1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Os ácidos sulfônicos são isômeros dos hidrogenossulfitos [ROSOOH], porém são diferenciados facilmente pelas características não hidrolisáveis dos ésteres (LEE,1999). Os ácidos [RSO_2OH] são muito fortes quando comparados ao ácido clorídrico e outros ácido minerais. Atuam como oxidantes fracos, por isso, são usados como catalisadores ácidos (OHLWEILER,1973).

Na literatura há vários relatos quanto à síntese e caracterização de sais e compostos de coordenação derivados do membro mais simples dessa classe de ácidos, o metanossulfônico. Em especial, compostos envolvendo os metanossulfonatos de terras raras foram largamente estudados por Zinner e colaboradores nos laboratórios do Instituto de Química da USP (MATOS, 1989).

Levantamento bibliográfico recente mostrou a inexistência de trabalhos que descrevam a síntese e caracterização de sais e compostos metálicos derivados dos etanossulfonatos. Em vista disso, buscou-se iniciar os estudos de síntese, caracterização e do comportamento térmico dessas espécies. Esses compostos podem ser precursores para a obtenção de oxissulfetos a partir dos processos de decomposição térmica. Os dioxissulfetos de terras raras apresentam propriedades luminescentes, que os qualificam para aplicações tecnológicas.

1.2. Objetivos

1.2.1. Geral

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de novas espécies químicas a partir da reação entre o ácido etanossulfônico e os respectivos óxidos ou hidróxicarbonatos de terras raras.

1.2.2. Específicos

Como objetivos específicos, buscou-se:

* Inicialmente desenvolver experimentos exploratórios para definir a rota sintética mais adequada para isolar as espécies. Foram testados procedimentos,

fazendo-se reagir o HES diretamente com os respectivos óxidos de terras ou com os hidróxicarbonatos, isolados por precipitação em meio homogêneo com uréia.

* Independente da rota de síntese adotada, as espécies isoladas foram caracterizadas por: Análise Elementar (%C, e %H), Complexometria (%Ln), Temogravimetria (%H_2O e %Ln), Testes de Solubilidade, Medidas de Condutância, Difratometria de raios X, Espectroscopia de absorção da região do infravermelho.

* Estudar termoanaliticamente as espécies através da termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/ DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Terras Raras

Denomina-se lantanídeos o grupo de quinze elementos da tabela periódica compreendendo do elemento de número atômico Z = 57, lantânio, até o Z = 71, lutécio, sendo um deles artificial, Z = 61, promécio. Os elementos desse grupo possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes. Outros dois elementos, o de Z = 21, escândio, e o Z = 39, ítrio, geralmente ocorrem associados aos elementos lantanídeos, possuindo também propriedades semelhantes. Para o grupo de 17 elementos, incluindo o escândio e o ítrio, usa-se o nome terras-raras (TR) (MARTINS, 2005).

A expressão “terras raras” advém de sua ocorrência em óxidos ou da nomenclatura arcaica “terras”, que na verdade é uma mistura de óxidos. Sabe-se que esta expressão não é tão apropriada e que os elementos não são raros 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 $2X10^{-5}$%) e mais comum do que o arsênio, cádmio, mercúrio e outros elementos que não são considerados raros. 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).

Em 1751, o mineralogista sueco *A F. Cronstedt*, descobriu o primeiro elemento das terras raras, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história dos terras raras, quando *Carl Axel Arrhenius* encontrou um mineral escuro, (a iterita) também conhecido como gadolinita, em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo (GREENWOOD, 1984). Por constituírem uma família que apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas.

Os íons terras raras conhecidos como metais de transição interna apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes, sendo conseqüência da sua configuração eletrônica (Tabela 2.1). Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ (n=1 – 14).

Tabela 2.1: Configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos raios iônicos. (ABRÃO, 1994)

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

O estado de oxidação trivalente é o mais estável tanto no estado sólido quanto em solução aquosa e em outros meios. Uma conseqüência do preenchimento dos orbitais 4f é que a carga nuclear vai aumentando gradativamente conduzindo ao decréscimo regular do tamanho atômico dos terras raras. Este efeito é denominado “contração lantanídica”, causando uma diminuição de aproximadamente 22% no raio iônico, ao longo da série, refletindo nas propriedades das leis químicas. A contração lantanídica é caracterizada por um decréscimo

gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos (ABRÃO, 1994). Os raios iônicos dos íons de terras raras tripositivos são apresentados na Figura 1.

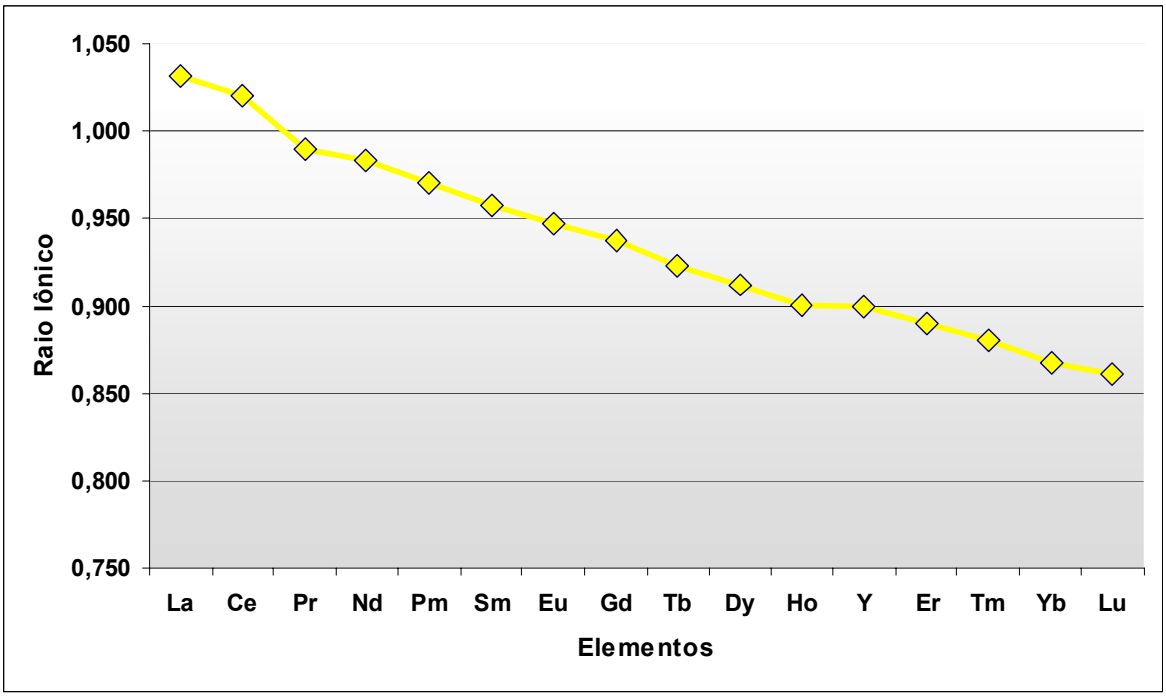

Figura 2.1: Raio iônico das terras raras (TR^{3+})

O estado de oxidação 2+, embora notado para todos os elementos nos haletos binário, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação trivalente. A única terra rara no estado de oxidação 4+ que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+}, podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Praseodímio, neodímio, térbio e disprósio, também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem não ser estequiométrico). (LEE, 1999; MOELLER, 1975)

Com relação ao arranjo espacial, os íons TR^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons TR^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (LEE, 1999, MOELLER, 1975).

Os íons de terras raras são classificados de acordo com os conceitos de *Pearson, 1968* como ácidos duros, por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

Os terras raras apresentam uma grande variabilidade na sua aplicação devido as suas propriedades físicas e químicas. A propriedade que tem despertado e atraído o interesse de muitos pesquisadores é a luminescência dos íons TR. A luminescência é a emissão da radiação eletromagnética por sistemas excitados através de processos que não incluem a energia térmica. A luminescência por excitação direta do íon TR é pouco eficiente por apresentarem uma absorvidade alta, então, usa-se um ligante que absorve a luz e este transfere energia para os terras raras que emite sua luminescência. Na linguagem dos espectroscopistas este efeito é conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência do ligante para o íon terra rara depende da natureza química do ligante coordenado ao íon terra rara.

2.2. Ácido Etanossulfônico

Os ácidos sulfônicos são isômeros dos hidrogenossulfitos [ROSOOH], porém são diferenciados facilmente pelas características não hidrolisáveis dos ésteres (MOURA, 1980). Os ácidos [RSO_2OH] são muito fortes quando comparados ao ácido clorídrico e outros ácido minerais. Atuam como oxidantes fracos, por isso, são usados como catalisadores ácidos (ALLINGER, 1976)

Os ácidos alcano-sulfônicos podem ser preparados a partir de tiós, halogenetos de alquila ou alquenos. Os sulfonatos são grupos de saída muito bons em reações de substituição nucleofílica no carbono e a conversão de um álcool a sulfonato é um método importante de “ativar” um álcool para a substituição nucleofílica (MOURA, 1980).

Os ácidos sulfônicos alifáticos de baixo peso molecular são líquidos pesados, de alto ponto de ebulição, solúveis em água e difícil de obter na forma anidra (MOELLER, 1961). Os membros superiores da série são sólidos bem cristalizados. Muitos deles são altamente higroscópicos. Geralmente, os ácidos sulfônicos são incolores, inodoros, não voláteis, solventes polares, quimicamente estáveis (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.

Na literatura há vários relatos quanto à síntese e caracterização de sais e compostos de coordenação derivados do membro mais simples dessa classe de ácidos, o metanossulfônico. Em especial, compostos envolvendo os metanossulfonatos de terras raras foram largamente estudados por *Zinner e colaboladores* nos laboratórios do Instituto de Química da USP.

O etanossulfônico, membro seguinte dessa classe de ácidos, apresenta fórmula $CH_3CH_2SO_3H$, massa molar 110,13 $g.mol^{-1}$ e as soluções obtidas com 70% possuem densidade densidade 1,343 $g.mol^{-1}$.

Levantamento bibliográfico recente mostrou a inexistência de trabalhos que descrevam a síntese e caracterização de sais e compostos metálicos derivados dos etanossulfonatos.

2.3. Análise Térmica

A partir do final do século XIX os métodos termoanalíticos começaram a ser inventados. Esta técnica evoluiu de forma lenta e nos primeiros trabalhos desenvolvidos foram empregados instrumentos rudimentares. (DUVAL, 1963; KEATTCH, 1975; SZABADVARY, 1979; GIOLITO, 1988)

A análise térmica refere-se a um grupo de técnicas que permite medir uma propriedade física de uma substância e/ ou de seus produtos de reação em função do tempo ou da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.

Esta definição implica que três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica:

a) uma propriedade física deve ser medida;

b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;

c) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Em um sistema de análise térmica, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador. (MATOS, 2004).

A termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/ DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas termoanalíticas mais difundidas e empregadas para o desenvolvimento de diferentes tipos de estudos e aplicações em grande variedade de materiais. A Figura 2.2 ilustra os diferentes tipos de materiais que podem ser estudados e a Figura 2.3 ilustra os tipos de estudos que podem ser desenvolvidos.

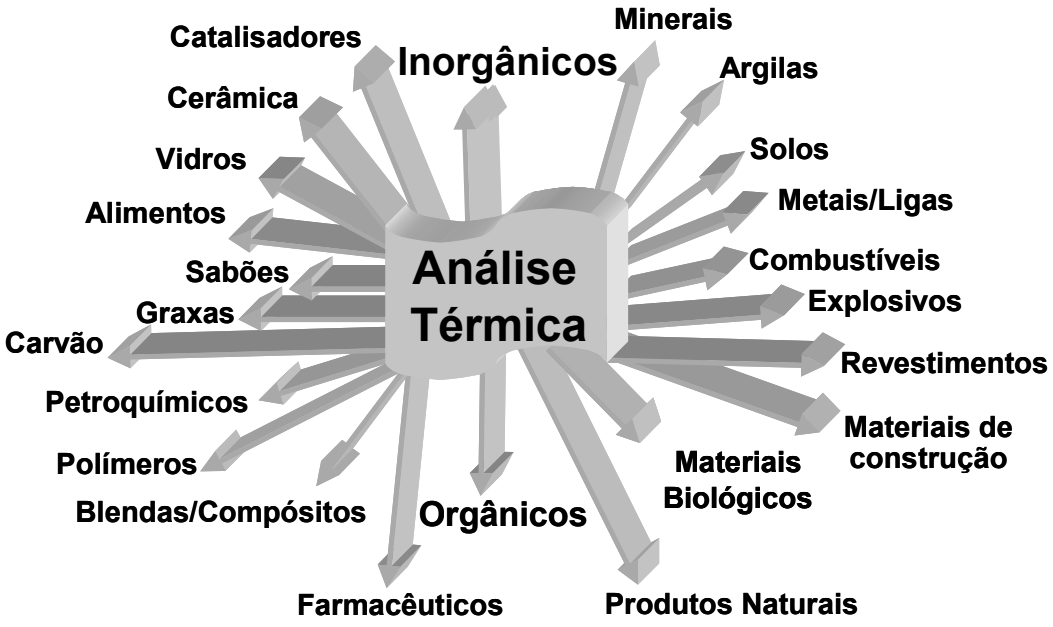

Figura 2.2: Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por Análise Térmica.

Figura 2. 3: Estudos que podem ser desenvolvidos por Análise Térmica.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas termoanalíticas, envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações, foi descrita por vários autores (Mackenzie, 1970; Daniels, 1972; Wendlandt, 1986; Giolito, 1988; Brown,1988; Haines, 1995; Cammenga E Epple, 1995; Turi, 1997; Vyazovkin , 2004).

Existem também, outras técnicas para medida de outras propriedades, que podem ser empregadas. Na Tabela 2.2, são apresentas propriedades físicas medidas por análise térmica, as técnicas derivadas e as abreviaturas recomendadas pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), para identificá-las (MATOS, 2004).

Os estudos envolvendo a decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de síntese de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como para a caracterização de materiais diversos.

O grande interesse pelas técnicas termoanalíticas é comprovada através dos três periódicos: Journal of Thermal Analysis (março de 1969), Thermohimica Acta (março de 1970) e Thermal Analysis Abstract (maio de 1972) e a criação da International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), em 1965 (a apartir de

1993/2 foi aprovada a denominação para International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry – ICTAC), que constituem uma forte evidência deste crescimento. Existe, também, o Thermal Analysis Reviews, que é puplicado nos anos pares pela Analytical Chemistry.

Tabela 2.2: Classificação das principais técnicas termoanalíticas

Propriedade Física	Principais Técnicas	Abreviatura Aceitável
Massa	Termogravimetria Detecção de gás desprendido Análise de gás desprendido Análise térmica por emanação	TG EGD EGA ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento(*) Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial (**)	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica Análise termomecânica dinâmica	TMA DMA
Características acústicas	Termossonimetria, Termoacustimetria	TS
Características ópticas	Termoptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for em resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento. (**) Duas modalidades: DSC com compesação de potência e de fluxo de calor.

Os estudos relacionados à análise térmica foram iniciados, em nosso laboratório, no início da década de 70, através do Prof. Ivo Giolito, objetivando a divulgação e disseminação desta técnica no Brasil. Com a colaboração dos seus ex-orientados, hoje exercendo a profissão em vários lugares do país foi possível a propagação da utilização da Análise Térmica. Nos últimos dez anos a formação de novos pesquisadores e o crescente número dos que utilizam as técnicas termoanalíticas em suas pesquisas, associados aos fabricantes desses instrumentos, ampliaram a sua utilização. Atualmente, diversas universidades, centros de pesquisas e indústrias, já dispõem de equipamentos, que estão sendo

utilizados como importantes ferramentas de pesquisa, no desenvolvimento de novos produtos, no controle de qualidade, etc (IONASHIRO, 1980).

No Brasil, em 1997, foi fundada a Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC), que vem organizando, bianualmente, a partir de 1998, os Congressos Brasileiros de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Em 2008 organizará junto ao VI CBRATEC o Congresso Internacional, o XIV ICTAC.

2.3.1. Termogravimetria/ Termogravimetria derivada

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra, perda ou ganho, é determinada em função da temperatura e/ ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, de oxidação (combustão), de decomposição, etc. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quase-isotérmica e dinâmica (Figura 2.4). Na condição isotérmica, a massa da amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante. Na TG quase-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante, a uma razão linear enquanto não ocorre variação de massa, a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa o aquecimento é mantido isotérmico 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 de avaliação das variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais, tais como: diferentes atmosferas gasosas e massas de amostras, variáveis razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas, etc. As curvas geradas fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição e a estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como: desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc.; ou deve interagir com o gás da atmosfera atuante no interior

do forno resultando em processos que envolvem ganho de massa, tais como: adsorção, oxidação de ligas ou metais, óxidos e óleos, etc. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados a características da amostra e/ou fatores instrumentais (MATOS, 2004).

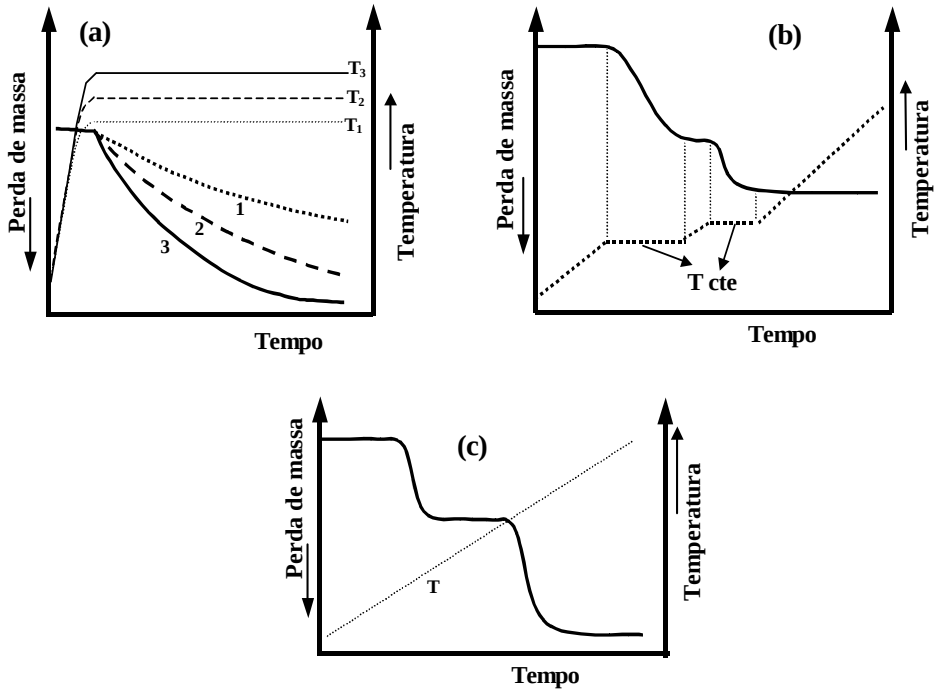

Figura 2.4: Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica; b) TG quase-isotérmica; c) TG dinâmica ou convencional. (MATOS, 2004)

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:

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

Nestas curvas são observados degraus em relação ao eixo de ordenadas que correspondem às variações de massa sofridas pela amostra. Os patamares indicam que as espécies existentes naquela faixa de temperatura são termicamente estáveis e os degraus permitem obter dados que podem ser utilizados quantitativamente.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao

tempo (*dm/dt*) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação:

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

ou ainda, à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (*dm/dT*) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação :

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

Essa curva pode ser obtida por métodos de diferenciação manual dos dados da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal de TG. Deve ser compreendido que uma curva DTG não contém mais informações do que uma curva TG integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. Ela, simplesmente, apresenta os dados de forma diferente. As informações obtidas a partir da curva DTG podem assim ser resumidas:

a) A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais facilmente visualizáveis.

b) A curva DTG permite a pronta determinação da temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, T_{pico}, que fornece informações adicionais sobre T_{onset} e T_{endset}. No entanto, todas as três temperaturas respondem a variações nas condições experimentais, e os valores de T_{pico} não são mais característicos de um material do que aqueles de T_i e T_f (MATOS, 2004).

c) A área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa.

d) A altura do pico da curva DTG a qualquer temperatura fornece a razão de variação de massa naquela temperatura. Esses valores podem ser usados para obter informações cinéticas, visto que as equações podem ser escritas conforme a equação (WENDLANDT, 1986):

$$-\frac{dm}{dt} = A\, e^{(-E/RT)} f(m)$$

onde : *A* é o fator pré-exponencial, *E* é a energia de ativação, *R* é a constante da lei dos gases.

A Figura 2.5 ilustra, a partir das curvas TG/DTG, o processo de decomposição térmica de uma amostra de oxalato de cálcio monoidratado ($CaC_2O_4.H_2O$), que é

uma substância padrão utilizada para verificar as condições da instrumentação. Observa-se, a partir das curvas TG/DTG, que os percentuais de variação de massa correspondente a cada etapa são concordantes com os valores calculados, isto é, 1ª. etapa (% de H_2O = 12,33), 2ª. etapa (% de CO = 19,17) e 3ª. etapa (% de CO_2 = 30,12).

Como em qualquer técnica instrumental, existe um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Dentre estes, pode-se citar a quantidade de amostra, razão de aquecimento, natureza da atmosfera que atua sobre a mostra, etc (MACKENZIE, 1985).

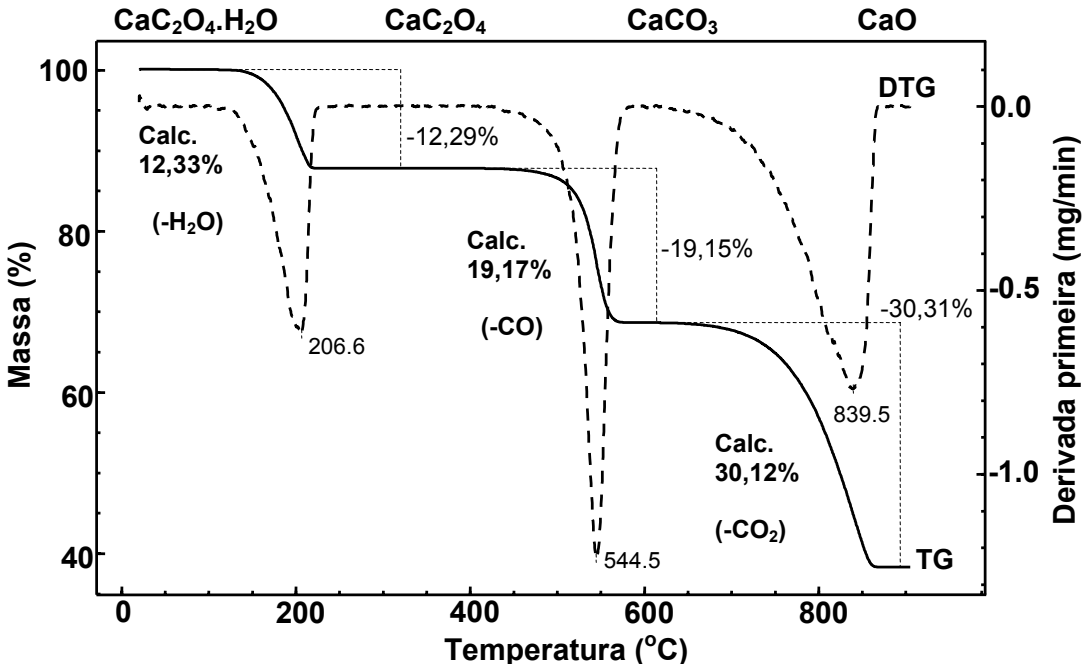

Figura 2.5: Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 $mL.min^{-1}$) e razão de aquecimento de 10°$C.min^{-1}$ de uma amostra de $CaC_2O_4.H_2O$.

