UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**p-TOLUENOSULFONATOS DE TERRAS RARAS
HIDRATADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDO TERMOANALÍTICO EM DIFERENTES
ATMOSFERAS**

Arnaud Victor dos Santos
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
1998

**“p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados:
Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em
Diferentes Atmosferas”**

ARNAUD VICTOR DOS SANTOS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica

Aprovado por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ - USP

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ - USP

Prof. Dr. ANTONIO GOUVEIA DE SOUZA
UFPb

Prof. Dr. AFONSO RODRIGUES DE AQUINO
IPEN - SP

SÃO PAULO
18 DE SETEMBRO DE 1998

O silêncio em determinado momento não é o consentimento da situação, nem tão pouco a falta de opinião formada. Ele é uma alternativa para responder de uma forma brilhante certos questionamentos que surgem durante as longas jornadas. E este foi o caminho que encontrei para buscar as respostas durante toda a execução deste árduo trabalho. No entanto, mesmo sabendo que a perfeição é a meta da vida humana, a mente um reservatório de inúmeros poderes e o melhor instrumento que o homem pode dispor, temos de ter consciência que nossos esforços ainda são muito limitados. Quando isto vier acontecer fique certo de que demos um enorme passo para o futuro.

Armand

*Não importa o que tu fostes, o que tu és ou o
que tu serás se nada fizeres enquanto vida tiveres.*

*E isto pai Arnaud (in memoriam) tenho certeza que
fizestes durante tua passagem na terra.*

*Reconheceste o quanto a educação e o conhecimento
é de suma importância na vida de um ser humano.*

*Por estas razões e pelo verdadeiro exemplo de
capacidade, humildade e compreensão,
dedico este trabalho
a você e a minha mãe Maria.*

Fico muito grato e exprimo o apreço

aos amigos e queridos irmãos

Luiz Carlos, Luzimar e Luzineide

pelo apoio e incentivo na incansável

busca dos meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela valiosa orientação, amizade e oportunidade da realização deste trabalho.

Aos amigos do LATIG: Adélia, Ademir, Afonso, Andréa, Edson, Fátima, João, Lucildes, Marcos, Maria Lurdes e Moacir pela convivência e verdadeiro espírito de coletividade.

A Dra. Míriam Hisami Miyano pela discussão, sugestões, grande amizade e solidariedade.

Aos Profs. Drs. Mário César Ugulino de Araújo e Teresa Saldanha pelo constante apoio.

Aos amigos do LAQA-UFPB: Edvan, Germano, Henrique, Ricardo, Regiane e Sérgio que mesmo distante se fizeram presentes nesta nova e difícil etapa.

Aos amigos Afrânio, Vandeci e Walclée pela acolhida da minha árdua chegada.

Aos amigos Marcelo, Luzia, Claudio, Claudia e Jorge pela afeição em todos os momentos.

Aos amigos Denilson, Gilson, Paulo e Rafael pela convivência amistosa, momentos descontraídos e solidariedade.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Alves de Carvalho pelas idéias e grandes sacadas.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pelo apoio moral com suas conversas filosóficas.

A Perpétua que com muita simpatia e presteza cooperou conosco.

Ao Francisco e Jaílton da xerox que com simpatia e presteza executam seu trabalho com muita dedicação.

Aos funcionários da Central Analítica do IQ-USP pelos resultados de análise elementar e obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Ao Sr(a) Assessor(a) pela colaboração durante toda a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, particularmente a Gabriela, pelas medidas de difração de raios X.

À COSEAS pela bolsa moradia concedida durante a realização do curso.

À Sinc do Brasil Instrumentação Científica, pelo acesso ao equipamento de Análise Térmica no início deste trabalho.

À FAPESP pelo recurso concedido para aquisição de equipamentos especiais multiusuários, projeto nº 1995/5909-7.

A Universidade de São Paulo e em especial aos membros do Instituto de Química pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a CAPES pelas bolsas concedidas, assegurando-me condições para uma dedicação exclusiva às atividades.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi

PARTE 1: INTRODUÇÃO GERAL

Capítulo I - Introdução e objetivos.....	01
I.1 - Referências.....	03
Capítulo II - Considerações Gerais.....	04
II.1 - Terras raras.....	04
II.1.1 - Referências.....	08
II.2 - Ácido p-toluenossulfônico e íon p-toluenossulfonato.....	09
II.2.1 - Referências.....	16
II.3 - Análise térmica.....	19
II.3.1 - Histórico.....	19
II.3.2 – Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	20
II.3.3 - Análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	22
II.3.4 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS	24
II.3.5 - Referências	26

PARTE 2: ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

Capítulo III - Matérias-primas e síntese dos compostos	28
III.1 - Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras (III) hidratados	30
III.2 - Preparação dos p-toluenossulfonatos de terras raras (III) hidratados	31
Capítulo IV - Métodos de análise	34
IV.1 - Análise elementar	34
IV.1.1 - Determinação quantitativa de C e H	34
IV.1.2 - Determinação quantitativa dos íons TR (III)	34
IV.2 - Determinação do teor de água nos compostos	35
IV.3 - Medidas de condutância eletrolítica molar	35
IV.4 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..	35
IV.5 - Difratomia de raios X (método do pó)	36
IV.6 - Espectroscopia de luminescência	36
IV.7 - Técnicas termoanalíticas	37
IV.7.1 - Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	37
IV.7.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
IV.7.3 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA – GC/MS	39
III/IV - Referências	43

PARTE 3: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Capítulo V - Resultados, discussão e conclusões parciais	44
V.1 - Aspectos gerais e a estequiometria dos compostos	44
V.2 - Condutância eletrolítica molar	46

	Página
V.3 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	49
V.3.1 - Introdução	49
V.3.2 - Espectros de absorção dos compostos	51
V.1/2/3 - Referências	56
V.4 - Difractometria de raios X	58
V.4.1 - Aspectos gerais	58
V.4.2 - Difractogramas dos compostos	61
V.4.3 - Referências	72
V.5 - Espectroscopia de emissão na região do visível	74
V.5.1 - Aspectos gerais	74
V.5.2 - Espectro de emissão para o composto de európio	82
V.5.3 - Referências	90
V.6 - Estudo termoanalítico	92
V.6.1 - Estudo do processo de desidratação.....	92
V.6.1.1 - Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	92
V.6.1.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	96
V.6.2 - Análise da cinética de desidratação a partir dos dados de TG e DSC	102
V.6.2.1 - Cinética de desidratação usando dados DSC	107
V.6.2.2 - Cinética de desidratação usando dados TG	113
V.6.3 - Estudo do processo de decomposição térmica dos sais anidros	120
V.6.3.1 - Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de ar	120
V.6.3.1.1 - Obtenção e caracterização dos intermediários	123

	Página
V.6.3.2 - Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de CO ₂	128
V.6.3.2.1 - Obtenção e caracterização dos intermediários	129
V.6.3.3 - Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de mistura gasosa de (ar + CO ₂)	133
V.6.3.4 - Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de N ₂	137
V.6.3.5 - Eventos térmicos a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC)	139
V.6.3.6 - Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de mistura gasosa de (H ₂ + Ar)	141
V.6.3.6.1 - Obtenção e caracterização do intermediário	147
V.6.3.7 - Detecção e análise dos voláteis libertados da decomposição dos compostos	151
V.6.4 - Referências	160

PARTE 4: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Capítulo VI – Conclusões gerais.....	163

PARTE 5: PERSPECTIVAS FUTURAS

Capítulo VII – Sugestões para estudos posteriores	167

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura IV-1: Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS	40
Figura V-1: Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido p-toluenossulfônico e dos sais de La (III), Gd (III), Tb (III) e Lu (III) hidratados	52
Figura V-2: Correlação entre as frequências de estiramento simétrico SO_2 , $\nu_s(\text{SO}_2)$, em função do raio iônico do metal	55
Figura V-3: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III) hidratados	67
Figura V-4: Difrátograma de raios X (método do pó) do p-toluenossulfonato de samário (III) dihidratado	68
Figura V-5: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de Eu (III), Gd (III), Yb (III) e Y (III) hidratados	69
Figura V-6: Difrátograma de raios-X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III) e Lu (III) Hidratados	70
Figura V-7: Difrátogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de Dy (III), Gd (III), Sm (III) e Pr (III) hidratados como representativo de cada série isomorfa	71
Figura V-8: Diagrama esquemático dos possíveis caminhos de dissipação de energia em complexos de íons terras raras. — (processo radiativo) ~~~~~ (processo não radiativo), onde S é singlete e T é triplete. O estado S_0 é o estado fundamental e os números subscritos identificam os estados individuais	75
Figura V-9: Espectros de excitação no estado sólido a temperatura ambiente do: a) $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e b) $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	83
Figura V-10: Espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido: a) temperatura ambiente e b) temperatura do N_2 líquido	84
Figura V-11: Espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, no estado sólido: a) temperatura ambiente e b) temperatura do N_2 líquido	85
Figura V-12: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, no estado sólido, a temperatura do N_2 líquido na região de 577-579 nm com incremento de 0,05 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	88

Figura V-13: Curvas TG/DTG dos p-toluenossulfonatos de La (III) – Gd (III) e Lu (III) hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ , a 10 °C min ⁻¹	94
Figura V-14: Curvas TG/DTG dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Y (III), Ho (III), Yb (III) e Er (III) hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ , a 10 °C min ⁻¹	95
Figura V-15: Curvas DSC dos p-toluenossulfonatos de La (III) – Gd (III) e Lu (III) obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ , a 5 °C min ⁻¹	97
Figura V-16: Curvas DSC dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Y (III), Ho (III), Yb (III) e Er (III) obtidas em atmosfera dinâmica de N ₂ , a 5 °C min ⁻¹	98
Figura V-17: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de La em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura	108
Figura V-18: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Ce em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura	109
Figura V-19: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Pr em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura	110
Figura V-20: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Nd em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura	111
Figura V-21: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Sm em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura	112

Figura V-22:	a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de La em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura. c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de La	115
Figura V-23:	a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Ce em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura. c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Ce	116
Figura V-24:	a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Pr em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura. c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Pr	117
Figura V-25:	a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Nd em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura. c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Nd	118
Figura V-26:	a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Sm em atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹ . b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura. c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Sm	119
Figura V-27:	Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Pr (III), Nd (III), Eu (III), Dy (III) e Lu (III) como representativos da série obtidas em atmosfera dinâmica de ar, a 10 °C min ⁻¹	122
Figura V-28:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto de La (III) isolados sob atmosfera dinâmica de ar na temperatura de 650, 1000 e 1395°C	124

	Página
Figura V-29: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos produtos intermediários, da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de lantânio, isolados em: a) 650°C, b) 1000°C e c) 1395°C	125
Figura V-30: Difrátograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 1000°C e o respectivo padrão $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	127
Figura V-31: Difrátograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 900°C e o respectivo padrão Lu_2O_3	127
Figura V-32: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Ce (III), Gd (III), Tb (III) e Yb (III), como representativos da série, em atmosfera dinâmica de CO_2 a $10^\circ\text{C min}^{-1}$	128
Figura V-33: Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários dos compostos de La (III), Gd (III), e Tb (III), como representativos da série, isolados sob atmosfera dinâmica de CO_2 , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ nas temperaturas de 740, 895, 800 e 1000°C	131
Figura V-34: Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários dos compostos de Ce (III) e Yb (III), como representativos da série, isolados sob atmosfera dinâmica de CO_2 , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ nas temperaturas de a 895 e 1000°C	132
Figura V-35: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($\text{ar} + \text{CO}_2$) a $10^\circ\text{C min}^{-1}$	134
Figura V-36: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Tb (III) e Lu (III), como representativos da série, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até 900°C	138
Figura V-37: Curvas TG do p-toluenossulfonato de Eu (III), como representativo da série, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, até 1400°C	138
Figura V-38: Curvas DSC obtidas em atmosfera de N_2 a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ para os $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde TR = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Yb para $x = 2$, TR = Lu para $x = 6$	140
Figura V-39: Curvas TG/DTG da decomposição térmica do composto de La obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra entre 7 e 30 mg: a) Atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) (100 mL min^{-1}) b) Reaquecimento do seu produto sólido em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	143

- Figura V-40:** Espectros de absorção na região do infravermelho da espécie:
- a) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$
  - b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$ do $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ isolado em atm. de ar a 650°C
  - c) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$ do $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ isolado em atm. de ar a 1050°C
  - d) $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de ar a 650°C
  - e) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de ar a 1050°C
  - f) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido do reaquecimento em atm. dinâmica de ar a partir do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ proveniente da decomposição térmica do composto de La em atm. de $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 144
- Figura V-41:** Curvas TG/DTG da decomposição térmica do composto de La em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e dos seus produtos sólidos: a) $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ e b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ em atmosfera de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra entre 7 e 30 mg e, vazão de 100 mL min^{-1} 145
- Figura V-42:** Curvas TG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 10 mg e vazão de 65 mL min^{-1} no processo de:
- a) Redução, sob atmosfera de $\text{H}_2 + \text{Ar}$, do intermediário $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ isolado a 650°C em atmosfera de ar
  - b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em (a) 146
- Figura V-43:** Curvas TG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 10 mg e vazão de 65 mL min^{-1} no processo de:
- a) Redução, sob atmosfera de $\text{H}_2 + \text{Ar}$, do intermediário de $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ isolado a 1050°C em atmosfera de ar
  - b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em (a) 146
- Figura V-44:** Difratoograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 900°C em atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e o respectivo padrão $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 148
- Figura V-45:** Espectro de emissão do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : 2\%\text{Eu}$ obtido no estado sólido a temperatura do N_2 líquido 150
- Figura V-46:** Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
- (a) Curvas TG/DTG e DTA
  - (b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa .. 154
- Figura V-47:** Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La, relativo aos picos 1 a 9 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura 155

Figura V-48: Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (a) Curvas TG/DTG e DTA (b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa ..	156
Figura V-49: Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Eu, relativo aos picos 1 a 8 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura	157
Figura V-50: Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{Lu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (a) Curvas TG/DTG e DTA (b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa ..	158
Figura V-51: Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Lu, relativo aos picos 1 a 8 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura	159

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela II-1: Configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos raios iônicos	06
Tabela III-1: Relação de outras matérias primas utilizadas.....	29
Tabela V-1: Dados de análise elementar	45
Tabela V-2: Resultados das medidas de condutância eletrolítica molar, em solução metanólica, para os compostos de fórmula geral $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x varia de 2 a 7	48
Tabela V-3: Faixa de condutância eletrolítica molar aceitável para vários tipos de eletrólitos em solução metanólica	49
Tabela V-4: Atribuições das bandas (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	53
Tabela V-5 Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III) hidratados ...	63
Tabela V-6: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X do p-toluenossulfonato de samário hidratado	64
Tabela V-7: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de Eu (III), Gd (III), Yb (III) e Y (III) hidratados	65
Tabela V-8: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de Tb (III) – Tm (III) e Lu (III) hidratados	66
Tabela V-9: Transições e comprimentos de onda que podem ocorrer num espectro de emissão de Eu^{3+}	78
Tabela V-10: Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J (inteiros) nas várias simetrias	79
Tabela V-11: Desdobramento dos níveis ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$) e atividade (a) das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} para as simetrias C_n , C_n' , C_{nh} e C_s ...	81
Tabela V-12: Correlação entre as atribuições para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 - 4$ nos compostos, $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, e aquelas previstos por <i>Forsberg, 1973</i> para compostos de Eu^{3+}	87
Tabela V-13 Resultados da etapa de desidratação obtidos por TG/DTG em diferentes atmosferas	93

	Página
Tabela V-14 Resultados obtidos das curvas DSC dos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de N_2	100
Tabela V-15 Parâmetros cinéticos calculados para a desidratação dos p-toluenossulfonatos de La (III) – Sm (III) usando dados DSC e TG, nas razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min ⁻¹	106
Tabela V-16 Resultados dos cálculos de perda de massa dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos compostos de La (III) – Nd (III), Eu (III), Dy (III) e Lu (III) em atmosfera dinâmica de ar ...	121
Tabela V-17 Resultados obtidos dos difratogramas de raios X (método do pó) para os intermediários da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La (III) isolado sob atmosfera dinâmica de ar nas temperaturas de 650, 1000 e 1395°C	126
Tabela V-18 Resultados dos cálculos de massa dos intermediários isolados da decomposição térmica dos compostos de La (III), Ce (III), Gd (III), Tb (III) e Yb (III) em atmosfera dinâmica de CO_2	129
Tabela V-19 Resultados dos cálculos de perda de massa dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos compostos de La (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Tb (III) e Ho (III) em atmosfera de ar + CO_2	136
Tabela V-20 Resultados obtidos dos difratogramas de raios X, método do pó, do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$	148
Tabela V-21 Principais transições observadas no espectro de emissão do dioxissulfeto de lantânio ativado por Eu^{3+}	150
Tabela V-22 Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La (III)	152
Tabela V-23 Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Eu (III).....	153
Tabela V-24 Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Lu (III)	153

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔH	-----	Entalpia de reação (kJ mol^{-1})
Δm	-----	Variação de massa (% ou mg)
ΔT	-----	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{HpTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-----	Ácido p-toluenossulfônico monohidratado
DMSO	-----	Dimetilsulfóxido
DSC	-----	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	-----	Análise térmica diferencial
E_a	-----	Energia de ativação aparente
FTIR	-----	Infravermelho com transformada de Fourier
HpTS	-----	Ácido p-toluenossulfônico
m	-----	massa (mg)
M^*	-----	massa molar
PTS^-	-----	Íon p-toluenossulfonato
RS(O)OH	-----	Ácido sulfinico
RSO_2OH	-----	Ácido sulfônico
RSOH	-----	Ácido sulfênico
T	-----	Temperatura
TG/DTA-GC/MS	-----	Sistema simultâneo de termogravimetria/análise térmica diferencial acoplado acoplado à cromatografia gasosa e espectrometria de massa
TG/DTG	-----	Termogravimetria/termogravimetria derivada
$\text{TR(pTS)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-----	p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados
TR	-----	Terra(s) rara(s) (La ao Lu, Y e Sc)
x	-----	Número de molécula de água

RESUMO

Este trabalho consiste na investigação termoanalítica dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados, abordando aspectos relativos à etapa de desidratação, decomposição térmica dos sais anidros e metodologia alternativa para obtenção de oxissulfetos. As reações entre o ácido p-toluenossulfônico e hidroxicarbonato de terras raras (III), em meio aquoso, conduziram a compostos de fórmula geral mínima $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo $\text{TR}^{3+} = \text{La}$ ao Lu e Y com x variando de 2 a 7. Esta estequiometria foi estabelecida a partir dos resultados de análise elementar e termogravimetria. Os compostos foram caracterizados e, posteriormente, investigados termoanaliticamente.

O estudo do comportamento térmico dos compostos foi realizado empregando a TG/DTG em atmosfera dinâmica de ar, N_2 , CO_2 , ar + CO_2 e H_2 + Ar a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A etapa de desidratação mostrou-se independente da atmosfera empregada. O processo de decomposição térmica do sal anidro em ar, CO_2 , ar + CO_2 conduziu a formação de oxissulfatos com diferentes estequiometrias. Os resultados indicaram que a estabilidade térmica dos p-toluenossulfonatos anidros e dos oxissulfatos diminui com o raio do íon TR^{3+} . O mesmo não ficou evidenciado quando se utilizou atmosfera de N_2 , uma vez que nenhum patamar indicativo de produtos intermediários e/ou finais termoestáveis foi formado. Os dados TG em atmosfera de H_2 + Ar indicaram a formação de dioxissulfeto ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$). Isto foi confirmado pelo reaquecimento do produto em atmosfera de ar, que evidenciou ganho de massa característico da oxidação a oxissulfato. Os eventos térmicos foram evidenciados nas curvas DSC, por picos no sentido endotérmicos ou exotérmicos, e estão em concordância com as variações de massa indicadas nas curvas TG/DTG. Para alguns compostos foram determinados os parâmetros cinéticos, para etapa de desidratação, utilizando método dinâmico por TG/DTG e DSC.

As curvas TG mostraram alguns eventos sobrepostos, evidenciando um processo de decomposição térmica aparentemente complexo, característico da saída de vários produtos voláteis simultaneamente. Neste caso, os experimentos utilizando o sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS possibilitou a detecção e análise destes voláteis.

ABSTRACT

This work consists in the thermoanalytical investigation of hydrated rare earth p-toluenesulfonates, considering the relative aspects of the dehydration step, thermal decomposition of the anhydrous salts and alternative methods for preparation of the oxysulfides. The compounds were prepared in aqueous solution, by reaction of p-toluenesulfonic acid and basic carbonates. The products of the reactions presented general formula $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TR}^{3+} = \text{La} - \text{Lu}$ and Y, and $x = 2 - 7$. This stoichiometry was established through elemental analysis and TG data. The p-toluenesulfonates were characterized and investigated thermoanalytically.

The study of the thermal behaviour of these compounds was accomplished using TG/DTG in air, N_2 , CO_2 , air + CO_2 and H_2 + Ar dynamic atmospheres with heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The dehydration step is independent of the atmosphere employed. The thermal decomposition processes of the anhydrous salts in air, CO_2 , air + CO_2 lead to formation of oxysulfates with different stoichiometries. The results indicated that thermal stability of anhydrous salts and oxysulfates decreases with ionic TR^{3+} radii. The same was not evidenced in the N_2 atmosphere plateaus indicative of thermally stable intermediate compounds were not observed. TG data in H_2 + Ar atmosphere indicated the formation of dioxysulfide ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$). This product was heated in air atmosphere, showing gain of mass characteristic of oxidation to oxysulfate.

The thermal events were evidenced in DSC curves by endothermic and exothermic peaks, and they are in agreement with the weight changes indicated in TG/DTG curves. For some compounds kinetic parameters were determined for the dehydration step, using TG/DTG and DSC dynamic methods.

TG curves showed some overlapped events, evidencing complexes thermal decomposition processes with simultaneously evolution of several volatile products. In these case, TG/DTG-GC/MS experiments were made for the detection of these volatile ones.

PARTE 1: INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULOS I e II

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 - REFERÊNCIAS

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1 - TERRAS RARAS

II.1.1 - REFERÊNCIAS

II.2 - ÁCIDO p-TOLUENOSSULFÔNICO E ÍON p-TOLUENOSSULFONATO

II.3 - ANÁLISE TÉRMICA

II.3.1 - HISTÓRICO

II.3.2 - TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS UTILIZADAS

II.3.2.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG)

II.3.2.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

II.3.2.3 - SISTEMA TG/DTA-CG/MS

II.3.3 - REFERÊNCIAS

Os capítulos da parte 1 descrevem as principais razões que motivaram o estudo termoanalítico dos p-toluenossulfonatos de terras raras. Para isso, são fornecidas informações necessárias ao entendimento do assunto mostrando a importância da análise térmica como ferramenta analítica de suporte em síntese de materiais. Os objetivos deixam claro que os estudos em diferentes condições experimentais possibilitaram obter resultados interessantes que são discutidos e apresentados no decorrer da tese.

I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os sais oriundos dos elementos de transição d derivados do ácido p-toluenossulfônico não tem sido objeto de muita discussão na literatura (*Bombín et alii*, 1989). Em se tratando de sais e/ou complexos dos íons dos elementos de terras raras, menos ainda se conhece e as pesquisas até o momento estão no campo da exploração. *Nakani & Giesekke*, 1982 estudaram os p-toluenossulfonatos de terras raras em solução. Especificamente no caso dos sistemas envolvendo os p-toluenossulfonatos de terras raras o estudo termoanalítico teve início somente na década de 80, investigando-se apenas os aspectos relativos ao processo de desidratação (*Ohki et alii*, 1988). No entanto, investigações sobre o comportamento térmico por TG/DTG e DSC, para temperaturas maiores que 250°C não foram realizadas.

A escolha dos p-toluenossulfonatos de terras raras para os estudos desenvolvidos no presente trabalho foi fundamentada nesses relatos acima citados. Isto estimulou e tornou interessante desenvolver um estudo que permitisse elucidar a existência ou não de alguma similaridade no comportamento térmico desses sais, quando submetidos a diferentes condições experimentais, utilizando a TG/DTG, o DSC e o sistema acoplado TG/DTA-GC/MS. Procurou-se o estabelecimento de uma metodologia alternativa para obtenção de oxissulfetos a partir da decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de terras raras. A síntese e a caracterização desses precursores, bem como a caracterização dos possíveis produtos intermediários e/ou finais obtidos durante os processos de aquecimento, foi uma outra atividade importante do trabalho.

As técnicas que auxiliaram no processo de caracterização, além da termogravimetria, foram análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, condutância eletrolítica molar, difração de raios X e

espectroscopia de luminescência. Para o estudo termoanalítico utilizou-se da TG/DTG, DSC e do sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS, especificamente, para caracterização dos produtos voláteis da decomposição térmica.

I.1 - REFERÊNCIAS

- Bombín, M.; Guerrero, A.; Martinez-Zaporta, M. A. and Ramirez, A. (1989). *Thermochimica Acta*. **146**, 341-352.
- Nakani, B. S. and Giesekke, W. (1982). *Polyhedron*. **1**(3), 253-256.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Takeuchi, T. and Ouchi, A. (1988). *Bulletin Chemical Society of Japan*. **61**(2), 393-405.

II – CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1 – Terras raras

O nome “terras raras” advém de sua ocorrência em óxidos ou da nomenclatura arcaica “terras”, que na verdade é uma mistura de óxidos. Hoje, se sabe que não são raros na essência como o próprio nome diz e sua abundância é relativamente alta. Por exemplo, o elemento túlio (Tm), o menos abundante de todos os terras raras, é tão comum quanto o bismuto (cerca de $2 \times 10^{-5} \%$) e mais comum do que o arsênio, cádmio, mercúrio e outros elementos que não são considerados raros. No grupo das terras raras estão incluídos os elementos La ao Lu, Y e também o Sc, sendo eles encontrados, principalmente, no mineral da gadolonita. Na realidade esta expressão se deve ao fato do difícil processo de separação entre eles e também de outros elementos. Isto porque em solução, a maioria deles existe como íon trivalente que são protegidos por uma camada hidratada fortemente ligada (Abrão, 1994).

De um modo geral, a IUPAC em 1960 estabeleceu uma classificação desses metais com relação a nomenclatura. Portanto, recomenda-se a expressão “metais de terras raras” para os elementos Sc, Y e La a Lu. Para os elementos químicos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu) é reservado o nome “série do lantânio”. Com a exclusão do lantânio, o termo “lantanídeos” é recomendado, embora este nome seja, freqüentemente, utilizado com a inclusão do próprio lantânio. Os terras raras (TR), por apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes, são considerados como uma das séries mais longas dentro da classificação periódica (Eres Newsletter, 1989).

Os elementos de terra raras (TR) são todos metálicos e os únicos radioativos são o promécio (Pm), obtido artificialmente, e o isótopo 176 do lutécio (^{176}Lu) de ocorrência natural. Deve-se mencionar ainda que o ítrio (Y) apresenta-se também como cátion tripositivo semelhante, com o núcleo de gás

nobre, e tem raios atômico e iônico próximos dos Ho^{3+} e Er^{3+} . O mesmo encontra-se na natureza acompanhando os lantanídeos. Apesar de todos os TR formarem cátions trivalentes, alguns podem apresentar-se com estados de oxidação $2+$ e $4+$, mas estes íons são sempre menos estáveis que os trivalentes (Abrão, 1994).

