 7-13, 2005.
6. HU, D. -X.; CHEN, P. -k.; LUO, F.; CHE, Y. -X., ZHENG, J. -M. Hydrothermal synthesis, structure and properties of two lanthanide benzenedicarboxylates, $[\text{La}_2(\text{isophth})_2(\text{Hisophth})_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ and $[\text{Dy}_4(\text{isophth})_4(\text{Ac})_4(\text{H}_2\text{O})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, possessing infinite $\text{Ln}-\text{O}-\text{Ln}$ linkages. **Journal of Molecular Structure**, v. 837, p. 179–184, 2007.
7. DAIGUEBONNE, C.; KERBELLEC N.; G'ERAULT, Y.; GUILLOU, O. A new family of luminescent lanthanide based coordination polymers. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 451. P. 372–376, 2007.
8. ZHOU, R. -S.; CUI, X, -B. C.; SONG, J. -F.; XU, X. -Y.; XU, J. -Q.; WANG, T. -G. Synthesis, structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers with helical character. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181, p. 2099– 2107, 2008.
9. HU, D. -X.; LUO, F.; CHE, Y, -X.; ZHENG, J. -M. Construction of Lanthanide Metal-Organic Frameworks by Flexible Aliphatic Dicarboxylate Ligands Plus a Rigid *m*-Phthalic Acid Ligand. **Crystal Growth & Design**. Vol. 4, no. 9, p. 1733-1737, 2007.
10. Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações/Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando Antônio Freitas Lins. 2ª Ed. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT/2008
11. IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry. **Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations 1990**. Editado por G.J. Leigh. Blackwell Scientific Publications, 1992.
12. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Série Tecnologia Mineral nº 66 CETEM/CNPq, 1994.
13. BEMBO FILHO, L. H.; IONASHIRO, E. Y.; CARVALHO, C. T.; SIQUEIRA, A. B. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state 2-methoxybenzylidenepyruvate of alkali earth

metals, except beryllium and radium. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**. Vol. 2, no. 1 (2013).

14. ALVES, F. S.; BEMBO, L. H.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, E. Y. Thermoanalytical study of heavier trivalent lanthanides fumarates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Vol. 113, p. 739-744, 2013.
15. Lever T.; Haines P.; Rouquerol J.; Charsley E. L.; Eckerren, P. V.; Burlett D. J. (2014) **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)**. Pure Appl. Chem. 86(4), 545–553. DOI 10.1515/pac-2012-0609.
16. IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo : Giz, 2005.
17. WENDLANDT, W. W., **Thermal Analysis**. vol. 19, 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
18. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIENLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2005. p. 87, 95, 96, 121, 267-269.
19. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4. ed. New York: Wiley, 1986.
20. BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 80, Issue 12, Pages 1765-1786, 2001.
21. SKOOG, D. A.; HOLER, E. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6th ed. Thomson, Brooks/Cole. 2007.
22. G. D'Ascenzo, U. Biader Ceipidor, A. Marino and A. Magri, **Azzal. Ctiim. Acra**, 65 (1973) 105.
23. L.J. Biader Ceipidor, G. D'Ascenzo and A. Marino, **Ann. Chim- (Rome)**, v. 44, p 345, 1979.
24. D'ASCENZO, G. U.; CEIPIDOR B.; CARDARELLI, E.; Ma, A. D., **Termochim. Acta**, v.13, p. 449, 1975.
25. D'ASCENZO, G. U.; CEIPIDOR, B.; MARINO, A. **Thermachim. Acta**, v. 16, p. 69, 1976.
26. MAGRI, A. D.; D'ASCENZO, G. U.; CEIPIDOR, B.; MARINA, A. **Rev. Rozzm. Chim.**, v. 21, p. 1265, 1976.
27. CEPIDOR, U. B.; D'ASCENZO, G., TOMASSETI, M., CARDARELLI, E. Thermal analysys of some chromium (III) complexes with dicarboxylic ligands. **Thermochemica Acta**, v. 30, p. 15-24, 1979.
28. D'ASCENZO, G., CEPIDOR, U., DE ANGELIS, G. Thermal properties of some compounds of lutidinic acid with divalent metals. **Anal. Chim. Acta**, 58 (1972)]
29. CHOPPIN, G. R.; BERTRAND, P. A.; HASEGAWA, Y.; RIZKALLA, E. N. Thermodynamics of Complexation of Lanthanides by Benzoic and Isophthalic Acids. **Inorg. Chem.** v. 21, p. 3122-3124, 1982.
30. BRZYSKA, W.; WOIODKIEWICZ, W. Thermal decomposition of rare earth element complexes with o-phthalic acid in air atmosphere. **Thermochemica Acta**, v. 197, p. 1-7, 1992.