2.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma determinada amostra durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra "diferencial" significa que as medidas são realizadas de forma comparativa da substância analisada com um material de referência termicamente estável. A definição formal das duas técnicas foi aprovada pela IUPAC, publicadas por Mackenzie e Giolito (MCNAUGHTAN, 1975).

No DSC mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura enquanto estas estão sendo submetidas a uma programação controlada de temperatura.

A Figura 2.6 ilustra, a partir da curva DSC, o processo de aquecimento e resfriamento de uma amostra de índio metálico, que é utilizado como padrão para a calibração e/ ou verificação das condições da instrumentação. Observa-se, a partir da curva, que os valores de variação de energia correspondente são concordantes com os valores tabelados.

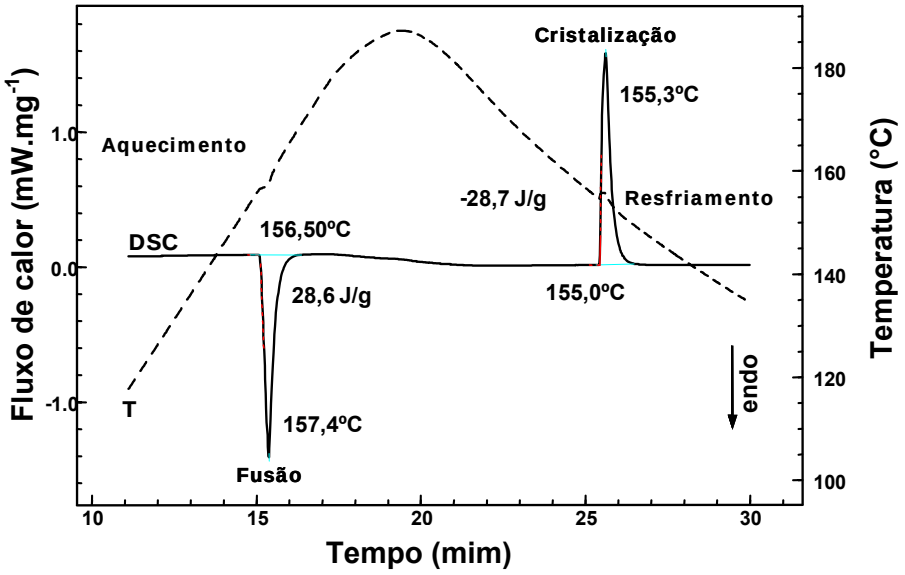

Figura 2.6: Curva DSC de uma amostra de In obtida com β de 10°C min^{-1} e –10 °C min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50mLmin^{-1}) e m = 9,39 mg

De acordo com o método de medida utilizado, tem-se o DSC com compensação de potência (equipamento desenvolvido pela Perkin Elmer) ou o DSC com fluxo de calor (desenvolvido 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 de análise térmica diferencial (DTA). Deste modo, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento o qual foi submetida, ocorre uma variação de potência de entrada do forno correspondente, de maneira a anular essa diferença. Isto consiste no “balanço nulo” de temperatura.

O DSC com fluxo de calor, apresenta um desempenho equivalente ao DSC com compensação de potência e que foi desenvolvido a partir do DTA para contornar a patente do DSC com compensação de potência registrada pela Perkin Elmer. A principal diferença em relação ao DTA consiste na obtenção de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma capacidade calorífica bem definida, sendo adequada para este tipo de medida. Neste sistema DSC, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos de dimensões idênticas, localizados sobre um disco termoelétrico de *constantan* e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido por meio do disco para a amostra e referência, e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado através de termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta maneira, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência entre as junções dos dois termopares (HAINES, 1995).

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 que no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva por um pico descendente (MACKENZIE, 1985). Além disso, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado da diferença da temperatura entre a amostra e a referência; enquanto que o DSC por compensação de potências o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência (MAPPES, 1983).

Por meio desta técnica, pode-se acompanhar e quantificar as 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 (MACKENZIE, 1985).

No presente trabalho esta técnica foi empregada para complementar os dados de TG/DTG nos processos de decomposição térmica dos etanossulfonatos de terras raras hidratadas e na determinação das entalpias de desidratação dessas espécies.

3. MATÉRIAS E MÉTODOS

3.1. Matérias Primas

As duas matérias primas fundamentais no processo de síntese dos etanossulfonatos dos respectivos metais são os óxidos de terras raras e o ácido etanossulfônico ($C_2H_5SO_3H$ que será representado por HES). O HES é procedente da Aldrich com pureza de 70%, os óxidos são de procedência da Sigma Chemical Company Inc.,99,9% de pureza com as seguintes composições: TR_2O_3 (TR = La, Nd, Sm-Tb, Dy-Lu e Y) e Pr_6O_{11}.

As demais substâncias utilizadas nas diversas estapas do desenvolvimento deste trabalho, como solventes e reagentes, etc e também suas aplicações diretas encontram-se listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação de outras matérias primas utilizadas

MATÉRIA PRIMA	APLICAÇÃO
Acetato de sódio	Titulação complexométrica
Acetona	Teste de solubilidade
Acetonitrila	Teste de solubilidade
Ácido clorídrico	Titulação
Alaranjado de ortoxilenol	Titulação complexométrica
Álcool etílico	Teste de solubilidade
Álcool isopropílico	Teste de solubilidade
Álcool metílico	Teste de solubilidade e medidas de condutância
Brometo de potássio	Observação de espectros no infravermelho
Clorofórmio	Teste de solubilidade
DMSO	Teste de solubilidade
EDTA	Titulação complexométrica
Nitrometano	Teste de solubilidade
Piridina	Titulação complexométrica
Tetracloreto de carbono	Teste de solubilidade

3.2. Síntese dos etanossulfonatos de terras raras

Os métodos mais utilizados para a síntese de sais de terras raras envolvem o ataque direto do respectivo óxido, quando o ácido é forte. No caso de sais derivados de ácidos fracos empregam-se os respectivos hidroxicarbonatos, que reagem muito facilmente. Porém, o número de etapas envolvidas é relativamente grande.

Os etanossulfonatos de terras raras foram preparados pela reação direta entre os respectivos óxidos e o ácido etanossulfônico, visto que o HES é um ácido forte. Para um procedimento padrão, uma suspensão aquosa, contendo cerca de um grama do óxido de terra rara, foi aquecida em chapa elétrica até aproximadamente 60ºC. Mantendo-se essa temperatura, o ácido etanossulfônico foi adicionado lentamente, controlando-se o pH entre 5-6, até a dissolução quase completa da espécie em suspensão evitando assim o excesso do ácido. A mistura foi filtrada, ainda a quente e o filtrado passou por um processo de evaporação até próximo da secagem. A secagem foi finalizada sob pressão reduzida em dessecador contendo sílica gel. O fluxograma da Figura 3.1 ilustra as etapas envolvidas no processo de síntese dos $TR(ES)_3.xH_2O$.

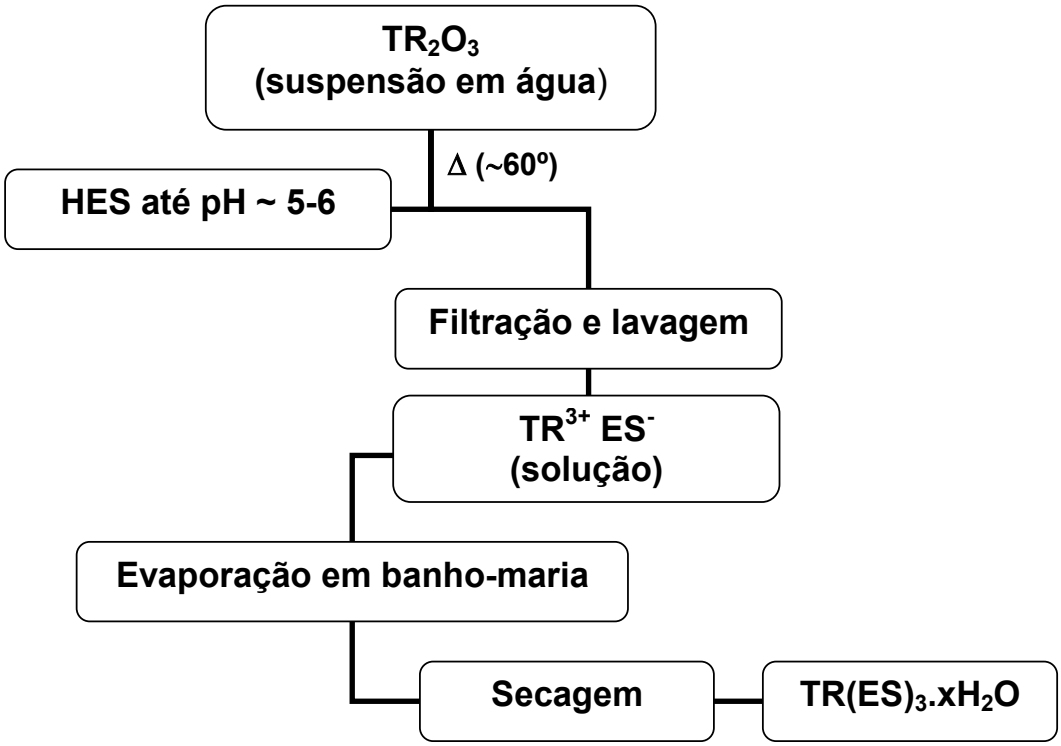

Figura 3.1: Fluxograma de síntese dos etanossulfonatos de terras raras a partir dos óxidos.

3.3. Métodos de Caracterização

O Fluxograma da Figura 3.2 apresenta as técnicas empregadas no processo de caracterização dos $TR(ES)_3.xH_2O$ com suas respectivas finalidades. A seguir foram citados os detalhes de todos os equipamentos e as respectivas metodologias utilizadas.

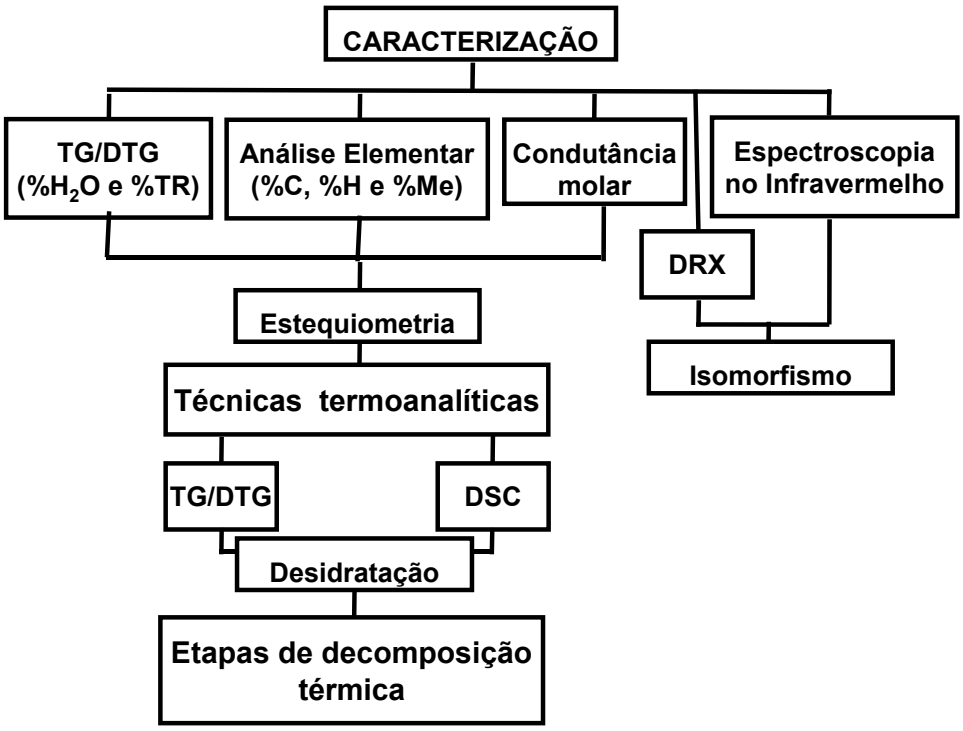

Figura 3.2: Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos etanossulfonatos de terras raras e suas respectivas finalidades.

3.3.1. Análise Elementar

Os teores de C, H e N presentes nas amostras, foram determinados no Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando o equipamento ELEMENTAL ANALYZER CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer.

3.3.2. Titulação Complexométrica dos Íons TR^{3+}

Na determinação do teor de terras raras foi utilizada a metodologia apresentada por *Lyle & Rahman*, *1963* que consideram a faixa de pH ente 5,8 a 6,4 como a mais satisfatória para titulação direta, e a proposta por *Osório & Feitosa*, *1982* que alerta quanto à quantidade de solução tampão a ser empregada. Esta volumetria de complexação foi realizada utilizando como titulante o EDTA, e o alaranjado de ortoxilenol como indicador, em meio tamponado com 5 mL da solução de ácido acético/acetato de sódio (pH 5,8) e adição de uma gota de piridina. (SANTOS, 1998)

Os teores de metais também foram determinados por termogravimetria, tendo-se em vista que o processo da decomposição térmica conduz à formação dos respectivos óxidos e/ou espécies oxissulfatos de estequiometria definida. Desta maneira, conhecendo-se a massa molar do produto final e considerando a variação de massa total observada nas curvas TG/DTG, calcula-se o teor do respectivo metal presente no composto de partida.

3.3.3. Medidas de condutância eletrolítica molar

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

Para essas medidas foram preparadas soluções metanólicas dos etanossulfonatos de terras raras com concentrações aproximadamente milimolares e mediu-se a condutividade empregando um equipamento da marca Digimed modelo DM32. A temperatura das soluções foi mantida constante à 25 $\pm$ 0,02ºC.

3.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrofotômetro da marca Nicolet, modelo Magna IR 550 série II, instalado no Laboratório Analítico da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio. Os espectros foram registrados na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1}, utilizando a metodologia da

pastilha obtida com aproximadamente 1% da amostra diluída em KBr (Merck) com 99% de pureza.

3.3.5. Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do método do pó, utilizando um difratômetro do tipo Bragg-Brentano, marca Siemens, modelo D5000, do laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da USP – São Paulo. A interpretação foi feita utilizando o banco de dados "Data Sets 1-51 plus 70-89 Powder Difraction File – International Centre for Difraction, Pensylvania – USA". massa de amostras de 1 a 2 mg foram suportadas em lamínulas de vidro fosco, submetidas a 40 kV e 40 mA, fornecendo radiação CuKα e λ =1,542 Å, com exposição de 3 a 65 (2θ).

3.3.6. Estudo Termoanalítico

Todos os experimentos referentes aos estudos termoanalíticos foram executados nos Laboratórios de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG).

3.3.6.1. Termogravimetria(TG)/TermogravimetriaDerivada (DTG)

Nos ensaios de termogravimetria foram empregadas duas termobalanças, modelos TGA-50 e TGA-51, ambas da marca SHIMADZU.

A detecção de variação de massa das termobalanças é de ± 1μg e pode operar com capacidade máxima de ~ 200 mg para o TGA-50 e ~ 2000 mg para o TGA-51. Os fornos permitem fazer aquecimentos da temperatura ambiente até 1000ºC e 1500ºC, respectivamente. Para o estudo de desidratação utilizou termobalança TGA-50, massa de amostra em torno de 5 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de N_2, (50 $mLmin^{-1}$), razão de aquecimento de $5^oC\ min^{-1}$ e faixa de temperatura de 25 a 300ºC. Para o estudo da etapa de decomposição térmica foi utilizada a termobalança TGA-51 empregando massa de amostra em torno de 15 mg, cadinho de platina, atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 $mLmin^{-1}$), razão de aquecimento de 10^oCmin^{-1} e faixa de temperatura de 25 a 1300ºC e uma isoterma de 30 minutos na temperatura final. Antes de iniciar os ensaios termogravimétricos, era executada a calibração da instrumentação de acordo com o procedimento do

fabricante, encontrado nos manuais de instrumentação da *Shimadzu* Corporation, 1989 e 1990.

3.3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC permitem avaliar o comportamento térmico de uma amostra a partir da temperatura ambiente até 725ºC. Neste trabalho, foi utilizada a célula DSC modelo DSC50 da marca Shimadzu apenas no estudo do processo de desidratação. Para isso, utilizou-se cápsula de alumínio aberta, atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5ºC min^{-1}, massa de amostra em torno de 2 mg e faixa de temperatura de 25 a 300ºC. O tratamento de dados foi feito empregado o *Software analysis* que acompanha o programa TA-60 WS (Shimadzu).

O equipamento foi calibrado antes dos ensaios utilizando índio e zinco metálicos de purezas 99.99%, com pontos de fusão (In = 156,6ºC e Zn = 419,4ºC) e entalpia de fusão (In) de 28,56 J/g.

4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PARCIAIS

4.1. Aspectos gerais e a estequiometria dos compostos

De acordo com os métodos de síntese descritos no capítulo anterior, os compostos foram preparados a partir da reação direta entre o ácido etanossulfônico e os óxidos de terras raras.

Os etanossulfonatos de terras raras foram obtidos no estado sólido, inodoros e apresentam a coloração dos respectivos óxidos. Ao contato com o ar, apresentam uma higroscopicidade que varia no decorrer da série. Através de testes qualitativos de solubilidade, pode-se perceber que são solúveis em água e metanol, são pouco solúveis em etanol e não solúveis em acetonitrila, nitrometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

A estequiometria dos compostos foi definida por procedimentos microanalíticos usuais e apoiados em dados de termogravimetria obtidos sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar. Estes resultados permitiram propor a seguinte fórmula geral mínima: $TR(ES)_3.xH_2O$, onde x = 1,3 para o Ho; x = 2 para o Nd, Er e Tm; x = 2,5 para o Dy e Yb; x = 3 para La, Sm ao Tb, Er e Y; x = 3,5 para o Pr; e x = 5 para o Lu.

Os resultados que empregados para sugerir a fórmula geral mínima estão listados na Tabela 4.1 e foram obtidos por complexometria com EDTA para %TR, análise elementar para %C, %H e %N, e termogravimetria para %TR e $\%H_2O$.

4.2. Condutância eletrolítica molar

4.2.1. Introdução

As medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos de coordenação têm sido muito utilizadas 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 estudo de condutância foi desenvolvido por *Werner & Miolati* (GEARY, 1971) com soluções aquosas de aminas. Porém, o uso dessas soluções causou 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, baseado nestas características chegou-se à 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 possibilitaram 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 das soluções.

4.2.2. Medidas de condutância dos compostos

Conforme descrito no item 3.3.3, foram realizados testes qualitativos de solubilidade para os etanossulfonatos de terras raras, tendo como finalidade a escolha do melhor solvente para realizar as medidas de condutância. Estes compostos apresentaram-se, aparentemente, solúveis em etanol e metanol.

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

As medidas condutométricas para os etanossulfonatos de terras raras foram realizadas em solução metanólica com concentrações milimolares. Os valores obtidos de forma direta em μS estão listados na Tabela 4.1. Na Tabela 4.2 estão listadas as faixas de condutividade molar esperada para os compostos de coordenação de diferentes tipos de eletrólitos neste mesmo solvente e com concentração 10^{-3} M.

Tabela 4.1: Valores calculados e experimentais das porcentagens de C, H, TR^{3+}, H_2O e condutância eletrolítica molar (Λ_M) para os $TR(ES)_3.xH_2O$.

TR	x	%H_2O		%C		%H		%TR			Λ_M(µS
		Calc.	Exp.[1]	Calc.	Exp.[2]	Calc.	Exp.[2]	Calc.	Exp.[1]	Exp.[3]	
La	3	9,5	9,5	13,8	13,6	4,0	3,6	27,4	27,1	27,0	93
Pr	3,5	11,8	11,3	13,5	13,9	4,2	4,1	27,1	27,0	27,0	115
Nd	2	7,0	6,6	14,1	12,6	3,7	4,2	27,8	28,0	27,6	110
Sm	3	10,1	9,3	13,5	12,7	4,0	4,2	27,8	28,0	28,0	98
Eu	3	10,1	9,7	13,5	12,5	3,9	3,9	25,9	26,5	26,5	106
Gd	3	10,0	9,6	13,3	12,9	3,8	3,5	29,1	28,4	28,4	110
Tb	3	10,0	9,7	13,3	12,5	3,9	3,5	29,4	29,0	29,0	99
Dy	2,5	8,4	8,7	13,5	14,4	3,7	3,2	31,0	31,0	31,0	113
Ho	1,3	4,5	4,7	13,9	13,0	3,4	3,1	31,9	32,6	32,6	92
Er	2	6,8	7,3	13,5	13,2	3,5	3,2	31,6	31,7	31,6	81
Tm	2	6,9	6,9	13,5	13,3	3,1	3,2	30,7	30,8	30,8	90
Yb	2,5	8,2	8,2	12,1	13,8	4,2	3,4	30,3	30,5	30,5	21
Lu	5	15,2	15,8	12,2	13,8	4,2	3,4	29,4	28,9	28,9	70
Y	3	11,6	11,3	15,4	15,4	4,5	4,0	19,1	18,2	19,8	98

TR- Terras raras; Calc.- Valores calculados; x – Nº de moléculas de água;
Exp.[1] – obtido por TG/DTG; Exp.[2] - obtido por Análise elementar; Exp.[3] - obtido por complexometria

Comparando os resultados da Tabela 4.1 com as faixas aceitáveis de condutância molar em soluções metanólicas, apresentadas no trabalho de *Geary, 1971* (Tabela 4.2), observa-se que os compostos de Yb e Lu comportam-se como não eletrólitos, indicando que todas as espécies ES^- encontram-se coordenadas ao íon TR^{+3}. No entanto, os compostos de La ao Tm e o de Y comportam-se como eletrólitos 1:1, indicando que apenas um ânion ES^- encontra-se livre e os outros dois mantém-se coordenados ao íon TR^{+3}.

Tabela 4.2: Faixa de condutância molar aceitável para vários tipos de eletrólitos em solução metanólica (GEARY, 1971).

Tipo de eletrólito	Intervalo de condutância ($\Omega^2.cm^{-1}.mol^{-1}$)
Não eletrólito	Abaixo de 80
1:1	80 – 115
2:1	160 – 220
3:1	290 – 350
4:1	450

4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

4.3.1. Introdução

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que possibilita a caracterização da identidade de uma substância a partir do espectro de absorção (BELLAMY, 1975). Devido a grande aplicação, esta técnica vem sendo amplamente estudada e utilizada em diversos trabalhos.

A radiação eletromagnética infravermelho situa-se entre a faixa espectral visível (0,75 μm ou 13333 cm^{-1}) e as microondas (300 μm ou 33 cm^{-1}). A absorção da radiação se dá na ligação covalente da molécula, provocando movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos presentes na molécula. Parte da radiação incidida é absorvida e os movimentos característicos de grupos funcionais são detectados para determinados comprimentos de onda. A absorção ocorre desde que haja uma variação no momento dipolar da ligação.

A aplicação da espectroscopia de absorção na região do infravermelho para a caracterização de compostos de coordenação se fundamenta nas alterações das freqüências 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 ou ligantes participam da ligação. Na coordenação das espécies, às vezes, pode-se determinar como estes átomos estão coordenados, se são mono, bi ou tridentado ou, ainda, 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.