Os íons de TR conhecidos como metais de transição interna, são caracterizados pelas suas configurações atômica e iônica no estado fundamental (Tabela II-1). O comportamento semelhante dos TR se deve ao fato dos elétrons f ou internos serem protegidos da interação direta com o meio por aqueles que ocupam os orbitais $5s$ e $5p$ localizados mais externamente. Devido as suas estruturas eletrônicas, as TR formam uma única classe entre os elementos naturais.

A série das TR resulta do preenchimento dos orbitais $4f$ incompletos, que é gradativamente ocupado no sentido do Ce ($4f^1$) ao Lu ($4f^{14}$), até sua capacidade de 14 elétrons. No estado fundamental possuem configurações eletrônicas $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ para os elementos La, Ce, Gd e Lu, e para os demais $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ (Moelller, 1970 e Karraker, 1970). Para os íons trivalentes, que são os mais estáveis tanto no estado sólido quanto em solução aquosa e em outros meios, apresentam, geralmente, uma configuração $[\text{Xe}] 4f^n$. Uma consequência do preenchimento dos orbitais $4f$ é que a carga nuclear vai aumentando gradativamente conduzindo ao decréscimo regular do tamanho atômico do La ao Lu. Este efeito é chamado de “contração lantanídica”, causando uma diminuição de aproximadamente 22% no raio iônico, ao longo da série, refletindo nas propriedades dos átomos e íons de acordo com as conhecidas leis químicas. A contração lantanídica é caracterizada por um decréscimo gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons $3+$ e um aumento na estabilidade dos complexos (Abrão, 1994).

Embora os íons de TR trivalentes como grupo sejam altamente básicos, existem diferenças significantes entre eles ao longo da série (La - Lu).

Comparativamente, a basicidade decresce com a diminuição do raio do cátion, sendo desta maneira o La mais básico do que o Lu, e o Y localizando-se entre o Ho e o Er.

Tabela II-1: Configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos raios iônicos.

Número atômico	Símbolo	TR ⁰	TR ⁺	TR ²⁺	TR ³⁺	r _i (Å)
39	Y	4d ¹ 5s ²	----	----	5d ⁰	0,893
57	La	5d ¹ 6s ²	5d ²	5d ¹	4f ⁰	1,061
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	4f ²	4f ¹	1,034
59	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³ 6s ¹	4f ³	4f ²	1,013
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ 6s ¹	4f ⁴	4f ³	0,995
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵ 6s ¹	4f ⁵	4f ⁴	0,979
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ¹	4f ⁶	4f ⁵	0,964
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 6s ¹	4f ⁷	4f ⁶	0,950
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	0,938
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹ 6s ¹	4f ⁹	4f ⁸	0,923
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁰	4f ⁹	0,908
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ¹	4f ¹¹	4f ¹⁰	0,897
68	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹² 6s ¹	4f ¹²	4f ¹¹	0,881
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ 6s ¹	4f ¹³	4f ¹²	0,869
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴	4f ¹³	0,858
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴	0,848

As diferenças no grau de basicidade se refletem principalmente na hidrólise dos íons, na solubilidade dos sais, na decomposição térmica dos óxidos e na formação de espécies complexas (Moeller, 1975).

Com relação aos arranjos típicos espaciais, os TR³⁺ são bastantes diferentes daqueles íons dos metais de transição d, devido a diferença de

tamanho entre os elementos das duas séries. Portanto, como os íons TR são maiores, conseqüentemente, implicará em um aumento do número de coordenação (*Karraker, 1970*). Geralmente, apresentam em seus complexos número de coordenação variando entre 6 e 12, sendo que os mais comuns são 8 e 9. As características dos ligantes (tamanho, natureza, etc), interação entre grupos doadores, competição destes com as moléculas de solventes, e a força de empacotamento em cristais são outros fatores que também determinam os números de coordenação e geometria dos complexos (*Pearson, 1963 e 1990, e Sinha, 1966*).

Há, contudo, outras propriedades interligadas à complexação e características dos compostos de TR^{3+} . Dentre elas incluem-se estados de energia, ligação química, estabilidade termodinâmica e cinética, comportamento espectroscópico e magnético (*Moeller, 1970*). Estas duas últimas têm sido de interesse particular, visto que os espectros de absorção constituem-se num dos métodos mais gerais e satisfatórios para a determinação dos vários TR individuais. Enquanto isso, as propriedades magnéticas são de importante valor na determinação da estrutura e no tipo de ligação dos compostos.

Os íons TR ainda podem ser classificados como receptores do tipo “a” de acordo com *Ahrland et alii, 1958* e como ácidos “duros” segundo *Pearson, 1963 e 1968*. Íons desta natureza coordenam-se preferencialmente a bases duras, especialmente àquelas contendo fluor, oxigênio ou nitrogênio, sob condições especiais, como átomos doadores, e fracamente às bases moles como as que contém enxofre ou fósforo. O caráter ácido duro dos íons TR^{3+} evidencia que a complexação destes em solução aquosa pode ser interpretado em termos de um modelo eletrostático (*Bunzli & Choppin, 1989*). Isto é devido ao fato da fraca sobreposição entre os orbitais f e os orbitais dos ligantes, como também o alto poder polarizante que os íons TR apresentam em função de sua carga e seu raio grande.

II.1.1 - REFERÊNCIAS

- Abrão, A. (1994). *Monografia – Química e Tecnologia das Terras Raras. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)/CNPq. Série Tecnologia Mineral. n° 66, pp. 1-212.*
- Ahrland, S., Chatt, J. and Davies, N. R. (1958). *Quart. Ver. Chem. Soc.* **12**, 265-276.
- Bunzli, J.-C. G. and Choppin, G. R. (1989). *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice.* Elsevier. New York.
- Eres Newsletter. (1989). *European Rare Earth and Actinides Society.* **1**, 1.
- IUPAC (Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry). (1960). *Journal American Chemical Society.* **82**, 5523.
- Karraker, D. G. (1970). *Journal Chemical Education.* **47**, 424.
- Moeller, T. (1970). *Journal Chemical Education.* **47**, 417-423.
- Moeller, T. (1975). *The Chemistry of Lanthanides.* Pergamon Press. New York.
- Pearson, R. G. (1963). *Journal American Chemical Society.* **85**(22), 3533-3539.
- Pearson, R. G. (1990). *Coordination Chemistry Reviews.* **100**, 403-425.
- Sinha, S. P. (1966). *Complexes of the Rare Earths.* 1nd Ed. Pergamon Press. Oxford.

II.2 – ÁCIDO p-TOLUENOSSULFÔNICO e ÍON p-TOLUENOSSULFONATO

Uma variedade de ânions oxigenados derivados de ácidos orgânicos do enxofre, também chamados oxiácidos organoenxofre, são bastante conhecidos. Eles encontram-se classificados como ácido sulfênico [RSOH], ácido sulfinico [RS(O)OH] e ácido sulfônico [RSO₂OH], onde R pode ser um grupo orgânico substituinte ou um ânion inorgânico. Das três classes, o mais comum e importante é o ácido sulfônico (*Britannica Online, 1994-1998*). A natureza do grupo R tem uma significativa influência sobre as propriedades físico-químicas do ácido específico.

Os ácidos sulfônicos [RSO₂OH] são isômeros dos hidrogenossulfitos [ROSOOH], porém são diferenciados facilmente pelas características não hidrolisáveis dos ésteres (*Campos, 1979*). Os ácidos [RSO₂OH] são muito fortes quando comparados ao ácido clorídrico e outros ácidos minerais.

Geralmente, os ácidos sulfônicos são sólidos cristalinos, incolores, inodoros, não voláteis, solventes polares, quimicamente estáveis, higroscópicos e bastante solúveis em água. Em virtude da dificuldade de se obter na forma livre estes ácidos encontram-se, na maioria das vezes, como sais de metais alcalinos (*Vogel, 1986*).

Os ácidos livres são largamente usados como catalisadores em sínteses orgânicas, enquanto que os sais e outros derivados formam a base da manufatura dos compostos fenólicos, detergentes, sulfonamidas farmacêuticas, resinas trocadoras de íons e tintas solúveis em água (*Britannica Online, 1994-1998*).

Usualmente os ácidos sulfônicos são obtidos pelo procedimento de sulfonação que requer um ajuste da concentração do ácido e da temperatura de acordo com a reatividade do composto e grau para obtenção da substituição desejada (*Bernthsen, 1943*). Isto é, a sulfonação é governada pelos conhecidos princípios do equilíbrio químico, permitindo escolher as condições favoráveis ao deslocamento da reação no sentido determinado (*Morrison & Boyd, 1995*).

De uma maneira geral, os ácidos sulfônicos são classificados em alifáticos e aromáticos. Os sulfônicos alifáticos de baixa massa molecular são líquidos densos de alto ponto de ebulição e solúveis em água. São altamente higroscópicos, fortes quando comparados ao ácido sulfúrico e formam sais com hidróxidos ou carbonatos. Dentre os vários métodos usados em sua preparação estão a oxidação de outros compostos de enxofre orgânico e a reação de haletos de alquila e sulfitos metálicos. No entanto, eles são geralmente menos importantes e mais difícil de obter do que os sulfônicos aromáticos (*Britannica Online, 1994-1998*).

Os ácidos sulfônicos aromáticos, da mesma maneira que os alifáticos, podem ser sintetizados pela sulfonação direta, porém com maior facilidade. As propriedades desses ácidos assemelham-se a dos ácidos sulfônicos alifáticos. São cristalinos, incolores, muito solúveis em água e pouco solúveis em solventes não oxigenados, higroscópicos e dificilmente obtidos na forma anidra (*Campos, 1979*).

Os ácidos sulfônicos aromáticos são ácidos fortes quando comparado aos ácidos sulfúrico e perclórico, reagindo com bases fortes formando sais neutros. Sais com bases fracas dão reação ácida quando dissolvidos em água. O benzeno reage com ácido sulfúrico concentrado produzindo ácidos benzenossulfônico. Em se tratando de benzenos com cadeias alifáticas estes são sulfonados mais facilmente do que o próprio benzeno (*Fieser, 1961*).

Os grupos que atraem elétrons no anel do ácido benzenossulfônico, quando localizados na posição orto e para, aumentam sua acidez e, conseqüentemente, os grupos que doam elétrons diminuem sua acidez. Assim, enquanto o ácido 2,4-dinitrobenzenossulfônico é mais forte, o 2,4-dimetoxibenzenossulfônico é mais fraco que o ácido sulfúrico e mais forte que o ácido nítrico (*Campos, 1979*).

A grande importância dos ácidos sulfônicos aromáticos e seus derivados se deve às aplicações industrial e sintética. Por exemplo, o grupo sulfônico é freqüentemente introduzido em moléculas orgânicas para aumentar sua solubilidade em água. Este fato é particularmente apreciado na indústria de corantes. Outra aplicação se deve aos sais sódicos dos ácidos alquilbenzenossulfônicos que são úteis na produção de detergentes sintéticos para uso doméstico e industrial. Esses detergentes agem da mesma maneira como os sabões, mas têm vantagens sobre eles, pois retêm sua eficiência em água dura, devido à solubilidade de seus sais cálcicos e magnésicos. Além disso, sendo sais de ácidos fortes, produzem soluções fracamente alcalinas. Um importante derivado do ácido sulfônico é a sacarina que é uma imida do ácido o-carboxibenzenossulfônico. Esta é empregada como substituto do açúcar na dieta de diabéticos (*Campos, 1979*).

Destas aplicações, os ácidos sulfônicos aromáticos são, particularmente, mais úteis como intermediários ou materiais de partida em sínteses (*Britannica Online, 1994-1998*). Dentre os diversos sulfônicos aromáticos, encontra-se um dos mais simples produtos que é o ácido p-toluenossulfônico (HpTS). A síntese deste ácido pode ser feita pela sulfonação do tolueno com 100% em massa de ácido sulfúrico. Eles são sólidos e, tão eficientes quanto o ácido sulfúrico, causando melhor controle de reação.

A separação é acompanhada por diluição da mistura sulfonada com uma quantidade moderada de água e adição de ácido clorídrico concentrado para diminuir a solubilidade. Desta maneira, o HpTS cristaliza-se em refrigeração, usualmente, como um monohidrato, podendo também cristalizar-se com quatro moléculas de água. É solúvel em álcool, éter e muito solúvel em água, termicamente estável à temperatura de 160°C, ponto de fusão 104-106°C e ponto de ebulição 140°C. E ainda apresenta uma estrutura cristalina monoclínica ou de prisma.

O ácido p-toluenossulfônico monohidratado representado por $C_7H_8SO_3 \cdot H_2O$, $C_7H_7SO_3H \cdot H_2O$ ou $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, tem massa molar de 190,22 g.mol⁻¹, com 48,82% de C, 4,68% de H, 27,87% de O e 18,62% de S. É conhecido por outras designações, como ácido p-metilbenzenossulfônico, ácido 4-metilbenzenossulfônico, ácido p-metilfenilssulfônico ou ácido toluenossulfônico.

O HpTS é usado comercialmente para aumentar a solubilidade das tintas em água, como inibidores para polimerização catalítica do caprolactana e na dimerização do α -metilestireno. O ácido p-toluenossulfônico em meio aquoso também mostra-se ser eficiente para extração de vanádio do petróleo bem como de outros produtos. Outras aplicações são encontradas na desidratação, como catalisador para esterificação, polimerização e despolimerização.

O íon p-toluenossulfonato (pTS⁻) tem sido alvo de poucas discussões na literatura para compostos metálicos dos elementos de transição d. Em se tratando de sais e/ou complexos dos íons dos elementos de TR, menos ainda se conhece e as pesquisas até o momento estão no campo da exploração.

Os primeiros compostos de p-toluenossulfonatos de terras raras foram estudados em solução por *Nakine & Giesecke, 1982*. Os sais foram obtidos pela reação entre o ácido p-toluenossulfônico e o respectivo óxido, numa razão molar de 6:1. Os autores elucidaram a função da espécie pTS⁻ na extração seletiva dos TR em meio aquoso e não aquoso. No primeiro caso, chegaram a conclusão de que a interação entre TR³⁺ e o pTS⁻ é predominantemente eletrostática. Isto é, a extração seletiva do TR³⁺ individual por resina trocadora de íons não está baseada na eficiência coordenante do grupo sulfonato. No entanto, em meio não aquoso o pTS⁻ atua como um ligante caracteristicamente coordenante.

Um outro relato é o de *Ohki et alii, 1988* que sintetizaram os p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados de fórmula geral TR(pTS)₃.9H₂O, empregando o mesmo procedimento descrito na síntese dos

2-naftalenossulfonatos de TR^{3+} (Ohki et alii, 1985). Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo da estrutura cristalina, determinada por difração de raios X, dos sais de Sc e Y com os das outras TR, e também investigou-se o processo de desidratação por TG e DTA.

Por outro lado, a pesquisa na literatura revela a inexistência de qualquer estudo metódico e mais abrangente em relação ao processo de decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de TR. No entanto, os sais desse ânion com outros metais tem sido alvo de estudo termoanalítico, como por exemplo: o comportamento térmico dos p-toluenossulfonatos de Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) e Pb (II) (Bombín et alii, 1989). Nesse caso os autores investigaram a influência da atmosfera no processo de decomposição térmica, identificando os seus produtos de degradação por difração de raios X. E ainda foi realizado um estudo da etapa de desidratação utilizando DSC.

Convém mencionar que vários sais de metais pesados e de transição de outros ácidos sulfônicos também foram caracterizados, especialmente, avaliando o comportamento térmico deles.

Charbonier, 1971 desenvolveu um estudo sistemático com ênfase na síntese e comportamento termoanalítico dos alcanossulfonatos de metais alcalinos, utilizando-se da DTA e TG. Estas investigações foram estendidas para os alcanossulfonatos de cálcio relatada pelo mesmo autor em 1974.

Alguns indigossulfonatos de Cr (III), Cu (II), Ag (I), Zn (II) e Cd (II) foram sintetizados, caracterizados e estudados termoanaliticamente por Salas-Peregrin & Suarez-Varela, 1984. O comportamento térmico desses sais foram investigados pelas técnicas TG/DTG e DSC, e os produtos finais da decomposição térmica foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X.

Dados sobre o comportamento térmico dos metanossulfonatos tetra hidratados de Co (II), Cu (II) e Zn (II) foram relatados por Ramirez et alii, 1988. Neste trabalho os autores concluíram que a natureza dos produtos de

decomposição térmica dependem especialmente da atmosfera circundante, podendo ser obtidos sulfetos, óxidos, sulfatos e sulfitos; e em alguns casos havendo formação de polissulfetos.

No Brasil os estudos envolvendo a decomposição térmica dos metanossulfonatos de terras raras tiveram início com *Zinner, 1979*. Em seguida, *Matos, 1989* investigou os metanossulfonatos de terras raras contendo como ligantes a 3-picNO. *Aricó, 1994* usou os metanossulfonatos de terras raras como precursores na síntese de organometálicos utilizando a análise térmica para estabelecer as condições e constatar a obtenção dos sais anidros por aquecimento. Recentemente *Moura, 1998* ampliou as investigações sobre os compostos de adição formados entre metanossulfonatos de terras raras com aminóxidos aromáticos. Neste trabalho foram realizados estudos sobre avaliação cinética e mecanismo de decomposição térmica desses compostos.

Os benzenossulfonatos também foram alvo de investigações termoanalíticas. *Gál et alii, 1966* estudaram os sais de metais alcalinos objetivando avaliar a influência da atmosfera, razão de aquecimento e vazão do gás de purga. Dados sobre as propriedades térmicas destas espécies com os metais alcalinos terrosos foram discutidos por *Meisel et alii, 1967*. Em 1976, os mesmos autores fizeram menção à decomposição térmica de alguns benzenossulfonatos de metais pesados e metais de transição, sob atmosferas de O₂, ar e N₂.

Nos últimos dez anos um grupo de pesquisadores de Madri-Espanha, tem estudado a síntese, propriedades e estrutura cristalina de diferentes sulfonatos metálicos (*Guerrero et alii, 1987; Jerónimo et alii, 1988; Martinez-Zaporta et alii, 1988 e Guerrero et alii, 1990*). Como parte deste programa geral, *Ramirez et alii, 1986* relataram a degradação térmica dos ácidos β-naftalenossulfônico e 1,5-naftalenodissulfônico, como também os sais de cobre correspondentes.

O mesmo grupo de pesquisadores descreveu a síntese, caracterização e decomposição dos benzenodissulfonatos de Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb (*Guerrero*

et alii, 1993). O estudo dos compostos sólidos desses íons foi estendido com o ligante hidroxip-toluenossulfonato (*Bombín et alii*, 1993). Neste trabalho é relatado a síntese e comportamento térmico em atmosfera de ar e N₂, utilizando método termoanalítico simultâneo TG/DTA. Todos os produtos de decomposição térmica foram caracterizados por difração de raios X.

II.2.1 - REFERÊNCIAS

- Aricó, E. M. (1994). “*Compostos Organometálicos de Lantanídeos (III): Investigação dos Adutos 1:1 entre o Trisciclopentadienilos de Lantanídeos e a Base de Lewis Hexametilfosforamida e dos Compostos de Itérbio Mistos com os Ânions Ciclopentadienilo e Metanossulfonato*”. Tese de Doutorado. IQ-USP. São Paulo.
- Bernthsen, A. (1943). *A Textbook of Organic Chemistry*. 3rd Edition. D. Van Nostrand Company, Inc. New York. pp. 696-705.
- Bombín, M.; Guerrero, A.; Martinez-Zaporta, M. A. and Ramirez, A. (1989). *Thermochimica Acta*. **146**, 341-352.
- Bombín, M.; Guerrero, A.; Martinez-Zaporta, M.; A. Ramirez, A; Guerrero, A. and Mendez, A. J. (1993). *Thermochimica Acta*. **224**, 151-163.
- Britannica Online. (1994-1998). *Encyclopaedia Britannica, Inc.* <<http://www.eb.com:180/cgi-bin/g>>.
- Campos, M. M. (1979). *Química Orgânica*. Vol. 3. Editora Edgard Blücher LTDA. EDUSP. São Paulo. pp. 1423-1497.
- Charbonier, F. (1971). *Ann. Chim.* **6**, 405.
- Charbonier, F. (1974). *Ann. Chim.* **6**, 45-52.
- Fieser, L. F. and Fieser, M. (1961). *Advanced Organic Chemistry*. 7nd Edition. Van Nostrand Reinhold Company Limited. New York. pp.467-471.
- Gál, S.; Meisel, T.; Halmos, Z. and Erdey, L. (1966). *Mikrochimica Acta*. **4-5**, 903.

- Guerrero, A.; Ramírez, A.; Jerónimo, A.; Santos, A.; Florencio, F.; Martinez-Carrera, S. and Garcia-Blanco, S. (1987). *Inorganic Chimica Acta*. **128**, 113-117.
- Guerrero, A.; Ramírez, A.; Santos, A.; Bombín, M.; Martinez-Zaporta, M. A.; Florencio, F.; Martinez-Carrera, S. and Garcia-Blanco, S. (1990). *An. Quim.* **86**, 886-891. Apud ref. *Bombín, M. et alii (1993)*.
- Guerrero, A.; Ramírez, A.; Ragel, M. and Jérez, A. (1993). *Thermochimica Acta*. **213**, 199-210.
- Jerónimo, A.; Guerrero, A.; Santos, A.; Ramírez, A.; Florencio, F.; Martinez-Carrera, S. and García-Blanco, S. (1988). *An. Quim.* **84B**, 194-197. Apud ref. *Bombín, M. et alii. (1993)*.
- Martinez-Zaporta, M. A.; Guerrero, L. A.; Ruiz Amil, A.; Martinez-Carrera, S. and Garcia-Blanco, S. (1988). *An. Quim.* **84B**, 201-206. Apud ref. *Bombín, M. et alii (1993)*.
- Matos, J. R. M. (1989). “*Estudo Comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes*”. Tese de Doutorado. IQ-USP. São Paulo.
- Meisel, T.; Gál, S.; Halmos, Z. and Erdey, L. (1967). *Mikrochimica Acta*. **1**, 31.
- Meisel, T.; Mélykúti, Cs and Halmos, Z. (1976). *Journal Thermal Analysis*. **9**, 261-270.
- Moura, M. F. V. (1998). “*Estudo Comparativo da Decomposição Térmica de Alguns Metanossulfonatos de Lantanídeos Hidratados e seus Compostos de Adição com Aminóxidos Aromáticos*”. Tese de Doutorado. IQ-USP. São Paulo.

- Morrison, R. and Boyd, R. (1995). *Química Orgânica*. 12^a Edição. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. pp. 259, 724-739.
- Nakani, B. S. and Giesekke, W. (1982). *Polyhedron*. **1**(3), 253-256.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Nakamura, M.; Shimoi, M. and Ouchi, A. (1985). *Bulletin Chemical Society of Japan*. **58**(10), 2968-2974.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Takeuchi, T. and Ouchi, A. (1988). *Bulletin Chemical Society of Japan*. **61**(2), 393-405.
- Ramírez, G. A.; Aycart, A. J.; Guerrero, L. A. and Jérez, M. A. (1986). *Journées de Calorimétrie d'Analyse Thermique Ferrara, Italy*. Apud ref. Bombín, M. et al. (1993).
- Ramírez, G. A.; Gómez, M. L. and Guerrero, A. (1988). *Thermochimica Acta*. **124**, 9-16.
- Salas-Peregrin, J. M. and Suarez-Varela, J. (1984). *Journal Thermal Analysis*. **29**, 515-521.
- Vogel, A. I. (1986). *Análise Orgânica Qualitativa*. 3^a Edição. Vol. 3. Livro Técnico S. A. Indústria e Comércio. Rio de Janeiro. pp. 583-593.
- Zinner, L. B. (1979). *Anais da Associação Brasileira de Química*. **30**, 27-32.

II.3 - ANÁLISE TÉRMICA

II.3.1 - Histórico

Os primeiros métodos termoanalíticos, a rigor, começaram no século passado quando o homem observou a ação do fogo sobre os materiais. A evolução desta técnica se deu lentamente e os trabalhos iniciais resultaram de esforços isolados de alguns grupos de pesquisadores, empregando instrumentos rudimentares (*Duval, 1963; Keattch & Dollimore, 1975; Szabadvary & Buzagh-Gere, 1979 e Giolito, 1988*).

Posteriormente, a instrumentação termoanalítica atingiu um elevadíssimo grau de sofisticação em virtude dos progressos da ciência e tecnologia (*Liptay, 1971 e 1982, e Meisel, 1984*). Aliados a esses fatores deve ser considerado a redescoberta das potencialidades de suas aplicações nos mais variados setores científicos, tecnológicos e de produção de bens de consumo (*Brown, 1988 e Haines, 1995*).

O interesse crescente pelas técnicas termoanalíticas é evidenciado pelos três periódicos, *Journal of Thermal Analysis* (março de 1969), *Thermochimica Acta* (março de 1970) e *Thermal Analysis Abstract* (maio de 1972), iniciado na década de 70. A criação em 1965 da *International Confederation for Thermal Analysis (ICTA)* é uma outra forte evidência deste crescimento. Há, também, os *Thermal Analysis Reviews* que são publicados nos anos pares pela *Analytical Chemistry*.

Os estudos relacionados a análise térmica foram principiados, em nosso laboratório, no início da década de 70, com o Prof. Dr. Ivo Giolito, objetivando a divulgação e disseminação desta técnica no Brasil. Então, com a colaboração de seus ex-orientandos, hoje exercendo a profissão em diversos lugares do país, tornou-se possível a popularização da análise térmica no Brasil.

Nos últimos dez anos a formação de novos pesquisadores em análise térmica e o aumento dos que a utilizam em suas pesquisas, associados aos fabricantes desses instrumentos, fez crescer demasiadamente a utilização dessas técnicas. Atualmente, muitas Universidades, Centros de Pesquisas e Indústria, já dispõem de equipamentos, que estão sendo empregados como importantes ferramentas na pesquisa, no desenvolvimento de novos produtos, no controle de qualidade, etc (Ionashiro, 1993).

Por definição a análise térmica é o termo aplicado a um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Ionashiro & Giolito, 1980 e Giolito & Ionashiro, 1988). Destas técnicas, as mais amplamente difundidas e utilizadas são a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Além dessas, serão relatadas os princípios básicos da técnica simultânea (TG/DTA) acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS).

II.3.2 - Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que a variação na massa da amostra, perda ou ganho, é determinado como uma função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Permite estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que começam a se decompor (dados muito importantes em operações analíticas), bem como para acompanhar o andamento

de reações de desidratação, oxidação (combustão), decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica, a massa da amostra é registrada como uma função de tempo à temperatura constante. Na TG quase-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante e na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear (*Wendlandt, 1986*).

Os experimentos para se avaliar as variações na massa de um material em função da temperatura são executados com uma termobalança, que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas possibilitarão obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e estabilidade dos compostos intermediários e produto final.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico são registradas curvas de massa da amostra, m , em função da temperatura, T , ou do tempo, t , ou seja:

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

Nessas curvas, os degraus em relação ao eixo de ordenadas correspondem as variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A termogravimetria derivada (DTG) é registro da curva TG. na qual deriva-se a massa em relação ao tempo, dm/dt , em função da temperatura ou do tempo, i.e:

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

Desta maneira, são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra.