31. BRZYSKA, W.; KARASINSKI, S. Thermal Decomposition of Thorium (IV) Benzenedicarboxylic in Air Atmosphere. **Journal of Thermal analysis**, v. 32, p 55-59, 1987.
32. KULESZA, J.; BARROS, B. S.; ALVES JÚNIOR, S.; OLIVEIRA, C. A. F.; MELO, D. M. A.; CHOJNACKI, J. Benzene-induced hydro(solvo)thermal synthesis of Cu^{2+} and Zn^{2+} coordination polymers based on 1,3-benzenedicarboxylate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, p. 1522-1527, 2014.
33. KIM, J. H.; MIN, D.; HOE, H. S.; LEE, W. Two-Dimensional Lanthanum-BDC Coordination Polymer: Hydrothermal Synthesis and Structure of $[\text{La}_4(\text{BDC})_6(\text{H}_2\text{O})_5](\text{H}_2\text{O})$ (BDC= benzene-1,3-dicarboxylate). **Journal of Korean Chemical Society**. v. 45, No. 6, 2001.
34. ZHOU, You-Fu; JIANG, Fei-Long; XU, Y.; CAO, R.; HONG, Mao-Chun. Two-dimensional lanthanide-isophthalate coordination polymers containing right- and left-handed helical chains. **Journal of Molecular Structure**. v. 691, p. 191-195, 2004.
35. HU, De-Xin; CHEN, Pang-Kuan; LUO, F.; CHE, Yun-Xia; ZHENG, Ji-Min. Hydrothermal synthesis, Structure and Properties of Two Lanthanide Benzenedicarboxylates, $[\text{La}_2(\text{isophth})_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ e $[\text{Dy}_4(\text{isophth})_4(\text{Ac})_4(\text{H}_2\text{O})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, Possessing Infinite Ln-O-Ln Linkages. **Journal of Molecular Structure**. v. 837, p. 179-184, 2007.
36. ZHOU, R. S.; CUI, X. B.; SONG, J. F., XU, X. Y., XU, J. K., WANG, T. G. Syntheses, structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers with helical character. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 181, p. 2099– 2107, 2008
37. ZHAO, X.; YU, X. -Y.; CHEN, T.-L.; LUO, Y.-H.; YANG J.-J.; ZHANG, H. 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.
38. ZHOU, Y.; YUAN, D.; JIANG, F.; XU, Y.; HONG, M. Lanthanide-isophthalate cavity framework encapsulated copper (I) complexes. **Journal of Molecular Structure**. v. 796, p. 203-209, 2006.
39. DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationship between the carbon and oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemical Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
40. FRANKS, G. V.; SUTTON, C. C. R.; SILVA, G. Modelind the IR Spectra of Aqueous Metal Carboxylate Complexes: Correlation between Bondind Geometry and Streching Mode Wavenumber Shifts. **Chem. Eur. J**. v. 21, p. 6801-6805, 2015.
41. MOSCARDINI D'ASSUNÇÃO, L.; GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, v. 137, p. 319-330, 1989.
42. DAIGUEBONNE, C.; KERBELLEC, N.; GUILLOU, O.; BÜNZLI, J.; GUMY, F.; CATALA, L.; MALLAH, T. AUDEBRAND, N.; GÉRAULT, Y.; BERNOT, K.; CALVEZ, G. Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers **Inorg. Chem.** V.47, p. 3700-3708, 2008.

CURRICULUM

Identificação

Nome: Luís Henrique Bembo Filho

Nome em citações bibliográficas: BEMBO FILHO, L. H.; Bembo, L. H.

Nascimento: 07/06/1989

Carteira de Identidade: 4711677

CPF: 018.527.851-52

Formação acadêmica/titulação

-
- 2013** Mestrado em andamento em Química (Conceito CAPES 4). Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. Orientador: Elias Yuki Ionashiro.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.
- 2007 - 2012** Graduação em Química. Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. Título: PROGRAMA DE COTAS NA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS: PERFIL DE INGRESSOS NOS CURSOS DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS DO ANO DE 2009. Orientador: Márlon Herbert Flora Barbosa Soares.
- 2004 - 2006** Ensino Médio (2º grau). Instituto Francisco de Assis.
-

Formação Complementar

-
- 2014** Introdução às Técnicas Termoanalíticas. (Carga horária: 3h). Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria.
- 2009** Certificação e controle de qualidade de aguardente. (Carga horária: 16h). Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
- 2009** Concepções espontâneas e a elaboração de novas.... (Carga horária: 4h). Universidade Luterana do Brasil.
- 2007** Controle e tratamento de resíduos químicos. (Carga horária: 20h). Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil.
- 2004 – 2005** Eletricista de Sistemas Eletroeletrônicos. (Carga horária: 1200h). SENAI Departamento Regional de Goiás.
-