Em 1929, *Berthoud* estudou algumas propriedades físico-químicas dos ácidos etano- e metano- sulfônicos. Estudos envolvendo os espectros de compostos orgânicos foram relatados também, por *Schreiber, 1942*. Foram discutidos três espectros de compostos orgânicos (p-toluenosulfonato, benzenossulfonato e etanossulfonato) na região de 1000 a 1500 cm^{-1}, obtidos em acetonitrila. O autor conclui que todos os compostos, contendo grupo SO_2, têm bandas de 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, sulfúricos e seus derivados. No entanto, nada foi indicado para quaisquer outras bandas (SANTOS, 1998).

Após alguns anos, outros trabalhos relacionados à espectroscopia de ácido sulfônicos foram desenvolvidos, onde *Colthup, 1950* sugeriu as regiões de 1200 a 1150 cm^{-1}, 1080 a 1010 cm^{-1} e 700 a 600 cm^{-1} para as três bandas de absorção do grupo sulfônico HSO_3. *Haszeldine & Kidd, 1954* apresentam como características as zonas de absorção entre 1190 a 1170 cm^{-1} e 1060 a 1040 cm^{-1}, não encontrando muita diferença entre os ácidos e os sais derivados. *Anderson et alii, 1961* apresentaram os espectros no infravermelho de alguns derivados sulfonados do tolueno, atribuindo ao grupo sulfônico absorção na região de 1180 a 1175 cm^{-1}, e 695 a 670 cm^{-1}. De todos os limites apresentados pelos diferentes autores, são os de *Colthup, 1950*, os mais amplos, visto que se referem a um grupo mais variado de derivados sulfônicos (SANTOS, 1988).

4.3.2. Espectros de absorção dos compostos

Os espectros de absorção dos etanossulfonatos de terras raras foram analisados no presente trabalho com o objetivo de avaliar a interação das espécies. A Figura 4.1 ilustra os espectros no IV do ácido etanossulfônico e do $La(ES)_3.3H_2O$ e a Figura 4.2 ilustra os espectros dos compostos de La, Sm, Tb, Y e Lu, como representativos da série. As freqüências de absorção mais importantes, assim como, as tentativas de atribuições das bandas, baseados em trabalhos da literatura para ácidos sulfônicos e sais derivados, estão listados na Tabela 4.2.

Pela observação visual dos espectros no IV dos $TR(ES)_3.xH_2O$, verifica-se uma grande similaridade quanto a forma dos espectros de todos os compostos, assim como do ácido etanossulfônico (Figuras 4.1 e 4.2). Porém, observa-se desdobramento e pequenos deslocamentos, para a região de menor freqüência, das bandas de absorção relativas ao modo de estiramento assimétrico SO_2 ($\nu_{ass}SO_2$), devido à coordenação do ânion ES^- ao íon TR^{3+}. A banda de absorção relativa ao modo de estiramento simétrico SO_2 ($\nu_S SO_2$) que aparece no espectro do HES em 1053 cm^{-1} invariavelmente é observada nos espectros dos $TR(ES)_3.xH_2O$ em 1045 cm^{-1}. Pode-se observar nos espectros no IV dos $TR(ES)_3.xH_2O$ o deslocamento para número de ondas maiores, em relação ao ácido HES, da freqüência de estiramento C-S (νC-S). Também, podem-se observar deslocamentos, para número de ondas maiores, dos modos de deformação simétrico e assimétrico SO_3 [(δ_s , δ_{ass})SO_3] nos espectros de absorção dos compostos em relação ao do ácido HES. Estas modificações confirmam a obtenção dos compostos devido à interação do ânion ES^- ao cátion metálico TR^{3+} (RAO, 1963). Por outro lado, uma avaliação mais apurada em relação aos modos de coordenação do ânion ES^- ao íon de TR^{3+} exigem estudos mais detalhados.

A presença de bandas de absorção na região 3413 a 3437 cm^{-1} (ν_{OH}) e 1635 a 1641 cm^{-1} (δ_{OH}) nos espectros IV dos $TR(ES)_3.xH_2O$ refere-se, respectivamente, as vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da molécula de água, confirmando que todos os compostos foram obtidos na forma hidratada. As bandas contínuas e de estiramento fraca/ média, sugerem a presença de água de cristalização (OTOSUKA, 1986).

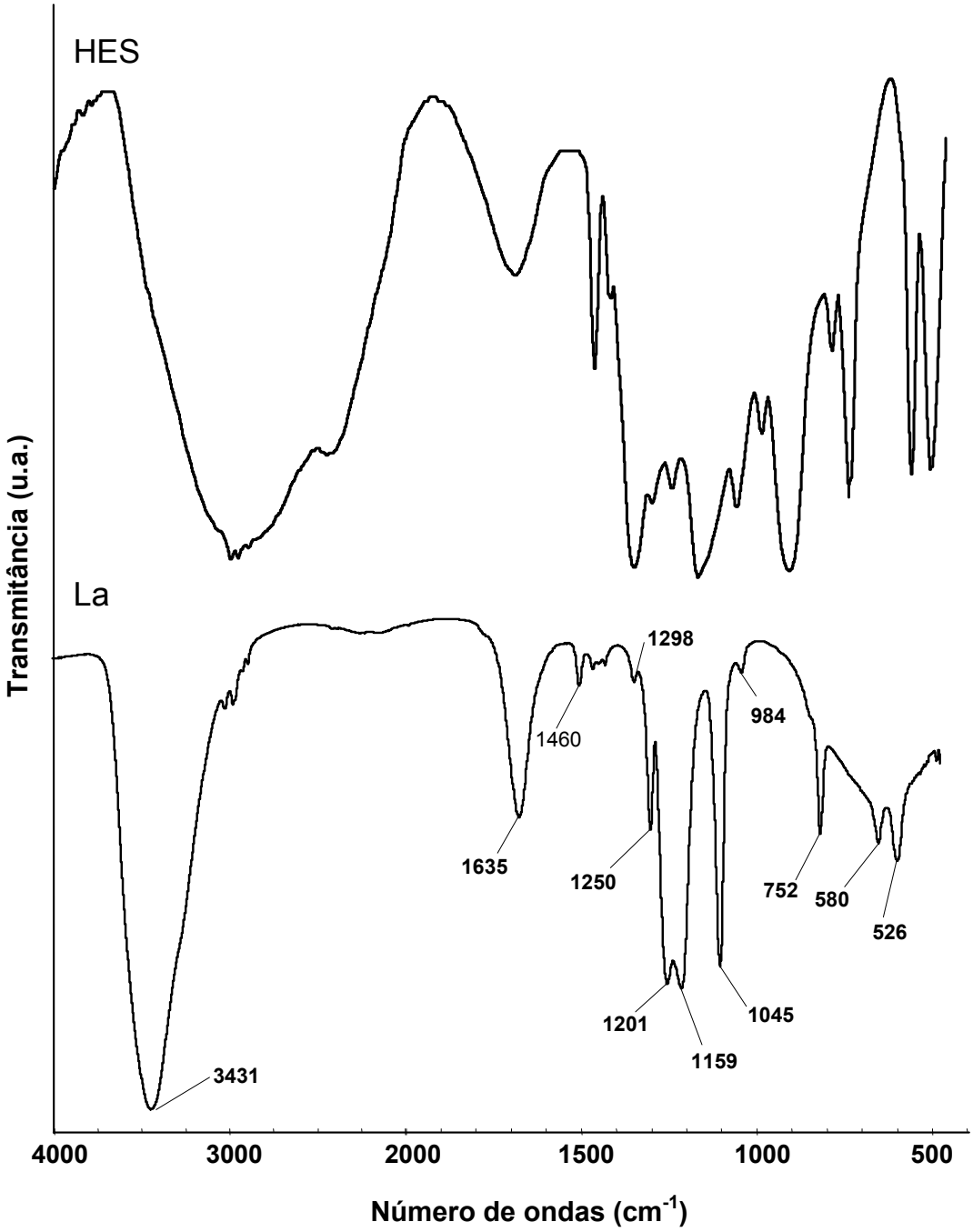

Figura 4.1: Espectros de absorção na região do IV do $La(ES)_3.3H_2O$ e do ácido etanossulfônico.

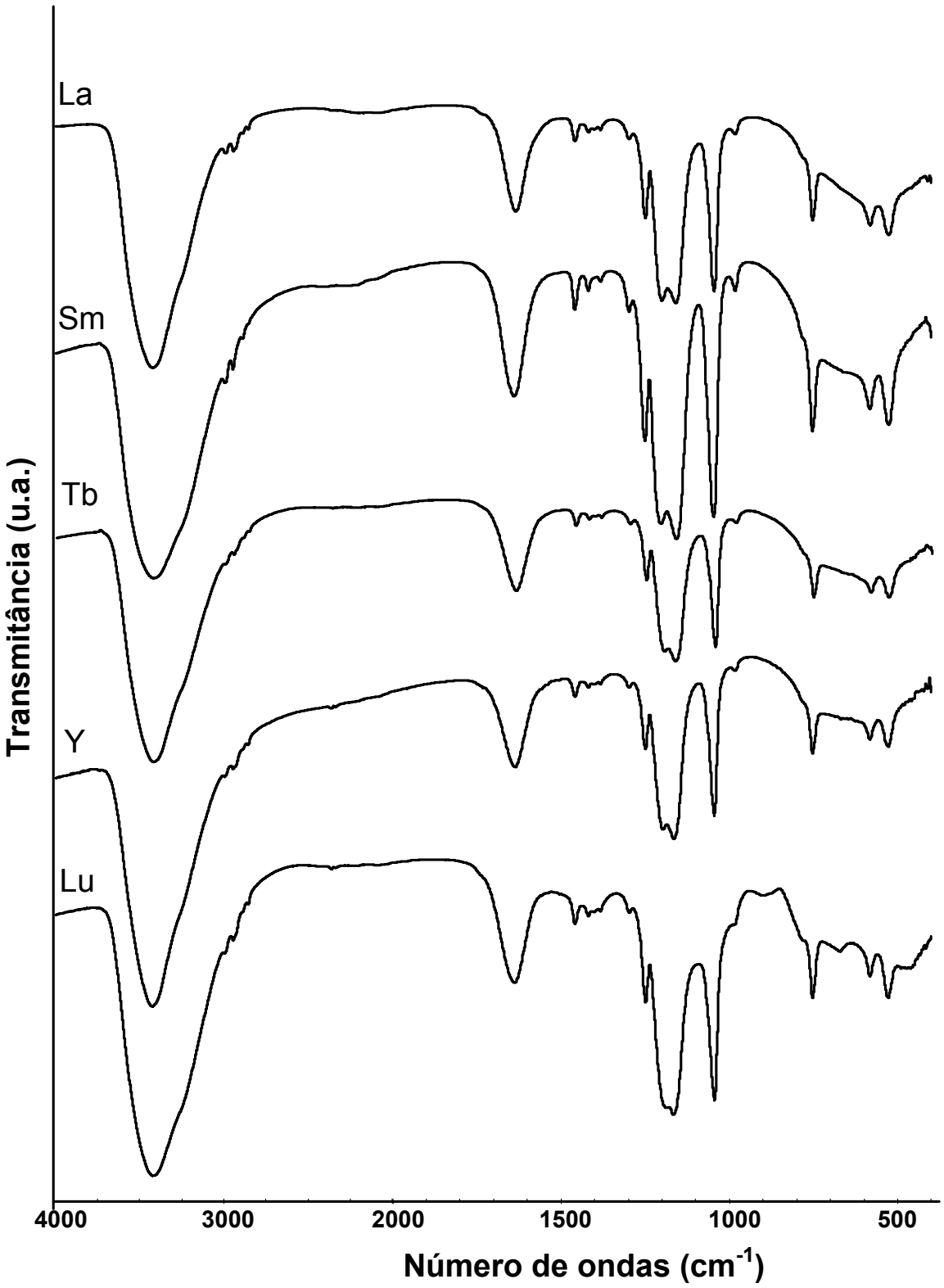

Figura 4.2: Espectros de absorção na região do IV dos $TR(ES)_3.xH_2O$ (TR – La, Sm, Tb, Y e Lu).

Tabela 4.3: Principais freqüências vibracionais observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos $TR(ES)_3.xH_2O$.

Compostos/TR	ν(OH)	δ(OH)	$\nu_{ass}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	ν(C-S)	$(\delta_s + \delta_{ass})SO_3$
HES	**2988**	**1686**	**1238** **1163**	**1053**	**730**	**554 498**
La	3421	1635	1250 1201 1159	1045	752	580 526
Pr	3414	1637	1250 1190 1159	1045	750	582 526
Nd	3427	1637	1250 1200 1163	1045	752	580 526
Sm	3416	1641	1252 1203 1155	1045	750	580 525
Eu	3421	1635	1250 1200 1159	1045	752	580 526
Gd	3430	1635	1250 1196 1161	1045	752	582 526
Tb	3423	1637	1250 1196 1163	1045	752	580 528
Dy	3418	1637	1252 1200 1161	1045	752	580 528
Ho	3413	1641	1250 1200 1159	1045	750	580 526
Er	3437	1633	1250 1188	1045	752	579 526
Tm	3436	1640	1188 1167	1045	752	
Yb	3417	1641	1250 1188 1167	1045	752	580 528
Lu	3421	1637	1247 1194 1168	1045	748	583 533
Y	3424	1637	1250 1198 1165	1045	752	580 526

4.4. Difratometria de raios X

4.4.1. Introdução

A difração de raios X tem sido uma importante fonte de informação para a ciência e a indústria. A maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por estudos de difração. Além disso, esses estudos levaram ao entendimento das propriedades físicas dos metais, dos materiais poliméricos e outros sólidos. Esse método também fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos.

O método de difração de raios X usando amostra policristalina, ou método do pó é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os *compostos* presentes em uma amostra sólida.

Os métodos de raios X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios X é específico para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido por uma amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então pode ser atribuída a identidade química dessa amostra desconhecida. (SKOOG, 2002)

Para estudos analíticos por difração, a amostra cristalina é moída na forma de um pó fino e homogêneo. Dessa forma, um número enorme de pequenos cristais estará orientado em todas as direções possíveis; assim, quando um feixe de raios X atravessa o material, um número significativo de partículas deve estar orientado de forma a cumprir a condição de Bragg para a reflexão em todos os espaçamentos interplanares possíveis.

A amostra contida em um capilar de vidro fino ou de celofane é colocada na frente do feixe. Alternativamente, uma amostra pode ser misturada com um aglutinante não-cristalino, moldando-se à mistura de forma apropriada.

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 freqüência 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, a do prolongamento do feixe incidente e aquela 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.

Os padrões de difração, como ilustrado na Figura 4.3, geralmente são obtidos em instrumentos automatizados. Nesse caso, a fonte de raios X é um tubo com o filtro apropriado, onde a amostra pulverizada pode substituir o monocristal. Em alguns casos, o porta-amostra é girado para aumentar a aleatoriedade das orientações dos cristalitos.

A identificação de uma espécie a partir de seu difratograma de pó está baseada na posição das linhas (em termos de θ ou 2θ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração 2θ é função do espaçamento de um conjunto particular de planos; com a ajuda da equação de Bragg, essa distância *d* é calculada usando o comprimento de onda da fonte e da medida do ângulo. A intensidade das linhas depende do número e do tipo de átomos em cada conjunto de planos.

Equação de Bragg: $n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\ \theta$

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.

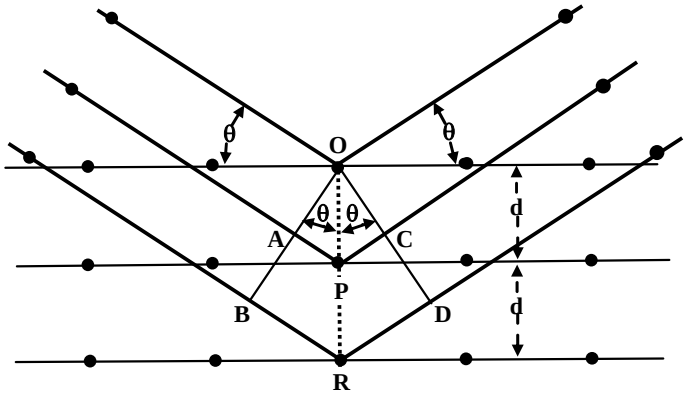

Figura 4.3: Difração de raios X por um cristal.

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 conseqüência, dois materiais, tendo o mesmo tipo e as mesmas dimensões da célula unitária, produzem quase o mesmo difratograma de raios X em relação à 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, 1984).

A identificação dos cristais é empírica. Um arquivo de dados de difração de pó é mantido pelo *International Centre for Diffraction Data.* Este arquivo foi dividido em subarquivos com listagens separadas para compostos inorgânicos, orgânicos, minerais, metais, ligas, materiais forenses e outros. Os dados são tabelados em termos do espaçamento de *d* e intensidades relativas das linhas. Normalmente, três ou quatro linhas são suficientes para identificar o composto, sem ambigüidade.

Se a amostra contém dois ou mais componentes cristalinos a identificação torna-se mais complicada. Então, combinações das linhas mais intensas podem ser usadas até que a concordância seja atingida (SKOOG, 2002).

Uma vez estabelecido a estequiometria dos compostos registram-se 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) (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.

4.4.2. Difratogramas dos compostos

Os difratogramas de raios X obtidos para os compostos de etanossulfonatos de terras raras foram interpretados e os dados numéricos encontram-se nas Tabelas de 4.3 a 4.6. 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 sete séries isomorfas: a) La e Pr (Figura 4.4); b) Nd; (Figura 4.5): c) Sm e Eu (Figura 4.6); d) Gd e Tb (Figura 4.7); e) Dy, Ho e Tm (Figura 4.8); f) Er (Figura 4.9); g) Yb, Lu e Y (Figura 4.10).

As linhas de difração observadas evidenciam que os compostos apresentam certa cristalinidade. Dentro de cada conjunto, observa-se que há muita semelhança entre os difratogramas, possibilitando indicar a mesma estrutura nas cinco séries isomorfas. No entanto, algumas diferenças encontradas podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras.

Através desta técnica não foi possível determinar a estrutura por não conter dados sobre o ácido etanossulfônio e dos respectivos compostos no banco de dados utilizado.

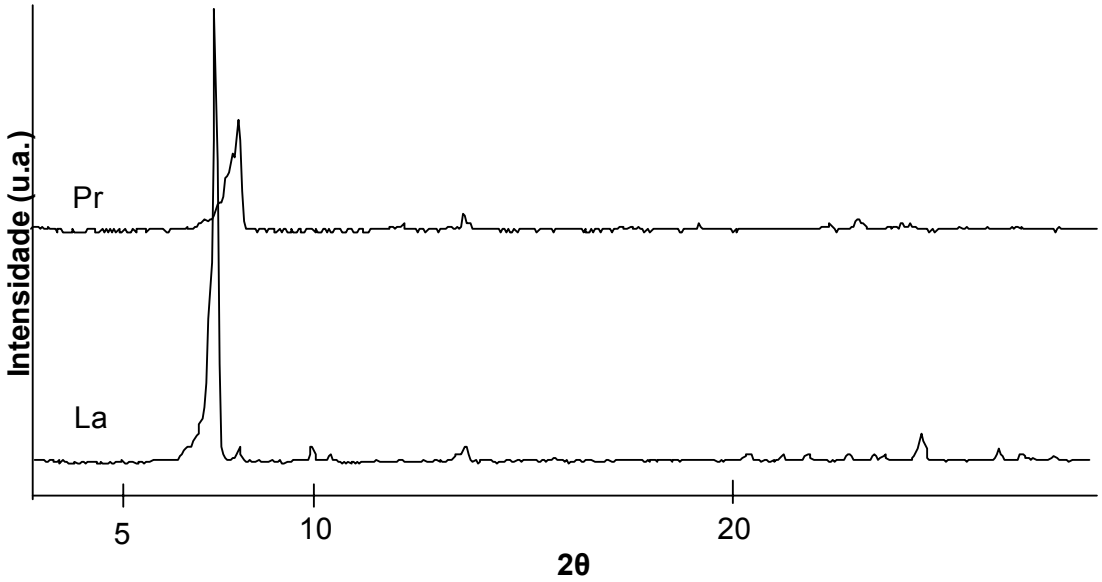

Figura 4.4: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de La e Pr.

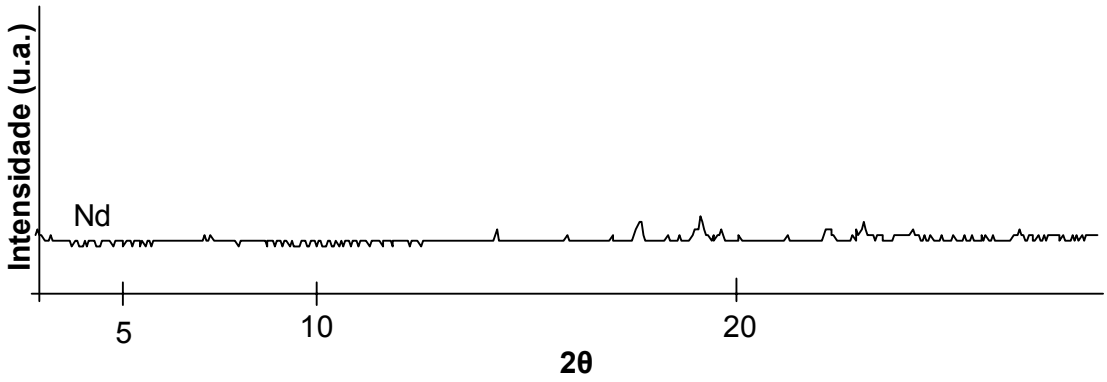

Figura 4.5: Difratograma de raios X (método do pó) do etanossulfonato de Nd.

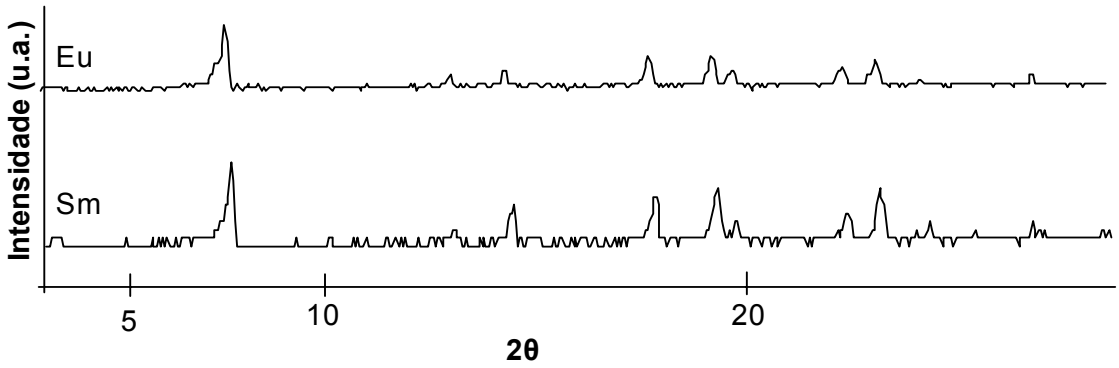

Figura 4.6: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Sm e Eu.