A curva DTG apresenta as informações de uma forma que é visualmente mais acessível (maior resolução), além de permitir a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm naquela temperatura, como também, permite a pronta determinação da temperatura do pico máximo ($T_{\text{máx.}}$), onde Δm ocorre mais rapidamente.

Assim como em qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Dentre estes, pode-se citar o tamanho da amostra, razão de aquecimento, natureza do gás que atua sobre a amostra, etc (*Wendlandt, 1986*).

II.3.3 - Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) têm o mesmo princípio, sendo atualmente consideradas como semelhantes e complementares. Ambas, permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra “diferencial” dá ênfase àquelas medidas que envolvem tanto a própria substância como um material referência termicamente estável. A definição formal das duas técnicas foi aprovada pela IUPAC (*Mackenzie, 1985 e Giolito, 1988*).

Assim, análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura, entre a amostra e um material referência, é medida e registrada em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

O DSC é uma técnica procedente do DTA, na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da

temperatura enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

De acordo com o método de medição utilizado tem-se o DSC com compensação de potência (desenvolvido pela Perkin Elmer) e o DSC com fluxo de calor (desenvolvidos por outras empresas).

No DSC com compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em compartimentos separados, individualmente. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas, ao contrário da técnica DTA. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a se anular essa diferença. Isto consiste no “balanço nulo” de temperatura.

O DSC com fluxo de calor tem desempenho equivalente ao DSC com compensação de potência (*McNaughtan & Martimer, 1975 e Brown, 1988*) e foi desenvolvido a partir do DTA para contornar a patente do DSC com compensação de potência da Perkin Elmer. A principal diferença em relação ao DTA consiste na execução de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma resistência térmica bem definida, sendo adequada para este tipo de medida. Nesse sistema DSC, a amostra e a referência são colocados em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoeletrico de constantan e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência, e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional a diferença de potência das junções dos dois termopares (*Haines, 1995*).

O que vem a diferir nos dois métodos é, principalmente, a maneira como eles apresentam os resultados. No DSC com compensação de potência adotou-se

a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente (*Brown, 1988 e Wendlandt, 1986*). Além do mais, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado da diferença da temperatura entre a amostra e a referência; enquanto que no DSC com compensação de potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência (*Charsley & Warrington, 1992*).

Através desta técnica, pode-se acompanhar e quantificar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como mudança de estado físico (fusão, ebulição, etc), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição, de oxi-redução, etc (*Wendlandt, 1986*). Dentro dos limites operacionais de temperatura o instrumento DSC executa todas as aplicações DTA, e ainda fornece informações quantitativas de um dado material em relação a quantidade de calor envolvido nos processos. Esta técnica vem sendo largamente empregada para variados tipos de estudos envolvendo diferentes tipos de sistemas.

Do ponto de vista prático, a distinção entre o DTA e o DSC está no sinal do instrumento. No DTA este sinal é proporcional a diferença de temperatura e no DSC na potência térmica diferencial. Além do mais, o equipamento do DTA permite operar com uma temperatura de 1500°C enquanto que no DSC o limite é de 700°C.

II.3.4 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS

Os métodos tradicionais de análise térmica, como descrito anteriormente, são usados para estudar a variação da massa do composto e os efeitos de variações entálpicas. No entanto, os gases libertados da decomposição térmica de

um dado material não pode ser separado e nem tão pouco detectado por estes métodos.

Desde então, a análise térmica tem reconhecido a necessidade de uma informação suplementar para interpretação de curvas termoanalíticas. Sendo assim, as técnicas acopladas tornaram-se ferramentas efetivas para identificação dos produtos gasosos libertados, durante a decomposição térmica de diversos materiais. O uso simultâneo e/ou acoplamento de duas técnicas tem crescido nos últimos 20 anos com a introdução de TG/DTA, TG/MS, TG/FTIR e outras combinações de analisadores de gás libertados (*Yuen & Mappes, 1983; Jansen et alii, 1992; Mullens et alii, 1992; Hutchinson et alii, 1993 e McClennem, 1993*). Recentemente, sistemas de combinações com três técnicas ou mais, como por exemplo TG/DTA-FTIR, TG/DTA-MS e TG/DTA-GC/MS, foram descritos na literatura (*Whitting et alii, 1984; Chung & Aldridg, 1992 e McGhie, 1994*).

Os sistemas simultâneo e acoplados envolvendo análise térmica e outras técnicas analíticas, em particular TG/DTA-CG/MS, estão fundamentadas na possibilidade de se promover a caracterização dos voláteis libertados durante os estágios de decomposição térmica. Com isso, obtém-se a definição precisa das etapas de degradação térmica, que pode evoluir para investigações cinéticas, visando o estudo dos mecanismos das reações envolvidas no processo.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas TG/DTG e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por *Wendlandt, 1986; Giolito, 1988; Brown, 1988; Haines, 1995 e Cammenga & Epple, 1995*.

Outras indicações sobre a análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico *Analytical Chemistry*. O último publicado por *Dollimore & Lerdkanchanaporn, 1998* faz menção de uma revisão geral dos mais recentes trabalhos na área.

II.3.3 - REFERÊNCIAS

- Brown, M. E. (1988). *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*. Chapman and Hall. London.
- Cammenga, H. K. & Epple, M. (1995). *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **34**(11), 1171-1187.
- Charsley, E. L. & Warrington, S. B. (1992). *Thermal Analysis - Techniques and Applications*. Hartnolls LTDA, Boodmin. Cambridge.
- Chung, H. L. and Aldridg, J. C. (1992). *Analytical Chemistry*. **20**, 123.
- Dollimore, D. & Lerdkanchanaporn, S. (1998). *Analytical Chemistry*. **70**(12), 27R-35R.
- Duval, C. (1963). *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. 2nd Edition. Elsevier. New York.
- Giolito, I. (1988). *Revista de Química Industrial*. **663**, 12.
- Giolito, I. & Ionashiro, M. (1988). *Cerâmica*. **34**, 163.
- Haines, P. J. (1995). *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*. Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- Hutchinson, E. J.; Bowley, B.; Pan, W. -P. and Nguyen, C. (1993). *Thermochimica Acta*. **223**, 259.
- Ionashiro, M. (1993). *XVIII Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo (ACIESP)*. nº 88, c2.
- Ionashiro, M. & Giolito, I. (1980). *Cerâmica*. **26**, 17.

- Jansen, J. A. J.; Van Der Maas, J. H. and Posthuma de Boer, A. (1992). *Appl. Spectrosc.* **46**, 88.
- Keattch, C. J. & Dollimore, D. (1975). *An Introduction to Thermogravimetry*. 2nd Edition. Heyden & Son LTDA. Great Britain.
- Liptay, G. (1971). *Atlas of Thermoanalytical Curves*. Heyden. Budapest.
- Liptay, G. (1982). *Journal Thermal Analysis*. **25**, 235-241.
- Mackenzie, R. C. (1985). *Nomenclature for Thermal Analysis IV (Recommendations 1985)*. *Pure Appl. Chem.* **57**, 1738.
- McClennen, W. H. (1993). *Analytical Chemistry*. **65**, 2819.
- McGhie, A. R. (1994). *Thermochimica Acta*. **234**, 21.
- McNaughtan, J. L. & Mortimer, C. T. (1975). *Differential Scanning Calorimetry*. Perkin Elmer, Norwalk. Extraído de “IRS, Physical Chemistry”. Series 2. Vol 10. Butherworths. London. Apud: ref. Miyano, M. H. (1996).
- Meisel, T. (1984). *Journal of Thermal Analysis*. **29**, 1379-1392.
- Mullens, J.; Carleer, R.; Reggers, G.; Yperman, J. and Van Poucke, L. C. (1992). *Thermochimica Acta*. **212**, 219.
- Szabadvary, F. & Buzágh-gere, É. (1979). *Journal of Thermal Analysis*. **15**, 389-398.
- Wendlandt, W. W. (1986). *Thermal Analysis*. 3rd edition. Wiley. New York.
- Whiting, L. F. and Langvardt, P. W. (1984). *Thermochimica Acta*. **56**, 1755.
- Yuen, H. K. and Mappes, G. W. (1983). *Thermochimica Acta*. **70**, 269.

PARTE 2: ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

CAPÍTULOS III e IV

III - MATÉRIAS PRIMAS E SÍNTESE DOS COMPOSTOS

IV – MÉTODOS DE ANÁLISE

Os capítulos da parte 2 apresentam em linhas gerais o desenvolvimento do trabalho em busca dos objetivos propostos. Esses capítulos abrangem a descrição das matérias primas, métodos e as técnicas utilizadas no processo de caracterização dos compostos em estudo.

III - MATÉRIAS PRIMAS E SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Os óxidos de terras raras (representados por TR_2O_x , onde $TR = La - Lu$ e Y) e o ácido p-toluenossulfônico monohidratado ($C_7H_7SO_3H.H_2O$ que será representado como $HpTS.H_2O$) são as duas matérias primas fundamentais no processo de síntese dos p-toluenossulfonatos dos respectivos metais. O $HpTS.H_2O$ é procedente da Merck com pureza de 99% e os TR_2O_x são de procedência da Sigma Chemical Company Inc., 99,9% de pureza com as seguintes composições: TR_2O_3 ($TR = La, Nd, Sm - Gd, Dy - Lu$ e Y), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 .

Os hidroxicarbonatos dos TR foram sintetizados a partir dos respectivos óxidos, exceto o hidroxicarbonato de cério que foi preparado partindo-se do cloreto heptahidratado ($CeCl_3.7H_2O$) da Carlo Erba.

As demais substâncias utilizadas nas diversas fases do desenvolvimento experimental, tais como: solventes, reagentes, etc e também suas aplicações diretas com as respectivas procedências, encontram-se na Tabela III-1.

Tabela III-1: Relação de outras matérias primas utilizadas

MATÉRIA PRIMA	APLICAÇÃO	PROCEDÊNCIA
Acetato de sódio	Titulação complexométrica	Merck
Ácido clorídrico	Preparação dos hidroxicarbonatos e solubilização dos óxidos de terras raras	Merck
Acetona	Teste de solubilidade	Merck
Acetonitrila	Teste de solubilidade	Aldrich Chemical
Ácido nítrico	Teste qualitativo para cloreto	Merck
Ácido oxálico	Teste qualitativo para terras raras	Ecibra
Alaranjado de ortoxilenol	Titulação complexométrica	Merck
Álcool isopropílico	Teste de solubilidade	Merck
Brometo de potássio	Obtenção de espectros no infravermelho	Aldrich Chemical
Cloreto de cálcio anidro	Dessecante	Nuclear
Clorofórmio	Teste de solubilidade	Merck
DMSO	Teste de solubilidade	Aldrich Chemical
EDTA	Titulação complexométrica	J. G. Baker
Etanol	Teste de solubilidade	Merck
Éter	Teste de solubilidade	Merck
Hidróxido de amônio	Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras	Merck
Metanol	Teste de solubilidade e Medidas de condutância	Merck
Nitrato de prata	Teste qualitativo para cloreto	Merck
Nitrometano	Teste de solubilidade	Aldrich Chemical
Nujol	Obtenção de espectros no infravermelho	Aldrich Chemical
Piridina	Titulação complexométrica	Merck
Tetracloro de carbono	Teste de solubilidade	Merck
Uréia	Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras	Synth

III.1 - Preparação dos hidroxicarbonatos de terras raras (III) hidratados

Luiz, 1995 relata que os hidroxicarbonatos de terras raras têm sido largamente investigados e seus métodos de sínteses estão bem descritos. A metodologia, utilizada no presente trabalho, para a obtenção desses sais básicos foi semelhante a um dos métodos citados por este autor, com algumas modificações.

O método consiste no tratamento de uma suspensão aquosa, a quente, dos respectivos óxidos de terras raras com ácido clorídrico concentrado, adicionado lentamente até dissolução total. Em seguida esta solução, límpida e transparente, foi diluída com água destilada a um volume de aproximadamente 800 mL de modo a manter um pH entre 3 e 4. Quando o pH encontra-se abaixo desta faixa, adiciona-se uma solução de NH_4OH $\sim 1,0$ M. Desta maneira, evita-se o excesso do ácido que chega a dificultar no processo de eliminação dos íons cloretos adsorvidos durante a formação dos hidroxicarbonatos. A solução resultante foi aquecida até a ebulição e a seguir adicionou-se lentamente, gota a gota ($\sim 0,3 \text{ mL min}^{-1}$), uma solução de uréia $\sim 1,0$ M até pH próximo de 7, que é indicativo da precipitação completa. Manteve-se o aquecimento, sob ebulição e agitação, por um período de 90 minutos sem adição da solução de uréia para garantir a reação total. O precipitado foi deixado em repouso para sedimentação e em seguida filtrou-se a solução. Logo após lavou-se o retido no filtro, exaustivamente, com água deionizada, a quente, até total remoção de íons cloretos. A ausência destes íons foi confirmada por teste qualitativos, tanto nas águas de lavagens como no precipitado, utilizando-se solução de AgNO_3 ($\sim 0,1$ M) em meio HNO_3 diluído. Os hidroxicarbonatos assim obtidos foram secos naturalmente ao ar e armazenados em frascos de vidro, mantendo-os em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

III.2 - Preparação dos p-toluenossulfonatos de terras raras (III) hidratados

Os métodos para obtenção dos sais de p-toluenossulfonatos de terras raras (representados por $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mais comumente utilizados, envolvem a reação entre o $\text{HpTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o respectivo: a) TR_2O_x , *Nakani & Giesekke, 1982* ou b) hidróxido metálico, *Ohki et alii, 1988*. No presente trabalho uma metodologia alternativa para obtenção desses sais foi utilizada, isto é, fez-se reagir o hidroxicarbonato do metal com o ácido.

Suspensões dos hidroxicarbonatos de terras raras foram tratadas, em quantidade necessária para formação de ~2,0 g dos respectivos p-toluenossulfonatos, com o $\text{HpTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se o ácido lentamente, sob aquecimento e agitação constante, controlando-se o pH da mistura entre 5 e 6. Nessas condições verificou-se o término da reação quando não mais se observava borbulhamento de CO_2 e ainda existia uma pequena quantidade do hidroxicarbonato sem reagir, evitando assim o excesso do ácido. Em seguida, filtrou-se a solução e lavou-se o retido no filtro por várias vezes, com pequenas porções de água deionizada. O filtrado, recolhido em uma cápsula de porcelana, foi submetido a evaporação parcial em banho-maria. O sólido obtido foi totalmente seco ao ar, à temperatura ambiente, e depois transferido para frascos de vidro, mantendo-os em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

A rota de síntese de sais dos terras raras via hidroxicarbonato independe da força do ácido utilizado. Porém, o tempo e o número de etapas requerido é relativamente grande. Quando o ácido é suficientemente forte pode-se fazê-lo reagir diretamente com o óxido de terra rara. Segundo *Nakani & Giesekke, 1982* o $\text{HpTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa e a quente, reage com o óxido de terra rara. No entanto, observou-se que para os óxidos dos elementos de terras raras do final da série esta reação é muito dificultada, como consequência da maior acidez do cátion metálico devido a diminuição do seu raio iônico. Desta maneira, para fins de comparação, utilizou-se o método via óxido para a síntese do

p-toluenossulfonato de neodímio, como representativo da série estudada, com algumas modificações. Deve-se ressaltar que o produto final obtidos pelas duas rotas de síntese foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e termogravimetria. E nenhuma diferença na qualidade do produto final foi observada, obtendo-se desta maneira a mesma estequiometria para ambas as rotas de síntese.

O método consistiu no tratamento de uma suspensão aquosa do Nd_2O_3 com uma quantidade estequiométrica do $\text{HpTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ na proporção molar 1:6, respectivamente. Adicionou-se o ácido, lentamente, sob aquecimento e agitação constante, controlando-se o pH da mistura entre 5 e 6 até a dissolução completa. A solução resultante foi diluída com água deionizada, à aproximadamente 200 mL, filtrada e recolhida em cápsula de porcelana, para evaporação em banho-maria. A completa secagem do p-toluenossulfonato de neodímio ($\text{Nd}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foi realizada ao ar na temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se o sal para um frasco de vidro, mantendo-o em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

O Fluxograma III-1, mostra esquematicamente todas as etapas desenvolvidas até a formação dos compostos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, utilizando ambas as rotas de síntese.

Fluxograma III-1: Síntese dos p-toluenossulfonatos de terras raras a partir dos óxidos e hidroxicarbonatos

IV – MÉTODOS DE ANÁLISE

O Fluxograma IV-1 mostra esquematicamente todas as técnicas empregadas no processo de caracterização dos compostos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e também as técnicas de análise térmica utilizadas para o estudo termoanalítico. Os itens que seguem este Fluxograma descreverão com detalhes todos os equipamentos e as respectivas metodologias usadas nestes processos.

IV.1 - Análise elementar

IV.1.1 - Determinação quantitativa de C e H

Os teores desses elementos nos compostos em estudo foram determinados no Laboratório da Central Analítica do IQ-USP, empregando o equipamento ELEMENTAL ANALYZER CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer.

IV.1.2 - Determinação quantitativa dos íons TR (III)

Para este fim utilizou-se metodologias apresentadas por *Lyle & Rahman, 1963* que consideram a faixa de pH entre 5,8 a 6,4 como a mais satisfatória para titulação direta, e a proposta por *Osório & Feitosa, 1982* que alerta quanto a quantidade de solução tampão a ser empregada. Esta volumetria de complexação foi realizada utilizando como titulante o EDTA, e alaranjado de ortoxilenol como indicador, em meio tamponado com 5 mL da solução ácida acético/acetato de sódio (pH 5,8) e adição de uma gota de piridina.

Os teores dos metais também foram determinados por termogravimetria, tendo-se em vista que o processo da decomposição térmica conduz à formação dos respectivos óxidos. Desta maneira, conhecendo-se a massa molar do produto final e considerando a variação de massa total observadas nas curvas TG, obtém-se o teor do metal.

IV.2 - Determinação do teor de água nos compostos

A presença de água nos compostos foi confirmada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, observando-se as bandas características, na faixa espectral de 3420 e 3179 cm^{-1} , relativo às vibrações de estiramento OH da molécula de água, e por calorimetria exploratória diferencial a partir dos eventos endotérmicos evidenciados nas curvas DSC até 180°C.

O percentual e o número de moléculas de água no sal $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi encontrado por termogravimetria, considerando a variação de massa observada até 180°C nas curvas TG/DTG.

IV.3 – Medidas de condutância eletrolítica molar

Os testes qualitativos de solubilidade dos compostos em acetona, álcool isopropílico, acetonitrila, clorofórmio, DMSO, éter, metanol e nitrometano permitiram a escolha do metanol como sendo o solvente mais apropriado para as medidas de condutância.

Para tais medidas foram preparadas soluções metanólicas dos sais em estudo com concentrações milimolares e mediu-se a resistividade empregando um equipamento da LEEDS & NORTHRUP Co., constituído principalmente de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma célula de condutividade de constante $K_c = 0,12231 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante à $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático PRECISION SCIENTIFIC.

IV.4 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ como também dos seus produtos de decomposição térmica foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} utilizando os espectrômetros PERKIN ELMER, modelo FTIR 1750 da Central Analítica do IQ-USP e BOMEM

modelo MB 102 do Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG). Os espectros foram registrados utilizando os sais em dispersão com Nujol, entre placas de CsI, ou diluídos em KBr e prensados na forma de pastilhas.

IV.5 - Difratometria de raios X (Método do pó)

Os difratogramas de raios X dos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e dos intermediários da decomposição térmica, foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP de São Paulo, utilizando-se o difratômetro PW1710 BASED. Para estas medidas trabalhou-se com tubo de cobre e filtro de níquel, submetido a 40 kV e 20 mA, fornecendo radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e $\lambda = 1,5424 \text{ \AA}$, com exposição até 80° (2θ). Todos os difratogramas encontram-se com exposição de no máximo 60° , pois a partir daí não contém nenhuma informação.

IV.6 – Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão dos sais de Eu, hidratado e anidro, foram registrados à temperatura ambiente e à temperatura de N_2 líquido utilizando um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2, modelo FL212 do Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEB-f) do IQ-USP. As amostras foram excitadas com radiação de 394 nm, proveniente de uma lâmpada de xenônio 450W. Para medidas à temperatura do N_2 líquido, o suporte com amostra foi introduzido num frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido. As aberturas das fendas de emissão e excitação foram fixadas em 1 mm com uma programação de incremento de $0,1 \text{ nm s}^{-1}$ para execução das medidas.

IV.7 - Técnicas termoanalíticas

Todos os experimentos referentes aos estudos termoanalíticos foram executados por equipamentos de análise térmica do LATIG.

IV.7.1 - Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As especificações dos equipamentos de termogravimetria e as condições de trabalho estão apresentadas no Fluxograma IV-2. Os itens que seguem descreverão com detalhes as metodologias empregadas no processo de decomposição térmica.

Nas investigações termogravimétricas foram empregadas três termobalanças, modelo Delta Series TGA-7, marca PERKIN ELMER e modelos TGA-50 e TGA-51H, ambas marca SHIMADZU. A maioria dos dados, envolvendo o processo de desidratação e decomposição térmica, foram obtidos utilizando-se as termobalanças marca SHIMADZU.

A termobalança marca PERKIN ELMER detecta variações de massa da ordem de 0,1 μg e pode operar com capacidade máxima de 130 mg. O forno utilizado foi o de alta temperatura que permite o aquecimento desde a temperatura ambiente até 1500°C. Utilizou-se razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de platina e atmosfera dinâmica de ar sintético sobre a amostra e de Ar para a purga do mecanismo de controle da balança, ambas com vazão de 50 mL min^{-1} .

A detecção de variação de massa das termobalanças marca SHIMADZU é de $\pm 1 \mu\text{g}$ e pode operar com capacidade máxima de ≈ 200 mg para o TGA-50 e ≈ 2000 mg para o TGA-51H, e fornos que permitem aquecimentos da temperatura ambiente até 1000°C e 1500°C, respectivamente. Para o estudo de decomposição térmica, nestes instrumentos, utilizou-se cadinho de platina, atmosferas dinâmicas de ar comprimido, N_2 , CO_2 e misturas gasosas de ar com CO_2 , e Ar com H_2 . Após estudos preliminares, fixou-se a razão de aquecimento

de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ como a condição mais adequada de trabalho. Os outros fatores tais como a massa das amostras e vazão dos gases variaram conforme o tipo de experimento realizado, os quais serão mencionados posteriormente na legenda das Figuras das respectivas curvas. Antes da execução dos experimentos, as condições da instrumentação sempre foram verificadas obtendo-se curvas TG/DTG para uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ainda a curva TG do cadinho vazio (curva em branco) para correção de linha base. Regularmente, também foi executada a calibração da instrumentação de acordo com o procedimento do fabricante encontrado nos manuais de instrução da *Perkin Elmer Corporation, 1990* e *Shimadzu Corporation, 1989 e 1990*.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos da desidratação, utilizou-se o sistema TGA-50 obtendo-se as curvas TG nas razões de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de 30 a 180°C , atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e massa de amostra em torno de 3 mg. Para o tratamento dos dados empregou-se o software de cinética instalado no sistema, o qual considera-se o método de *Ozawa, 1965* como referência de trabalho.

IV.7.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A célula DSC-50 marca SHIMADZU permite avaliar o comportamento térmico de uma amostra a partir da temperatura ambiente até 725°C . Neste trabalho, o DSC foi empregado apenas no estudo do processo de desidratação e sua cinética. Para isso, utilizou-se cápsula de alumínio aberta, atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), intervalo de temperatura de 30 a 180°C , massa de amostra em torno de 3 mg e razão de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para o tratamento dos dados usou-se o software de cinética instalado no sistema, o qual considera-se o método de *Ozawa, 1965* como referência de trabalho.

O equipamento foi previamente calibrado usando índio metálico de pureza 99,99 %, com ponto de fusão em $156,6^{\circ}\text{C}$ e $\Delta^{\circ}\text{H}$ de $28,59\text{ J/g}$ e o zinco metálico

de pureza 99,99% e ponto de fusão 419,6°C. Foram calculados o fatores de correção conforme procedimento e especificação do fabricante da Shimadzu Corporation (1989).

IV.7.3 - Sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-GC/MS

O sistema empregado na detecção e análise dos voláteis libertados da decomposição térmica dos compostos, corresponde ao acoplamento das técnicas termoanalíticas simultâneas TG/DTA (modelo DTG-50H) com a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS modelo GC14B e QP-5000), marca SHIMADZU. Este sistema permite que a análise seja realizada pelos modos DTG-MS ou DTG-GC/MS, conforme apresentação geral da configuração mostrado na Figura IV-1. No primeiro modo os voláteis libertados são carreados diretamente para o detector de massa, enquanto que no segundo os voláteis vão para um “*trap*” de condensação antes de serem separados por uma coluna cromatográfica e detectados pelo espectrômetro de massa.

No presente estudo, estabeleceu-se o modo DTG-GC/MS, tendo em vista que o processo de decomposição térmica liberta uma mistura de voláteis relativamente complexa, sendo necessária uma separação prévia na coluna cromatográfica. Para a determinação, neste modo, o composto com massa inicial em torno de 0,8 mg, foi submetido a um processo de decomposição térmica no sistema DTG-50H sob atmosfera inerte de He com alto grau de pureza (99,999%). Os voláteis libertados foram conduzidos por uma interface, mantida a 250°C, e retidos em um “*trap*”, contendo como adsorvente o Tenax TA (60/80 mesh), recoberto por uma unidade de resfriamento contendo gelo seco para condensação dos voláteis. Ao término do processo de decomposição térmica, a unidade de resfriamento foi substituída por uma de aquecimento mantido a 300°C, o qual ocasiona o carreamento dos voláteis retidos no “*trap*” para a coluna cromatográfica, por um gás de arraste de vazão contínua (He, 50 mL min⁻¹). A coluna utilizada é do tipo empacotada, contendo também

como adsorvente o Tenax TA (60/80 mesh), onde os compostos são separados por ordem crescente de polaridade. O cromatógrafo foi programado para que o sistema fosse mantido inicialmente a 80°C por 2 minutos e em seguida aquecido a 20 °C min⁻¹ até 300°C e mantido nesta temperatura por 4 minutos. Após separação na coluna cromatográfica, os voláteis são conduzidos para uma fonte de impacto de elétrons de alta energia (70 eV) produzindo íons positivos e negativos. Os íons formados passam por um filtro quadrupolar e em seguida chegam ao analisador de massa, obtendo-se como resultado os respectivos espectros de massa.

Figura IV-1: Representação esquemática do sistema TG/DTA-GC/MS

Fluxograma IV-1: Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos em estudo com suas respectivas finalidades

Fluxograma IV-2: Termobalanças utilizadas no processo de desidratação e decomposição térmica dos compostos

III/IV – REFERÊNCIAS

- Geary, W. J. (1971). *Coordenation Chemistry Reviews*. 7, 81-122
- Luiz, J. M. (1995). *Hidroxicarbonatos de Terras Raras: Estudo Termoanalítico de Sistemas Simples e Binários, Tese de Doutorado*, Instituto de Química da USP - SP.
- Lyle, S. J. and Rahman, Md. M. (1963). *Talanta*. 10, 1177-1182.
- Nakani, B. S. & Giesekke, E. W. (1982). *Polyhedron*. 3, 1, 253-256.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Takeuchi, T. and Ouchi, A. (1988). *The Chemical Society of Japan*. 2, 61, 393-405.
- Osório, V. K. L. & Feitosa, M. L. (1982). *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*. 36, 1, 277-293.
- Ozawa, T. (1965). *Bulletin Chemical Society Japan*. 38, 1881-1886.
- Perkin-Elmer Corporation (1990). *Manual de Instrução*. Delta Series TGA 7.
- Shimadzu Corporation (1989). *Manual de Instrução*. Analytical Instruments Division. Diferencial Scanning Calorimetry DSC-50.
- Shimadzu Corporation (1989 e 1995). *Manual de Instrução*. Testing & Weighing Equipment Division. Thermogravimetric Analyzer TGA-50 e TGA-51H.