Atuação Profissional

- 2014 Atual** Vínculo: Servidor Público, Enquadramento Funcional: Professor Substituto, Carga horária: 40. Outras informações Disciplinas ministradas para o curso superior em Licenciatura em Química Introdução aos métodos instrumentais de análise
- 2010** Vínculo: Bolsista PIBIC, Enquadramento Funcional: Bolsista de Iniciação Científica, Carga horária: 20 horas.

Idiomas

Inglês: Compreende Bem, Fala Bem, Lê Bem, Escreve Bem.

Espanhol: Compreende Razoavelmente, Fala Pouco, Lê Razoavelmente, Escreve Pouco.

Produções

Artigos completos publicados em periódicos

1. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; CARVALHO, C. T. ; SIQUEIRA, A. B. Synthesis, characterization and thermal behavior of solid state 2-methoxybenzylidenepyruvate of alkali earth metals, except beryllium and radium. Brazilian Journal of Thermal Analysis, v. 2, p. 15, 2013.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. Síntese, caracterização e estudo térmico dos maleatos de lantânio (III), Cério (III), Praseodímio (III) e Neodímio (III). In: 63 Reunião Anual da SBPC, 2011, Goiânia. Cerrado, alimento e energia, 2011.

Apresentações de Trabalho

1. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; NUNES, W. D. G. ; COSTA, B. A. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, A. B. Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Isoftalatos de Érbio (III), Túlio (III), Itérbio (III) e Lutécio (III). 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
2. COSTA, B. A. ; NUNES, W. D. G. ; BEMBO FILHO, L. H. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, A. B. ; IONASHIRO, E. Y.. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS TEREFTALATOS DE DY(III), HO(III), TM(III) E LU(III).2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

3. NUNES, W. D. G. ; COSTA, B. A. ; BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; CAIRES, F. J. ; SIQUEIRA, A. B. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE LANTANÍDEOS LEVES (LA GD) EXCETO PM. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. BEMBO FILHO, L. H. ; SOARES, M. H. F. B.. PROGRAMA DE COTAS NA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS: PERFIL DE INGRESSOS NOS CURSOS DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS DO ANO DE 2009. 2013. (Apresentação de Trabalho/Seminário).
5. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; CAIRES, F. J. ; CARVALHO, C. T.. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos maleatos de lantânio (III), Cério (III), Praseodímio (III) e Neodímio (III). 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. SILVA, F. A. ; BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; CAIRES, F. J.. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos fumaratos de térbio (III), disprósio (III), hólmio (III) e érbio (III). 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
7. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. ; CARVALHO, C. T. ; CAIRES, F. J.. 'Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2metoxibenzalpiruvatos de Mg (II), Ca (II), Sr (II) e Ba(II). 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso)

Demais tipos de produção técnica

1. BEMBO FILHO, L. H. ; IONASHIRO, E. Y. . Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico dos Maleatos de La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III). 2011. (Relatório de pesquisa).

Eventos

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras

1. IX CBRATEC (Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria). TÍTULO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOANALÍTICO DOS ISOFTALATOS DE ÉRBIO (III), TÚLIO (III), ITÉRBIO (III) E LUTÉCIO (III). 2014. (Congresso).
2. III SELIQ.PROGRAMA DE COTAS NA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS: PERFIL DE INGRESSOS NOS CURSOS DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS DO ANO DE 2009.. 2013. (Seminário).
3. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos maleatos de lantânio (III), Cério (III), Praseodímio (III) e Neodímio (III).. 2011. (Congresso).

4. 63^a Reunião Anual da SBPC. Síntese, caracterização e estudo térmico dos maleatos de lantânio (III), Cério (III), Praseodímio (III) e Neodímio (III). 2011. (Congresso).
5. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos 2-metoxibenzalpiruvatos de Mg (II), Ca (II), Sr (II) e Ba (II).. 2010. (Congresso).
6. Encontro do Centro-Oeste de educação em química (ECODEQ). 2009. (Encontro).
7. Semana Integrada de Química da UFG – campus Catalão. 2009. (Encontro).
8. Congresso de Pesquisa Ensino e Extensão (CONPEEX-UFG). 2008. (Congresso).
9. Congresso de Pesquisa Ensino e Extensão (CONPEEX-UFG). 2007. (Congresso).
10. XVI Semana da química na UFG. 2007. (Encontro).