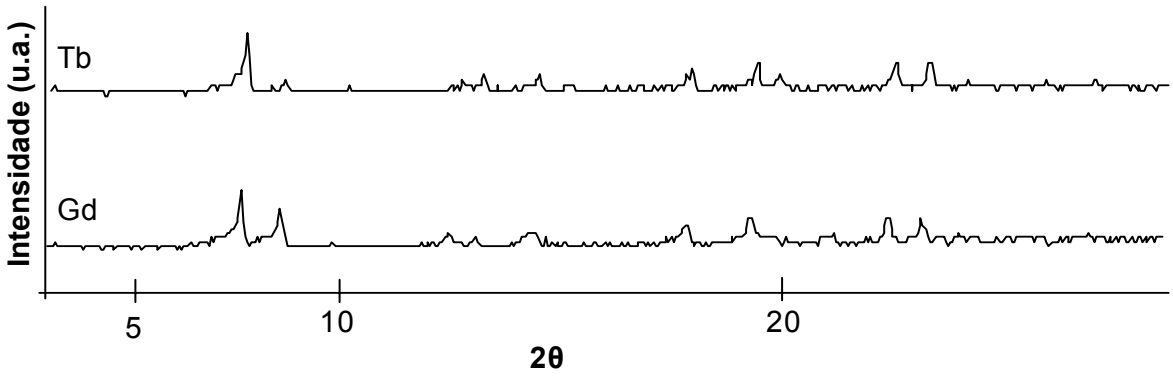

Figura 4.7: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Gd e Tb.

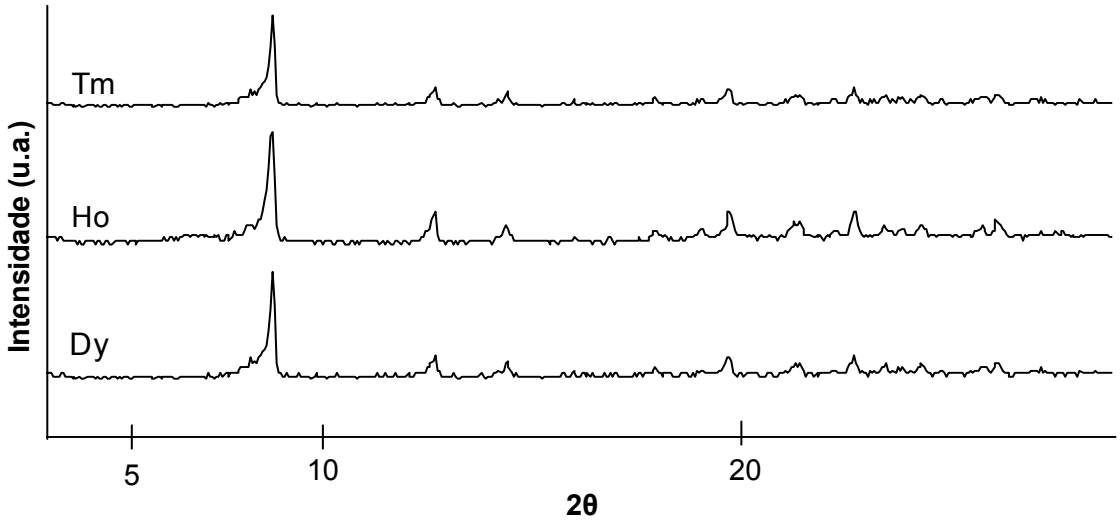

Figura 4.8: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de DY, Ho e Tm.

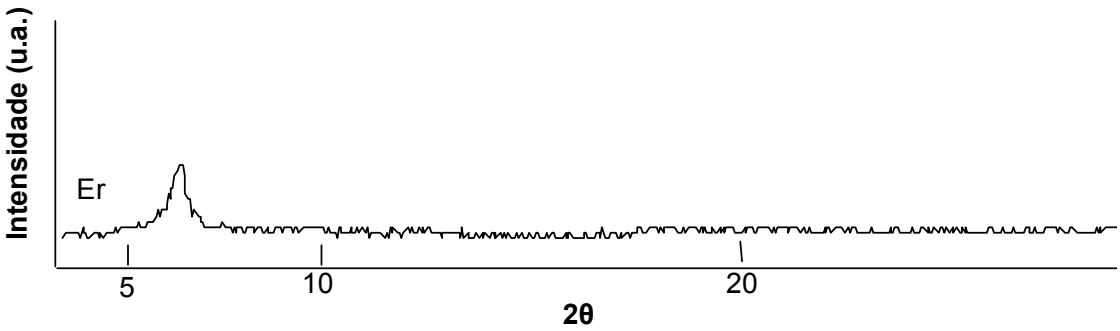

Figura 4.9: Difratograma de raios X (método do pó) do etanossulfonato de Er.

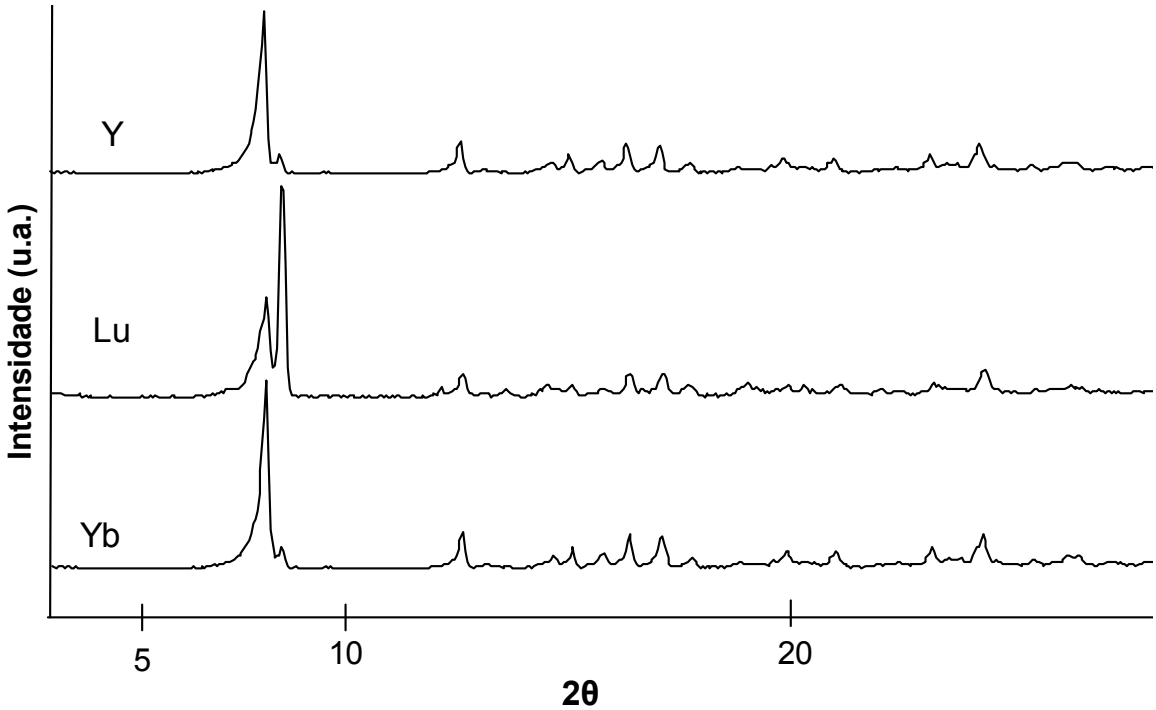

Figura 4.10: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Yb, Lu e Y.

Tabela 4.4: Resultados dos difratogramas de raios X dos compostos de La, Pr, Nd e Er.

La		Pr		Nd		Er	
d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0
12.01	100	11.23	100	12.22	27.4	14.97	100
11.12	4.6	7.48	4.1	6.27	40.2	5.12	21.5
9.01	3.6	6.55	21.3	5.03	88.7	4.05	22.4
8.62	3.2	4	3.2	4.63	100	3.04	39.9
6.57	3.4	3.85	14.5	4.5	35.8	2.73	19.6
4.34	2.1	3.68	7.6	3.98	53.3	2.63	22.8
3.87	1.6	2.88	4.8	3.84	66.7	1.59	16.6
3.75	1.1	2.75	16	3.67	27.4	5.02	24.6
3.6	5.3	2.31	7.8	3.31	30.4	3.3	24.8
3.33	1.8	2.2	5.5	3.1	23.6	1.86	19
2.68	1.9	2.12	6	3.01	30.4	7.75	21.6
2.58	0.5	2.06	6.4	2.84	29.7	7.36	22
2.52	1	1.99	4.2	2.74	28.9		
		1.92	4.1	2.05	47.3		
		1.63	4.8	1.82	35.6		
		3.47	9.3	1.49	30.5		
		3.39	9.6				

Tabela 4.5: Resultados dos difratogramas de raios X do etanossulfonatos de terras raras de Sm, Eu, Gd e Tb.

Sm		Eu		Gd		Tb	
d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0	d (A)	I/I_0
18.18	9	18.84	1.4	11.88	100	11.8	100
15.4	8.6	15.29	2.2	10.52	66.4	10.52	20.3
11.99	92.3	11.97	100	6.2	24.9	6.18	25.5
8.45	5.4	8.52	1.6	4.6	42.8	4.57	50
6.88	27.9	6.87	16.4	4.48	13.2	4.47	33.4
6.21	58.8	6.23	26.9	3.95	41.3	3.94	51.3
5.01	80	4.99	49.3	3.82	41.7	3.82	41.7
4.6	95.1	4.61	51.2	3.68	12.7	3.65	10.2
4.46	23.5	4.48	22.9	3.29	10	3.28	16.1
3.96	49.1	3.96	28.7	3.01	10.9	2.99	17.1
3.82	100	3.82	40.5	2.82	12.3	2.82	10.2
3.65	13.6	3.65	8.9	2.68	11.4	2.68	9.9
3.3	22.2	3.29	11.6	2.55	9.5	2.54	18.3
3.17	8.4	3.2	2.7	2.36	11.6	2.36	8.1
3	23.5	3.01	8.4	2.25	8.9	2.25	22.3
2.83	24.4	2.83	19.3	2.14	15.2	2.14	17.6
2.73	23.2	2.72	16.7	2.11	16.8	2.11	12.1
2.68	19.1	2.68	7.9	2.04	11.1	2.04	39.8

Tabela 4.6: Resultados dos difratogramas de raios X do etanossulfonatos de terras raras de Ho, Er e Tm hidratados.

Dy		Ho		Tm	
d (A)	**I/I_0**	**d (A)**	**I/I_0**	**d (A)**	**I/I_0**
13.22	9.7	13.68	11.6	13.7	11.6
10.47	100	10.51	100	10.6	100
7.14	28.4	7.18	27.7	6.9	28
6.26	21.7	6.26	19.6	6.26	19.6
4.99	17.6	4.99	12.6	4.99	12.6
4.71	14.6	4.7	17.4	4.7	17.4
4.54	24.7	4.53	31.5	4.53	31.5
4.2	18.6	4.2	21	4.15	21.3
4.02	15.4	4.01	14.5	4.03	14.5
3.94	27.4	3.93	31.5	3.93	31.5
3.8	18	3.81	18.6	3.9	18.5
3.74	16.8	3.75	15.8	3.74	15.8
3.68	18.4	3.68	18	3.68	18
3.42	19.8	3.41	22.8	3.41	22.8
3.06	16.8	3.07	13.9	3.07	13.9
3.02	16.3	3.02	12	3.01	12
2.88	22	2.89	18.7	2.89	18.7
2.68	18.7	2.68	12.9	2.68	12.9
2.59	20.6	2.59	11.9	2.59	11.9
2.41	17.6	2.4	11.6	2.4	11.6
2.35	18.4	2.35	14.5	2.34	14.5
2.27	18.2	2.27	12.3	2.27	12.3
2.13	16.3	2.14	11.1	2.13	11.1

Tabela 4.7: Resultados dos difratogramas de raios X do etanossulfonatos de terras raras de Yb, Lu e Y hidratados.

Yb		Lu		Y	
d (A)	**I/I_0**	**d (A)**	**I/I_0**	**d (A)**	**I/I_0**
11.39	100	11.26	47.3	11.3	100
10.78	14.2	10.69	100	10.7	13
7.21	18.6	7.19	11.4	7.15	17
6.21	4.3	6.19	7.1	6.2	4.3
6.01	5.5	5.96	6.4	6	5.6
5.71	9	5.69	5.2	5.69	8.9
5.48	21.5	5.49	11	5.45	20
5.25	21.1	5.23	11.7	5.25	21.1
5.04	6.3	5.05	6.6	5.01	6.2
4.73	2.5	4.7	7.7	4.7	2.7
4.49	10.2	4.5	6.4	4.5	10
4.4	4	4.4	6.4	4.3	4.02
4.26	10.3	4.23	6.5	4.25	10
3.84	11.8	3.83	7.2	3.8	11.8
3.67	21.1	3.66	13.3	3.7	20
3.38	6	3.38	6.4	3.38	6.3
3.18	2.9	3.15	3.5	3.17	3.2
3.06	2.7	3.05	3.4	3.04	3.01
2.89	4.6	2.88	5.4	2.85	4.9
2.8	2.4	2.8	4.6	2.9	2.7
2.73	3	2.74	3.8	2.7	2.9
2.64	3.7	2.64	5.3	2.64	3.9

4.5. Estudo termoanalítico

Os etanossulfonatos de terras raras hidratados, após terem sido sintetizados e caracterizados, foram submetidos a uma investigação preliminar sobre o seu comportamento térmico por termogravimetria. Nas investigações termogravimétricas foram empregadas duas termobalanças, modelos TGA-50 e TGA-51, ambas da marca SHIMADZU, conforme as condições experimentais indicadas no item 3.3.6.1.

4.5.1. Estudo do processo de desidratação

O estudo da desidratação dos etanossulfonatos de terras raras foi desenvolvido utilizando a termobalança TGA-50, que nos fornece maior precisão no resultado.

As curvas TG/DTG dos sais de Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy (Figuras 4.13 a 4.18), mostram perda de água em um único estágio. Enquanto que nos outros sais (Figuras 4.11, 4.12 e 4.19 a 4.24), as curvas TG/DTG caracterizam que o processo de desidratação ocorre em mais de uma etapa.

No caso dos sais que perdem água em uma única etapa a temperatura de pico da DTG encontra-se na faixa de 63 a 96ºC. Porém para os compostos em que a perda de água ocorre em mais de uma etapa as temperaturas de pico na DTG estão entre 40ºC a 115ºC.

Os cálculos de perda de massa permitiram estimar o número de moléculas de água em cada sal hidratado, os valores estão listados na Tabela 4.7.

Para ampliar os estudos da etapa de desidratação, foram realizados experimentos de DSC conforme as condições experimentais indicadas no item 3.3.6.2. As curvas DSC estão ilustradas nas mesmas figuras onde foram representadas as curvas TG/DTG. Os valores de temperatura de pico nas curvas DSC e os de ΔH de desidratação em $kJ.mol^{-1}$ estão listados na Tabela 4.7. Tanto os experimentos de TG/DTG como os de DSC foram executados, no mínimo, em duplicata para cada composto. Os valores indicados na Tabela 4.7 correspondem ao valor médio obtido entre as replicadas.

Os eventos térmicos observados nas curvas DSC são todos endotérmicos e estão em concordância aos de perdas de massa indicados nas curvas TG/DTG, exceto o evento endotérmico que é observado acima de 250°C. Esse evento ainda precisa ser melhor estudado, pois em alguns casos observa-se uma pequena perda

de massa nas curvas TG/DTG, porém em outros isso não ocorre. O fato de em muitos casos os picos serem finos, acreditava que se tratava de um processo de fusão. Porém as medidas de fusão em aparelhos convencionais não confirmaram essa suposição.

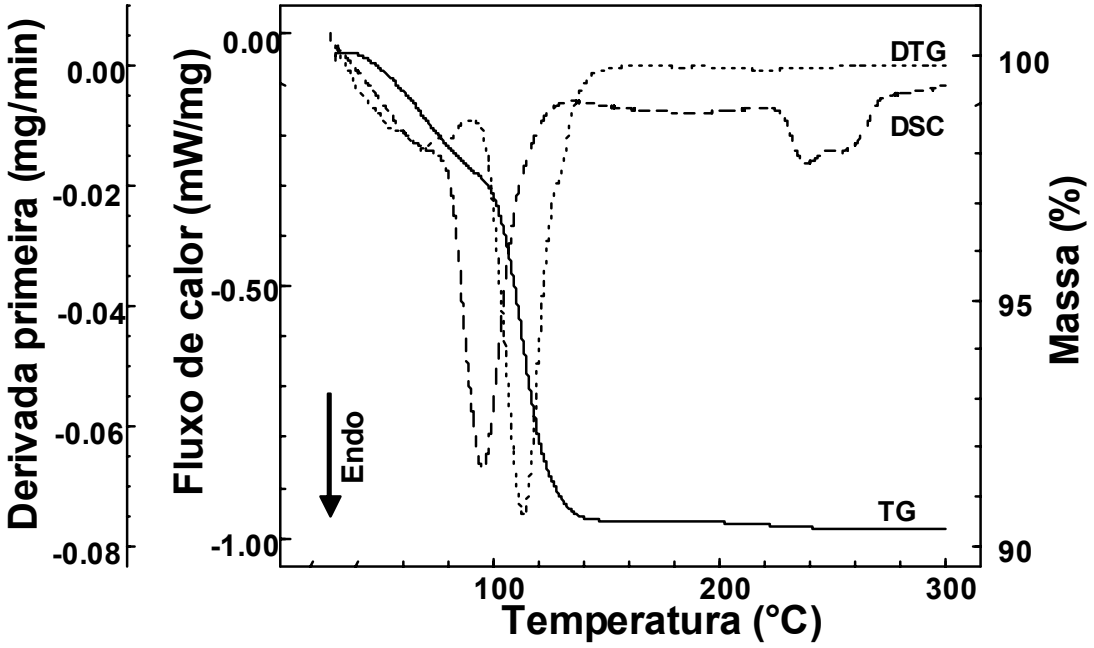

Figura 4.11: Curvas TG/ DTG e DSC do $La(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

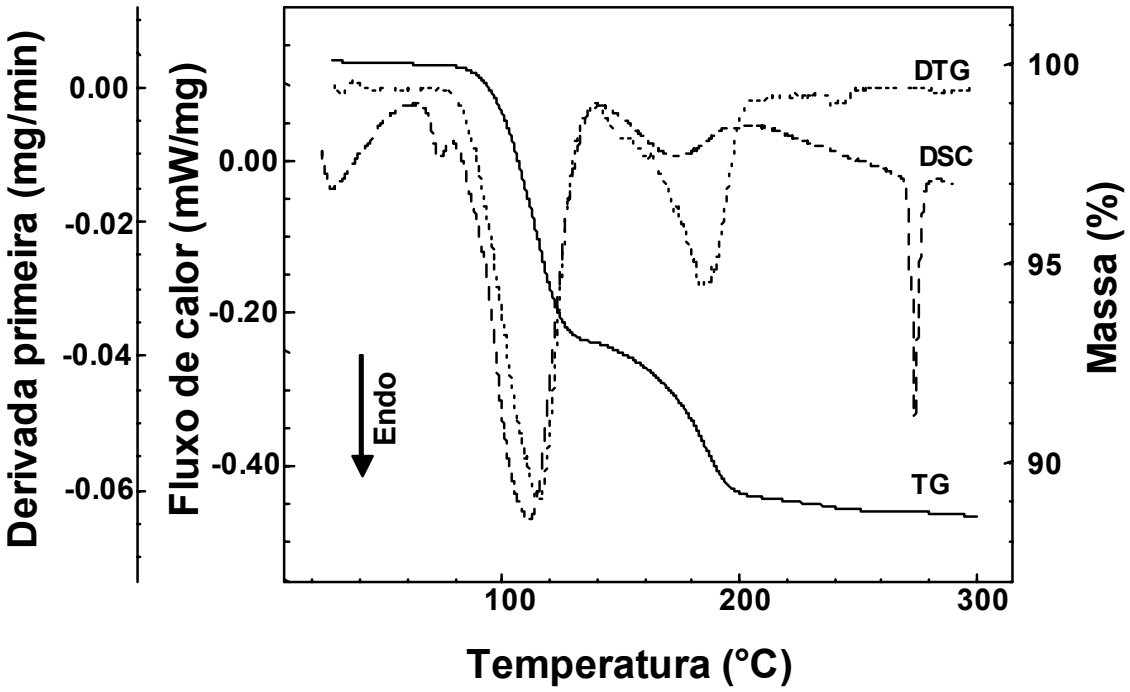

Figura 4.12: Curvas TG/ DTG e DSC do $Pr(ES)_3.3,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

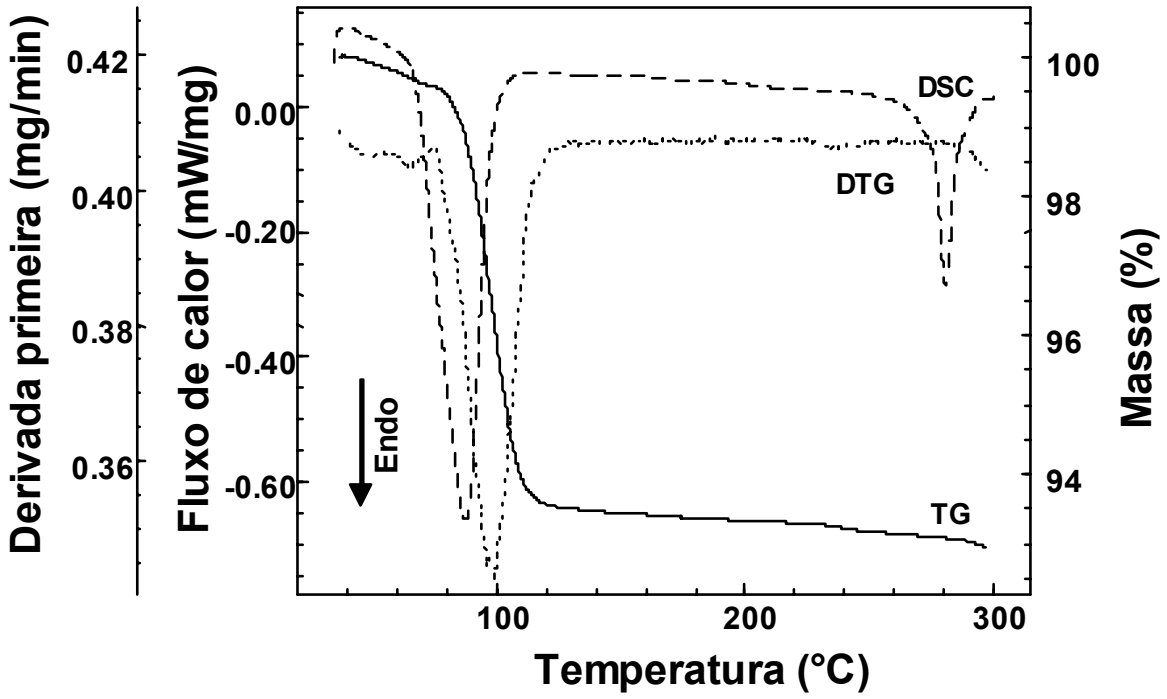

Figura 4.13: Curvas TG/ DTG e DSC do $Nd(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