PARTE 3: APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO V RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PARCIAIS

V.1 – ASPECTOS GERAIS E ESTEQUIOMETRIA DOS COMPOSTOS

V.2 – CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA MOLAR

V.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO IV

V.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

V.5 – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO PARA O COMPOSTO DE Eu

V.6 – ESTUDO TERMOANALÍTICO (TG/DTG, DSC e TG/DTA-CG/MS)

A interpretação dos dados mostra de certa maneira, que apesar da análise térmica ser muito versátil e de grande potencialidade, ela necessita do auxílio de outras técnicas analíticas. Este capítulo descreve detalhadamente os resultados obtidos de todas as técnicas procurando associá-las de modo a permitir um melhor conhecimento do material. As discussões explicam esses resultados sugerindo, até certo ponto, que os estudos podem ser estendidos no sentido de se utilizar outros tipos de materiais com ligantes neutros ou íons contendo enxofre.

V – RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PARCIAIS

V.1 – Aspectos gerais e a estequiometria dos compostos

De acordo com os métodos de síntese, descrito no capítulo IV, os compostos foram preparados tanto a partir da reação entre o ácido p-toluenosulfônico e os hidroxicarbonatos, como também atacando diretamente os óxidos.

Independente da rota utilizada, observou-se que os compostos foram obtidos na forma sólida, apresentando as mesmas cores características dos respectivos óxidos. Aparentemente, esses sais mostraram-se não higroscópicos. Porém, ficou evidenciado pelas curvas termogravimétricas, que os sais dos elementos de TR pesados (Gd ao Lu) absorvem, superficialmente, umidade com maior facilidade.

A estequiometria dos compostos foi definida por titulação complexométrica com EDTA, procedimentos microanalíticos usuais e apoiada em dados de termogravimétricos, obtidos em atmosfera dinâmica de ar. Estes resultados permitiram sugerir a seguinte fórmula geral mínima: $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde $x = 2$ para TR = La – Ho, Tm, Yb e Y; $x = 7$ e 6 para TR = Er e Lu, respectivamente.

Após aproximadamente 1 ano, foi feito uma reavaliação desse estudo e observou-se que os compostos quando mantidos em dessecador sob vácuo os resultados permaneceram-se inalterados, indicando que os mesmos são estáveis e não se decompõem com o tempo.

Os resultados, apresentados na Tabela V-1, obtidos por complexometria com EDTA para %TR, análise elementar para %C e %H, e termogravimetria para %TR e teor de água, estão de acordo com os cálculos teóricos para a estequiometria proposta.

Tabela V-1: Dados de análise elementar

TR	%TR			%H ₂ O		%C		%H	
	Calc.	Exp. 1	Exp. 2	Calc.	Exp. 2	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	20,18	20,06	20,48	5,23	5,03	36,64	36,61	3,66	3,62
Ce	20,32	20,45	19,94	5,23	5,21	36,58	36,55	3,65	3,59
Pr	20,41	20,72	20,41	5,22	5,40	36,54	36,30	3,90	3,60
Nd	20,79	20,66	21,24	5,19	5,14	36,36	36,21	3,63	3,72
Sm	21,49	21,18	21,64	5,15	4,99	36,06	35,89	3,60	3,44
Eu	21,67	21,96	22,04	5,14	5,22	35,96	35,67	3,59	3,69
Gd	22,25	21,88	22,44	5,09	4,61	35,69	35,64	3,57	3,44
Tb	22,44	22,70	22,39	5,09	4,93	35,61	35,46	3,56	3,39
Dy	22,74	23,29	23,27	5,07	5,72	35,47	35,68	3,54	3,86
Ho	23,09	23,24	22,00	5,04	5,61	35,31	35,21	3,53	3,63
Er	20,73	20,49	20,07	15,63	16,17	31,26	31,08	4,37	4,01
Tm	23,22	23,17	23,40	5,02	4,79	34,68	34,78	3,51	3,80
Yb	23,95	23,75	24,20	4,98	5,08	---	---	---	---
Lu	21,97	21,46	21,18	13,57	12,91	31,67	31,54	4,18	3,95
Y	13,93	13,65	12,94	5,64	4,75	39,51	39,16	3,95	3,84

TR - Terras raras

Calc. - Valores calculados ou teóricos

Exp. 1 - Resultados de titulação complexométrica

Exp. 2 - Resultados de TG/DTG

V.2 – Condutância eletrolítica molar

As medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos de coordenação têm sido muito úteis para auxiliar na determinação da estrutura. Este tipo de informação é completada pelos espectros de absorção na região do infravermelho, possibilitando sugerir a coordenação ou não do ânion ao íon metálico central.

O primeiro a estudar condutância foi Werner & Miolati (*Geary, 1971*) com soluções aquosas de aminas. Porém, o uso dessas soluções causaram muitos problemas, devido aos efeitos de hidrólise e também pela dificuldade de solubilização de alguns compostos. Diante deste fato, houve um aumento significativo na utilização dos solventes orgânicos. Uma revisão sobre este assunto levou *Geary, 1971* a estabelecer critérios na escolha desses solventes. Desta maneira, ficou determinado que um solvente apropriado para medida de condutância é aquele que tem **alta constante dielétrica e baixa viscosidade**. Além do mais, o solvente deve apresentar propriedades como **fraco poder doador em relação aos íons metálicos, baixa condutividade específica, facilidade de purificação, baixa toxicidade e capacidade de solubilizar satisfatoriamente os compostos**. Então, baseados nestas características chegou-se a conclusão de que o **Nitrometano, Acetonitrila e o Metanol** são os solventes mais adequados para os estudos condutométricos dos compostos de coordenação.

Os estudos de *Geary, 1971* sobre o comportamento das espécies presentes em solução, ainda possibilitou estabelecer faixas aceitáveis de condutância molar para uma série de solventes orgânicos (diferentes tipos de eletrólitos). Sendo assim, os valores das medidas condutométricas são capazes de identificar o caráter eletrolítico de soluções.

Conforme descrito no item IV.3, foram realizados testes qualitativos de solubilidade para os p-toluenossulfonatos de La, Tb, Lu e Y, tendo como

finalidade selecionar o melhor solvente para medidas de condutância. Estes compostos apresentaram-se, aparentemente, como solúveis em etanol, dimetilsulfóxido e metanol.

Muito embora o metanol não seja tão apropriado quanto o nitrometano e a acetronitrila, por provocar efeitos solvolíticos e/ou dissociativos como também pela sua alta toxicidade, ele ainda é o melhor quando comparado aos outros solventes.

Com isso, realizou-se medidas condutométricas para os p-toluenossulfonatos de terras raras em solução metanólica com concentrações milimolares, cujos valores de condutância foram calculados a partir da expressão:

$$\Lambda_M = \left(\frac{1}{R_{sl}} - \frac{1}{R_{slv}} \right) \frac{1000Kc}{C_M}$$

onde: R_{sl} – Resistência da solução

R_{slv} – Resistência do solvente

Kc – Constante da célula

C_M – Concentração molar

Λ_M = Condutância eletrolítica molar

Para sugerir o comportamento eletrolítico das espécies presentes nestas soluções, os resultados (Tabela V-2) foram comparados com os do trabalho de *Geary, 1971* (Tabela V-3). Portanto, observa-se que os p-toluenossulfonatos de La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho e Yb comportam-se como não eletrólitos em meio metanólico, indicando que os ânions pTS^- mantêm-se coordenados ao íon TR^{3+} . No entanto, os p-toluenossulfonatos de Pr, Gd, Er, Lu e Y comportam-se como eletrólito 1:1, indicando que apenas um ânion pTS^- encontra-se livre, enquanto que os outros dois mantêm-se coordenados ao íon TR^{3+} . Para os p-toluenossulfonatos de Nd e Tm os valores de condutância molar encontrados estão no limite para indicação de comportamento não-eletrólito e eletrólito 1:1

conforme a faixa estabelecida *por Geary, 1971*. Contudo, para essa série de sais de TR nenhuma regularidade com relação ao raio do íon foi observada, apenas pode-se sugerir que o ânion pTS^- está coordenado ao íon metálico. Esta evidência é reforçada pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho, que também indicou mais de um modo de coordenação. Pode-se concluir, então, que o ânion pTS^- apresenta propriedades coordenante em relação ao centro metálico.

Tabela V-2 - Resultados das medidas de condutância eletrolítica molar, em solução metanólica, para os compostos de fórmula geral $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde x varia de 2 a 7.

TR	X	M [*] (g/mol)	m (g)	C _M x 10 ⁻⁴ (mols L ⁻¹)	R _{sl} (Ω)	R _{slv} (Ω)	Λ _M (Ω ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)
La	2	688,30	0,02046	5,95	2678	48740	74
Ce	2	689,51	0,02042	5,92	2567	48740	76
Pr	2	690,30	0,02065	5,98	2269	48740	86
Nd	2	693,63	0,02024	5,84	2494	48740	80
Sm	2	699,75	0,02017	5,76	2776	48740	72
Eu	2	701,36	0,02016	5,75	2708	55500	75
Gd	2	706,64	0,02014	5,70	2460	48740	83
Tb	2	708,32	0,02001	5,65	2934	55500	70
Dy	2	711,89	0,02058	5,78	2854	51800	70
Ho	2	714,32	0,02186	6,12	2518	48740	75
Er	7	806,73	0,02032	5,04	2651	48740	87
Tm	2	772,37	0,02034	5,27	2766	51800	79
Yb	2	821,52	0,02049	4,99	3045	51800	76
Lu	6	850,47	0,02039	4,79	2523	48740	96
Y	2	674,33	0,02010	5,96	2118	48740	93

O resumo das faixas de condutividade molar esperada para os compostos de coordenação de diferentes tipos de eletrólitos, a uma concentração de 10^{-3} M, no solvente metanol encontra-se na Tabela V-3.

Tabela V-3. - Faixa de condutância eletrolítica molar aceitável para Vários tipos de eletrólitos em solução metanólica (Geary, 1971).

TIPO DE ELETRÓLITO	INTERVALO DE CONDUTÂNCIA ($\Omega^2 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Não eletrólito	Abaixo de 80
1:1	80 – 115
2:1	160 – 220
3:1	290 - 350 ?
4:1	450 ?

V.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

V.3.1 - Introdução

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho vem sendo largamente utilizada e considerada como ferramenta de grande valia para elucidação e compreensão da estrutura dos compostos. Esta técnica relaciona-se aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos de uma molécula (Bellamy, 1975 e Nakamoto, 1986). Sabe-se que na interação da radiação infravermelho com a molécula, parte desta radiação é absorvida e movimentos característicos de grupos funcionais são detectados para determinados comprimentos de onda. Para caracterização de compostos de coordenação, estes

estudos se fundamentam nas alterações das frequências de absorção tais como, deslocamento, alargamento e/ou desdobramento e número de bandas.

Geralmente, a interpretação dos espectros fornece informação a respeito da coordenação ao centro metálico e quais átomos do ânion participam da ligação. Na coordenação das espécies, as vezes, pode-se determinar como estes átomos estão coordenados, se são mono, bi, tridentado ou formando ponte entre centros metálicos. Além disso, é possível verificar a presença de água ou outro solvente na estrutura dos compostos através das bandas características das espécies.

Na década de 30, a identificação de aspectos estruturais de moléculas orgânicas, por meio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, foi alvo de um grande número de investigações. Desta maneira, foi possível estabelecer absorções características de muitos grupos funcionais (*Williams, 1938*).

Estudos sistemáticos de frequências de absorção em moléculas orgânicas foram relatados por *Schreiber, 1942*. Dentre os compostos orgânicos, foram discutidos três espectros de ácidos sulfônicos (p-toluenossulfônico, benzenossulfônico e etanossulfônico) na região de 1000 a 1500 cm^{-1} , obtidos em acetonitrila. O autor conclui que todos os compostos que contém o grupo SO_2 têm absorção na região entre 1120 a 1300 cm^{-1} , podendo ser dividido em duas partes. A primeira, estendendo de 1120 a 1160 cm^{-1} , característica dos sulfonos e a segunda compreendendo a faixa de 1160 a 1200 cm^{-1} , característica dos ácidos sulfônicos, sulfúrico e seus derivados. No entanto, nada foi indicado para quaisquer outras bandas.

Colthup, 1950 sugeriu as regiões de 1200-1150 cm^{-1} , 1080-1010 cm^{-1} e 700-600 cm^{-1} para as três bandas de absorção do grupo sulfônico HSO_3 . Apresentando como características as zonas de absorção entre 1190-1170 e 1060-1040 cm^{-1} para doze ácidos sulfônicos, *Haszeldine & Kidd, 1954* não encontraram muita diferença entre os ácidos e os seus sais. *Anderson et alii,*

1961 apresentam espectros de infravermelho de alguns derivados sulfonados do tolueno, atribuindo ao grupo sulfônico absorção na região de $1180\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$ e $695\text{-}670\text{ cm}^{-1}$. De todos os limites apresentados pelos diferentes autores, são os de *Colthup, 1950* os mais amplos, visto referirem-se a um grupo mais variado de derivados sulfônicos. Os valores dados por *Tipson, 1952* para alguns ácidos sulfônicos hidratados encontra-se dentro desta ampla faixa.

V.3.2 – Espectros de absorção dos compostos

No presente trabalho foram analisados os espectros dos p-toluenossulfonatos de terras raras. Os espectros do ácido p-toluenossulfônico e os dos compostos de La, Gd, Lu e Y como representativos da série encontram-se na Figura V-1. As frequências de absorção mais importantes como também as atribuições das bandas estão listados na Tabela V-4.

Observa-se que os espectros dos compostos são similares entre si e esta similaridade é também observada comparando-se estes com o espectro do ácido livre. Porém, há poucos desdobramentos e pequenos deslocamentos das bandas SO_2 para região de menor frequência de estiramento simétrico em relação ao íon livre. Neste caso, isto vem a caracterizar a interação da espécie iônica com o cátion metálico TR (III) (*Rao, 1963*). Um outro fator característico para formação do composto é a ausência da banda de frequência de estiramento OH do ácido. Esta por sua vez é encontrada no íon livre como uma banda pequena em torno de 2400 cm^{-1} (*Detoni & Hadzi, 1957*).

A presença de bandas na região de $3178\text{ a }3428\text{ cm}^{-1}$ e $1600\text{ a }1649\text{ cm}^{-1}$ referente, respectivamente, às vibrações de estiramento e de deformação do grupo OH da água, confirmam que todos os compostos foram obtidos na forma hidratada (*Nyquist & Kagel, 1971*). As bandas de estiramento, por serem contínuas, largas e de intensidade fraca/média, sugerem a presença de água de cristalização (*Gelfand et alii, 1980 e Perlepes et alii, 1986*). Este fato é

evidenciado pelos dados das curvas TG/DTG e DSC, e será discutido posteriormente.

Figura V-1: Espectros de absorção na região do infravermelho do ácido p-toluenossulfônico e os sais de La (III), Gd (III), Tb (III) e Lu (III) hidratados.

•• --- Nujol e ++ --- $\nu_s(\text{SO}_2)$

Tabela V-4: Atribuição das bandas (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho dos $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

TR	$\nu(\text{OH})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{SO}_2)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$
La	3377 (m)	1600 (f)	1251 (m)	1053 (F)
	--	--	1207 (F)	1014 (m)
Ce	3377 (m)	1601 (f)	1254 (f)	1053 (F)
	--	--	1206 (F)	1014 (m)
Pr	3405 (m)	1600 (f)	1255 (o)	1054 (F)
			1208 (F)	1014 (m)
Nd	3428 (m)	1600 (o)	1258 (o)	1055 (F)
	--	--	1209 (F)	1014 (m)
Sm	3362 (F)	1634 (F)	1210 (F)	1054 (F)
	3217 (F)	--	--	1013 (m)
Eu	3427 (m)	1617 (m)	1262 (o)	1055 (F)
	--	--	1213 (f)	1013 (m)
Gd	3434 (m)	1610 (f)	1173 (F)	1040 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Tb	3419 (m)	1620 (f)	1172 (F)	1040 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Dy	3417 (m)	1617 (f)	1175 (F)	1040 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Ho	3411 (m)	1600 (o)	1174 (F)	1041 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Er	3383 (F)	1636 (F)	1173 (F)	1041 (F)
	3225 (F)	--	--	1012 (m)
Tm	3418 (F)	1644 (F)	1174 F)	1041 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Yb	3279 (F)	1643 (F)	1175 (F)	1041 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Lu	3378 (F)	1636 (m)	1173 (F)	1041 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Y	3418 (m)	1649 (f)	1175 (F)	1041 (F)
	--	--	--	1012 (m)
Ácido	--	1600 (f)	1128 (f)	1083 (m)

Obs: (o - ombro, f - fraca, m - média, F - forte)

Como o ânion $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ pode ligar-se ao centro metálico de vários modos (mono, bi, tridentado ou formando ponte), a espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de tentar obter informações estruturais mais detalhadas sobre a natureza da coordenação. Resultados desta técnica permitiu sugerir a existência de duas séries espectrais. Esta suposição apoiou-se na correlação entre os modos de estiramento simétrico SO_2 (Tabela V-4) e raio iônico dos centros metálicos mostrado na Figura V-2.

Os espectros dos compostos por serem semelhantes a aquele do ligante livre, apresentando poucos desdobramentos, sugere mais de um modo de coordenação com o cátion metálico. Este fato, também é reforçado pelas medidas de condutância, pois o comportamento para alguns sais é de não eletrólito, enquanto para outros de eletrólito 1:1. No entanto, a distinção entre os diferentes modos de coordenação do ânion $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ não é clara, estando estabelecida de forma ambígua. Sem dados detalhados de difração de raios X de monocristais, fica difícil correlacionar os deslocamentos das frequências, $\nu_s(\text{SO}_2)$, com parâmetros estruturais.

Um estudo cristalográfico dos p-toluenossulfonatos de terras raras monohidratados evidenciou que a coordenação do cátion metálico ocorre através de dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato, isto é, se coordena de forma bicentada (*Ohki et alii, 1988*). No entanto, no presente trabalho, todos os compostos foram obtidos com duas moléculas de água, exceto os compostos de Er e Lu que cristalizaram-se com 7 e 6, respectivamente. Desta forma não foi possível estabelecer nenhum parâmetro de comparação entre esses dados, em virtude dos diferentes números de moléculas de água. Conseqüentemente, nada pôde-se concluir, até o momento, a respeito de como o ânion está coordenado frente aos cátions TR (III).

Figura V-2: Correlação entre as frequências de estiramento simétrico SO_2 , $\nu_s(\text{SO}_2)$, em função do raio iônico do metal.

V.1/2/3 - REFERÊNCIAS

- Anderson, D. M. W.; Aspinall, G. O.; Duncan, J. L. and Smith, J. F. (1961). *Spectrochimica Acta*. **17**, 1001.
- Bellamy, L. J. (1975). *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Colthup, N. B. (1950). *Journal Optical Society American*. **40**, 397. Apud ref. Soares, M. I. V. & Pereira, P. G. S. (1968). *Revista Portuguesa de Química*. **10**, 142-144.
- Detoni, S. & Hadzi, D. (1957). *Spectrochimica Acta*. **11**, 601-608.
- Geary, W. J. (1971). *Coordination Chemistry Reviews*. **7**, 81-122.
- Gelfand, L. S.; Iaconianni, F. J.; Pytlewski, L. L.; Specca, A. N.; Mikulski, C. M. and Karayanni, N. M. (1980). *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*. **42**, 377-385.
- Haszeldine, R. N. & Kidd, J. M. (1955). *Journal Chemical Society*. 2901. Apud ref. Detoni, S. & Hadzi, D. (1957). *Spectrochimica Acta*. **11**, 601-608.
- Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4nd Edition. John Wiley & Sons. New York.
- Nyquist, R. A. & Kagel, R. O. (1971). *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press. New York and London.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Takeuchi, T. and Ouchi, A. (1988). *Bulletin Chemical Society Japan*. **61**, 393-405.

- Perlepes, S. P.; Kabanos, T.; Lazaridon, V. and Tsangaris, J. M. (1986). *Inorganic Chimica Acta*. **117**, 27-37.
- Rao, C. N. R. (1963). *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press. New York. pp. 296, 305, 306.
- Schrciber, K. C. (1949). *Analytical Chemistry*. **21**(10), 1168-1172.
- Tipson, R. S. (1952). *Journal American Chemical Society*. **74**, 1354.
- Williams. (1938). *Physical Reviews*. **54**, 504. Apud ref. Schrciber, K. C. (1949). *Analytical Chemistry*. **21**(10), 1168-1172.

V.4 - DIFRATOMIA DE RAIOS X

V.4.1 – Aspectos gerais

Os raios X, produzidos a partir do bombardeio do ânodo por elétrons do cátodo, acelerados por alta voltagem, são radiações eletromagnéticas que, como tais, podem ser polarizadas, refratadas e refletidas. Em difratometria utiliza-se raios X “moles” (comprimento de onda relativamente grande) e raios X “duros”, que são empregados em macrorradiografia. As radiações mais usadas na difração de raios X são os $K\alpha$, com comprimento de onda compreendidos entre 0,56 e 2,29Å. É indispensável que a radiação seja monocromática e, como normalmente as linhas ($K\alpha$ e $K\beta$) são emitidas simultaneamente, há necessidade de filtrar-se o feixe para fins de eliminação da radiação indesejável (*Formoso et alii, 1984*).

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado pelo campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e comprimento de onda que os raios X incidentes. Assim, o elétron do átomo dispersa o feixe incidente combinando-se para difratar a radiação X. A intensidade da dispersão depende do número de elétrons no átomo, mas, como os elétrons são distribuídos em todo seu volume, e não em um ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração o átomo é considerado como uma fonte pontual de dispersão. Para um conjunto de átomos, estes difratam raios X em duas direções principais. Essas direções correspondem, respectivamente, à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão pelo plano. Qualquer plano do cristal correspondente a uma face (hkl) pode ser considerado e o arranjo

completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Com base nisso, Bragg formulou a lei que originou a expressão matemática:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação

$d_{(hkl)}$ é a distância interplanar

θ é o ângulo de Bragg

n é o número inteiro correspondente à ordem de difração

Na expressão citada anteriormente, chamada de equação de Bragg, λ é conhecido pois a radiação é monocromática; θ pode ser medido no difratograma ou filme, e n também é conhecido. Dessa forma, $d_{(hkl)}$ passa a ser o único valor não determinado. As distâncias interplanares de um material são características do mesmo modo como o são a densidade e outras constantes, de maneira que um conjunto de valores de $d_{(hkl)}$ pode identificá-lo.

Os ângulos θ , em que o cristal pode difratar raios X, dependem fundamentalmente dos espaçamentos interplanares $d_{(hkl)}$ do retículo. Os valores de d , por outro lado, dependem das dimensões da estrutura, significando que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem só das dimensões da célula unitária. Como consequência, dois materiais, tendo o mesmo tipo e as mesmas dimensões da célula unitária, produzem quase o mesmo difratograma de raios X em relação a posição das reflexões, mesmo se não tiverem composição química semelhantes. De outra forma, as intensidades relativas das várias reflexões hkl de um cristal dependem das atribuições dos diversos planos estruturais que estão relacionados com o arranjo dos átomos na célula unitária. Portanto, a posição das reflexões e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos (íons ou moléculas), são características da estrutura cristalina do material. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das

linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só na identificação como também ao estudo de sua estrutura (Formoso et alii, 1984).

Dos métodos de difração de raios X, o do pó é o de uso mais amplo. Os métodos de monocristal são aplicáveis à determinação de estrutura cristalina. Um cristal único, quando exposto à radiação monocromática, gera reflexões discretas de acordo com a relação de Bragg. Se o cristal girar em torno do eixo do feixe de raios X, forma-se-á um cone de raios difratados com ápex no cristal e com um ângulo sólido igual a 4θ . Se, em lugar de cristal único, se usar pó, constituído por um número “infinito de cristalitos”, haverá possibilidade de, em diversas posições, terem-se cristalitos, obedecendo a equação de Bragg. Se os cristalitos, por meio de técnicas adequada, puderem girar em torno do feixe de raios X, as possibilidades de satisfazerem à relação de Bragg aumentam ainda mais, isto é, conjuntos de planos (hkl) dos inúmeros cristalitos fazendo o ângulo θ adequado com o feixe de raios X. A discussão referente ao assunto de raios X, em geral, e difratometria em particular, é muito vasta. Entre muitos textos básicos, podem ser citados os de Buerger, 1942; Klug & Alexander, 1954; Guinier, 1956 e Zussman, 1967.

É sabido que na química de coordenação, a determinação da estrutura molecular de um composto é, geralmente, feita pela difração de raios X em monocristal. Porém, a dificuldade de obtenção destes, leva a opção do emprego do método do pó, do qual se obtém informações que podem conduzir a verificação de isomorfismo, dentro de uma série de compostos, ou comparação do difratograma com padrões catalogados, visando obter conclusões a respeito da estrutura cristalina (Ebsworth et alii, 1982 e Azaroff & Buerge, 1978).

A primeira fase na identificação dos compostos é a medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas. Esses valores obtidos, são comparados com difratogramas padrão ou levados a tabelas, especialmente, preparadas para identificação dos compostos ou quaisquer fases em geral. A identificação

usando tabelas, pode apresentar algumas limitações, entre elas: no padrão (utilizado na Tabela), alteração do composto, linhas estranhas provenientes de contaminação do tubo de raios X, efeitos de absorção, alinhamento imperfeito do equipamento, exposição imprópria e outras causas inevitáveis por tratarem-se de dados das mais diversas fontes.

Uma vez estabelecido a estequiometria dos compostos foram registrados os difratogramas de raios X pelo método do pó, os quais fornecem informações qualitativas para uma série de compostos com propriedades características próximas. Esse método também conhecido como Debye - Scherrer, vem sendo empregado extensivamente tanto na identificação de substâncias no estado sólido (Matos, 1989; Hanawalt et alii, 1938 e Azaroff & Buerger, 1958) (visto que os difratogramas são características para uma dada amostra), quanto na atribuição de isomorfismo (fenômeno de ocorrência comum entre os compostos obtidos com os elementos lantanídicos), auxiliando portanto na interpretação de muitos resultados.

Poucos são os trabalhos que relatam a determinação de estruturas cristalinas de sulfonatos de terras raras (III) (Ohki et alii, 1985 e Guerrero et alii, 1987). Em relação aos p-toluenossulfonatos de terras raras (III) Ohki et alii, 1988 estudaram esses sais. A partir dos dados percentuais dos sais de TR (III) [TR = Sm, Gd, Ho, Er, Yb e Y], Carbono e Hidrogênio, juntamente com os dados de %H₂O determinados por termogravimetria, propuseram como fórmula geral TR(C₇H₇SO₃)₃.9H₂O. Comparando a estrutura cristalina desses sais observou-se que todos eles são isoestruturais na forma monoclinica.