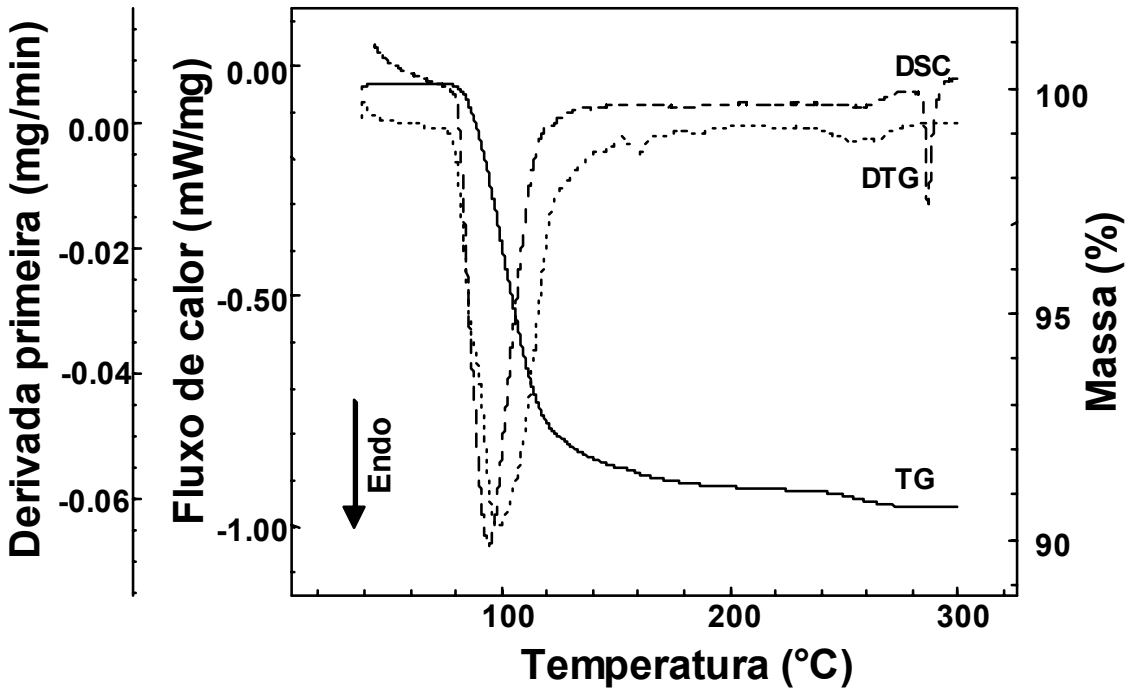

Figura 4.14: Curvas TG/ DTG e DSC do $Sm(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

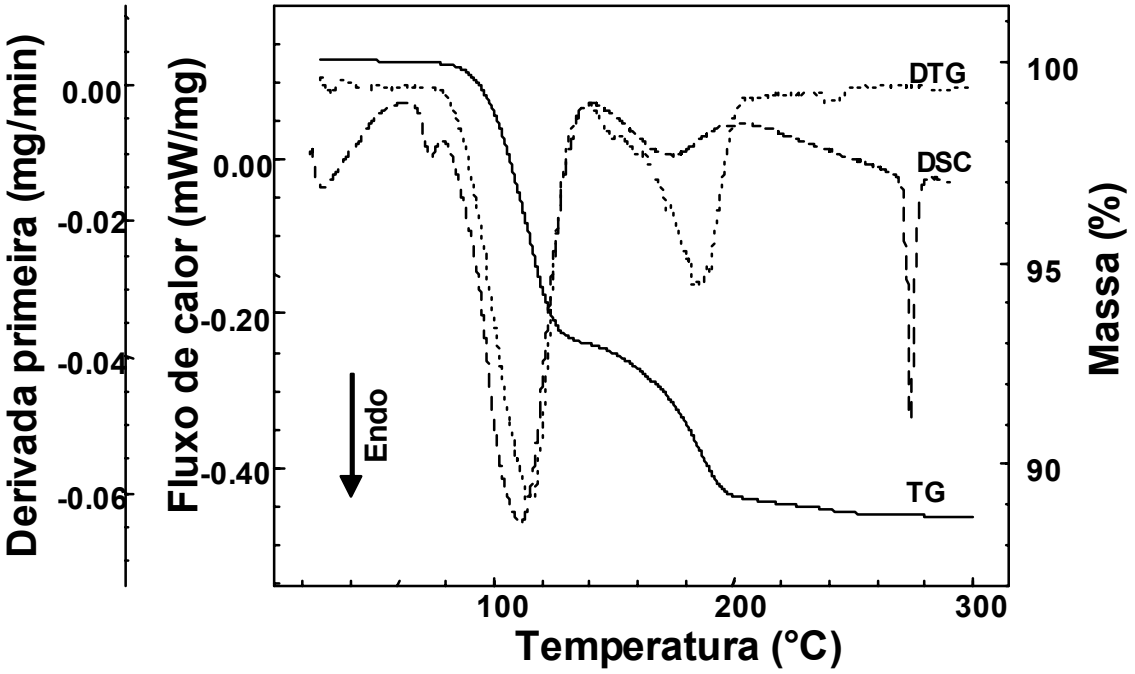

Figura 4.15: Curvas TG/ DTG e DSC do $Eu(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

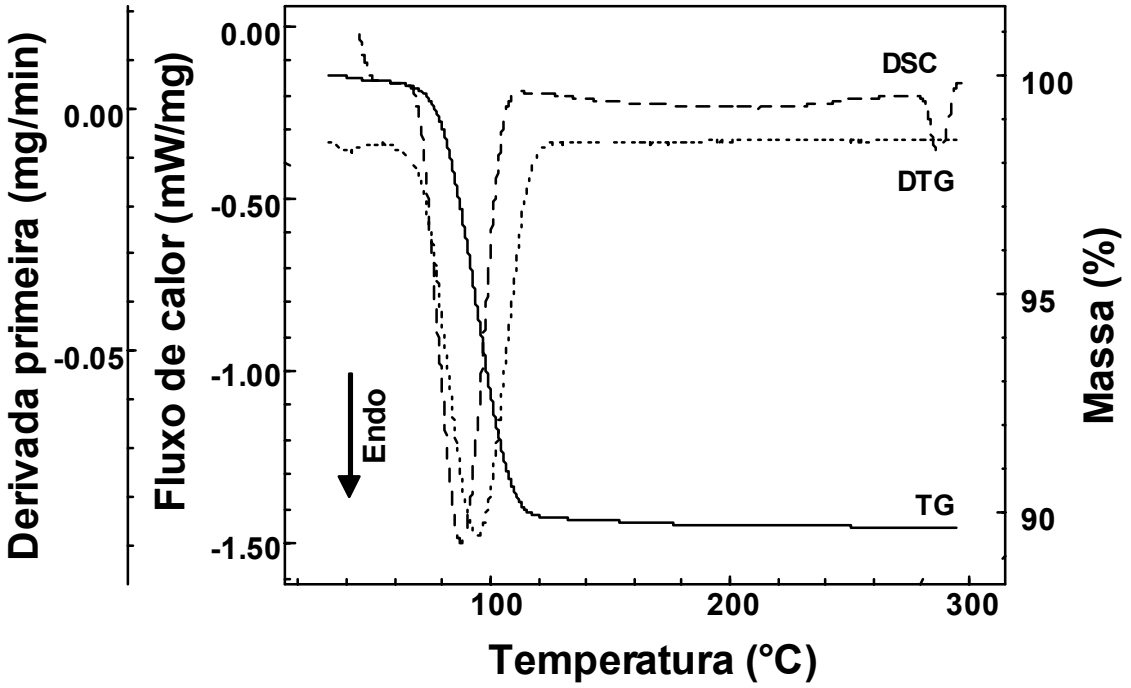

Figura 4.16: Curvas TG/ DTG e DSC do $Gd(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

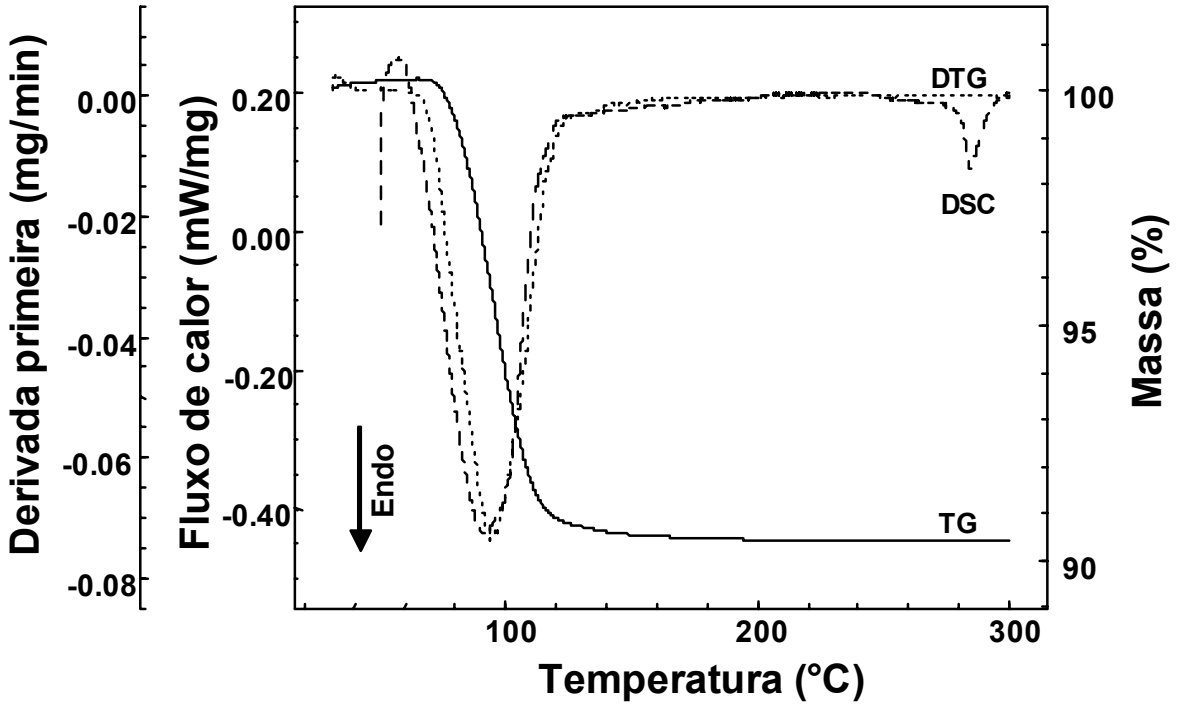

Figura 4.17: Curvas TG/ DTG e DSC do $Tb(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

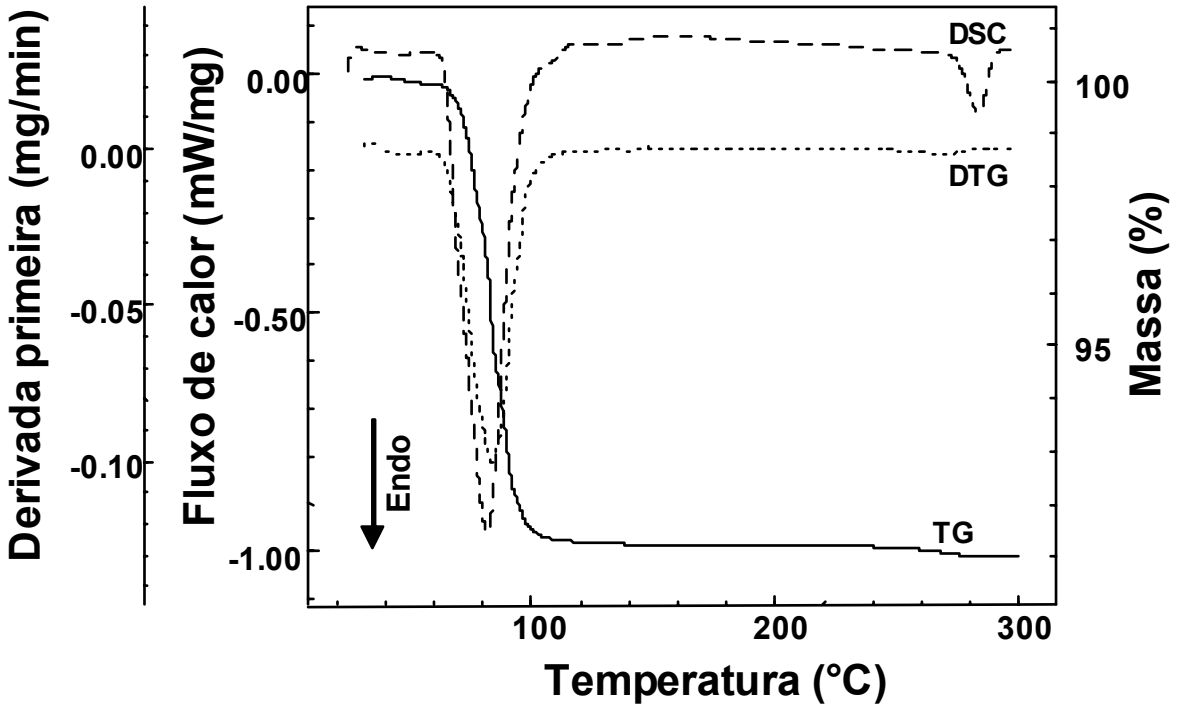

Figura 4,18: Curvas TG/ DTG e DSC do $Dy(ES)_3.2,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

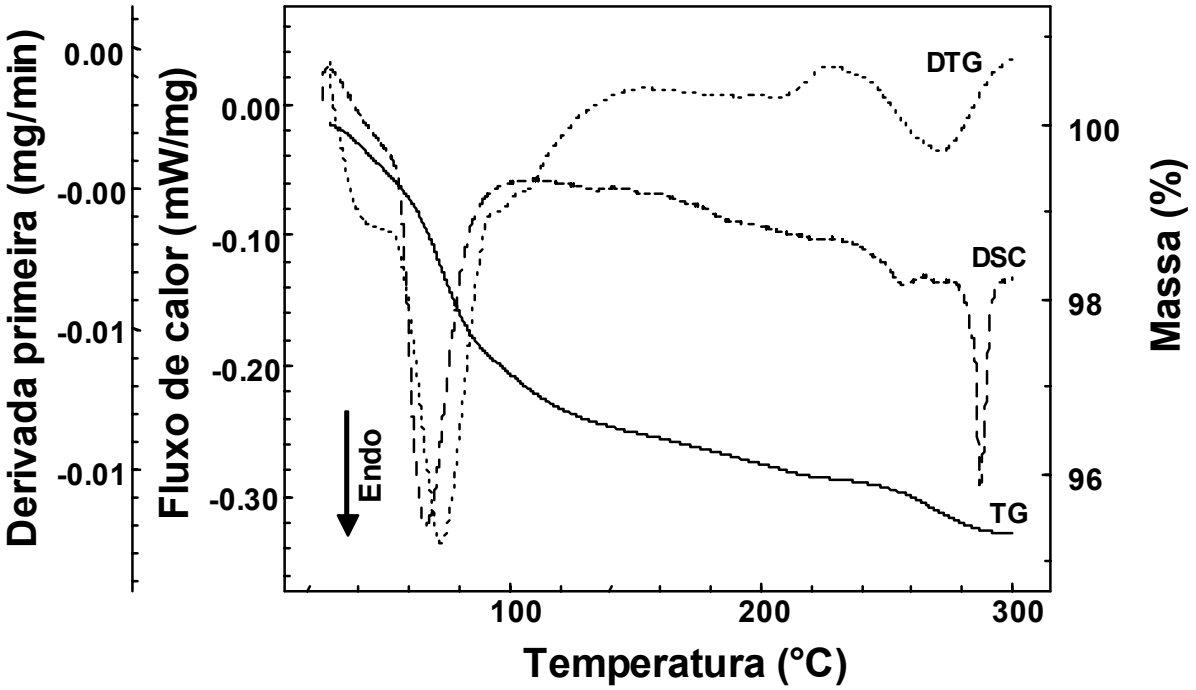

Figura 4.19: Curvas TG/ DTG e DSC do $Ho(ES)_3.1,3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

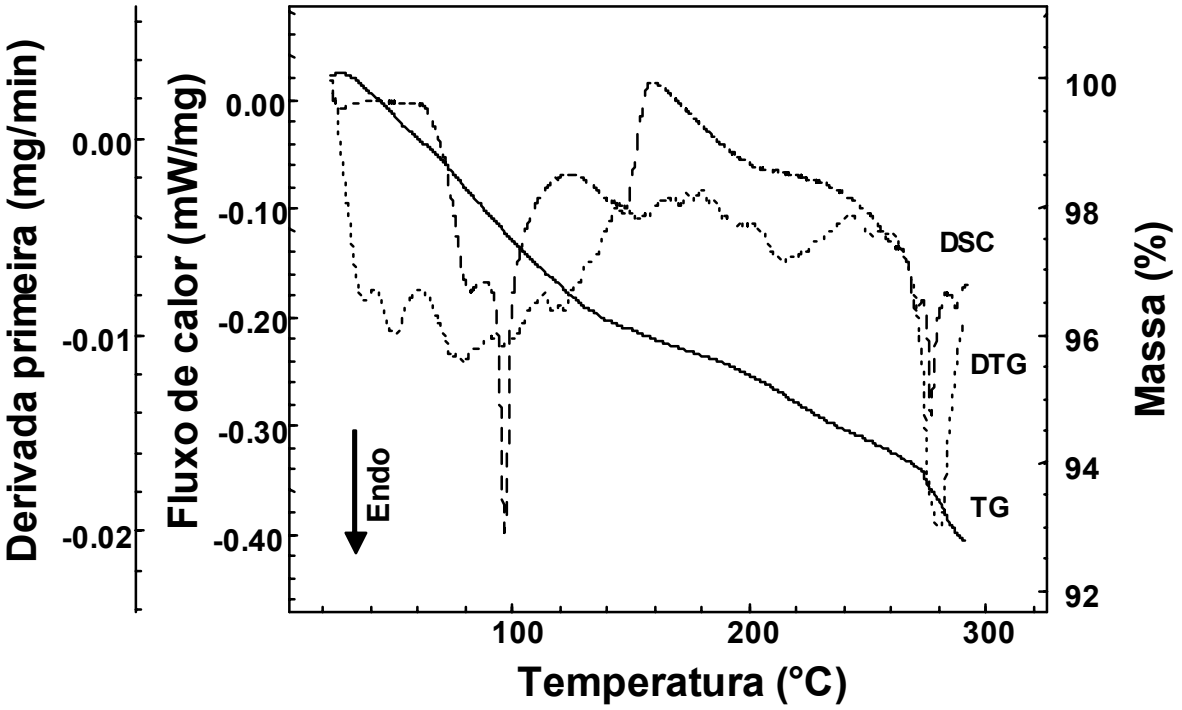

Figura 4.20: Curvas TG/ DTG e DSC do $Er(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

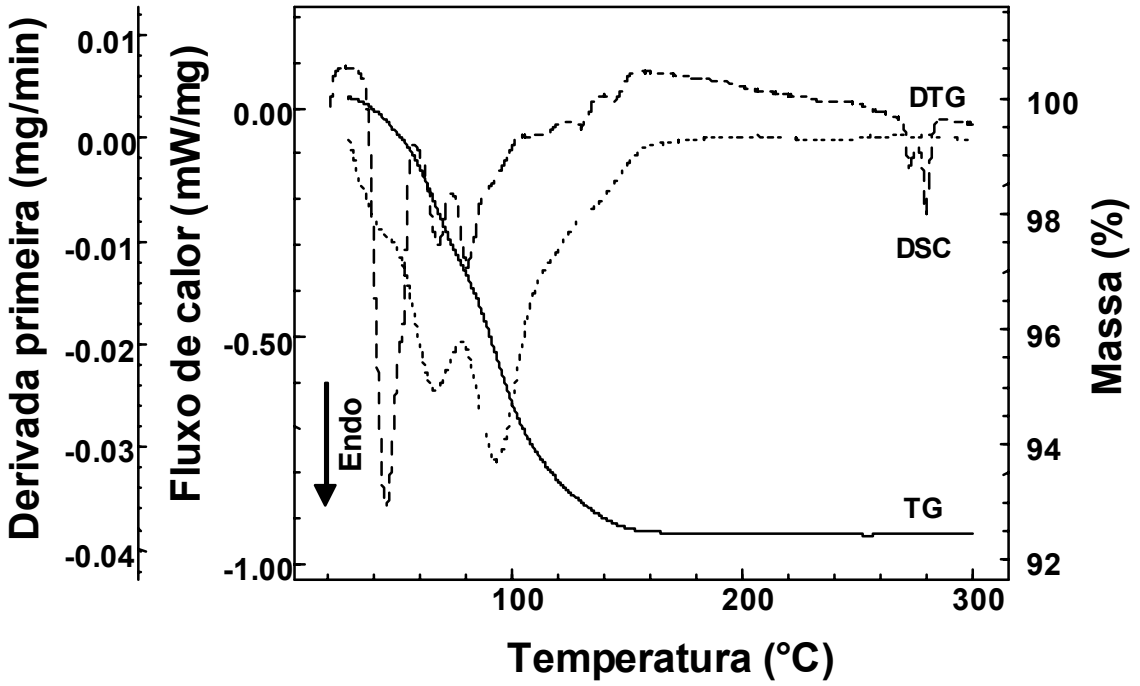

Figura 4.21: Curvas TG/ DTG e DSC do $Tm(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

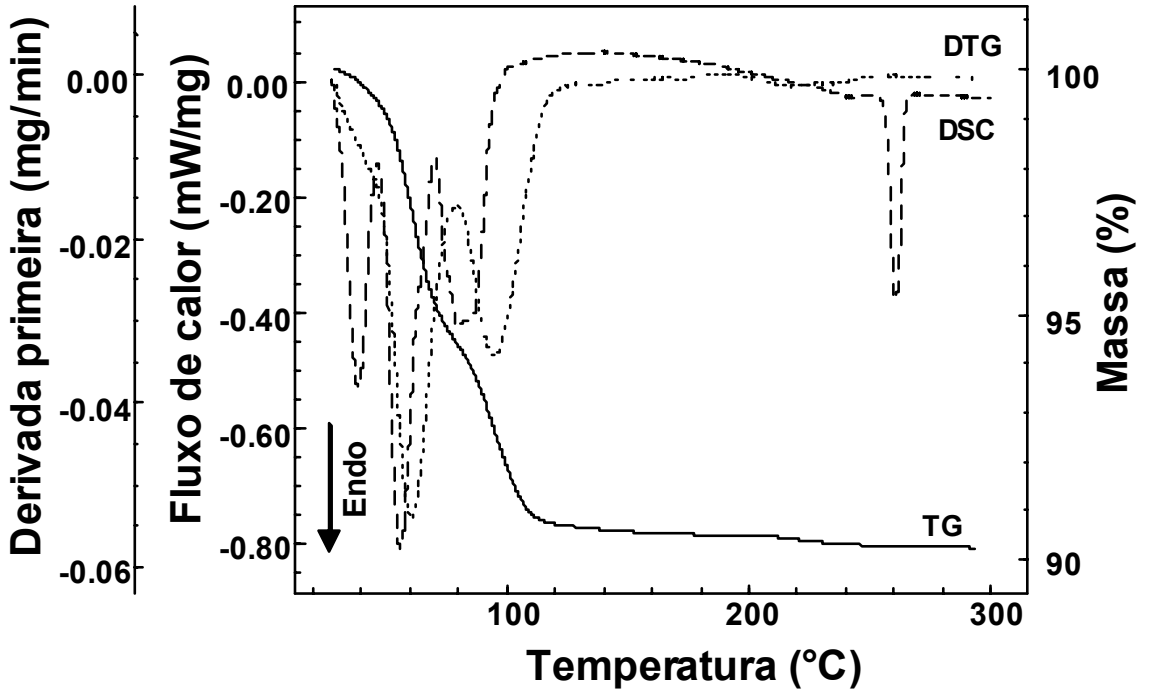

Figura 4.22: Curvas TG/ DTG e DSC do $Yb(ES)_3.2,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

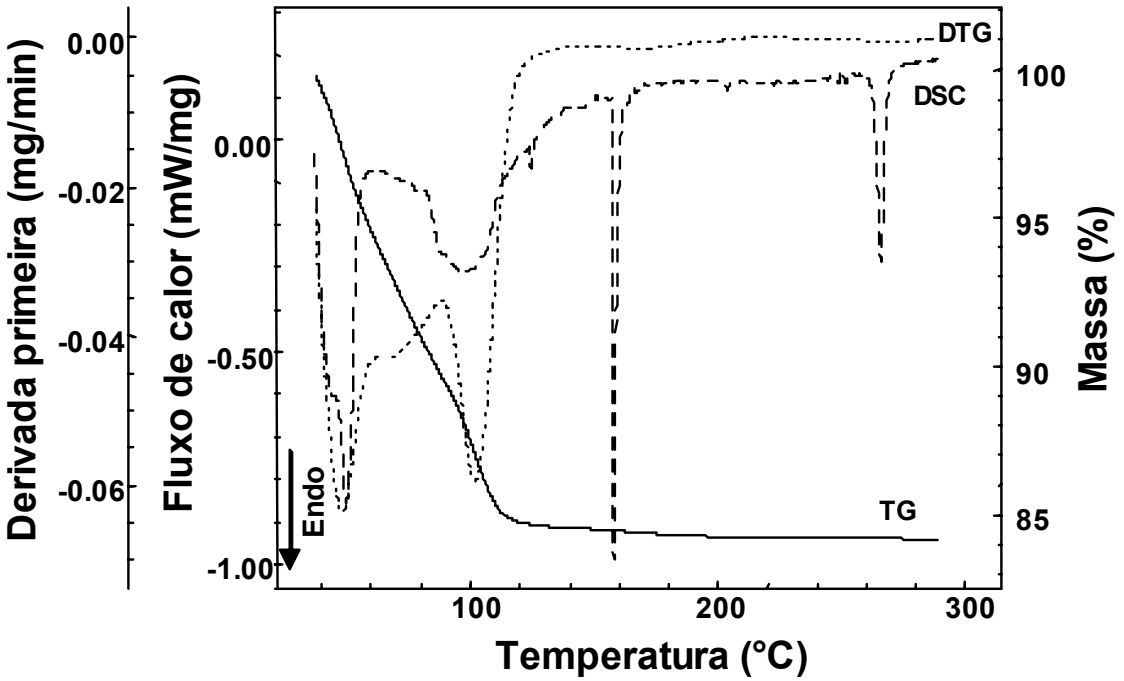

Figura 4.23: Curvas TG/ DTG e DSC do $Lu(ES)_3$. $5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5ºC min^{-1}.

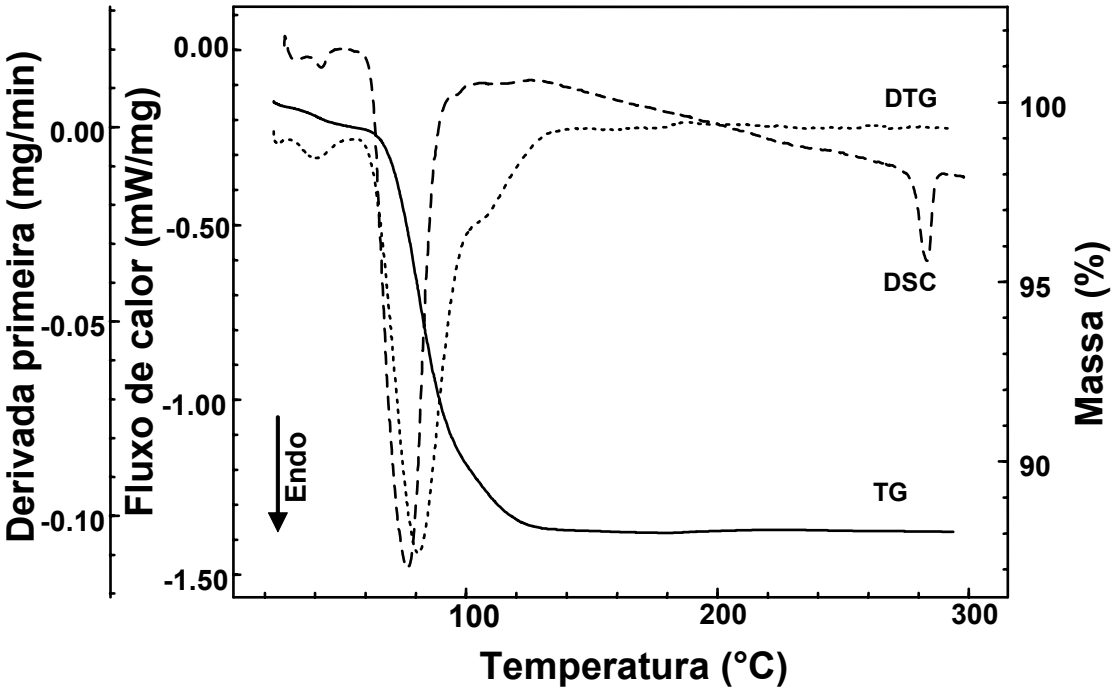

Figura 4.24: Curvas TG/ DTG e DSC do $Y(ES)_3$. $3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 5ºC min^{-1}.

Tabela 4.8.: Resultados usando dados TG/DTG e DSC sob razão de aquecimento de 5ºC min^{-1} de $TR(ES)_3.xH_2O$.

$TR(ES)_3$	T_{pico} DSC(ºC)	ΔH ($KJ.mol^{-1}$)	Δm_{des}(%)	T_{pico}DTG(ºC)	Δm_{calc}(%)	nH_2O
La	95,6	164	9,5	95,1	10,3	3
Pr	111,1	45	13,6	142,4	13,3	3,5
Nd	87,8	106	6,6	86,5	7	2
Sm	94,4	176	9,3	87,8	10,1	3
Eu	88,5	183	9,6	85,9	10,1	3
Gd	88	183	9,6	80,9	10	3
Tb	63,6	184	9,6	63,4	10	3
Dy	81,8	142	8,7	73,3	8,7	2,5
Ho	95,3	461	6,1	187,4	6,1	1,3
Er	66,6	57	9,6	79,1	9,8	2
Tm	45,7	202	6,9	64,9	6,7	2
Yb	56	177	8,1	51,6	8,2	2,5
Lu	49,7	147	15,8	40,8	15,7	5
Y	75,6	146	11,3	71,8	11,6	3

Observando os valores de entalpia, nota-se que para os compostos onde a desidratação ocorre em uma única etapa, o valor de ΔH aumenta ao longo da série e após o composto de Dy ele diminui. Para os compostos em que a desidratação ocorre em três etapas o valor de ΔH aumenta no decorrer da série. No caso do sal de Pr onde a curva DTG indica 4 eventos de desidratação, o valor de ΔH é bem inferior. Os compostos de Y e Tm apresentam 2 e 5 etapas de desidratação, respectivamente, não sendo possível associar os seus valores de entalpia com aqueles dos demais compostos. As entalpias de desidratação ainda evidenciam água de cristalização, uma vez que estes valores (Tabela 4.7) estão dentro da região esperada para a remoção deste tipo de água.

4.5.2. Estudo do processo de decomposição térmica dos sais anidros

O estudo do processo de decomposição térmica dos sais anidros foi realizado até temperatura de 1300°C e mantendo-se uma isoterma de 30 min nessa temperatura, como citado no capítulo 3. Esse procedimento foi importante porque em alguns casos ainda se observava perda de massa em temperaturas próxima a 1300°C. As curvas TG/DTG das amostras de $TR(ES)_3.xH_2O$ estão ilustradas nas Figuras 4.25 a 4.38. Para a interpretação dos resultados e efeito de cálculos estequiométricos foi considerada a decomposição térmica apenas dos sais anidros. Adotou-se esse procedimento porque os sais hidratados são muito higroscópicos, fato que exigia um tempo maior para estabilização da massa inicial da amostra. Considerando o processo térmico a partir do sal anidro, de maneira geral, tem-se um

patamar que indica a estabilidade térmica da espécie e, portanto, uma condição de maior definição. A discussão do comportamento térmico dos $TR(ES)_3$ foi realizada de maneira geral, porque a decomposição térmica dessas espécies ocorre de maneira muito similar. Dependendo do íon TR^{3+} envolvido na formação do composto pode-se atribuir a formação de $TR_2(SO_4)_3$ que se decompõe por eliminação parcial e ou total de SO_3 conduzindo á formação intermediária de espécies oxisulfatos e do respectivo óxido como produto final.

Para a determinação da %TR (Tabela 4.1) foi considerado o valor percentual do sal anidro, do intermediário ou do produto final, escolhendo-se a etapa nas curvas TG/DTG que apresentava uma maior definição. Por exemplo, para o sal $Nd(ES)_3.2H_2O$ (Curvas TG/DTG, Figura 4.27) a percentagem de Nd foi calculada a partir do intermediário formado na temperatura entre 900 e 1100^oC que, estequiometricamente, corresponde ao $Nd_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$. A Tabela 4.8 lista os resultados percentuais dos produtos intermediários e finais e valores calculados estequiometricamente, considerando uma dada espécie formada na decomposição térmica dos $TR(ES)_3$ em atmosfera dinâmica de ar.

As curvas TG/DTG e os dados expressos na Tabela 4.8 evidenciam que o processo de decomposição térmica desses compostos não apresenta uma grande regularidade ao longo da série. Observa-se que para os compostos de La, Pr, Ho e Er os cálculos de perda de massa conduzem à estabilização da espécie $TR_2O_2SO_4$ em temperaturas próxima a 1300^oC. Porém para os outros compostos da série os cálculos indicam uma maior aproximação para a obtenção dos respectivos óxidos próximo a essa temperatura. Os cálculos estequiométricos, baseados nas perdas de massa das curvas TG/DTG e dependendo da terra rara envolvida, indicam a possibilidade de formação de espécies: $TR_2(SO_4)_3$ (TR = La, Pr e Lu), $TR_2O(SO_4)_2$ (TR = Eu, Gd, Ho e Er), $TR_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$ (TR = Nd, Sm, Dy), $TR_2O_2SO_4$ (TR = La, Pr, Ho ,Tb, Er, Tm, Yb eY) e TR_2O_3 (Nd ao Dy, Tm ao Lu e Y). A Tabela 4.8 mostra essa atribuição com a faixa de temperatura em que cada espécie está presente, para o grupo de compostos que se decompõe de forma mais similar.

Tabela 4.9: Resultados percentuais dos produtos intermediários e finais e valores calculados estequiometricamente, considerando uma dada espécie formada na decomposição térmica dos $TR(ES)_3$ em atmosfera dinâmica de ar.

TR	$TR(ES)_3$ (150-400°C)		$TR_2(SO_4)_3$ (560 - 850°C)		$TR_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$ (550-1180°C)		$TR_2O(SO_4)_2$ (550-1120°C)		$TR_2O_2SO_4$ (550-1050°C)		$TR_2O_2SO_4$ (1020-1300°C)		TR_2O_3 (1120-1300°C)	
	Calc.	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**	**Calc.**	**Exp.**
La	89,7	90,5	55,0	56							40,1	40,3		
Pr	88,1	89,7	54,8	55,3							41,3	39,5		
Nd	92,9	90,4			44,1	44,3							32,3	35,3
Sm	89,9	89,1			43,9	43,7							32,5	35,7
Eu	89,9	83,6					44,9	44,1					30,7	32,3
Gd	89,9	87,6					47,6	46,0					32,8	34,9
Tb	90,2	88,9							41,0	43,0			33,5	35
Dy	91,6	93,6			47,3	47,4							35,6	37,2
Ho	95,4	97,4					53,5	52,5			45,5	42,5		
Er	93,2	93,9					52,0	51,1			43,9	43,9		
Tm	93,2	90,5							43,0	43,0			35,2	35,1
Yb	91,7	88,2							42,0	42,0			34,8	34,5
Lu	84,8	83,1	53,0	51,0									32,9	33,5
Y	88,4	88,9							33,0	33,0			24,3	24,3

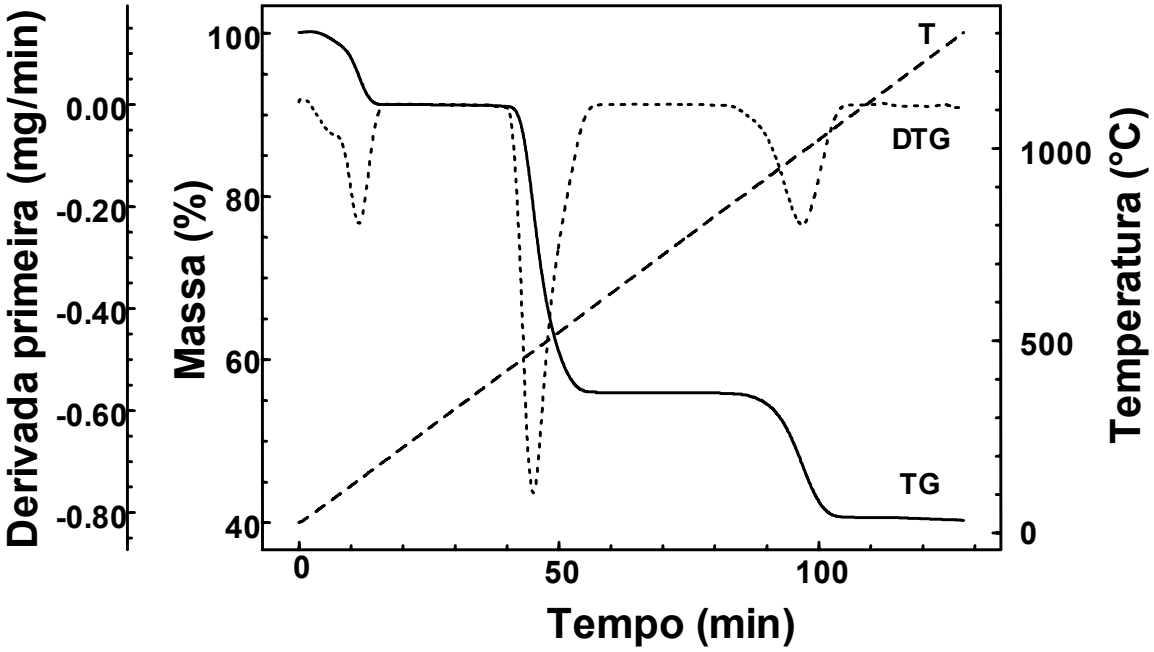

Figura 4.25: Curvas TG/ DTG do La $(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

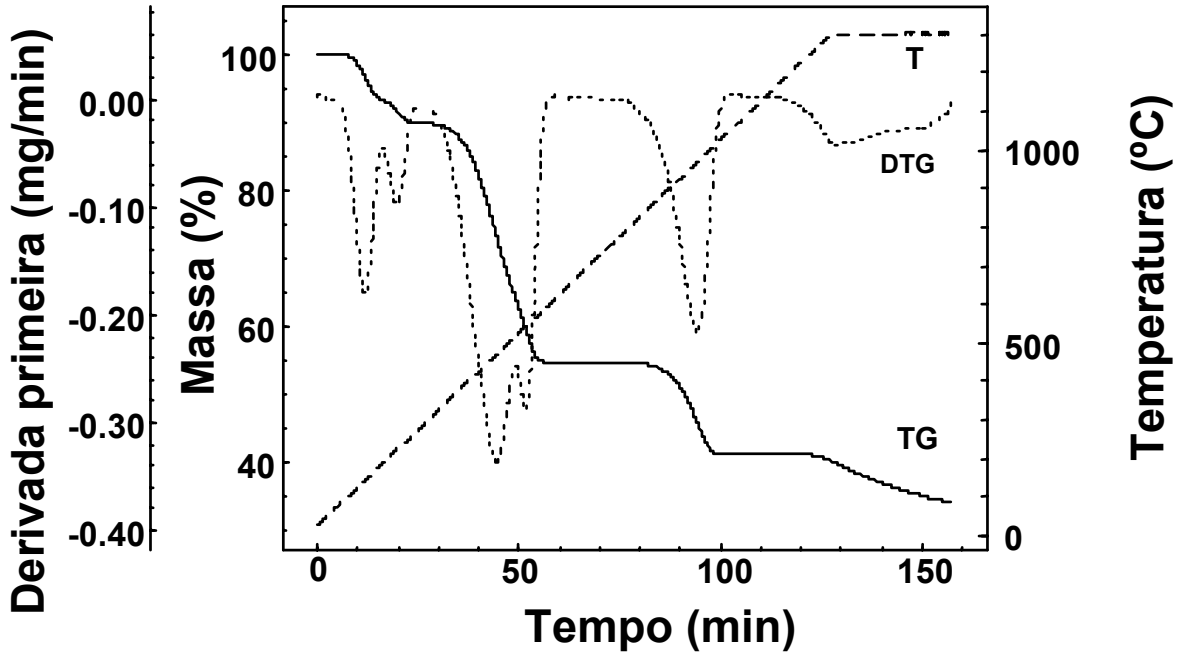

Figura 4.26: Curvas TG/ DTG do $Pr(ES)_3.3,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

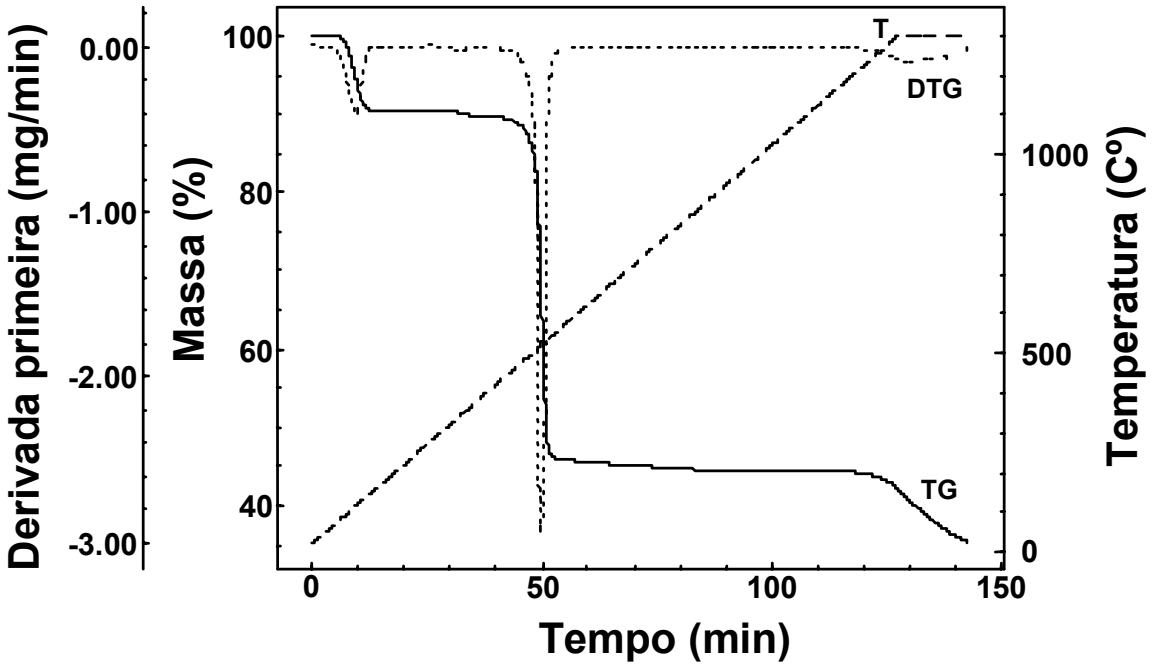

Figura 4.27: Curvas TG/ DTG do $Nd(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

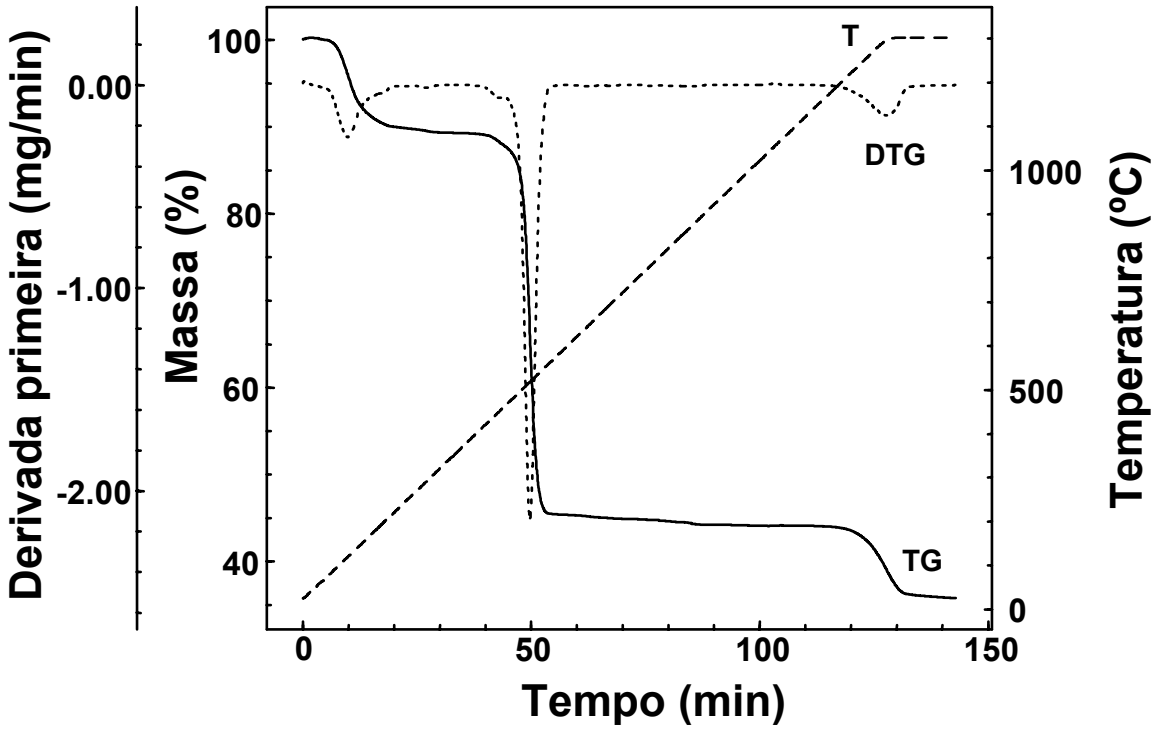

Figura 4.28: Curvas TG/ DTG do $Sm(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

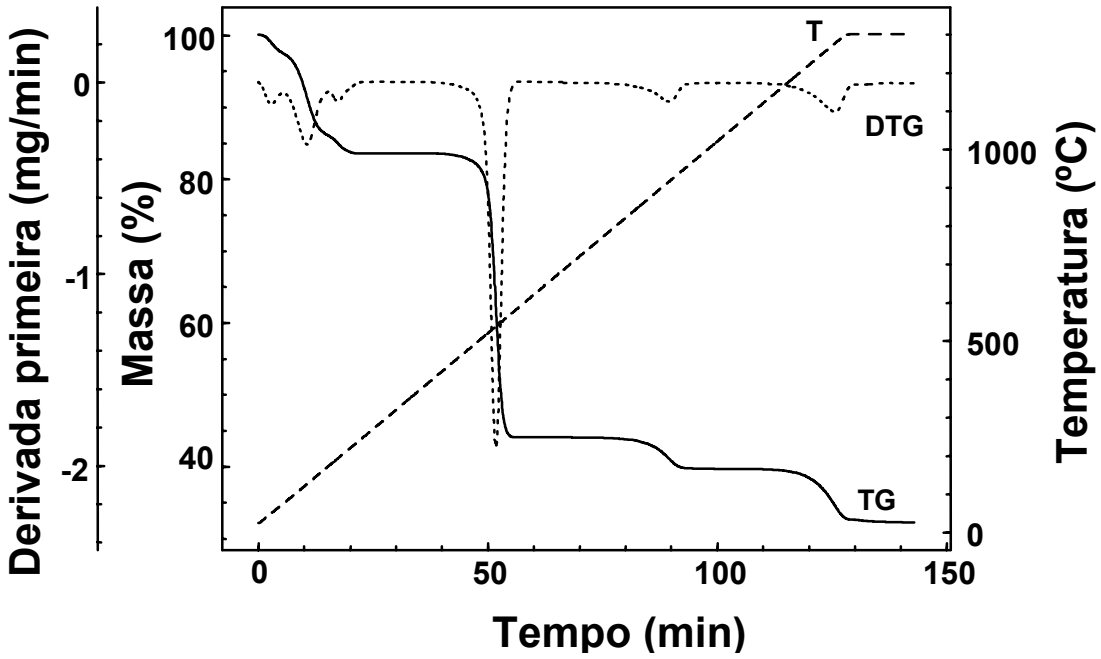

Figura 4.29: Curvas TG/ DTG do $Eu(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