V.4.2 - Difratomias dos compostos

No presente estudo, os sais foram sintetizados e após caracterização encontrou-se um grau de hidratação menor que aquele relatado por Ohki et alii, 1988. A diferença reside no método de preparação visto que no trabalho anterior

a solução aquosa do composto foi mantida por vários dias até evaporação de dois terços da água para cristalização lenta dos sais e a secagem foi feita ao ar. No entanto, no nosso caso a cristalização foi relativamente rápida e a secagem foi feita em dessecador sob vácuo.

Os difratogramas de raios X obtidos para os compostos de p-toluenossulfonatos de terras raras foram interpretados e os dados numéricos encontram-se nas Tabelas V-5, V-6, V-7 e V-8. Estes valores foram assim distribuídos por possibilitar, através da análise das distâncias interplanares (d), das intensidades relativas das linhas de difração e pela comparação dos difratogramas entre si, agrupá-los em quatro séries isomorfas:

- a) La, Ce, Pr e Nd
- b) Sm
- c) Eu, Gd, Yb e Y
- d) Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Lu

Os difratogramas de raios X desses compostos estão apresentados nas Figuras V-3, V-4, V-5 e V-6. Para uma melhor visualização a Figura V-7 apresenta a sobreposição dos difratogramas de cada grupo. As linhas de difração observadas evidenciam que os compostos mostram uma certa cristalinidade.

Dentro de cada conjunto, observa-se que há muita semelhança entre os difratogramas, possibilitando indicar a mesma estrutura nas quatro séries isomorfas. No entanto, algumas diferenças encontradas podem ser atribuídas a granulação não uniforme das amostras.

Na tentativa de estabelecer uma proposta de isomorfismo na série foi feita uma correlação entre as frequências de estiramento SO_2 em função do raio iônico dos TR, conforme apresentado no item V.3.2 e Figura V-1. Estes resultados permitiram sugerir apenas duas séries espectrais, e nenhuma concordância foi obtida com os da difração de raios X. Dessa forma, é mais confiável e sugestivo, neste tipo de estudo, os resultados obtidos por difração, sugerindo quatro séries isomorfas.

Tabela V-5: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III) hidratados.

La		Ce		Pr		Nd	
I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)
47,2	15,65	100,00	15,04	67,5	14,75	100,0	14,90
72,2	14,77	1,8	10,91	7,2	9,71	9,4	9,77
27,4	11,08	3,6	9,81	31,3	7,49	30,0	7,50
2,9	10,11	18,2	7,61	25,0	6,34	20,4	6,36
4,8	8,56	17,9	6,40	13,0	6,14	10,2	6,14
12,7	8,06	7,4	6,20	33,0	5,24	26,6	5,22
18,8	7,77	13,7	5,30	18,4	5,13	22,6	5,13
5,4	7,34	10,7	5,19	10,5	4,57	16,9	4,60
36,6	6,82	11,2	4,54	15,0	4,44	28,1	4,46
34,6	6,38	13,2	4,41	100,0	4,12	52,7	4,12
30,7	5,49	24,5	4,16	27,8	4,04	43,8	3,94
18,4	5,38	21,7	4,02	49,3	3,96	32,6	3,87
27,9	4,96	26,2	3,92	45,2	3,88	27,1	3,61
29,7	4,77	11,9	3,60	22,7	3,82	23,9	3,45
40,3	4,49	12,8	3,44	23,5	3,60	39,7	3,33
62,4	4,23	19,3	3,32	17,4	3,49	28,5	3,19
83,6	4,08	14,0	3,20	17,1	3,45	45,1	3,11
39,8	3,96	19,9	3,13	43,7	3,32	19,6	2,96
100,0	3,73	10,3	2,95	46,0	3,19	15,1	2,84
46,6	3,49	7,2	2,83	75,5	3,11	30,0	2,67
58,4	3,34	13,7	2,67	28,1	2,97	13,0	2,48
68,6	3,26	7,1	2,50	33,7	2,93	14,7	2,45
50,8	3,18	4,8	2,46	19,4	2,84	4,6	2,38
36,6	3,08	4,3	2,34	15,4	2,74	7,8	2,34
54,5	2,99	7,1	2,23	38,0	2,67	5,0	2,27
31,6	2,86	6,2	2,17	20,2	2,60	19,2	2,21
46,0	2,80	4,1	2,06	18,4	2,55	9,1	2,14
61,7	2,70	9,1	2,02	28,1	2,48	4,8	2,07
27,4	2,65	6,4	1,96	26,5	2,45	8,3	2,01
34,1	2,58	7,4	1,94	13,6	2,33	15,4	1,98

Tabela V-6: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X do p-toluenossulfonato de samário hidratado.

Sm	
I/I ₀	d(Å)
16,9	12,77
6,3	8,23
4,8	7,86
18,0	6,95
15,8	6,45
6,3	6,19
20,9	5,93
16,3	5,56
71,9	5,41
20,9	5,18
23,4	5,06
23,4	4,66
100,0	4,50
75,3	4,12
58,0	3,87
42,1	3,73
28,8	3,64
30,2	3,40
62,1	3,24
20,3	3,14
65,3	3,07
35,5	2,97
34,7	2,89
27,4	2,84
43,0	2,75
19,1	2,71
15,3	2,60
13,3	2,53
11,0	2,47
18,0	2,40

Tabela V-7: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de Eu (III), Gd (III), Yb (III) e Y (III) hidratados.

Eu		Gd		Yb		Y	
I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)	I/I ₀	d(A)
23,2	14,56	100,0	14,85	40,0	12,20	24,4	12,08
54,9	12,13	22,2	12,10	15,6	8,00	19,2	11,95
9,1	8,49	7,2	9,72	6,4	7,63	7,0	8,63
10,3	8,01	6,5	8,70	5,8	7,37	4,1	8,13
9,9	7,36	24,4	7,44	27,5	6,74	8,0	7,63
21,4	6,76	11,0	6,83	19,2	6,25	14,0	6,81
47,8	6,30	38,7	6,36	23,2	5,80	6,2	6,61
39,6	5,78	12,6	6,12	30,9	5,48	39,9	6,33
36,6	5,41	29,9	5,86	23,5	5,15	16,4	6,11
46,1	5,29	21,6	5,44	31,6	4,96	35,4	5,86
24,4	5,09	28,6	5,19	10,9	4,79	23,2	5,47
30,9	4,97	23,3	5,10	14,9	4,54	14,0	5,19
35,1	4,56	27,4	4,73	100,0	4,39	15,9	4,99
100,0	4,42	40,9	4,62	18,9	4,28	32,9	4,72
51,3	4,06	64,4	4,43	19,2	4,21	35,0	4,61
28,8	3,92	63,4	4,08	15,6	4,12	100,0	4,42
47,8	3,79	37,3	3,96	17,4	4,02	21,5	4,23
36,6	3,68	37,3	3,83	12,2	3,90	19,8	4,12
43,6	3,57	39,4	3,59	52,6	3,75	17,7	3,92
35,1	3,51	39,4	3,45	26,6	3,67	27,8	3,79
38,1	3,18	39,4	3,32	8,2	3,52	21,5	3,72
27,5	3,05	31,2	3,28	10,7	3,41	23,8	3,62
21,4	2,94	32,5	3,20	14,2	3,24	27,8	3,56
25,0	2,85	38,0	3,07	22,6	3,18	25,6	3,52
24,4	2,79	20,0	2,93	16,6	3,10	22,3	3,43
20,9	2,72	22,2	2,87	11,5	2,94	12,4	3,34
20,3	2,57	23,3	2,78	9,0	2,85	20,9	3,24
11,9	2,51	24,4	2,66	11,3	2,75	19,0	3,19
9,9	2,44	12,2	2,58	18,9	2,71	19,0	3,10
7,0	2,37	14,7	2,44	6,9	2,68	12,7	2,97

Tabela V-8: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X dos p-toluenossulfonatos de Tb (III) – Tm (III) e Lu (III) hidratados.

Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Lu	
I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)	I/Io	d(A)
81,0	11,93	81,6	11,74	40,5	12,51	89,8	12,36	78,8	11,96	100,0	11,85
23,5	8,60	19,6	8,48	15,6	8,86	28,1	8,84	25,2	8,62	22,7	8,54
24,5	7,58	24,3	7,53	2,7	8,30	26,4	7,79	2,5	8,08	30,0	7,58
16,8	6,79	14,3	6,71	16,7	7,80	24,4	6,92	20,7	7,58	23,4	6,73
16,8	6,58	20,4	6,56	11,8	6,96	21,3	6,76	23,9	6,77	17,6	6,54
64,0	6,30	56,4	6,26	14,8	6,74	67,5	6,47	18,2	6,58	42,5	6,27
44,4	6,09	46,5	6,04	58,0	6,45	48,5	6,41	60,2	6,32	68,6	6,07
79,2	5,83	68,8	5,78	22,7	6,22	63,6	6,20	48,3	6,09	57,8	5,81
39,1	5,44	41,0	5,42	55,5	5,93	82,2	5,95	65,6	5,83	31,8	5,43
10,9	5,13	9,8	5,08	25,3	5,51	46,3	5,53	24,8	5,47	10,5	5,09
59,3	4,70	57,8	4,66	10,2	5,20	10,0	5,21	24,8	5,39	71,9	4,68
60,1	4,60	48,4	4,56	7,4	5,05	6,9	4,99	10,9	5,10	50,7	4,56
100,0	4,40	100,0	4,37	33,8	4,76	100,0	4,77	9,7	4,98	77,4	4,39
24,0	4,23	15,0	4,19	44,0	4,66	64,3	4,67	60,2	4,69	16,3	4,20
24,5	4,11	16,4	4,09	100,0	4,47	99,2	4,45	48,3	4,59	22,3	4,12
27,6	3,93	18,0	3,93	15,0	4,28	14,5	4,28	100,0	4,40	27,5	3,89
25,5	3,72	13,6	3,71	13,2	4,15	23,2	4,18	17,2	4,21	49,6	3,60
43,6	3,62	35,9	3,60	11,3	3,99	27,3	3,94	18,2	4,13	45,7	3,55
54,0	3,56	42,8	3,54	13,5	3,83	13,9	3,76	18,0	3,94	37,9	3,50
41,6	3,51	32,7	3,49	13,5	3,77	64,3	3,65	19,3	3,91	46,2	3,42
44,9	3,43	34,8	3,41	40,5	3,61	64,9	3,59	13,1	3,77	27,5	3,33
27,0	3,34	16,8	3,34	28,5	3,56	45,2	3,54	14,4	3,72	30,5	3,26
33,6	3,25	26,2	3,24	22,7	3,47	55,5	3,46	32,9	3,61	28,7	3,17
29,7	3,18	20,8	3,17	16,1	3,38	24,0	3,38	44,9	3,56	19,7	3,08
21,6	3,10	14,6	3,08	20,8	3,28	45,2	3,30	29,7	3,51	13,8	2,96
30,8	2,84	8,4	2,97	20,5	3,22	31,2	3,21	37,7	3,42	26,6	2,84
25,0	2,81	25,2	2,84	13,2	3,13	22,4	3,12	23,6	3,34	32,3	2,75
33,6	2,76	30,1	2,75	5,8	2,99	11,0	3,05	29,4	3,26	25,8	2,70
22,1	2,71	14,3	2,71	26,7	2,88	12,7	2,99	28,0	3,19	14,7	2,66
14,1	2,66	11,0	2,66	20,5	2,78	39,9	2,87	16,7	3,10	11,0	2,63

Figura V-3: Difratomogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de La (III), Ce (III), Pr (III) e Nd (III) hidratados.

Figura V-4: Difrátograma de raios X (método do pó) do p-toluenossulfonato de samário (III) dihidratado.

Figura V-5: Difrátogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de Eu (III), Gd (III), Yb (III) e Y (III) hidratados.

Figura V-6: Difratomogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Ho (III), Er (III), Tm (III) e Lu (III) hidratados.

Figura V-7: Difratomogramas de raios X (método do pó) dos p-toluenossulfonatos de Dy (III), Gd (III), Sm (III) e Pr (III) hidratados como representativo de cada série isomorfa.

V.4.3 – REFERÊNCIAS

- Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. (1958). *The powder method in X-ray Crystallography*. McGraw-Hill Book Company. USA.. Apud ref. Matos, J. R. (1989).
- Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. (1978). *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. McGraw Hill. Book Company. USA.
- Buerger, M. J. (1942). *X-ray Crystallography*. John Wiley and Sons. Londres. Apud ref. Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V. and Gomes, C. B. (1984).
- Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H. and Cradocks, S. (1982). *Strutural Methods in Inorganic Chemistry*. Blackwell Scientific Publications. Oxford.
- Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V. and Gomes, C. B. (1984). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. Edgard Blucher LTDA. São Paulo.
- Guerrero-Laverat, A.; Ramirez, A. A.; Santos, A.; Florencio, F.; Martinez-Carrera, M. and García-Blanco, S. (1987). *Inorganica Chimica Acta*. **128**, 113-117.
- Guinier, A. (1956). *Theorie et Technique de la Radio-Cristallographie*. Dunod-Paris. Apud ref. Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V. and Gomes, C. B. (1984).
- Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W. and Frevel, L. K. (1938). *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.* **10**, 457. Apud ref. Matos, J. R. (1989).
- Klug, H. & Alexander, L. E. (1954). *X-ray Diffraction Procedures*. John Wiley and Sons. Apud ref. Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V. and Gomes, C. B. (1984).
- Matos, J. R. (1989). *Estudo Comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes*. Tese de Doutorado. IQUSP. São Paulo.

- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Nakamura, M.; Shimoi, M. and Ouchi, A. (1985). *Bulletin Chemical Society Japan*. **58**, 2968.
- Ohki, Y.; Suzuki, Y.; Takeuchi, T. and Ouchi, A. (1988). *Bulletin Chemical Society Japan*. **61**, 393-405.
- Zussman, J. (1967). *X-ray diffraction*. In: *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. Academic Press. Londres. Apud ref. . Formoso, M. L. L.; Trescases, J. J.; Dutra, C. V. and Gomes, C. B. (1984).

V.5 - ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

V.5.1 – Aspectos gerais

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na área correlacionada com espectroscopia de luminescência de terras raras (*Bünzli & Choppin, 1989*). No campo da química de coordenação, esta técnica é utilizada para auxiliar na caracterização e estudos das propriedades espectroscópicas de complexos, uma vez que os espectros de emissão podem fornecer informações relacionadas ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria ao redor do centro metálico (*Forsberg, 1973*).

A fluorescência e a fosforescência são processos em que a radiação é emitida por moléculas ou átomos que foram excitados por absorção de energia. Antes da excitação, a espécie está usualmente no estado fundamental singlete, S_0 . Como resultado da emissão de estados eletrônicos excitados a molécula retorna ao nível fundamental, embora muitas vezes para uma forma vibracionalmente excitada desse estado (*Becker, 1969*). Isto é verificado na Figura V-8, em que representa-se esquematicamente o processo de fluorescência e fosforescência molecular.

A natureza do processo de emissão depende das multiplicidades de estado. Na fluorescência, os estados envolvidos na emissão de energia apresentam a mesma multiplicidade, comumente ocorrendo entre o primeiro estado excitado singlete, S_1 , e o estado fundamental singlete, S_0 . No entanto, se os estados envolvidos na emissão diferirem em spin ($\Delta S \geq 1$) o processo é denominado fosforescência, geralmente ocorre do estado excitado tripleto mais baixo, T_1 , ao estado singlete fundamental, S_0 (Figura V-8). Os intervalos de tempos entre excitação e emissão no processo fluorescente são de 10^{-7} a 10^{-10} segundos, porém no processo fosforescente são superiores a 10^{-3} segundos. Na Figura V-8 observa-se que ocorrem os processo radiativo e não radiativo, os quais são devidos à conversão de energia eletrônica em vibracional envolvendo

estados excitados de multiplicidade iguais ou diferentes. O processo não radiativo que ocorre entre o primeiro estado excitado e o estado tripleto mais baixo é conhecido como transferência intersistema.

Figura V-8: Diagrama esquemático dos possíveis caminhos de dissipação de energia em complexos de íons terras raras. — (processo radiativo) ~~~~~ (processo não radiativo), onde S é singleto e T é tripleto. O estado S_0 é o estado fundamental e os números subscritos identificam os estados individuais.

- a) excitação do estado fundamental para o estado superior, $S_0 \rightarrow S_1$;
- b) transição direta do estado excitado para o estado fundamental, $S_1 \rightarrow S_0$, fluorescência do ligante;
- c) transição intersistema, $T \rightarrow S_0$, fosforescência;
- d) fluorescência do íon metálico

A luminescência dos íons lantanídicos depende de sua configuração eletrônica, o que permite agrupá-los de acordo com o número de transições possíveis:

Grupo 1: La^{3+} e Lu^{3+} , para os quais os orbitais f vazios e totalmente preenchidos, respectivamente, impossibilitam a ocorrência de transições.

Gd^{3+} , com configuração $4f^7$ geralmente não apresenta luminescência devido às suas transições eletrônicas encontrarem-se na região ultravioleta.

Grupo 2: Ce^{3+} e Yb^{3+} , com um único elétron, respectivamente, possibilita a ocorrência de uma única transição.

Grupo 3: Todos os outros íons TR^{3+} (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er e Tm). Neste grupo podem ocorrer múltiplas transições devido à grande quantidade de estados originados, sendo possível muitas emissões. No entanto, sabe-se que isto não é verdade e as emissões são originadas somente de alguns estados designados como níveis de ressonância. Esta particularidade proporciona uma situação favorável para interpretação dos resultados finais nos compostos.

Crosby et alii, 1961 estudaram a transferência de energia intramolecular em quelatos dos íons TR^{3+} e a função do estado tripleto do ligante. Relataram os níveis de ressonância dos íons TR^{3+} apresentados por diversos pesquisadores e também a localização média do nível tripleto de mais baixa energia para alguns complexos.

Os íons TR mais estudados são os de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Baseados na diferença dos seus níveis de energia, $^5\text{D}_J$ e $^7\text{F}_J$, os compostos contendo esses íons produzem emissão vermelha e verde, respectivamente. Dentre os dois íons, os complexos de Tb^{3+} apresentam luminescência mais intensa, porém seus valores elevados de J para o estado excitado mais baixo ($^5\text{D}_4$) e o fundamental ($^7\text{F}_J$; J = 6, 5, 4, ...0) responsáveis pelas transições eletrônicas, provocam o aparecimento de um número enorme de linhas pouco espaçadas, o que dificulta a sua interpretação no uso da teoria de grupo (*Serra*, 1976). Entretanto, no caso do íon Eu^{3+} isto não ocorre e seus complexos constituem-se nos mais estudados,

sendo a emissão originária de níveis de energia bem definidos, facilitando a interpretação dos espectros. O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$. O primeiro nível imediatamente superior ao fundamental, ${}^7F_1$, é o D_J , entre eles são possíveis as transições ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, \dots, 6$ e $J' = 0, 1, 2, 3$). A Tabela V-9 apresenta as regiões de energias para as transições que podem ocorrer em complexos contendo este íon.

Para o íon Eu^{3+} as linhas de emissão são originadas, principalmente, dos níveis de ressonância ${}^5D_0$ e ${}^5D_1$ para os vários multipletes do nível fundamental. No entanto, apenas aquelas provenientes do estado ${}^5D_0$ são normalmente observadas nos espectros de emissão dos complexos. O estado ${}^5D_0$ é não degenerado e totalmente simétrico no grupo pontual. O multiplete ${}^7F_0$ é também não degenerado e totalmente simétrico, de modo que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ deve sempre consistir de uma única linha, cuja intensidade ou o seu aparecimento depende exclusivamente da simetria em torno do íon metálico. Esta transição não é observada para simetria octaédrica, mas aparece em alguns complexos devido à falta de centro de simetria. A ocorrência de mais que uma linha nesta região espectral indicará a presença de mais que um sítio do Eu^{3+} , sugerindo a existência de isômeros ou uma mistura de complexos de európio (Melby et alii, 1964).

O multiplete ${}^7F_1$ pode se desdobrar no máximo em três $(2J + 1)$ componentes, Tabela V-10 (Vicentini & Nascimento, 1986), na presença de um campo ligante ou de um campo magnético aplicado externamente, e o mecanismo dominante para uma transição radiante ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em sistemas Eu (III) é permitida por dipolo magnético (DM) no “íon livre” (pela regra de seleção, $\Delta J = 0, \pm 1$, excluindo $J = J' = 0$), de modo que sua força do oscilador é esperada ser independente do ambiente ligante. Entretanto, o tipo de desdobramento e distribuição de intensidade na região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode fornecer informação detalhada acerca da força do campo ligante e simetria (Foster & Richardson, 1983).

Tabela V-9: Transições e comprimentos de onda que podem ocorrer num espectro de emissão de Eu^{3+} (Braga, 1983).

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	MECANISMO DOMINANTE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578 – 582	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	588 – 596	DM
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610 – 620	DE, QE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$\cong 650$	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	687 – 703	---
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	$\cong 530$	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$\cong 540$	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$\cong 560$	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	585 – 588,5	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	618 – 629	---
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$\cong 510$	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$	605 – 610	---

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ pode exibir no máximo cinco subníveis no campo cristalino ou cinco subníveis Zeeman num campo magnético externamente aplicado, de modo que sua interpretação acerca das perturbações estruturais no íon Eu (III) ainda é relativamente simples. Porém, o maior interesse nesta transição como uma sonda estrutural derivada de seu comportamento “hipersensitivo”, isto é, a força do oscilador desta transição é conhecida por ser extraordinariamente sensíveis às perturbações do campo ligante ao redor do íon Eu^{3+} (Melby et alii, 1964).

O mecanismo de intensidade dominante para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é o dipolo elétrico, e o campo ligante exerce o papel essencial de fornecer um potencial não centrossimétrico (estático ou dinâmico) para quebrar a conservação de paridade nos processos de transição $4f \leftrightarrow 4f$.

Tabela V-10: Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J (inteiros) nas várias simetrias (*).

SISTEMA	VALORES DE J					
	0	1	2	3	4	5
1. CÚBICO						
1.1 - O_h , O , T_d	1	1	2	3	4	4
1.2 - T_h , T	1	1	2 (3)	3	4 (5)	4 (5)
2. HEXAGONAL						
2.1 - D_{6h} , D_6 , D_{6v} , C_{3v} , D_{3h} , D_3 , D_{3d}	1	2	3	5	6	8
2.2 - C_6 , C_{6h} , C_{3h} , C_3 , C_{3i} , S_6	1	2 (3)	3 (5)	5 (7)	6 (9)	8 (11)
3. TETRAGONAL						
3.1 - D_{4h} , D_4 , C_{4v} , D_{2h}	1	2	4	5	7	8
3.2 - C_{4h} , C_4 , S_4	1	2 (3)	4 (5)	5 (7)	7 (9)	8 (11)
4. SIMETRIA MAIS BAIXA						
4.1 - D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_2 , C_s , C_{1h} , S_2 , C_i , C_1	1	3	5	7	9	11

(*) - Os números entre parenteses indica o número de subníveis num campo magnético para a dada simetria.

Os tipos de desdobramento e distribuição de intensidade tornam-se progressivamente mais complicados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3, 4, 5, 6}$ e as correlações espectrais - estruturais ficam muito difíceis de serem obtidas.

A interpretação dos espectros de emissão do composto de Eu^{3+} permite chegar, com base na teoria do grupo, na microsimetria do íon metálico central. A partir das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, geralmente para $J = 0, 1$ e 2 , observa-se o número de linhas de emissão em cada caso e compara-se com os possíveis desdobramentos dos níveis J nas diversas simetrias, podendo-se então sugerir a mais provável entre os 32 grupos pontuais.

As transições $^5D_0$ do Eu^{3+} são particularmente úteis para interpretação dos sítios de simetria, visto que para $J = 0$ não há desdobramento do campo ligante.

Estas transições para vários estados F_J , geralmente, são bem separadas constituindo desta maneira níveis de energia bem definidos. O número de transições permitidas por dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM) em algumas simetrias não centrossimétrica, comumente para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1$ e 2) do Eu^{3+} , previstas por teoria do grupo, estão apresentadas na Tabela V-11.

Tabela V-11: Desdobramento dos níveis ${}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$) e atividade (a) das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+} para as simetrias C_n , C_n' , C_{nh} e C_s .

SIMETRIA	J = 0			J = 1			J = 2		
	Υ^b	DE	DM	Υ	DE	DM	Υ	DE	DM
C_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	B_1	-	-
							B_2	-	-
							E	+	+
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	$2E$	+	+
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+
							B_2	+	
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	$2B$	-	-
							E	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	$2E$	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+
				$2B$	+	+	$2B$	+	+
C_{4h}	A_g	-	+	A_g	-	+	A_g	-	+
				E_g	+	+	$2B_g$	-	-
							E_g		+
C_{3h}	A'_1	-	+	A'	-	+	A'	-	+
				E''	-	+	E''	+	-
							E''	-	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	$3A'$	+	+
				$2A''$	+	+	$2A''$	+	+

a) As transições fortes de dipolo magnético são esperadas apenas para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = \text{impar}$) é usualmete fraca por dipolo elétrico.

b) Abreviações e símbolos: Υ - representação irreduzível, DE - transição por dipolo elétrico, DM - transição por dipolo magnético.

V.5.2 - Espectro de emissão para o composto de európio

Os espectros de luminescência foram obtidos em um aparelho de alta resolução (Spex Fluorolog 2, modelo FL212), no sentido de conseguir dados espectrais bem definidos e precisos para obter melhores informações espectroscópicas.

Os espectros de excitação foram registrados à temperatura ambiente, Figura V-9. Destes espectros observou-se que tanto para o composto hidratado como para o anidro, o comprimento de onda de excitação máxima ($\lambda_{exc.}$) foi 394 nm. Desta maneira, registrou-se o espectro de emissão fixando o $\lambda_{exc.}$ no monocromador de excitação em 394 nm fazendo variar o comprimento de onda de emissão ($\lambda_{em.}$) através do monocromador de emissão. Com isso, pôde-se registrar as bandas espectrais onde ocorreu a emissão da amostra, depois que a mesma foi excitada no comprimento de onda fixo no monocromador de excitação.

As Figuras V-10 e V-11, mostram os espectros de luminescência dos compostos $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, no estado sólido à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. Os espectros foram registrados na faixa de 560 a 720 nm, e observou-se que aqueles obtidos à baixa temperatura são essencialmente os mesmos que os obtidos à temperatura ambiente, diferenciando apenas numa melhor resolução das linhas espectrais. Esta maior resolução se deve ao aumento da população do nível fundamental com a queda da temperatura, onde os níveis mais altos são despovoados e a probabilidade de um acoplamento vibrônico diminui, reduzindo então a largura das bandas. As transições originam-se do nível emissor $^5\text{D}_0$, tendo como níveis terminais $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) (Malta et alii, 1997).

Analisando os espectros de emissão dos compostos p-toluenossulfonato de európio, hidratado e anidro, observou-se que as transições mais intensas são aquelas correspondentes aos níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Por ser

proibida e apresentar baixa intensidade a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ não foi considerada.

Figura V-9: Espectros de excitação no estado sólido a temperatura ambiente do: a) $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e b) $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$

Figura V-10: Espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido: a) temperatura ambiente e b) temperatura do N_2 líquido

Figura V-11: Espectros de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, no estado sólido: a) temperatura ambiente e b) temperatura do N_2 líquido

Os espectros para os compostos de európio, hidratado e anidro, apresentam a banda correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. No entanto, observa-se que esta transição para o composto anidro é relativamente mais intensa do que a do composto hidratado. As características espectrais obtidas à temperatura do nitrogênio líquido são as mesmas que aquelas da temperatura ambiente, exceto quanto a definição, sugerindo que não houve mudança estruturais significativas do composto hidratado para o anidro.