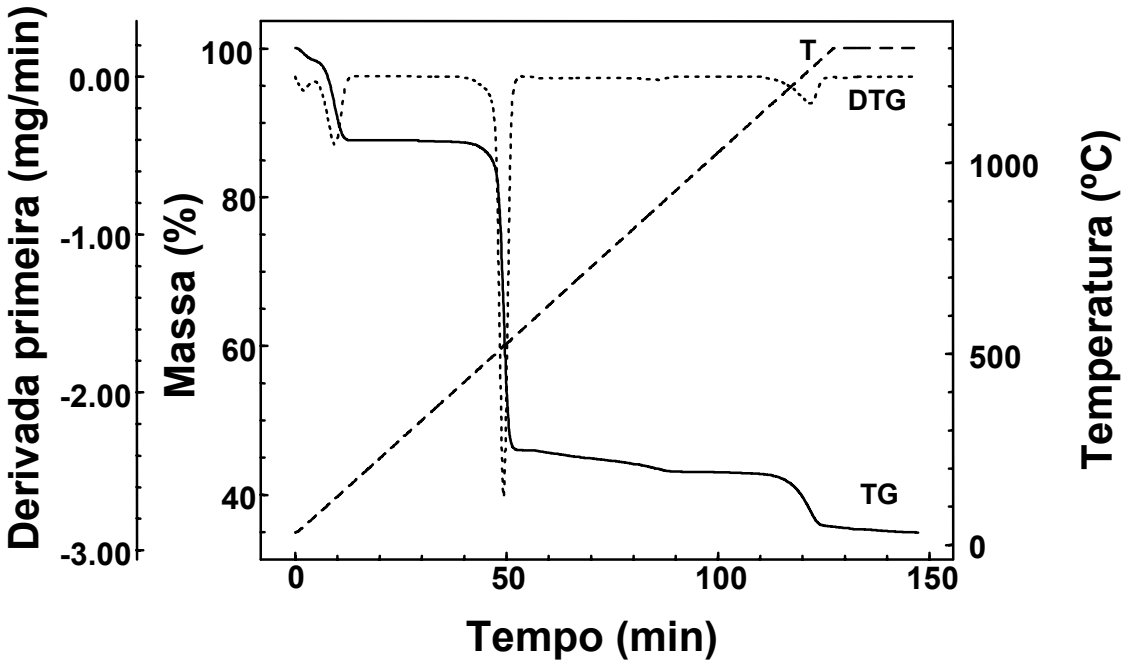

Figura 4.30: Curvas TG/ DTG do $Gd(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

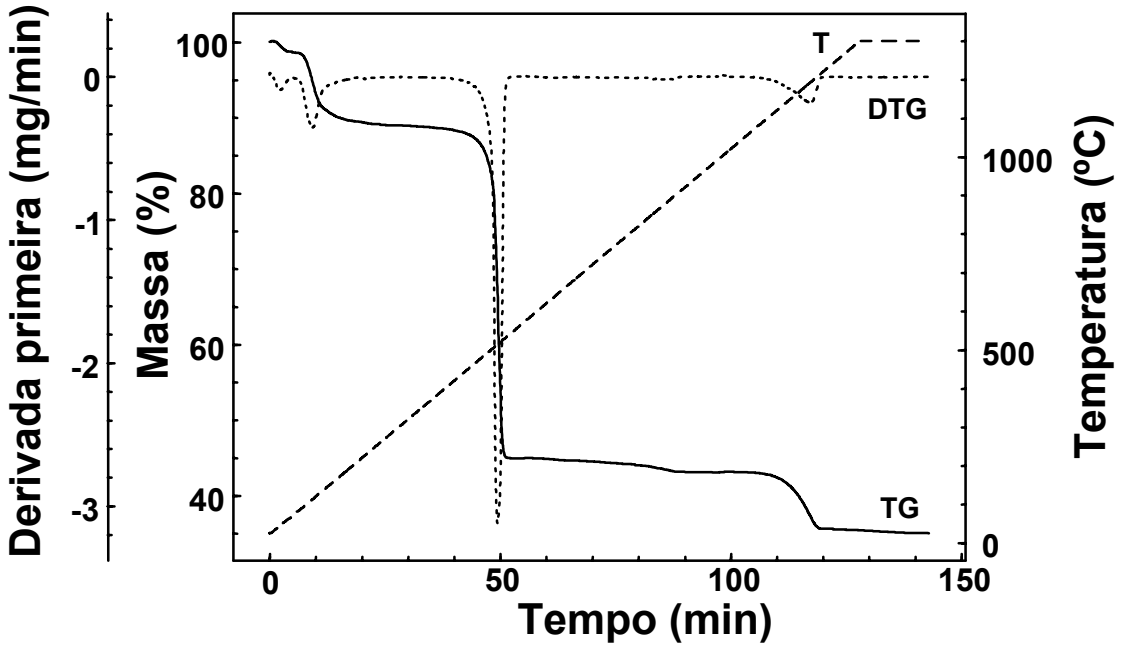

Figura 4.31: Curvas TG/ DTG do $Tb(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

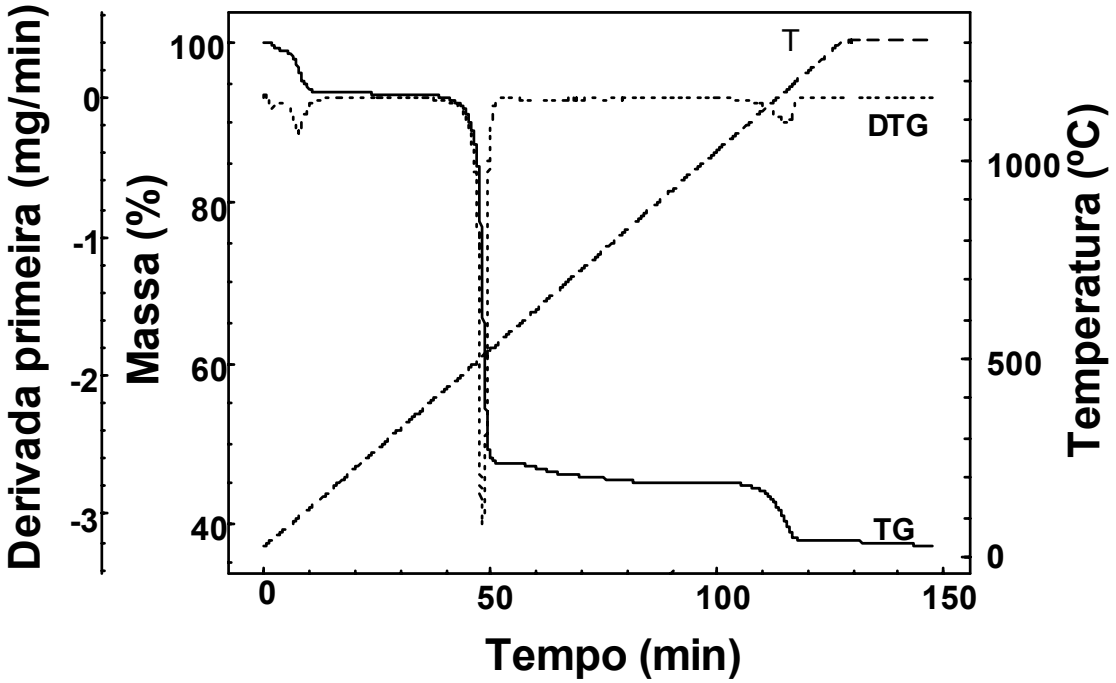

Figura 4.32: Curvas TG/ DTG do $Dy(ES)_3.2,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

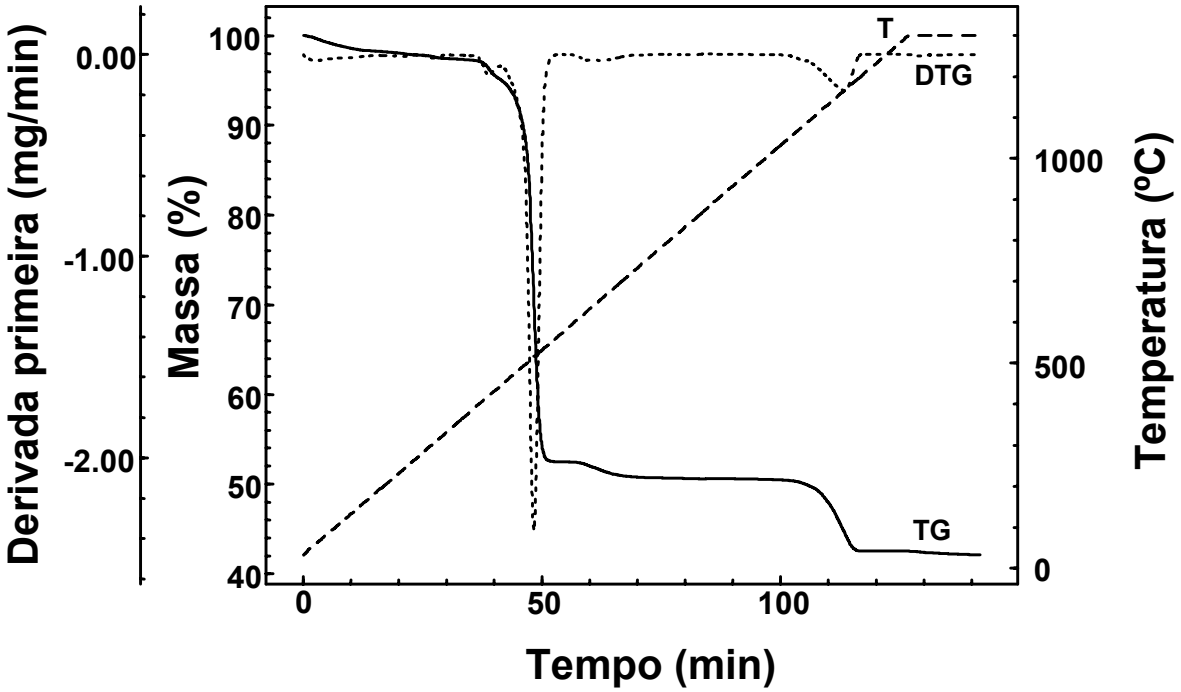

Figura 4.33: Curvas TG/ DTG do $Ho(ES)_3.1,3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

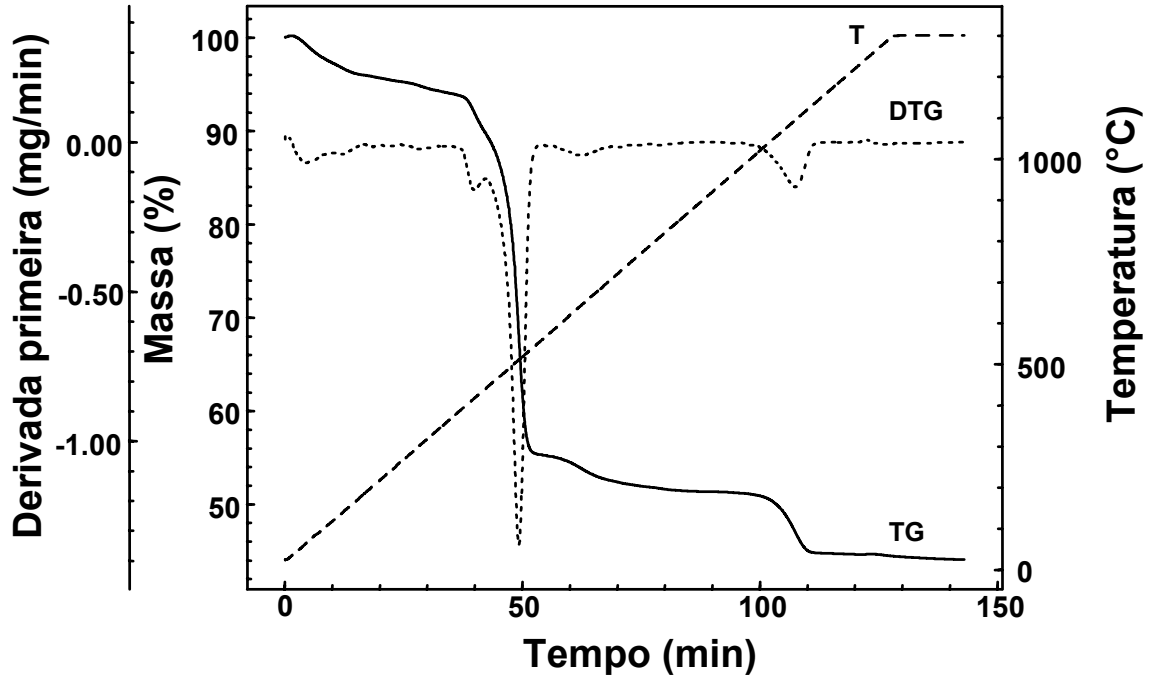

Figura 4.34: Curvas TG/ DTG do $Er(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

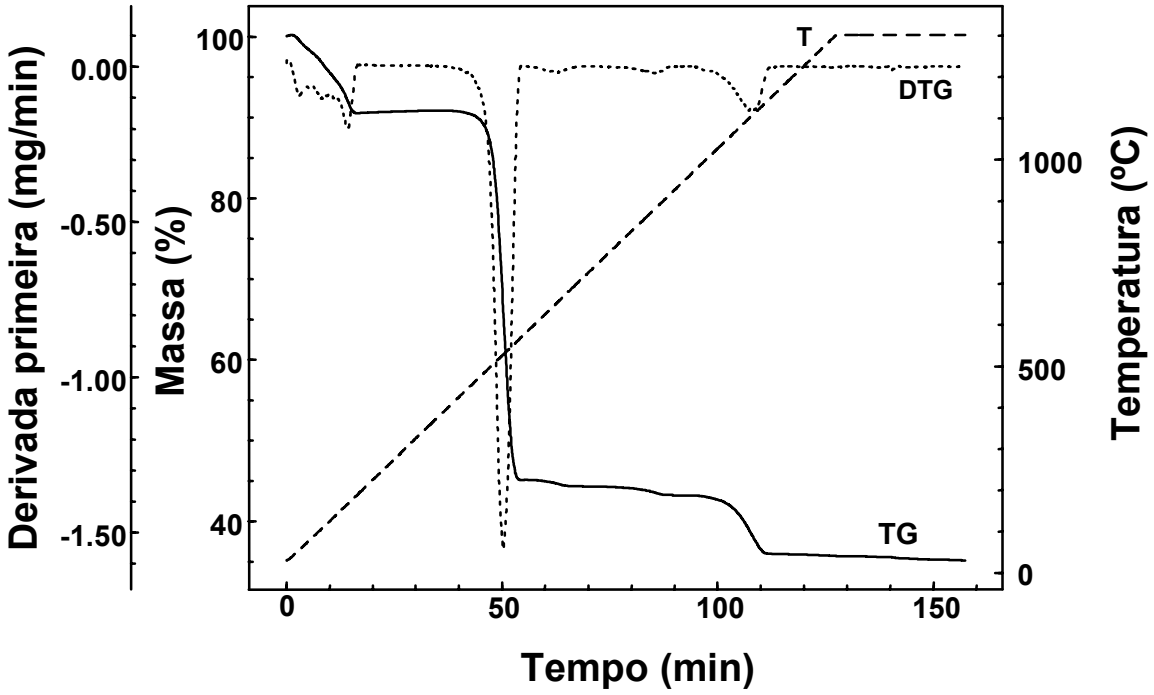

Figura 4.35: Curvas TG/ DTG do $Tm(ES)_3.2\ H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

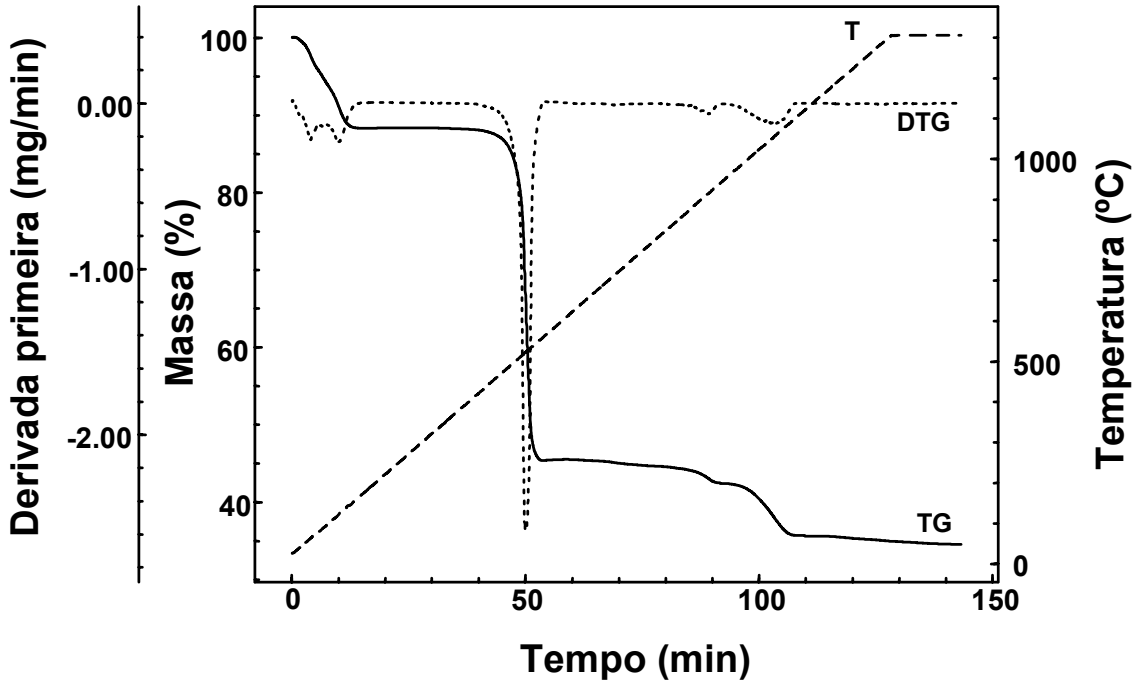

Figura 4.36: Curvas TG/ DTG do $Yb(ES)_3.2{,}5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

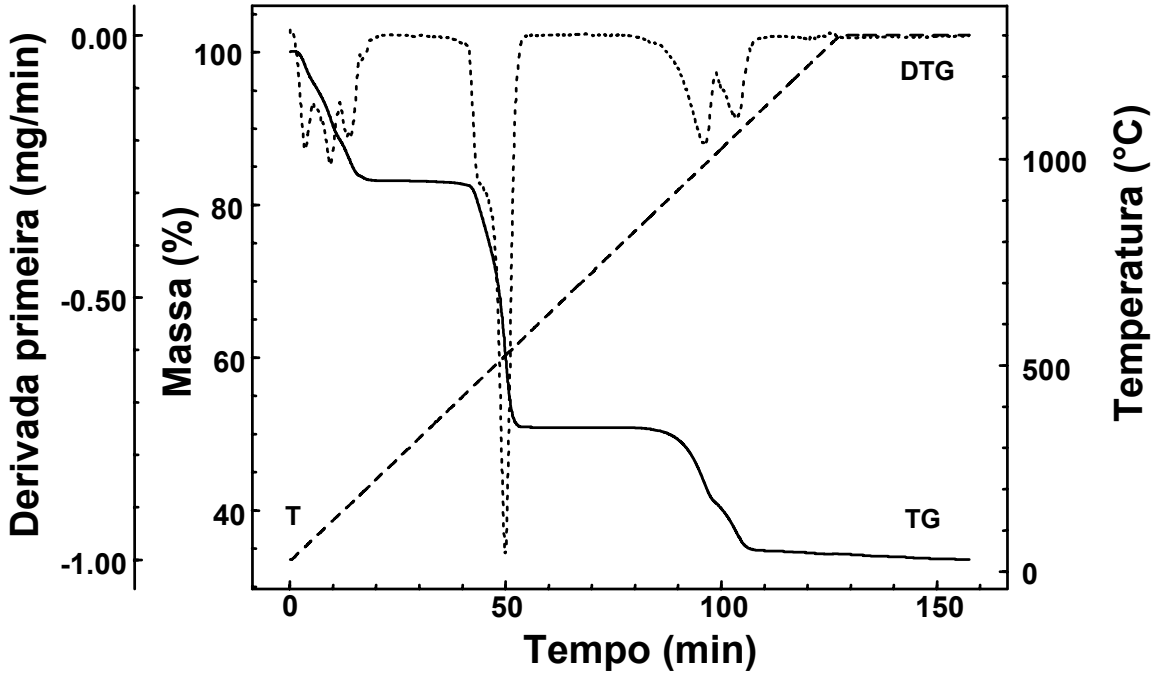

Figura 4.37: Curvas TG/ DTG do $Lu(ES)_3.5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

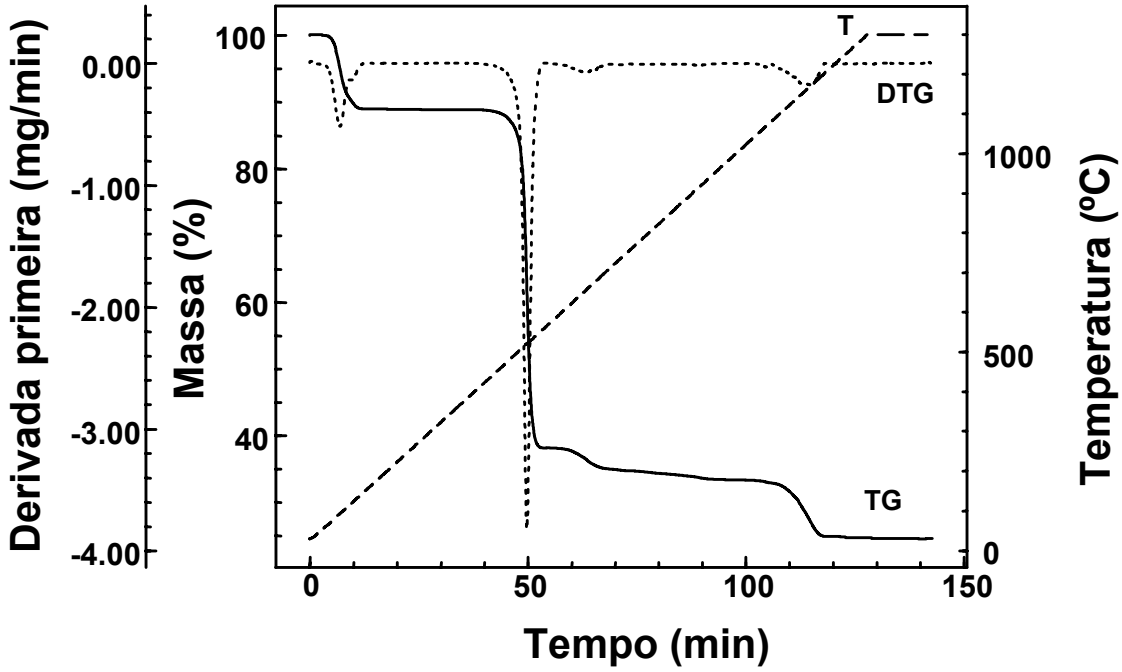

Figura 4.38: Curvas TG/ DTG do $Y(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10ºC min^{-1}.