A Tabela V-12 contém as transições observadas nos compostos em estudo e a correlação feita por *Forsberg, 1973* para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

Segundo *Porcher & Caro, 1972* a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser uma evidência de que o composto apresenta um dos seguintes tipos de simetria: C_n , C_s ou $C_{n'v}$, onde $n = 1, 2, 3, 4$ e 6 , e $n' = 2, 3, 4$ e 6 .

A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, Figuras V-10 e V-11, indica que a simetria ao redor do íon Eu^{3+} encontra-se em um sítio de simetria C_{nv} (Tabela V-12). Ainda com relação a esta transição não se observa desdobramento, porém, o espectro (Figura V-12) evidencia o aparecimento da linha desdobrada. Estas considerações permitem sugerir que o íon Eu^{3+} no composto anidro ocupa mais de um sítio de simetria, indicando a heterogeneidade da amostra em relação aos sítios de simetria ao redor do centro metálico.

Em sistemas que possuem centro de inversão as regras de seleção de dipolo elétrico ($\Delta J = 0 \pm 2, \pm 4$ e ± 6), exceto $0 \rightarrow 0$, impõem uma sobreposição de transições mesmo que venha a criar uma mistura de J. Os pesquisadores ainda consideram que quando as intensidades das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são maiores que as das $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitidas por DM e não se alteram com o ambiente), indicam ausência de centro de simetria.

Tabela V-12: Correlação entre as atribuições para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ nos compostos, $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, e aquelas previstas por Forsberg, 1973 para compostos de Eu^{3+} .

TRANSIÇÃO	REGLÃO PREVISTA (nm)	POSIÇÃO DO PICO (nm)			
		$\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$	
		$T_{\text{amb.}}$	T_{N_2}	$T_{\text{amb.}}$	T_{N_2}
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	577 – 581	578,2	578,5	578,2 578,1	578,6
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585 – 600	588,5 594,1 -----	588,7 590,2 594,4	589,1 590,9 ----- ----- -----	589,1 590,8 591,7 592,9 593,9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 – 625	610,9 613,9 618,4 ----- -----	610,9 613,9 615,1 618,4 619,3	611,4 614,1 614,9 615,7 618,5 621,7 ----- ----- -----	610,9 611,5 612,7 614,2 615,4 616,3 618,2 621,2 621,9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$\cong 650$	648,7 651,4 652,9 657,1	648,4 651,4 652,9 657,7	649,3 650,7 651,9 655,1 ----- ----- -----	648,8 649,5 650,2 650,8 652,0 652,2 654,4
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680 – 710	688,9 693,1 697,9 ----- ----- -----	688,9 691,0 693,4 695,5 697,9 699,4	684,4 697,9 700,3 ----- ----- -----	683,9 687,9 689,6 692,2 697,9 699,5 700,3

$T_{\text{amb.}}$ --- temperatura ambiente

T_{N_2} --- temperatura do N_2 líquido

Figura V-12: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3$, no estado sólido, a temperatura do N_2 líquido na região de 577-579 nm com incremento de 0,05 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Na região de 585 a 600 nm, correspondentes a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, são observadas três bandas para o composto hidratado e cinco bandas para o composto anidro. Neste caso, pode-se atribuir aos dois picos de maior intensidade como características de uma espécie E ou duas espécies não degeneradas. Ao terceiro pico, de menor intensidade, foi atribuído à espécie A_2 . Em vista do exposto, é sugerido as simetrias C_{3v} ou C_{4v} , sendo a última descaracterizada, pois a somatória do número de picos e ombros deveria ser no máximo três. Portanto, sugere-se que o íon Eu^{3+} esteja envolvido numa simetria mais próxima da C_{3v} para o p-toluenossulfonato de Eu (III) dihidratado.

Observa-se na Figura V-10 que a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, na região de 605 à 630 nm à temperatura de N_2 líquido, apresenta cinco bandas para o composto de Eu (III) hidratado, enquanto que para o composto anidro

(Figura V-11) foi evidenciado nove bandas. No entanto, sabe-se que o número máximo de níveis permitido é de $2J + 1$ componentes. Estes dados indica que o íon Eu^{3+} no composto anidro encontra-se em um ambiente com mais de um sítio de simetria. É importante salientar que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nos compostos, tanto anidro como hidratado, apresenta maior intensidade quando comparada com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sugerindo ausência de centro de inversão.

Os espectros do composto de Eu(III) anidro (Figura V-11) evidenciam mais de um sítio de simetria, pois a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta desdobrada com mais de três níveis de energia.

V.5.3 - REFERÊNCIAS

- Becker, R. S. (1969). *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*. Wiley Interscience. USA. Apud ref. Matos, 1989.
- Braga, L. S. P. (1983). *Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de Lantanídeos (III) e de Ítrio (III) e a N, N-Dimetilformamida (DMF)*. **Tese de Doutorado**. São Paulo. Apud ref. Matos, 1989.
- Bünzli, J-C. G. & Choppin, G. R. (1989). *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*. Elsevier. Amsterdam. Ch.7.
- Crosby, G. A.; Whan, R. E. and Alive, R. M. (1961). *Journal Chemistry Physical*. **34**, 743-748. Apud ref. Matos, 1989.
- Forsberg, J. H. (1973). *Coordination Chemical Reviews*. **10**, 195-226. Apud ref. Matos, 1989.
- Foster, D. R. & Richardson, F. S. (1983). *Inorganic Chemistry*. **22**, 3996-4002. Apud ref. Matos, 1989.
- Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; Alves Jr., S.; Farias Jr., F. S. and Andrade, A. V. M.(1997). *Journal Luminescence*. **75**, 255-268.
- Matos, J. R. (1989). *Estudo Comparativo dos Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e Aminóxidos Aromáticos como Ligantes*. **Tese de Doutorado**. IQ-USP. São Paulo.
- Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abranson, E. and Caris, J. C. (1964). *Journal American. Chemical Society*. **86**, 5117-5125. Apud ref. Matos, 1989.

Porcher, R. & Caro, P. (1972). *Seminaires de Chimie de L'état*. 5: 141. Apud ref. Melo, W. C. (1997). *Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Picratos de Terras raras Hidratados Utilizando Sulfóxidos como Ligantes*. **Tese de Doutorado**. IQ-USP. São Paulo.

Serra, O. A. (1976). *Algumas Informações Estruturais de Compostos de Eu³⁺ Através do Estudo de Espectros de Fluorescência*. **Tese de Livre Docência**. IQ-USP. São Paulo. Apud ref. Matos, 1989.

Vicentini, G. & Nascimento, A. B. (1986). *Anais da Academia Brasileira de Ciência*. **58**, 199-200. Apud ref. Matos, 1989.

V.6 – ESTUDO TERMOANALÍTICO

Os p-toluenossulfonatos de terras raras (III) hidratados, após terem sido sintetizados e caracterizados, foram submetidos a uma investigação preliminar sobre o seu comportamento térmico por termogravimetria. Neste estudo foi utilizados atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, objetivando fazer uma exploração geral quanto a etapa de desidratação e decomposição térmica desses compostos. Desta maneira, foi possível definir as melhores condições para um estudo completo envolvendo a caracterização de seus intermediários e/ou produtos finais.

V.6.1 – Estudo do processo de desidratação

V.6.1.1 – Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

Conforme discutido no item V.1, a estequiometria dos compostos foi definida por titulação complexométrica com EDTA, procedimentos microanalíticos usuais e apoiada em dados obtidos da termogravimetria. Estes resultados permitiram propor uma estequiometria com fórmula mínima geral $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onde $x = 2$ para $\text{TR} = \text{La} - \text{Ho}$, Tm , Yb e Y ; $x = 7, 6$ para $\text{TR} = \text{Er}$ e Lu , respectivamente. Experimentalmente, constatou-se que os hidratos com menor estabilidade térmica são aqueles que absorvem água de umidade mais facilmente e que o processo de desidratação independe da atmosfera empregada (Tabela V-13).

As curvas TG/DTG (Figura V-13) dos sais de La ao Gd, mostram perda de água em um único estágio, enquanto que nos sais de Tb ao Yb e Y o processo de desidratação ocorre em duas etapas (Figura V-14). No entanto, algumas restrições podem ser feitas em relação ao composto de Lu onde o aparecimento de um ombro na curva DTG pode ser indicativo de moléculas de água ligadas diferentemente. Em todos os casos os eventos finalizam-se até 160°C .

Observa-se que para os sais que perdem água numa única etapa a temperatura do pico DTG encontra-se na faixa de 92 a 99°C. Porém, para os compostos que perdem água em duas etapas, a temperatura do pico DTG na primeira etapa é bem inferior, enquanto o segundo está nesta faixa.

Tabela V-13: Resultados da etapa de desidratação obtidos por TG/DTG em diferentes atmosferas.

TR	x	%H ₂ O				
		Calc.	Atm. de ar	Atm. de N ₂	Atm. de CO ₂	Atm. de ar + CO ₂
			Exp.	Exp.	Exp.	Exp.
La	2	5,23	5,03	5,31	5,27	4,95
Ce	2	5,23	5,21	4,98	5,39	5,56
Pr	2	5,20	5,40	5,56	----	5,61
Nd	2	5,19	5,14	5,39	----	5,01
Sm	2	5,15	4,99	5,24	----	5,15
Eu	2	5,14	5,22	5,16	----	5,34
Gd	2	5,09	4,61	5,14	5,39	5,01
Tb	2	5,07	4,93	5,47	5,56	4,84
Dy	2	5,07	5,72	4,98	----	----
Ho	2	5,04	5,61	4,95	----	5,28
Er	7	15,59	16,17	16,04	----	15,53
Tm	2	5,02	4,79	4,83	----	4,99
Yb	2	4,97	5,08	5,84	5,45	4,78
Lu	6	13,61	12,91	12,99	13,64	13,71
Y	2	5,65	4,75	5,59	----	5,99

TR - Terra raras

x - Número de moléculas de água

Calc. - Valores calculados ou teóricos

Exp. - Valores experimentais

Figura V-13: Curvas TG/DTG dos p-toluenossulfonatos de La (III) – Gd (III) e Lu (III) hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura V-14: Curvas TG/DTG dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Y (III), Ho (III), Yb (III) e Er (III) hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

V.6.1.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com o propósito de ampliar os estudos referente à etapa de desidratação em cada composto de p-toluenossulfonato de terra rara hidratado, foram executados experimentos de DSC no intervalo de temperatura de 25 a 200°C sob atmosfera dinâmica de N₂, a uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. As amostras, com massa de aproximadamente 2 mg, foram introduzidas em cápsula de alumínio aberta e como referência utilizou-se uma cápsula vazia do mesmo material.

As curvas DSC apresentadas nas Figuras V-15 e V-16, apresentam picos correspondentes a eventos endotérmicos característicos de um processo de desidratação. Para os sais de La - Gd esses eventos estão representados nitidamente por apenas um pico, permitindo concluir que a liberação das moléculas de água ocorre em uma única etapa (Figura V-15). Em relação ao composto de Lu(pTS)₃.6H₂O observa-se um ombro que é indicativo da presença de moléculas de água ligadas de forma diferente, conforme as evidências apresentadas na curva DTG (Figura V-13). Para os compostos de Tb a Er, Yb e Y, nas condições experimentais adotadas no estudo termogravimétrico, este fato não fica evidenciado, uma vez que a liberação da água ocorre de maneira fracionada. No entanto, uma observação mais cuidadosa das curvas DTG, para esses compostos, mostra que os picos atribuídos à desidratação apresentam ombros (Figura V-14). Mesmo assim, esse estudo não permite separar os processos de perda de massa que ocorrem por reações sobrepostas, evidenciando a importância da associação das técnicas DTG e DSC no estudo de sistema desse tipo. Então, as curvas DSC para os compostos de Tb a Er, Yb e Y apresentam nitidamente os eventos formados por dois picos endotérmicos indicando que a liberação das moléculas de água ocorre em mais de uma etapa (Figura V-16), fato que não foi possível de ser esclarecido via curva DTG. Portanto, é importante salientar que a análise simultânea das curvas TG e DSC

Figura V-15: Curvas DSC dos p-toluenossulfonatos de La (III) a Gd (III) e Lu (III) obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura V-16: Curvas DSC dos p-toluenossulfonatos de Tb (III), Dy (III), Y (III), Ho (III), Yb (III) e Er (III) obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

facilita o estudo do processo de desidratação dos compostos, uma vez que a curva DSC pode corresponder à curva DTG, pois indiretamente representa perda de massa em função do tempo ou da temperatura, com a vantagem de indicar a quantidade de calor associado com a perda ou ganho de massa. A faixa de temperatura em que foram libertadas as moléculas de água não indica a possibilidade de se tratar de água coordenada ao centro metálico, mas sim água de cristalização (*Perlepes et alii*, 1987). Isto também foi confirmado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, discutido anteriormente. A libertação das moléculas de água em duas etapas indica que, provavelmente, estas estão ligadas diferentemente, isto é, uma mais fracamente em relação a outra.

A partir das curvas DSC foram calculados os valores de ΔH de desidratação em kJ.mol^{-1} . Realizou-se, no mínimo, duas medidas para cada composto. A Tabela V-14, apresenta os valores do calor envolvido nos processos endotérmicos onde tais eventos ocorrem. Observa-se, nesta Tabela, que os resultados obtidos a partir de dois experimentos apresentaram reprodutibilidade, exceto para a primeira etapa da desidratação para os compostos de Tb e Y. Isto se deve ao fato da existência de moléculas de água fracamente ligadas, as quais podem ser liberadas a partir da temperatura ambiente. No entanto, os valores estão praticamente dentro do erro esperado, uma vez que a precisão e exatidão nos resultados de determinação de ΔH por DSC estão entre 5 - 10% (*Wendlandt*, 1986). Pode-se observar, também, que para os compostos do La ao Gd em que os eventos ocorrem numa única etapa, os valores de entalpia da desidratação diminui ao longo da série lantanídica.

Para os compostos de Tb, Dy, Ho, Yb e Y em que os eventos ocorrem em duas etapas, os valores de entalpia correspondente à segunda etapa diminui ao longo da série, de maneira geral.

Tabela V-14: Resultados obtidos das curvas DSC dos $\text{TR}(\text{pTS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera dinâmica de N_2 .

TR	x	m_i (mg)		ΔH de desidratação (kJ mol^{-1})			
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2	$M_{\text{exp.}}$	$\%E_r$
La	2	2,083	2,018	110	109	109,5	$\pm 0,9$
Ce	2	2,301	2,135	99	97	98	$\pm 2,0$
Pr	2	3,826	3,853	91	93	92	$\pm 2,1$
Nd	2	3,846	3,882	89	88	88,5	$\pm 1,1$
Sm	2	2,074	2,191	87	86	86,5	$\pm 1,1$
Eu	2	2,096	2,163	83	84	83,5	$\pm 1,2$
Gd	2	2,188	2,036	78	77	77,5	$\pm 1,3$
Tb	2	2,024	2,249	15	18	16,5	$\pm 16,7$
				67	68	67,5	$\pm 1,5$
Dy	2	2,104	2,183	9	10	9,5	$\pm 1,0$
				64	62	63	$\pm 1,6$
Ho	2	2,119	2,134	46	45	45,5	$\pm 2,2$
				46	45	45,5	$\pm 2,2$
Er	7	2,068	2,122	354	349	351,5	$\pm 1,4$
				29	30	29,5	$\pm 3,3$
Tm	2	----	----	----	----	----	----
Yb	2	2,105	2,214	141	142	141,5	$\pm 0,7$
				42	41	41,5	$\pm 2,4$
Lu	6	2,060	2,163	234	252	243	$\pm 7,1$
Y	2	2,258	2,068	13	16	14,5	$\pm 18,7$
				53	53	53	0,0

m_i é a massa inicial dos p-toluenossulfonatos

Exp. 1 é o experimento 1

Exp. 2 é o experimento 2

$M_{\text{exp.}}$ é o valor médio dos dois experimentos

$\%E_r$ é o erro relativo

Esta relação estabelecida através dos valores de ΔH não é obedecido para os sais de Er e Lu. Possivelmente, isto se deve ao fato desses sais terem sido cristalizados com grau de hidratação maior que dois. Obviamente, em ambos os casos, o valor de ΔH é superior aqueles encontrados para os dihidratos. As entalpias de desidratação ainda evidenciam água de cristalização, uma vez que estes valores (Tabela V.14) estão dentro da região esperada para remoção deste tipo de água (*Perlepes et alii, 1988*).

Devido o composto de túlio ser relativamente higroscópico não foi possível obter resultados satisfatórios.

V.6.2 – Análise da cinética de desidratação a partir dos dados de TG e DSC

A cinética das reações no estado sólido, geralmente, não pode assumir as leis de velocidade aplicadas as reações em fases gasosas. Neste caso, se faz necessário um ajuste dos dados experimentais ao simples modelo cinético da ordem de reação. Desta maneira, estes métodos podem conduzir a erros significativos, causando a limitação dos estudos mecanísticos relativos as reações. Mesmo assim, as investigações cinéticas do processo químico em sistemas heterogêneos apresentam resultados com algum sucesso, se forem considerados comparativamente.

A análise cinética de dados de análise térmica tem recebido significativa atenção desde a década de 60 (*Sesták, 1966*). No estado sólido estes dados são de interesse prático para um grande número de processos tecnologicamente importante. Vários desses processos foram discutidos e apresentados na literatura, como por exemplo, decomposição térmica de sólidos cristalinos e materiais energéticos (*Brown et alii, 1980 e Brill & James, 1993*) e oxidação térmica e decomposição de polímeros (*Flynn, 1989*). Informações mais atualizadas, para uma grande variedade de materiais, podem ser encontradas no review de *Dollimore & Lerdkanchanaporn, 1998*.

As técnicas experimentais, mais comuns, empregadas para estudo da cinética de reação ativadas termicamente são a termogravimetria (TG), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) (*Vyazovkin & Wight, 1997*). Isto porque todas as reações envolvem variação de massa e de entalpia, respectivamente.

A cinética de reação estimulada termicamente são normalmente estudadas sob condições de aquecimento isotérmico e/ou não-isotérmico (dinâmico). O maior problema do experimento isotérmico é que uma amostra requer algum tempo para alcançar a temperatura programada, fato que se não for bem

controlado conduz a perda de informações. O método dinâmico resolve este problema e é mais prático e rápido, por isso tornou-se mais popular no campo da cinética do estado sólido. Porém, a heterogeneidade do sistema durante o curso do processo térmico, permite apenas uma avaliação em termos relativos.

O conceito da cinética do estado sólido surgiu a partir de experimentos isotérmicos, bem antes do primeiro instrumento de medida dinâmica tornar-se comercialmente disponível. Com isso, o formalismo estabelecido da cinética isotérmica foi estendido às condições não isotérmicas ou dinâmicas.

Considerando a variável α para denotar a extensão da reação, tem-se a seguinte equação básica da cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

onde: $K(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura;

α é a massa residual fracional;

$f(\alpha)$ é o fator de conversão na qual estabelece a ordem de reação, também conhecido como modelo de reação. Este fatos descrevem a dependência da velocidade de reação na extensão da reação.

Em meio fluido (gases e líquidos) $f(\alpha)$ poderá descrever a dependência da velocidade na concentração dos reagentes e/ou produtos. No entanto, em sólidos, onde o movimento molecular é altamente restrito e as reações são dependentes do local da estrutura e da atividade, o conceito de dependência de concentração é muito menos usado. Por outro lado, a extensão da reação depende da escolha do parâmetro variável experimental a ser observada, por exemplo perda de massa, transferência de calor ou formação de um produto de reação específica. Por esta razão, no modelo da reação $f(\alpha)$, usualmente, atua como parte de uma função empírica.

Desse modo, a equação 1 relaciona-se com o modelo matemático geral, o qual descreve a cinética de um sistema durante uma mudança química.

Para muitas reações, a equação de Arrhenius fornece uma boa descrição da dependência de temperatura da constante de velocidade. Logo, o efeito da temperatura é introduzido a partir da equação de Arrhenius.

$$K = A \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

Onde: **A** é o fator pré-exponencial ou fator de frequência;

E_a é a energia de ativação aparente;

R é a constante geral dos gases e **T** é a temperatura absoluta.

De modo que substituindo a equação 2 em 1, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

Para as condições não isotérmicas pode-se eliminar a dependência do tempo explícito da equação 3 usando a razão de aquecimento. No caso de uma razão de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$, a transformação é simples resultando na seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} A \exp^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

Integrando a equação 4 entre os limites, $\alpha = 0$ a $T = T_0$ e $\alpha = \alpha$ e $T = T$, tem-se:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \frac{1}{\beta} \int_0^T A \exp^{\frac{-E_a}{RT}} dT$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (5)$$

As variáveis desconhecidas são A , E_a e a forma de $f(\alpha)$ ou de $g(\alpha)$, que devem ser determinados a partir de dados experimentais. Usando deste formalismo, a cinética da reação global fica completamente especificada por três partes de informação: o modelo da reação [$f(\alpha)$ ou de $g(\alpha)$] e os dois parâmetros de Arrhenius (A e E_a). Isto é chamado e conhecido como o triplete cinético.

Wendlandt, 1986 classificou os métodos de dados cinéticos não isotérmicos como sendo métodos diferenciais (equação 4), métodos integrais (equação 5) e métodos aproximativos. De acordo com *Ozawa, 1965* vários são os métodos propostos para obtenção de parâmetros cinéticos de dados termogravimétricos. Existe uma variedade de relações com modelos particulares nas formas diferencial e integral. Isto é excelente e poderá ser usado com vantagens na identificação da equação, a qual descreverá os dados cinéticos quando incorporado num trabalho adequado.

Quando se trabalha com análise empírica, um dos mais típicos problemas será usualmente associado com a formação do chamado modelo, isto é, a função $f(\alpha)$ na equação cinética. A maioria dos modelos cinéticos são derivados da geometria da interface da reação. Essas funções são baseadas em afirmações físico-geométricas de corpos de forma regulares. Desta maneira, poderão descrever sistemas heterogêneos reais onde tem-se de considerar, por exemplo, forma irregulares de corpos reagindo, polidispersão, etc. Este ponto de vista deverá ser útil para encontrar uma função $f(\alpha)$ empírica contendo o menor número possível de constantes, tão flexível capaz de descrever os dados reais de análise térmica.

O presente trabalho apresenta a obtenção do triplete cinético [A , E_a e $f(\alpha)$ ou de $g(\alpha)$] utilizando um programa que permite investigar a cinética de desidratação dos p-toluenossulfonatos de La a Sm. Para o tratamento dos dados calorimétrico e termogravimétrico usou-se o modelo de *Ozawa, 1965* conforme programa de análise cinética desenvolvido pela Shimadzu e designado para ser

utilizado com o programa principal de análise térmica TA50. Os dados foram obtidos a partir do aquecimento das amostras até 180°C nas razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹).

A aplicação do método de Ozawa, recomenda considerar apenas os processos de desidratação ou de decomposição térmica que ocorre numa única etapa bem definida. Em vista disso, para o tratamento cinético trabalhou-se apenas com aquelas amostras que obedecem a proposição estabelecida por esta metodologia. Além do mais, as informações da cinética global foram obtidas utilizando o método dinâmico ou não-isotérmico. Os valores das energias de ativação, fatores pré-exponencial e as ordens de reação (n) calculados pelo método de Ozawa, a partir dos gráficos apresentados nas Figuras V-17 a V-26, estão listados na Tabela V-15.

As energias de ativação aparente ou cinética do processo estão na faixa de 110-121 kJ mol⁻¹ e de 89-109 kJ mol⁻¹ para os dados TG e DSC, respectivamente mostrando resultados sistemáticos do composto de La ao Sm. Nenhuma uniformidade foi observada nos termos pré-exponencial, visto que é difícil interpretar qualitativamente esses valores para muitas reações do estado sólido (Kolcu & Zumreoglu-Karan, 1997).

Tabela V-15: Parâmetros cinéticos calculados para a desidratação dos p-toluenossulfonatos de La (III) - Sm (III) usando dados DSC e TG, nas razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.

TR(pTS) ₃ .2H ₂ O	DSC			TG		
	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	n	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	n
La	95	4,87x10 ¹²	1,4	121	7,31x10 ¹⁵	1,2
Ce	89	7,82x10 ¹¹	1,0	119	4,58x10 ¹⁵	1,1
Pr	102	2,77x10 ¹³	1,1	112	4,58x10 ¹⁴	1,3
Nd	106	1,87x10 ¹⁴	1,8	117	3,14x10 ¹⁵	1,2
Sm	109	5,09x10 ¹⁴	0,7	110	2,80x10 ¹⁴	0,8

V.6.2.1 – Cinética de desidratação usando dados DSC

A Figura V-17a, apresenta as curvas DSC do pTS de La para as diferentes razões de aquecimento, relacionando o calor envolvido pela reação com o da energia cinética no tempo t_0 . O valor de energia cinética do processo é da ordem de 95 kJ mol^{-1} .

A Figura V-17b, mostra a curva para a determinação da energia de ativação do sal de La que relaciona o logaritmo da razão de aquecimento com o inverso da temperatura.

Para amostra do composto de Ce a energia cinética é da ordem de 89 kJ mol^{-1} nas diferentes razões de aquecimento, conforme mostra as Figuras V-18a e 18b. O mesmo é observado para os compostos de Pr, Nd e Sm onde a energia cinética é 102, 106 e 109 kJ mol^{-1} , respectivamente. As Figuras V-19, V-20 e V-21 apresentam as curvas DSC de desidratação para as referidas amostras.

Observa-se da Tabela V-15 uma pequena variação nas energias de ativação com o decréscimo nos raios dos íons TR^{3+} . Uma explicação razoável para o aumento da energia de ativação da desidratação do La^{3+} ao Sm^{3+} é dada considerando o aumento da energia de solvatação para cada cátion. Deve-se ressaltar que os valores de energia de ativação são característicos para remoção de água de cristalização (*Kumar et alii, 1983 e Perlepes et alii, 1987*). Os valores de entalpia de desidratação para esses compostos como também os espectros de absorção na região do infravermelho vem a confirmar este fato.

Isto se torna coerente porque a desidratação procede numa única etapa no processo térmico ocorrido para remoção de 2 mols de água em todos os casos. Portanto, é possível assumir o mesmo mecanismo para esses compostos refletindo na estabilidade cinética dos mesmos.

Figura V-17: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de La em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.

Figura V-18: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Ce em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.

b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.

Figura V-19: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Pr em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.

Figura V-20: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Nd em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.

Figura V-21: a) Curvas DSC do p-toluenossulfonato de Sm em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.

b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.

V.6.2.2 – Cinética de desidratação usando dados TG

A Figura V-22a, mostra as curvas TG do p-toluenossulfonato de La para as diferentes razões de aquecimento, relacionando os percentuais de perda de massa com aqueles de energia cinética envolvida na desidratação. Os valores das energias cinéticas aparentes neste processo estão na faixa de 150 - 105 kJ mol⁻¹ mostrando resultados sistemáticos proporcionais com o decréscimo dos percentuais de perda de massa e conduzindo a um valor médio de 121 kJ mol⁻¹.

A Figura V-22b, mostra as curvas para a determinação da energia cinética do p-toluenossulfonato de La que relaciona o logaritmo da razão de aquecimento com o inverso da temperatura. Isto possibilita a obtenção das conversões para o fenômeno de desidratação da referida amostra.

A relação entre a massa residual da amostra pelo tempo reduzido é mostrado na Figura V-22c. A proposta para o fenômeno relacionado com o processo de desidratação sugere uma ordem de reação de 1,2 para o composto em questão, uma vez que nessa situação os valores experimentais apresentam melhor correlação com a curva teórica. A energia cinética média envolvida é da ordem de 121 kJ mol⁻¹ e um fator pré-exponencial de $7,31 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$.

Para os compostos de Ce, Pr, Nd e Sm os valores das energias cinética aparente encontram-se na faixa de 150 - 97 kJ mol⁻¹, 155 - 81 kJ mol⁻¹, 148 - 94 kJ mol⁻¹ e 126 - 95 kJ mol⁻¹, respectivamente, conforme apresentado nas Figuras V-23, V-24, V-25 e V-26. Os mesmos resultados, também, mostram-se ser sistemáticos proporcionalmente com o decréscimo dos percentuais de perda de massa.

Da Tabela V-15, observa-se uma pequena variação nas energias de ativação com o decréscimo nos raios dos íons TR³⁺. Ao contrário dos resultados do DSC, na TG há uma diminuição da energia de ativação da desidratação do

La³⁺ ao Sm³⁺ levando a considerar a diminuição da energia de solvatação para cada cátion.

Pode-se observar, portanto, que além de inverter a ordem dos valores da energia de ativação para a TG, estes diferem daqueles apresentados por DSC para os compostos de La e Ce de mais de 10%. Para tais casos, não é possível considerar os resultados de TG como satisfatório para o cálculo de energia de ativação dentro do limite de precisão requerida entre dois métodos (*Kok & Okandan, 1996*).

Figura V-22: a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de La em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
 b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.
 c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de La.

Figura V-23: a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Ce em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
 b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.
 c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Ce.

Figura V-24: a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Pr em atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e razões de aquecimento de $2,5 - 5 - 10$ e 20 °C min^{-1} .
b) Curva do logarítmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.
c) Gráfico da função $G(x)$ do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Pr.

Figura V-25: a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Nd em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.
c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Nd.

Figura V-26: a) Curvas TG do p-toluenossulfonato de Sm em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razões de aquecimento de 2,5 – 5 – 10 e 20 °C min⁻¹.
 b) Curva do logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura.
 c) Gráfico da função G(x) do inverso da temperatura para o p-toluenossulfonato de Sm.

V.6.3 – Estudo do processo de decomposição térmica dos sais anidros

Os p-toluenossulfonatos de terras raras foram estudados termoanaliticamente em cinco atmosferas dinâmicas distintas; ar, N₂, CO₂, (ar + CO₂) e (H₂ + Ar) com uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A TG/DTG e o DSC foram as técnicas utilizadas no processo de avaliação dos sólidos e, o sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS na detecção e análise dos voláteis libertados. Os estudos permitiram obter resultados interessantes que serão discutidos a seguir.

V.6.3.1 – Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de ar

Numa primeira exploração as curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), utilizando massa de amostras entre 5 e 6 mg, cadinho de platina e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os resultados mostraram que apesar da obtenção de patamares indicativos da formação de intermediários termoestáveis, não se definia qual era o produto final. Por esta razão, a faixa de aquecimento foi ampliada para 1400°C, neste caso utilizou-se massa de amostra da ordem de 23 a 25 mg. Desta forma, seis compostos foram submetidos à termogravimetria, sendo três do início (La, Pr e Nd), dois do meio (Eu e Dy) e um do final da série TR (Lu). As curvas TG obtidas, Figura V-27, mostram uma perda de massa correspondente a desidratação do sal no intervalo de 30 a 180°C. O sal anidro se decompõe entre 180 e 700°C formando oxissulfatos que a partir dos cálculos de perda de massa pode-se propor as seguintes estequiometrias TR₂O_{1,5}(SO₄)_{1,5} (TR – La, Pr, Nd e Dy), TR₂O(SO₄)₂ (TR – Eu) e TR₂O₂SO₄ (TR – Lu). Todos esses intermediários, com exceção daquele obtido para o composto de Lu, foram conduzidos a dioxissulfatos (TR₂O₂SO₄) entre 650 e 1000°C, antes da obtenção do respectivo óxido. A Tabela V-16, apresenta os valores percentuais calculados e obtidos experimentalmente a partir dos cálculos de perda de massa.

A decomposição térmica dos sais anidros, sob atmosfera de ar, ocorre rapidamente e praticamente numa única etapa, podendo-se formar carbono elementar que é levado a CO_2 . Como o processo é exotérmico e ocorre em atmosfera oxidante, dificilmente, há formação de sulfeto sendo mais provável a presença de sulfato. Observa-se que a estabilidade térmica dos compostos anidros e dos intermediários formados diminui com o raio iônico da espécie TR^{3+} . De modo que a formação do Lu_2O_3 ocorre numa temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$ abaixo daqueles de formação do La_2O_3 . Estas evidências concordam com o estudo realizado por *Nathans & Wendlandt, 1962*.

Tabela V-16: Resultados dos cálculos de perda de massa dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos compostos de La (III) - Nd (III), Eu (III), Dy (III) e Lu (III) em atmosfera dinâmica de ar.

	%TR ₂ O(SO ₄) ₂ (650°C)		%TR ₂ O _{1,5} (SO ₄) _{1,5} (700°C)		%TR ₂ O ₂ SO ₄ (1100°C)		%Óxido de TR (1395°C)	
TR	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	---	---	32,39	32,99	29,48	29,69	23,67	24,02
Pr	---	---	32,52	32,87	29,68	30,23	24,66	24,66
Nd	---	---	32,91	33,43	30,02	30,44	24,26	24,78
Eu	36,50	36,93	---	---	30,80	31,05	25,09	25,52
Dy	---	---	34,06	34,10	31,82	32,12	26,20	26,71
Lu	---	---	---	---	23,71	28,10	24,98	24,08

Figura V-27: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Pr (III), Nd (III), Eu (III), Dy (III) e Lu (III) como representativos da série obtidas em atmosfera dinâmica de ar, a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

V.6.3.1.1 – Obtenção e caracterização dos intermediários

A partir da temperatura definida pelas curvas termogravimétricas foi possível isolar os compostos intermediários, os quais foram caracterizados por análise por via úmida, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X pelo método do pó.

Foram executados testes qualitativos com $\text{Ba}^{2+}/\text{HCl}$ para sulfato com a finalidade de identificar a natureza dos compostos de enxofre ou ausência deles. Estes testes confirmaram a existência de íons sulfatos para os produtos isolados em 650 e 1000°C. No entanto, para aqueles obtidos a 1395°C estes íons estavam ausentes.

Na Figura V-28, como representativo da série, encontra-se os espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos de decomposição para o p-toluenossulfonato de lantânio. Os espectros infravermelho, registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , indicam bandas de absorção na região entre 3432-3435 cm^{-1} e 1632-1640 cm^{-1} , características das vibrações de estiramento e deformação do grupo hidroxilas da água, respectivamente. Esta água talvez seja proveniente da exposição do intermediário ao ambiente ou do próprio KBr usado na preparação das pastilhas para obtenção dos espectros.

Na faixa de 1229 a 1067 cm^{-1} aparece um tripleto de bandas relativa ao grupo sulfato, para os intermediários isolados a 650 e 1000°C, que é característico dos oxissulfatos. Esta evidência está de acordo com as considerações gerais de *Surgutskii et alii*, 1968. Observou-se que nesta mesma região não há bandas de absorção para o intermediário isolado em 1395°C, porém observa-se uma banda característica relativa a ligação metal-oxigênio (La-O) em 536 cm^{-1} . Isto confirma que o produto final corresponde ao respectivo óxido do metal (La_2O_3).

Figura V-28: Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto de La(III) isolados sob atmosfera dinâmica de ar na temperatura de 650, 1000 e 1395°C.

A partir dos resultados de difração de raios X, método do pó, foi possível mostrar que tanto os compostos intermediários como também os produtos finais são cristalinos. Os difratogramas de raios X dos intermediários do composto de La e os valores numéricos extraídos dos mesmos encontram-se na Figura V-29 e Tabela V-17.

Figura V-29: Difratogramas de raios X (método do pó) dos produtos intermediários, da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de lantânio, isolados em: a) 650°C, b) 1000°C e c) 1395°C

Tabela V-17: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X (método do pó) para os intermediários da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La (III) isolado sob atmosfera dinâmica de ar nas temperatura de 650, 1000 e 1395°C

La (650°C)		La (1000°C)		La (1350°C)	
I/I ₀	d(A)	I/I ₀	D(A)	I/I ₀	d(A)
8,5	6,74	11,6	6,71	-----	-----
14,0	4,05	10,4	4,04	-----	-----
100,0	3,11	100,0	3,10	-----	-----
92,4	3,07	79,4	3,06	-----	-----
89,6	2,98	64,7	2,97	100,0	2,99
28,0	2,28	24,3	2,27	41,6	2,59
20,4	2,24	20,2	2,25	5,5	2,44
16,6	2,14	15,9	2,13	11,7	2,03
19,9	2,09	20,2	2,09	70,5	1,84
11,2	2,04	11,8	2,04	8,1	1,68
55,2	1,81	50,9	1,81	-----	-----
41,1	1,76	33,6	1,76	-----	-----
35,1	1,74	30,7	1,74	-----	-----
11,9	1,56	9,0	1,56	64,4	1,55
15,1	1,50	13,7	1,50	11,3	1,49
19,5	1,43	19,9	1,43	5,8	1,41
9,7	1,34	8,4	1,34	-----	-----
10,9	1,25	11,8	1,25	-----	-----

Os difratogramas de sais correspondentes aos intermediários isolados a 650°C mostram picos relativamente largos, sugerindo a presença de mais de uma fase. Para aqueles intermediários isolados a 1000°C os picos apresentam-se mais finos, indicando uma única fase e maior cristalinidade.

A formação desses intermediários, inicialmente, foi proposta a partir dos cálculos de perda de massa das curvas TG/DTG, como oxissulfatos de diferentes estequiometria e óxidos dos respectivos metais. Os resultados relativos aos espectros de absorção na região do infravermelho corroboram com estas

conclusões. Os dados de difratometria de raios X foram comparados com as fichas do banco de dados correspondentes a esses intermediários (JCPD, 1990). No caso do composto de La, o intermediário isolado a 1000°C há concordância com os valores do padrão de oxissulfatos, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, Figura V-30. O produto final do composto de Lu, isolado a 900°C, concorda com o padrão do respectivo óxido, Figura V-31.

Figura V-30: Difratoograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 1000°C e o respectivo padrão $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Figura V-31: Difratoograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 900°C e o respectivo padrão Lu_2O_3 .

V.6.3.2 – Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de CO₂

Para o desenvolvimento desse estudo foram obtidas as curvas TG utilizando cadinho de platina, massa de amostra da ordem de 8 mg, programa de temperatura de 25 a 900°C, sob vazão de CO₂ de 50 mL min⁻¹. Como representativo da série, cinco compostos foram escolhidos para os experimentos, sendo dois do início (La e Ce), dois do meio (Gd e Tb) e um do final da série TR (Yb). Todos, exceto o composto de La, apresentaram comportamento térmico semelhantes conforme mostra a Figura V-32.

Figura V-32: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Ce (III), Gd (III), Tb (III) e Yb (III), como representativos da série, em atmosfera dinâmica de CO₂, a 10°C min⁻¹.

Observou-se das curvas TG que a decomposição térmica ocorre em uma única etapa rápida de perda de massa, seguida de uma relativamente lenta acima de 550°C até a formação de um intermediário e/ou produto final termoestável. A partir dos cálculos de perda de massa pode-se sugerir que houve formação do correspondente óxido de metal, cujos valores encontram-se na Tabela V-18.

Tabela V-18: Resultados dos cálculos de massa dos intermediários isolados da decomposição térmica dos compostos de La (III), Ce (III), Gd (III), Tb (III) e Yb (III) em atmosfera dinâmica de CO₂.

	%TR ₂ O ₂ SO ₄ (737°C)		%TR ₂ O _{2,5} (SO ₄) _{0,5} (795°C)		%Óxidos de TR (1000°C)	
TR	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	26,58	25,41	29,48	28,88	---	---
Ce	---	---	---	---	24,96	24,49
Gd	---	---	---	---	25,65	25,86
Tb	---	---	---	---	26,39	26,34
Yb	---	---	---	---	27,27	27,56

Para o p-toluenossulfonato de La (III), os cálculos de perda de massa para o intermediário isolado próximo de 737°C indicam que houve formação de dioxissulfato, La₂O₂SO₄. Em seguida, observa-se um ganho de massa sugestivo de um processo oxidativo, indicando a formação de oxissulfato com estequiometria La₂O_{2,5}(SO₄)_{0,5}, a partir de 795°C. Para os demais compostos (Ce, Gd, Tb e Yb), os cálculos de perda de massa sugerem a formação do respectivo óxido.

V.6.3.2.1 – Obtenção e caracterização dos intermediários

Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários e produtos finais dos compostos de La (III), Ce (III), Gd (III), Tb (III) e

Yb (III) obtidos em atmosfera dinâmica de CO_2 encontram-se nas Figuras V-33 e V-34. Estes espectros foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Na faixa de 4000 a 1400 cm^{-1} não foram encontradas bandas de absorção além daquelas relativas às vibrações de estiramento e deformação do grupo hidroxila da água, nas regiões entre $3406\text{--}3436$ e $1626\text{--}1638\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esta água é proveniente da exposição da amostra ao ambiente e/ou do próprio KBr usado na preparação das pastilhas para a obtenção dos espectros.

Como discutido anteriormente os cálculos de perda de massa indica a formação do óxido para o intermediário de Gd e Tb, Tabela V-18. No entanto, os espectros de absorção na região do infravermelho na faixa espectral de 1400 a 400 cm^{-1} apresentam bandas relativas ao sulfato, Figura V-33. Provavelmente, isto se deve ao fato de uma mistura do óxido com pequenas quantidades de sulfato ainda não decomposto.

O espectro no infravermelho dos produtos intermediários do composto de La também apresentam bandas de absorção características de sulfato na faixa de 1400 a 400 cm^{-1} , correspondentes aos respectivos dioxissulfatos (*Surgutskii et alii*, 1968). Nota-se, portanto, que nesta faixa espectral há ausência destas bandas para os intermediários dos compostos de Ce e Yb, caracterizando a formação do óxido, Figura V-34. Esta evidência é melhor confirmada pela banda característica correspondente a ligação metal-oxigênio que aparece em torno de 536 cm^{-1} .

Figura V-33: Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários dos compostos de La (III), Gd (III) e Tb (III), como representativos da série, isolados sob atmosfera dinâmica de CO₂, a 10°C min⁻¹ nas temperaturas de 740, 895, 800 e 1000°C.

Figura V-34: Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários dos compostos de Ce (III) e Yb (III), como representativos da série, isolados sob atmosfera dinâmica de CO₂, a 10°C min⁻¹ nas temperaturas de 895 e 1000°C.

V.6.3.3 – Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de mistura gasosa de (ar + CO₂)

Todos os compostos de terras raras, exceto o de Dy, foram submetidos a termogravimetria utilizando uma programação de temperatura de 25 – 1400°C, vazão da mistura gasosa (ar + CO₂) de 80 mL min⁻¹, cadinho de platina e massa de amostra da ordem de 16 mg.

Observa-se das curvas TG, Figura V-35, que o comportamento térmico é semelhante para todos os compostos. Essas curvas TG indicam que após a desidratação ocorre o processo de decomposição em duas etapas rápidas de perda de massa até aproximadamente 650°C. Acima desta temperatura, para alguns casos, há formação de dois intermediários antes da obtenção do produto final. Para os compostos de Ce e Eu o processo de decomposição térmica ocorre apenas em uma etapa rápida de perda de massa antes da formação dos intermediários e/ou produto final termoestável.

Apesar dos compostos do início da série lantanídica (La, Pr e Nd) apresentarem dois patamares bem definidos, observa-se que a 1350°C ainda ocorre variação de massa que deverá levar a formação de um terceiro patamar.

As curvas TG para os compostos de Er ao Lu e Y apresentam dois patamares definidos, onde o primeiro refere-se a formação de oxissulfato que em seguida é levado ao respectivo óxido. Para os demais compostos os cálculos de perda de massa indicam a formação de dois tipos de oxissulfatos com estequiometria diferente.

A faixa de temperatura em que os oxissulfatos são termicamente estáveis correspondente ao primeiro patamar é de 680-810°C para o La, 650-720°C para o Ce, 710-840°C para Pr, Nd, Sm e Tb, 618-770°C para Eu, 760-800°C para Gd, 750-850°C para Ho, 780-870°C para Er, 650-900°C para Yb e 800-900°C para Y. Por sua vez, estes se decompõem no segundo tipo de oxissulfato que são

Figura V-35: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados obtidas em atmosfera dinâmica de mistura gasosa (ar + CO₂) a 10 °C min⁻¹.

estáveis na faixa de temperatura de 1000-1250°C para La, 980-1220°C para Pr e Sm, 950-1200°C para Nd, Eu e Gd, 980-1100°C para Tb e Ho, 850-900°C para Tm e 675-900°C para Lu.

Os resultados obtidos dos cálculos de perda de massa, mostrados na Tabela V-19, indicam que a formação dos oxissulfatos com diferentes estequiometria é aleatória. No entanto, pode-se concluir que a temperatura para formação dos óxidos diminui com o decréscimo do raio iônico dentro da série dos terras raras.

Uma outra informação que as curvas TG fornecem é a definição das temperaturas em que os intermediários e/ou produtos finais, são isolados para a caracterização por outras técnicas analíticas. A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a análise elementar de enxofre auxiliam neste tipo de estudo. No entanto, a identidade destes compostos só pode ser confirmada por difração de raios X pelo método do pó. No presente trabalho, esses produtos não foram caracterizados porque o perfil termooanalítico é similar aquele obtido quando se utiliza atmosfera dinâmica de ar.

Uma similaridade entre as curvas TG obtidas em mistura gasosa (ar + CO₂) e atmosfera dinâmica de ar é observada onde são formados oxissulfatos com diferentes estequiometrias. Observa-se que utilizando a mistura gasosa, há um aumento na temperatura de formação dos óxidos quando comparados com aquelas curvas obtidas em atmosfera de ar. Este aumento, de certa forma, já era esperado visto que pelo princípio de Le Chatelier a presença de CO₂ na atmosfera dificulta a liberação deste que é formado a partir da queima do carbono elementar proveniente da decomposição térmica do p-toluenossulfonato metálico.

O comportamento térmico dos p-toluenossulfonatos de terras raras em atmosfera dinâmica de CO₂ não apresenta similaridade com aquelas obtidas na mistura gasosa (ar + CO₂). Porém, observa-se das curvas TG que os oxissulfatos e os óxidos obtidos em CO₂ formam-se em temperaturas mais baixas.

Tabela V-19: Resultados dos cálculos de perda de massa dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos compostos de La (III), Pr (III), Nd (III), Sm (III), Tb (III) e Ho (III) em atmosfera de ar + CO₂.

TR	%TR ₂ O(SO ₄) ₂ (770°C)		%TR ₂ O _{1,5} (SO ₄) _{1,5} (700 – 900°C)		%TR ₂ O ₂ SO ₄ (1050°C)		%TR ₂ O _{2,5} (SO ₄) _{0,5} (860°C)		%Óxido de TR (1400°C)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
La	---	---	32,39	32,47	29,48	29,44	---	---	---	---
Ce	---	---	32,51	31,28	29,61	31,28	---	---	23,80	23,06
Pr	---	---	32,59	31,92	29,69	28,78	---	---	---	---
Nd	---	---	32,91	32,87	30,03	30,63	---	---	---	---
Sm	---	---	33,50	34,10	30,64	30,87	---	---	24,92	25,09
Eu	36,50	35,16	---	---	30,80	29,95	---	---	25,09	24,07
Gd	---	---	34,15	32,76	31,31	30,79	---	---	25,65	24,81
Tb	---	---	34,30	34,89	31,48	31,62	---	---	26,39	25,75
Dy	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ho	---	---	34,87	33,39	32,05	31,10	---	---	26,45	25,20
Er	---	---	---	---	28,71	29,01	---	---	23,71	22,95
Tm	---	---	---	---	---	---	29,69	30,74	26,86	26,73
Yb	---	---	---	---	32,82	33,65	---	---	27,27	27,56
Lu	---	---	---	---	---	---	27,50	27,43	24,98	22,28
Y	---	---	---	---	23,96	23,94	---	---	17,69	16,43

V.6.3.4 – Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de N₂

A Figura V-36 mostra as curvas TG dos compostos de La, Tb e Lu como representativos da série estudada. Para obtenção destas curvas utilizou-se massa de amostra da ordem de 15 mg, vazão de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, cadinho de platina, faixa de temperatura de 25 a 900°C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A partir das curvas TG observa-se que o comportamento térmico dos compostos são semelhantes. Inicialmente, ocorre desidratação e em seguida as perdas de massa consecutivas são relativas à decomposição do sal anidro. A segunda etapa ocorre entre ~400 e 550°C com rápida perda de massa. Em seguida a variação de massa é muito lenta até a temperatura final do programa. Desta maneira, as curvas TG não evidenciaram o estabelecimento de patamares indicativos da formação de intermediários termoestáveis. Porém, mostram claramente que a estabilidade térmica dos sais anidros decrescem com a diminuição do raio iônico da espécie TR³⁺. Para confirmar que não se consegue definir o tipo de intermediário, um outro experimento foi realizado utilizando uma programação de 25 a 1400°C, Figura V-49, no entanto, o mesmo resultado foi obtido.

Nenhum teste de caracterização foi realizado para este produto de decomposição térmica, porém os mesmos apresentaram-se com a coloração preta, característica de um processo de carbonização.

Figura V-36: Curvas TG dos p-toluenossulfonatos de La (III), Tb (III) e Lu (III), como representativos da série, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até 900°C .

Figura V-37: Curvas TG do p-toluenossulfonato de Eu (III), como representativo da série, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até 1400°C .

V.6.3.5 – Eventos térmicos obtidos a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC para os compostos de La – Sm, Gd, Yb e Lu foram obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹, programação de temperatura de 25 a 600°C e massa de amostra da ordem de 1,7 mg. A Figura V-38, apresenta todas as curvas sobrepostas, na qual observa-se picos endotérmico e/ou exotérmico correspondendo às etapas de desidratação e decomposição dos compostos.

Conforme descrito no item V.6.1 a desidratação, de uma maneira geral, ocorre na faixa de temperatura de 40 a 160°C, sendo este processo largamente estudado e discutido.

Observa-se das curvas DSC que após a desidratação, os sais anidros de La – Sm e Gd são termoestáveis até 400°C. No caso dos sais de Yb e Lu esta estabilidade térmica diminui para 350 e 370°C, respectivamente. A partir destas temperaturas observa-se pequenos picos exotérmicos seguido de picos endotérmicos correspondentes à decomposição térmica para os sais de La - Sm e Gd. Isto se deve a etapa relativa a eventos sobrepostos que são característicos de reações consecutivas. Ao contrário dos demais, a decomposição dos sais de Yb e Lu é caracterizado somente por picos endotérmicos até o final da programação de temperatura.

Quanto aos eventos térmicos, pode-se observar que as curvas TG/DTG são concordantes com as curvas DSC.

Figura V-38: Curvas DSC obtidas em atmosfera de N₂ a 10 °C min⁻¹ para os TR(C₇H₇SO₃)₃.xH₂O, onde TR = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Yb para x = 2, TR = Lu para x = 6.

V.6.3.6 – Decomposição térmica em atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($H_2 + Ar$)

Um dos principais objetivos do trabalho corresponde a obtenção do dioxissulfeto de terra rara, usando como precursor o respectivo p-toluenossulfonato. Isto porque acreditávamos ser possível otimizar uma rota de síntese apoiados em dados de análise térmica.

Os dioxissulfetos de terras raras, TR_2O_2S ($TR = La, Gd, Y$ e Lu) ativado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , formam a classe mais eficiente de fósforo catodoluminescente, possibilitando inúmeras aplicações do ponto de vista tecnológico (*Baybarz et alii, 1974; Leskela, 1980 e Suponistkii et alii, 1988*).

A preparação e as propriedades luminescentes desses compostos foram extensivamente estudadas. A maioria dos métodos de síntese utiliza-se da reação no estado sólido entre os óxidos da matriz dopante, variando-se a atmosfera e os reagentes fornecedores de sulfeto (*Luiz, 1989 e Vila, 1995*).

Vários pesquisadores têm procurado otimizar as condições de síntese destes materiais buscando a diminuição da temperatura de trabalho e utilizando agentes fornecedores de sulfeto menos tóxicos. Apesar desses estudos não serem um fato recente, o número de métodos disponíveis ainda é pequeno e os mais comumente usados baseiam-se na reação de óxidos de terras raras com agentes sulfurizantes (*Eastman et alii, 1951; Flahaut & Guittard, 1955*).

Em vista do exposto procurou-se utilizar uma atmosfera dinâmica capaz de conduzir os p-toluenossulfonatos de terras raras aos respectivos oxissulfetos. Para isso empregou-se uma atmosfera redutora constituída de mistura gasosa ($H_2 + Ar$), que resultou em algumas vantagens em relação aos métodos convencionais. Os p-toluenossulfonatos de terras raras por serem compostos que possuem ânion contendo enxofre funcionam como um agente auto fornecedor de sulfeto, dispensando os sulfurizantes externos. O emprego da atmosfera redutora ($H_2 + Ar$) diminui drasticamente a poluição ambiente quando comparado com atmosferas de CO , H_2S , CS_2 , etc que são tóxicas. E, ainda observa-se que a

temperatura de trabalho para obtenção do produto desejado é menor do que a encontrada nos métodos até então utilizados.

As curvas TG/DTG, Figura V-39a, obtidas em atmosfera da mistura gasosa ($H_2 + Ar$) indicam que a primeira perda de massa do p-toluenossulfonato de lantânio corresponde à desidratação até $\sim 160^\circ C$. O sal anidro é termoestável na faixa de temperatura entre 160 a $310^\circ C$. Entre 310 e $1060^\circ C$ ocorre a decomposição térmica numa etapa lenta, seguida de uma muito rápida com acentuada perda de massa e, finalmente outro processo térmico ocorrendo lentamente. Ao término dos eventos térmicos observa-se um patamar indicativo da formação de oxissulfeto de lantânio (La_2O_2S).

O produto sólido isolado a $1100^\circ C$ foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e nenhuma banda de absorção referente a sulfato foi observada, Figura V-40a. Uma outra evidência da sua formação diz respeito ao reaquecimento do material sob atmosfera dinâmica de ar. As curvas TG/DTG, Figura V-39b, mostram ganho de massa característico da oxidação a oxissulfato e o espectro no infravermelho, Figura V-40e, confirmam a presença de sulfato. De acordo com os cálculos de perda de massa esperava-se para a formação do La_2O_2S um percentual de 24,83% no produto final, porém, experimentalmente, foi encontrado 26,30%. Esse erro de $\sim 1,5\%$ indica a presença de algum composto com massa molar superior ao La_2O_2S , por exemplo La_2OS_2 ou a carbono elementar devido a decomposição incompleta do p-toluenossulfonato de La. Esta segunda hipótese é a mais provável, uma vez que o produto apresentou coloração cinza e esperava-se um produto branco.

A partir desses experimentos procurou-se modificar a metodologia, procedendo a decomposição em atmosfera de ar até a formação do oxissulfato, em $650^\circ C$, com estequiometria proposta $La_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$, Figura V-41. A confirmação da sua identidade encontra-se na Figura V-40d. Este material foi submetido ao aquecimento controlado sob atmosfera dinâmica da mistura gasosa ($H_2 + Ar$). A curva TG obtida, Figura V-42a, evidenciam o processo de redução

e a obtenção do respectivo $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. O reaquecimento controlado desse material, evidenciado a partir da curva TG, Figura V-42b, confirma a sua formação, uma vez que se observa o ganho de massa característico do processo de oxidação com a consequente formação de dioxissulfato. O espectro no infravermelho desse produto, Figura V-40b, confirma esse processo de oxidação.

Idênticos resultados são obtidos se os mesmos experimentos forem executados para o intermediário proposto como $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, isolado a 1050°C , na decomposição térmica do $\text{La}(\text{pTS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, conforme mostram as Figuras V-40c, V-40e, V-43a e V-43b.

Figura V-39: Curvas TG/DTG da decomposição térmica do composto de La obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostra entre 7 e 30 mg. a) Atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) (100 mL min^{-1}) e b) Reaquecimento do seu produto sólido em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura V-40: Espectros de absorção na região do infravermelho da espécie:

- a) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$
- b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$ do $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ isolado em atm. de ar a 650°C
- c) $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em atm. dinâmica de $\text{H}_2 + \text{Ar}$ do $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ isolado em atm. de ar a 1050°C
- d) $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de ar a 650°C
- e) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido do composto de La em atm. dinâmica de ar a 1050°C
- f) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido do reaquecimento em atm. dinâmica de ar a partir do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ proveniente da decomposição térmica do composto de La em atm. de $\text{H}_2 + \text{Ar}$

Figura V-41: Curvas TG/DTG da decomposição térmica do composto de La em atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e dos seus produtos sólidos: a) $\text{La}_2\text{O}_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}$ e b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ em atmosfera de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra entre 7 e 30 mg e, vazão de 100 mL min^{-1} .

Figura V-42: Curvas TG obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 10 mg e vazão de 65 mL min^{-1} no processo de:
a) Redução, sob atmosfera de $\text{H}_2 + \text{Ar}$, do intermediário $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5}$ isolado a 650°C em atmosfera de ar
b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em (a).

Figura V-43: Curvas TG obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 10 mg e vazão de 65 mL min^{-1} no processo de:
a) Redução, sob atmosfera de $\text{H}_2 + \text{Ar}$, do intermediário $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ isolado a 1050°C em atmosfera de ar
b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido em (a).

Estabelecido a metodologia para obtenção de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ procurou-se trabalhar com o sistema dopado $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}]$ objetivando chegar no sistema $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$. A matriz hospedeira $[\text{La}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ foi dopada com 2% do íon ativador (Eu^{3+}) por processo químico, solubilizando os p-toluenossulfonatos de La e Eu, em quantidades estequiométricas, e cristalizando por evaporação do solvente.

O sistema dopado foi submetido a termogravimetria sob atmosfera dinâmica de ar até uma temperatura de 650°C . Com isso obteve-se o intermediário, $\text{La}_2\text{O}_{1,5}(\text{SO}_4)_{1,5} : \text{Eu}$, o qual foi reduzido, em atmosfera de mistura gasosa ($\text{H}_2 + \text{Ar}$), a $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$.

V.6.3.6.1 – Obtenção e caracterização do intermediário

O dioxissulfeto de La dopado com Eu foi isolado a 900°C e caracterizado por difração de raios X e espectroscopia de luminescência. O difratograma de raios X do produto, Figura V-44, e os parâmetros cristalinos, Tabela V-20, foram comparados aos resultados da literatura (*Haynes & Brown, 1968 e Luiz, 1989*) não deixando dúvidas quanto a identidade do material isolado. Observa-se que as linhas de reflexão da matriz mostram-se concordante com os resultados da literatura, os quais foram obtidos da matriz isolada pela reação com agentes sulfurizantes. Esta técnica é uma das mais utilizadas neste tipo de estudo devido a importância das características isomórficas e isoestruturais dos oxissulfetos.

O difratograma de raios X ao ser comparado com as fichas do banco de dados correspondente a esse intermediário (*JCPD, 1990*), indicou que o produto obtido no presente trabalho é a matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$.

Figura V-44: Difratoograma de raios X, método do pó, do intermediário isolado a 900°C em atmosfera dinâmica de mistura gasosa ($H_2 + Ar$) a $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ e o respectivo padrão $La_2O_2S : Eu$.

Tabela V-20: Resultados obtidos dos difratogramas de raios X, método do pó, do $La_2O_2S : Eu$

$La_2O_2S : 2\%Eu$ Obtido neste trabalho		$La_2O_2S : 2\%Eu$ Luiz, 1989		$La_2O_2S : Eu$ Haynes & Brown, 1968	
I/I₀	d(Å)	I/I₀	d(Å)	I/I₀	d(Å)
23	3,48	----	----	54	3,49
22	3,44	35	3,47	69	3,46
100	3,11	100	3,13	100	3,12
40	2,46	42	2,46	71	2,46
7	2,30	16	2,31	15	2,30
38	2,02	38	2,02	74	2,02
27	1,93	26	1,93	57	1,92
21	1,75	----	----	----	----
21	1,70	----	----	----	----

O espectro de emissão obtido, cujas transições foram atribuídas às emissões originárias dos níveis $^5D_1$ e $^5D_0$ para os níveis ^7F_J , é compatível com a simetria C_{3v} para o íon emissor como proposto por *Sovers & Yoshioka, 1968 e 1969*.

A Figura V-45, mostra o espectro de emissão para o composto obtido da decomposição térmica em atmosfera redutora de $H_2 + Ar$, cuja atribuição das principais transições, bem como seu respectivo comprimento de onda, encontram-se na Tabela V-21.

Num aspecto comparativo e qualitativo, observa-se que todas as transições para o composto isolado a partir do p-toluenossulfonato estão dentro da mesma faixa de comprimento de onda do material obtido por *Luiz, 1989* que utilizou um padrão para comparação.

A banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não apresenta desdobramentos, indicando a existência de apenas um sítio de simetria. No espectro obtido sob excitação de 256,5 nm, Figura V-45, não se observa o aparecimento de emissão em 611 nm, que é atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em matrizes de óxido ativado por Eu. Isto vem a comprovar que o composto obtido apresenta uma única fase (*Vila, 1995*).

Nesse sentido, os resultados de espectroscopia eletrônica de emissão estão de acordo com as informações obtidas a partir das espécies isoladas por métodos que utilizam agentes sulfurizantes (*Luiz, 1989 e Vila, 1995*). Desta forma, pode-se concluir que o método de síntese proposto é bastante promissor podendo ser aplicado pelo menos na obtenção dos oxissulfetos com matrizes de lantânio. Um fator determinante para confirmação de um material com boa qualidade luminescente (70 a 90%) é a medida da eficiência quântica que será realizada posteriormente.

Tabela V-21: Principais transições observadas no espectro de emissão do dioxissulfeto de lantânio ativado por Eu^{3+} .

Transição	Posição do pico (nm)	
	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : 2\%\text{Eu}$ Obtido neste trabalho	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : 2\%\text{Eu}$ <i>Luiz, 1989</i>
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	536,7	538,0 539,0
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	554,2 561,4	555,6 ----
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	580,6	581,6
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	585,2 586,4	585,6 587,5
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	592,8 593,6	593,8 595,0
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	614,6 618,8 623,4 626,6	615,6 624,4 ---- ----
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	686,0 700,8 703,2	686,9 701,3 703,8

Figura V-45: Espectro de emissão do $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : 2\%\text{Eu}$ obtido no estado sólido a temperatura do N_2 líquido.

V.6.3.7 – Detecção e análise dos voláteis libertados da decomposição térmica dos compostos.

Estudos qualitativos por via úmida possibilitaram identificar como voláteis da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de lantânio, a 600°C em atmosfera dinâmica de ar, o H₂S, SO₂ e CO₂. Estes voláteis foram analisados conforme metodologia descrita por *Alexeyev, 1967 e Kreshkov & Yaroslávstsev, 1985*.

Utilizando um sistema TG/DTA-CG/MS, cujas especificações e condições empregadas estão citadas no item IV.7.3, foi possível detectar e identificar os voláteis libertados da decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de La, Eu e Lu, os quais foram escolhidos como representativos da série dos terras raras. Neste sistema, as amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento linear, na qual a variação de massa em função da temperatura permitiu a obtenção das curvas por meio do sistema simultâneo TG/DTA. Os produtos libertados foram conduzidos para uma coluna cromatográfica (contendo como fase estacionária o Tenax TA 60/80 mesh), os quais foram separados por ordem de polaridade, e detectados pelo espectrômetro de massa.

As curvas TG/DTG-DTA, Figuras V-46a, V-48a e V-50a, mostram eventos endotérmicos entre 30 e 200°C, correspondentes a desidratação dos compostos. A decomposição térmica é evidenciada por dois fenômenos exotérmicos para o sal anidro do La e três fenômenos exotérmicos para os sais de Eu e Lu na faixa de 400 a 700°C.

Os cromatogramas iônicos totais, os cromatogramas de massa e os espectros de massa, correspondentes aos produtos provenientes da decomposição térmica dos compostos de La, Eu e Lu, Figuras V-46b, V-47, V-48b, V-49, V-50b e V-51, respectivamente, apresentam picos com tempos de retenção entre 0,9 a 18,5 min, os quais encontram-se relatados nas Tabelas V-22, V-23 e V-24.

A partir da comparação dos espectros de massa obtidos com aqueles dos respectivos padrões, contidos na biblioteca do banco de dados, Figuras V-47, V-49 e V-51, pode-se identificar através dos fragmentos os possíveis voláteis libertados nesses processos. Os resultados obtidos mostram que, para os três compostos representativos da série, os voláteis são basicamente os mesmos com exceção do 4-metilbenzaldeído e do acetaldeído que não foram encontrados nos compostos de Eu e Lu, respectivamente.

A técnica simultânea e acoplada TG/DTA-CG/MS permitiu confirmar a detecção de alguns voláteis, tais como: SO_2 e CO_2 , identificados qualitativamente por métodos convencionais. No entanto, no sistema acoplado o H_2S não foi detectado como produto volátil da decomposição térmica dos compostos. Possivelmente, isto se deve ao fato das metodologias utilizadas apresentarem diferentes condições experimentais, como por exemplo: a aplicação de diferentes atmosferas. No sistema acoplado utilizou-se hélio (alta pureza), enquanto na análise por via úmida foi empregada atmosfera dinâmica de ar.

Tabela V-22: Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La (III).

Pico	Tempo de retenção (min)	Voláteis libertados
1	1,053	CO_2
2	1,974	COS
3	2,811	SO_2
4	4,233	Acetaldeído
5	10,979	Benzeno
6	12,920	Tolueno
7	14,527	O-xileno
8	16,855	Benzaldeído
9	18,536	4-metilbenzaldeído

Tabela V-23: Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Eu (III).

Pico	Tempo de retenção (min)	Voláteis libertados
1	0,975	CO ₂
2	1,947	COS
3	2,594	SO ₂
4	4,147	Acetaldeído
5	11,007	Benzeno
6	12,921	Tolueno
7	14,529	O-xileno
8	16,891	Benzaldeído

Tabela V-24: Resultados obtidos a partir dos espectros de massa para os produtos volatilizados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Lu (III).

Pico	Tempo de retenção (min)	Voláteis libertados
1	0,925	CO ₂
2	1,917	COS
3	2,709	SO ₂
4	10,961	Benzeno
5	12,899	Tolueno
6	14,512	O-xileno
7	16,819	Benzaldeído
8	18,462	4-metilbenzaldeído

Figura V-46: Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 (a) Curvas TG/DTG e DTA
 (b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa

Figura V-47: Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de La, relativo aos picos 1 a 9 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura.

Figura V-48: Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{Eu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 (a) Curvas TG/DTG e DTA
 (b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa

Figura V-49: Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Eu, relativo aos picos 1 a 8 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura.

Figura V-50: Resultados obtidos utilizando o sistema simultâneo TG/DTA-GC/MS para o $\text{Lu}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

(a) Curvas TG/DTG e DTA

(b) Cromatograma total e os respectivos cromatogramas de massa

Figura V-51: Espectros de massa dos voláteis libertados da decomposição térmica do p-toluenossulfonato de Lu, relativo aos picos 1 a 8 do cromatograma total, e os respectivos espectros da literatura.

V.6.4 – REFERÊNCIAS

- Alexeyev, V. (1967). “*Qualitative Analysis*”. Editora Mir Moscú. pp. 428.
- Baybars, R. D.; Fahey, J. A. and Haine, R. G. (1974). *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*. **36**, 2023-2027.
- Brill, T. B. & James, K. J. (1993). *Chemical Reviews*. **93**, 2667-2692. Apud. Ref. Vyazovkin, S. & Wight, C. A. (1997). *Annual Reviews Physical Chemistry*. **48**, 125-149.
- Brown, M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K. (1980). “*Reaction in the Solid State. Comprehensive Chemical Kinetics*”. Vol. **22**. Amsterdam. Elsevier. Apud. Ref. Vyazovkin, S. & Wight, C. A. (1997). *Annual Reviews Physical Chemistry*. **48**, 125-149.
- Dollimore, D. & Lerdkanchanaporn. (1998). *Analytical Chemistry*. **70**(12), 27R-35R.
- Eastman, E. D.; Brewer, L. Bromley, L. A.; Gilles, P. W. and Lofgren, N. L. (1951). *Journal American Chemistry Society*. **73**, 3896.
- Flahaut, M. J. & Guittard, M. M. (1955). *Compt. Rend.* 241, 1775.
- Haynes, J. W. & Brown, J. J. (1968). *Journal Electrochemistry Society*. **115**(10), 1060-1066.
- Kok, M. V. & Okandan, E. (1996). *Journal of Thermal Analysis*. **46**, 1657-1669.
- Kolku, O. & Zumreoglu-Karan. (1997). *Thermochimica Acta*. **296**, 135-139.
- Kreshkov, A. P. & Yaroslávsev, A. A. (1985). “*Curso de Química Analítica – Análise Qualitativa*”. Editora Mir Moscú. pp. 47.

- Kumar, S.; Gupta, S. K. and Sharma, S. K. (1983). *Thermochimica Acta*. **71**, 193.
- Flynn, J. H. (1989). In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York. Wiley. Apud. ref. Vyazovkin, S. & Wight, C. A. (1997). *Annual Reviews Physical Chemistry*. **48**, 125-149.
- Leskela, M. (1980). *Research Papers – Helsinki University Technology*. **64**, 39p.
- Luiz, J. M. (1989). “*Oxissulfetos de Lantânio e de Ítrio Ativado por Európio: Síntese e Caracterização*”. **Dissertação de Mestrado**. UNESP – Araraquara.
- Nathans, M. W. & Wendlandt, W. W. (1962). *Journal Nuclear Chemistry*. **24**, 869.
- Ozawa, T. (1965). *Bulletin Chemical Society Japan*. **38**(11), 1881-1886.
- Perlepes, S. P.; Jacobs, P.; Desseyn, H. O. and Tsangaris, J. M. (1987). *Spectrochimica Acta*. **43A**(6), 771-780.
- Perlepes, S. P.; Jacobs, P.; Desseyn, H. O. and Tsangaris, J. M. (1987). *Spectrochimica Acta*. **43A**(8), 1007-1016.
- Perlepes, S. P.; Jacobs, P.; Kabanos, T.; Hondrellis, V. and Tsangaris, J. M. (1988). *Inorganic Chimica Acta*. **150**, 13-23.
- Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data. (1990). *International Centre for Diffraction Data*. Swarthmore, PA.
- Sesták, J. (1966). *Talanta*. **13**, 567-579.
- Sovers, O. J. & Yoshioka, T. (1968). *Journal of Chemical Physics*. **49**(11), 4945-4954.

- Sovers, O. J. & Yoshioka, T. (1969). *Journal of Chemical Physics*. **51**(12), 5330-5336.
- Suponitskii, Yu. L.; Kuz'micheva and Eliseev, A. A. (1988). *Russian Chemical Reviews*. **57**(3), 209-220.
- Surgutskii, V. P.; Goivoronskii, V. I. and Serebrennikov, V. V. (1968). *Russian Journal Inorganic Chemistry*. **13**(4), 527-529.
- Vila, L. D. (1995). "*Obtenção de Oxissulfetos de Ítrio Dopados com Európio, a partir de Hidroxicarbonatos*". **Dissertação de Mestrado**. UNESP – Araraquara.
- Vyazovkin, S. & Wight, C. A. (1997). *Annual Reviews Physical Chemistry*. **48**, 125-149.
- Wendlandt, W. W. (1986). *Thermal Analysis*. 3rd Edition. Wiley. New York. pp. 270

PARTE 4: CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO VI CONCLUSÕES GERAIS

O capítulo I fornece informação necessária para o entendimento do assunto, sua importância, como foi tratado e os objetivos deste trabalho. A revisão da literatura é tema do capítulo II, e descreve sobre o sistema em estudo, assuntos correlatos e também sobre os princípios básicos das técnicas de análise térmica. A parte da tese que descreve materiais e métodos está contida nos capítulos III e IV. Estes tópicos foram considerados em conjunto e resumidamente apresentados no presente capítulo.

VI - CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho estudou-se o comportamento térmico dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados por três diferentes técnicas termoanalíticas (TG/DTG, DSC e o sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS). Esses compostos de fórmula geral $\text{TR}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos em meio aquoso. A titulação complexométrica com EDTA, procedimento microanalítico usual, termogravimetria, condutância eletrolítica molar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X e espectroscopia de luminescência foram utilizadas para caracterizar os compostos e auxiliar na interpretação da origem dos eventos térmicos ocorridos em cada uma delas.

As técnicas empregadas no processo de caracterização possibilitou obter resultados interessantes e significativos. Destes resultados, pode-se destacar os dados de condutância eletrolítica molar em solução metanólica que permitiram indicar a coordenação do ânion pTS^- com o cátion TR^{3+} . Este fato foi reforçado pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho que além de confirmar as propriedades coordenantes do ânion pTS^- em relação ao centro metálico, sugeriu mais de um modo de coordenação para o pTS^- . Uma correlação das frequências de estiramento simétrica SO_2 em função do raio TR^{3+} permitiu sugerir a existência de duas séries espectrais, enquanto que os resultados da difração de raios X, método do pó, possibilitou agrupar os terras raras em quatro séries isomorfas. Porém, para este tipo de estudo, é mais confiável os resultados oriundos da difratometria.

A partir dos espectros de emissão na região do visível para o composto de európio, foi possível sugerir a microssimetria mais provável, em torno do íon Eu^{3+} , como C_{3v} . Ainda destes espectros, pôde-se considerar que o Eu^{3+} ocupa mais de um sítio de simetria, indicando a heterogeneidade da amostra em

---

relação aos sítios de simetria ao redor do centro metálico para o composto anidro

Um estudo termooanalítico, em atmosfera de ar, estabeleceu a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de 50 mL min^{-1} como as melhores condições de trabalho.

O estudo referente à etapa de desidratação, a partir das curvas TG/DTG mostrou ser independente da atmosfera utilizada, gerando resultados concordantes. O mesmo foi evidenciado pelas curvas DSC que apresentaram picos correspondentes a eventos endotérmicos característicos de um processo de desidratação. A faixa de temperatura em que foram libertadas as moléculas de água e também os valores de ΔH indicou a possibilidade de se tratar de água de cristalização. Este fato foi confirmado pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os valores de ΔH foram correlacionados com o raio do íon TR^{3+} . Conclui-se que a associação destas técnicas é de grande importância no estudo do processo de desidratação dos compostos.

O estudo cinético da desidratação, utilizando método dinâmico com dados de DSC e TG mostram, de uma maneira geral, que independente da técnica empregada é possível obter resultados aproximadamente dentro da faixa estabelecida entre dois métodos.

Os resultados dos cálculos de variação de massa, extraídos das curvas TG, obtidas em atmosfera dinâmica de ar, mostraram que os sais anidros são conduzidos a dois estágios de oxissulfatos, antes da formação dos respectivos óxidos. Observou-se das curvas TG que a estabilidade térmica desses intermediários diminui gradativamente com o raio iônico do metal. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos produtos de decomposição térmica, confirmaram um tripleto de bandas relativas ao grupo sulfato que é característico dos oxissulfatos. Os difratogramas destes produtos foram comparados com as fichas do banco de dados, apresentando concordância com os padrões de oxissulfatos. Ainda foi observado da difração de raios X, que os difratogramas

---

dos sais correspondentes aos intermediários, isolados a 650°C, apresentaram picos relativamente largos, sugerindo a presença de mais de uma fase. Para aqueles intermediários isolados a 1000°C os picos apresentaram-se mais finos, indicando uma única fase e maior cristalinidade.

Para atmosfera dinâmica de CO₂, os cálculos de perda de massa indicaram a formação de oxissulfatos para o composto de La. Nos demais compostos (Ce, Gd, Tb e Yb), esses cálculos sugeriram a formação dos respectivos óxidos. No entanto, os espectros vibracionais na região do infravermelho, do produto sólido isolado a 900°C, confirmaram a presença de bandas relativas ao sulfato para os compostos de Gd e Tb. Então, pode-se concluir que, possivelmente, estes óxidos estejam misturados com pequenas quantidades de sulfato ainda não decompostas.

As curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de mistura gasosa (ar + CO₂) apresentaram similaridade com aquelas obtidas em ar, indicando a formação de oxissulfatos com diferentes estequiometria. Dessas curvas também foi observado que a temperatura para a formação dos óxidos, diminui com o raio iônico do metal na série. Observou-se que utilizando a mistura gasosa há um aumento na temperatura de formação dos óxidos quando comparado com as curvas obtidas em atmosfera de ar. E esta temperatura é ainda menor quando emprega-se atmosfera de CO₂.

Na decomposição térmica utilizando atmosfera dinâmica de N₂, observou-se que não foi possível estabelecer nenhum patamar indicativo da formação de intermediários termoestáveis até 1400°C. Nenhum teste de caracterização foi realizada para estes produtos de decomposição térmica, porém os mesmos apresentaram-se com a coloração preta, característico de processo de carbonização. Os processos de decomposição térmica para os compostos de La – Sm, Gd, Yb e Lu foram acompanhados por DSC em atmosfera de N₂ até 600°C. Observou-se pequenos picos exotérmicos seguido de picos endotérmicos,

relativos a eventos sobrepostos que são característicos de reações consecutivas. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por TG.

Em relação a atmosfera de mistura gasosa ($H_2 + Ar$), os dados TG/DTG, juntamente, com os espectros de absorção na região do infravermelho sugerem algum tipo de oxissulfeto, como o produto da decomposição térmica. Isto foi confirmado pelo reaquecimento do produto em atmosfera de ar, evidenciando um ganho de massa característico da oxidação do oxissulfeto a oxissulfato. A avaliação do conjunto de resultados, permitiu otimizar as melhores condições de obtenção do respectivo dioxissulfeto de terra rara (TR_2O_2S). Desse modo, partindo-se do $La(pTS)_3 \cdot 2H_2O$ dopado com Eu^{3+} , o $La_2O_2S : Eu$ foi isolado e caracterizado por difração de raios X e espectroscopia de luminescência. Os resultados mostraram-se concordantes com as informações obtidas a partir das espécies isoladas por métodos que utilizam agentes sulfurizantes. Algumas vantagens foram obtidas em relação a estes métodos, como por exemplo: uma temperatura de trabalho relativamente baixa, um precursor que dispensa os agentes sulfurizantes externos e o emprego de uma atmosfera redutora ($H_2 + Ar$) diminuindo, drasticamente, a poluição ambiente quando comparado com atmosfera de CO, H_2S , CS_2 , etc.

As curvas TG mostraram alguns eventos sobrepostos, evidenciando um processo de decomposição térmica aparentemente complexo, causando a saída de vários produtos voláteis simultaneamente. Neste caso, os experimentos com o sistema simultâneo e acoplado TG/DTA-CG/MS, possibilitou a detecção e análise destes voláteis.

PARTE 5: PERSPECTIVAS FUTURAS

CAPÍTULO VII **PROPOSTAS DE TRABALHO PARA A PRÓXIMA ETAPA**

De uma maneira geral, as investigações termoanalíticas dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados em diferentes atmosferas, conduziram a resultados interessantes que vem sendo discutidos desde agosto de 1994. Na maioria dos casos, os trabalhos científicos não foram fáceis como o previsto. No entanto, atingiu-se os objetivos propostos restando uma continuidade em relação a reprodutibilidade da metodologia proposta e testes que comprovem as características e eficiência do material. Em vista do exposto, este capítulo apresentará algumas propostas para a continuidade do trabalho.

VII - SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Embora algumas propriedades físicas e químicas dos p-toluenossulfonatos de terras raras sejam conhecidas, principalmente em função da aplicação em resina trocadora de íons, pode-se observar que estes compostos são poucos investigados.

De uma maneira geral, a pesquisa de dados na literatura química revela a inexistência de um estudo metódico e completo com relação ao comportamento térmico destes compostos. E ainda, nenhum trabalho propôs a obtenção da matriz oxissulfeto a partir da decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de terras raras por termogravimetria.

Os oxissulfetos que são largamente conhecidos pela sua grande aplicação tecnológica, têm sido alvo de estudo nos campos da química e física do estado sólido. Mesmo assim, constata-se nos dias atuais, que pesquisadores de vários países ainda exploram as propriedades desta matriz.

Em se tratando do primeiro trabalho a abordar uma metodologia alternativa de obtenção dos oxissulfetos, a partir desses precursores, observa-se que apesar do amplo estudo termoanalítico desenvolvido, este ainda não está finalizado.

A partir das informações contida nesta tese, cria-se novas possibilidades de estudos. Em vista disso, seguem algumas sugestões que deverão ser executadas no futuro.

--- Os resultados da condutância eletrolítica molar dos compostos não teve uma certa regularidade dentro da série. Portanto, estes estudos podem ser reavaliados a partir de novas medidas.

- Obter os difratogramas de raios X dos compostos anidros e compará-los com os dos hidratados. Isto permitirá informar se a água de coordenação altera ou não na estrutura dos compostos.
  - Obtenção de monocristais para determinação de estruturas das espécies ainda não relatadas.
  - Obter os difratogramas de raios X dos intermediários obtidos da decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de terras raras em atmosfera dinâmica de CO_2 e ar + CO_2 .
  - Utilizar a análise térmica diferencial (DTA) para melhor caracterizar termoanaliticamente esses compostos. Isto tornará possível complementar os resultados envolvendo todos os eventos térmicos.
  - A partir do espectro eletrônico de absorção na região do visível do composto de neodímio, buscar informações quanto ao tipo de interação metal-ligante.
  - Em busca da obtenção do oxissulfeto a partir da decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de terras raras, foi utilizado a atmosfera dinâmica de mistura gasosa (H_2 + Ar). O resultado segundo dados termogravimétricos é muito promissor, porém, é necessário realizar experimentos como por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e medida de eficiência quântica. Estas técnicas auxiliarão na qualificação do material do ponto de vista das características luminescentes.
-