4.5.3. Obtenção e caracterização dos intermediários

A partir da temperatura definida pelas curvas termogravimétricas foi possível isolar os compostos intermediários e/ou finais para alguns compostos escolhidos como representativos nas temperaturas de 600, 700, 950, 1000, 1150 e 1300°C. Os produtos foram caracterizados por teste qualitativo por via úmida, empregando sal de Ba^{2+} em meio HCl dil., espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios X pelo método do pó.

Parte das amostras dos intermediários e/ou produtos finais isolados foi tratada com HCl. A solução obtida na dissolução ao ser tratada com gotas de solução de íons Ba^{2+}mostrou a precipitação de $BaSO_4$, indicando a presença de espécies sulfatos em todos os casos.

As Figuras 4.39 a 4.42 ilustram os espectros de absorção dos produtos de decomposição térmica dos etanossulfonatos de La, Sm, Tb e Y, isolados em determinadas temperaturas, como representativos da série. Os espectros no infravermelho, registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, indicam bandas de absorção na região entre 3600 a 3000 cm^{-1}, 1630 a 1637 cm^{-1}, respectivamente, características de estiramento e deformação do grupo hidroxila da molécula de água, devido à absorção de umidade quando o produto é retirado da termobalança. Na faixa de 1207 e 1059 cm^{-1}, aparece um triplete de bandas relativas ao grupo sulfato. Esta evidência está de acordo com as considerações de *Surgutskii, 1968*. Na faixa de 590 a 670 cm^{-1}, aparecem bandas absorção características do agrupamento SO_4 presente em espécies sulfatos e/ou oxisulfatos. Resultados similares foram encontrados por *Santos, 1998* para produtos de decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de terras raras. A Tabela 4.9 lista as principais freqüências vibracionais observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos de decomposição térmica dos $TR(ES)_3.xH_2O$, representativos da série.

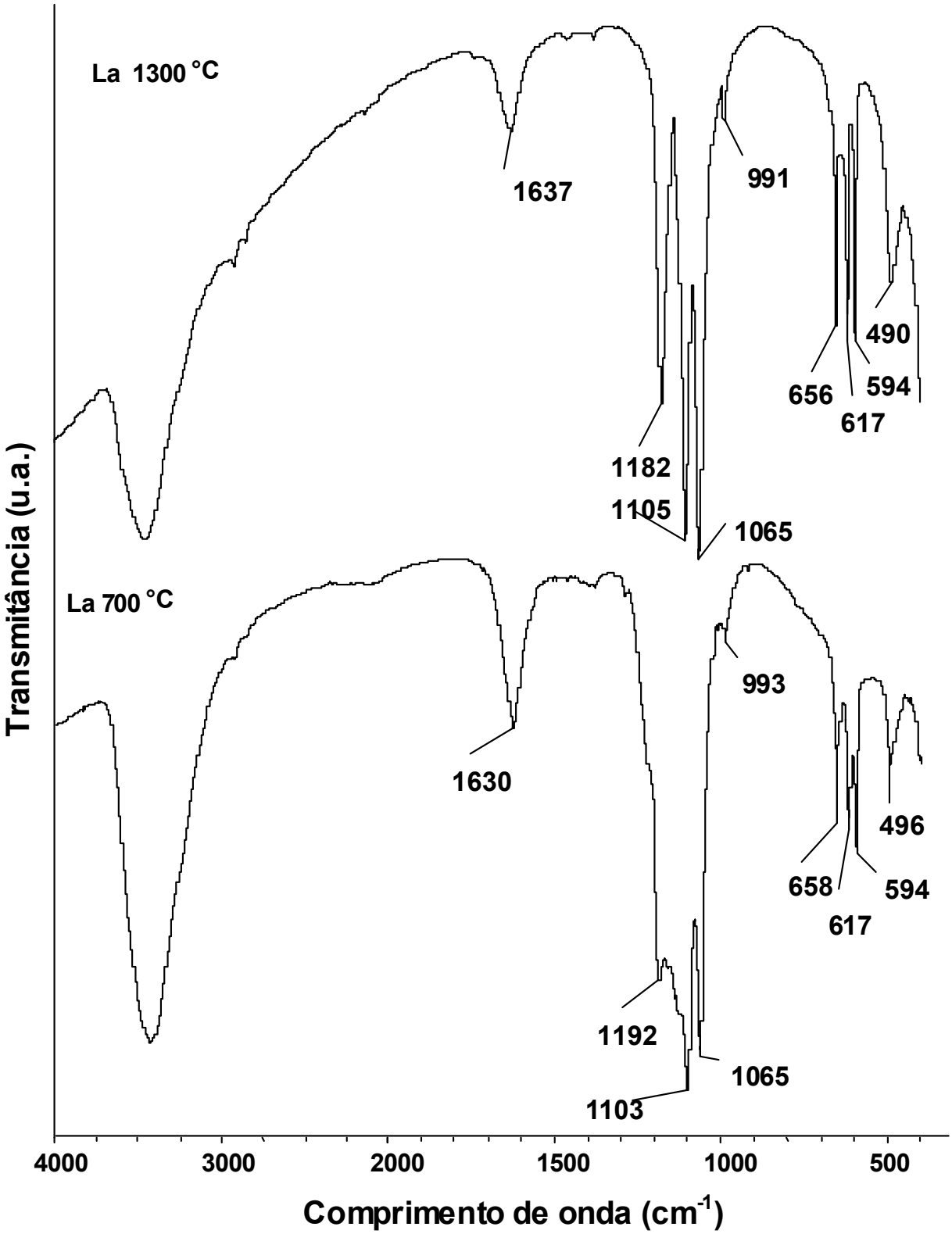

Figura 4.39: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do $La(ES)_3.3H_2O$ como epresentativo da série.

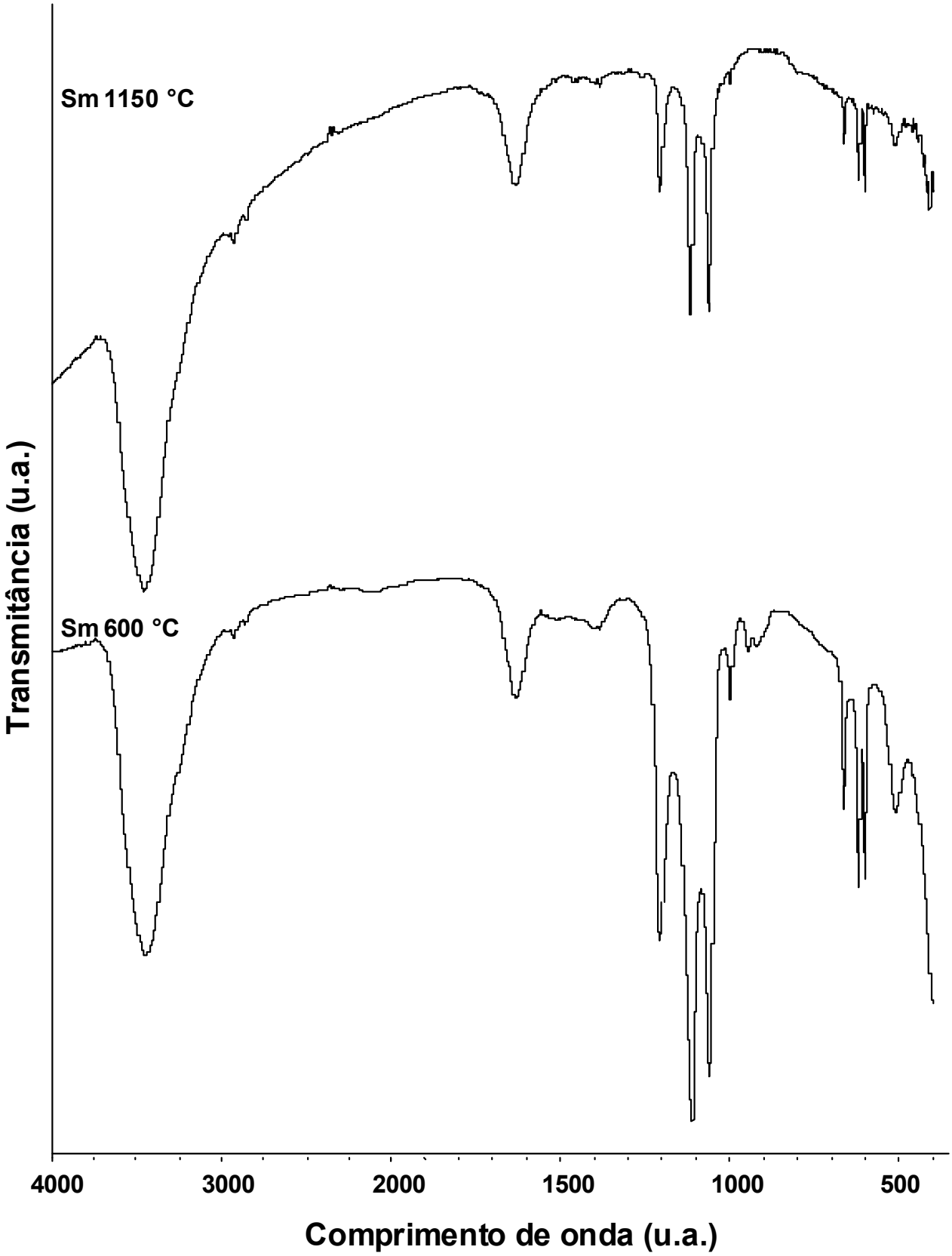

Figura 4.40: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do $Sm(ES)_3.3H_2O$ como epresentativo da série.

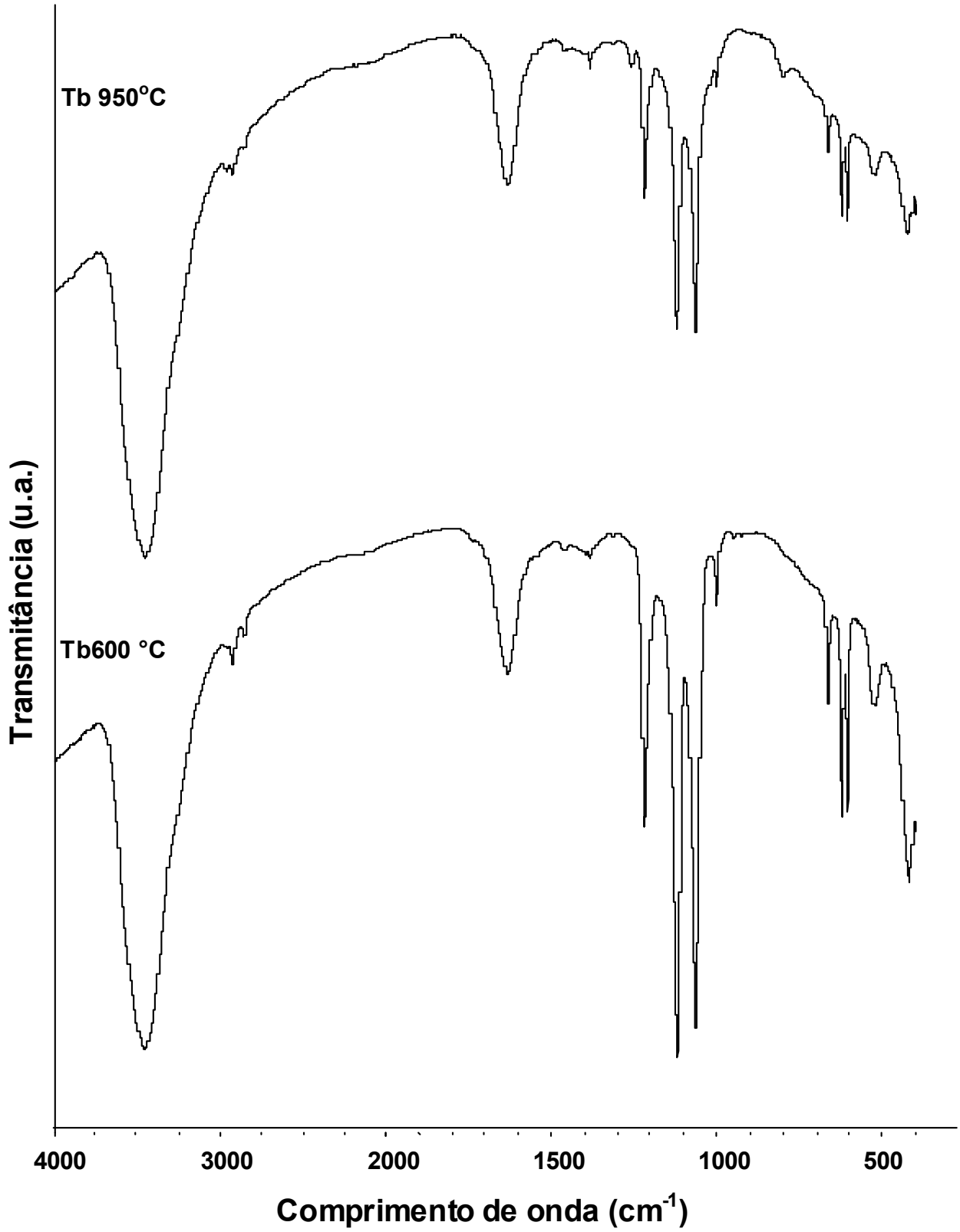

Figura 4.41: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do $Tb(ES)_3.3H_2O$ como representativo da série.

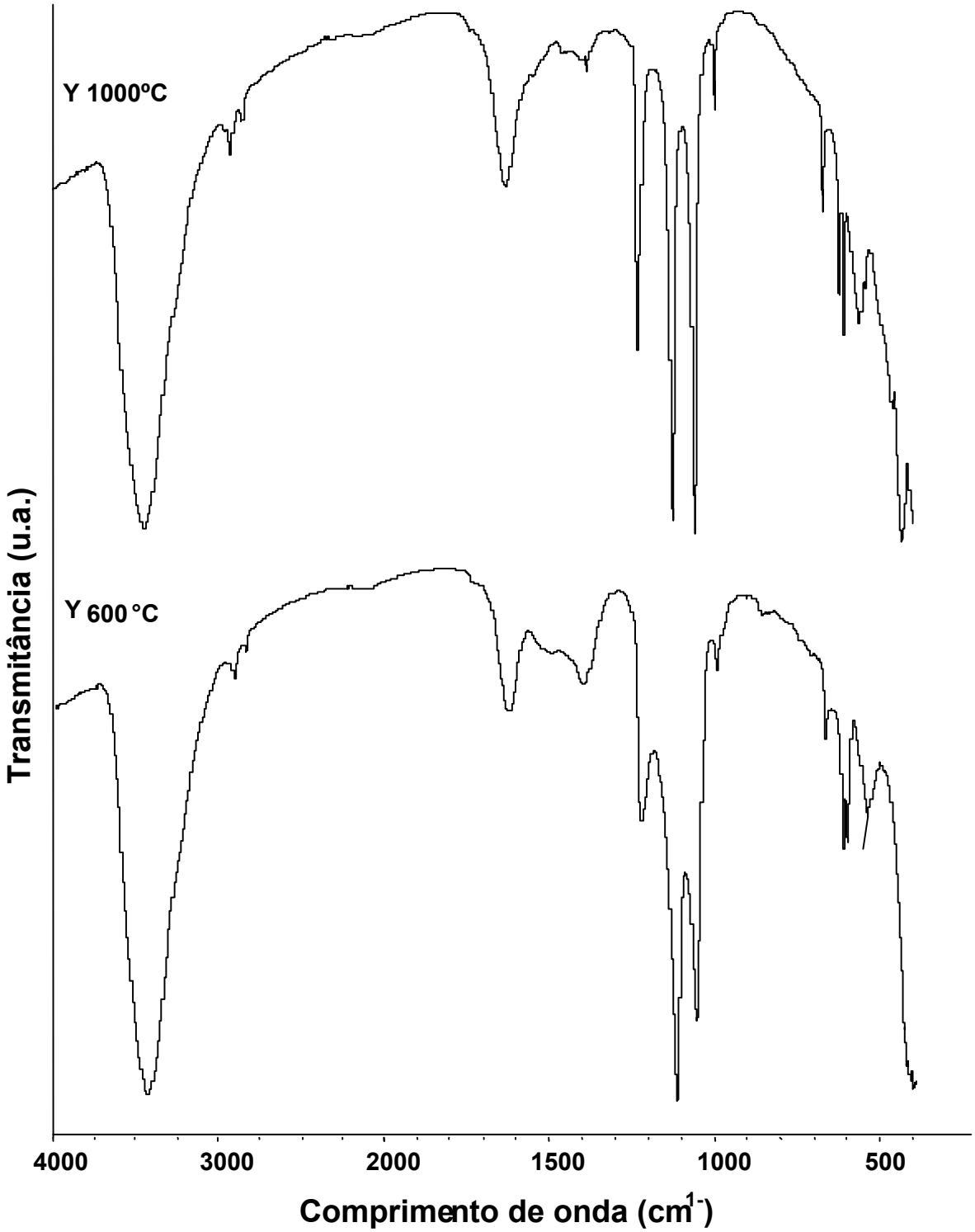

Figura 4.42: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do $Y(ES)_3.3H_2O$ como representativo da série.

Tabela 4.10: Principais freqüências vibracionais observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos de decomposição térmica dos $TR(ES)_3.xH_2O$ representativos da série.

TR-T°C	ν(OH)	δ(OH)	$\nu_{ass}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	$(\delta_s + \delta_{ass})SO_3$
La-1300ºC	3421	1637	1182	1105 1065	656 617 594
La-700ºC	3421	1630	1192	1103 1065	658 617 594
Sm-1150ºC	3416	1633	1207	1117 1061	663 619 600
Sm-600ºC	3416	1632	1207	1113 1059	663 619 600
Tb-950ºC	3423	1633	1219	1120 1063	619 604
Tb-600ºC	3423	1635	1219	1119 1063	619 604
Y-1000ºC	3424	1632	1232	1126 1059	619 607
Y-600ºC	3424	1633	1232	1124 1065	621 606

Os difratogramas de raios X dos intermediários dos compostos de La, Sm, Tb e Y encontram-se na Figura 4.43. A partir dos resultados de difração de raios X, método de pó foi possível mostrar que os compostos intermediários como também os produtos finais apresentam baixa cristalinidade. Porém, a comparação desses difratogramas com aqueles apresentados por *Santos, 1998* permite inferir que os produtos de decomposição térmica apresentam espécies sulfatos. A formação desses intermediáriosfoi proposta inicialmente, por cálculos de perda de massa a partir das curvas TG/DTG, como oxissulfatos de diferentes estequiometrias e óxido dos respectivos metais. Os resultados relativos aos espectros de absorção na região do infravermelho colaboram com estas conclusões.

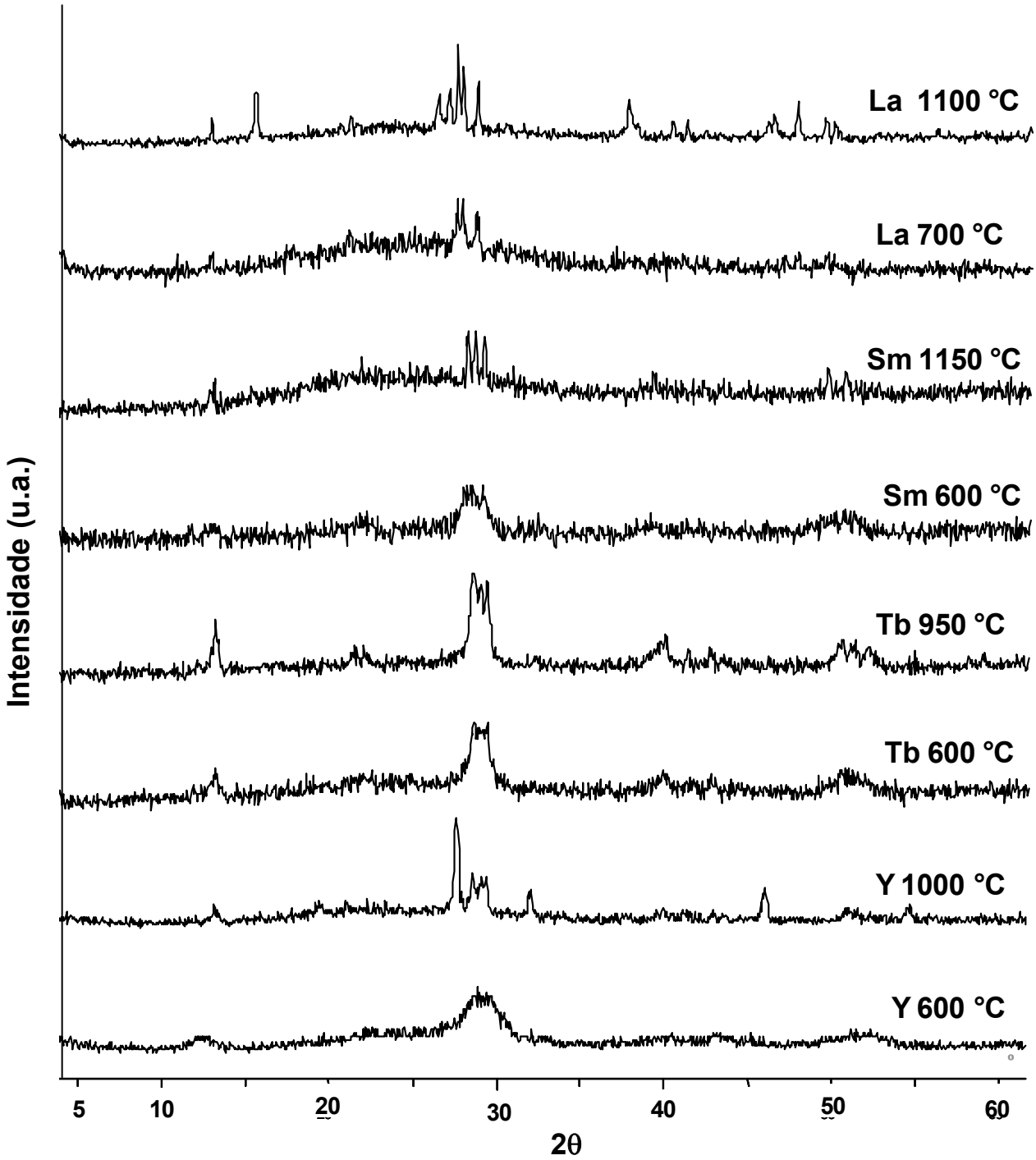

Figura 4.43: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de terras raras representativos da série em diferentes temperaturas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os compostos foram sintetizados e obtidos no estado sólido, apresentando coloração característica dos respectivos óxidos. Notou-se um alto grau de higroscopicidade no decorrer da série.

As técnicas empregadas no processo de caracterização possibilitaram obter resultados significativos. Os dados de espectroscopia e medidas de condutância nos permitiu indicar a coordenação do ânion ES^- com o cátion TR^{3+}. A espectroscopia nos permitiu também verificar a presença de moléculas de água nos compostos, confirmando que todos foram obtidos na forma hidratada. A difração de raios X, método de pó possibilitou agrupar os compostos em sete classes isomorfas. Não foi possível determinar a estrutura, pois no banco de dados utilizados não constam informações sobre o ácido e os compostos sintetizados.

O estudo de desidratação, a partir das curvas TG/ DTG e DSC, mostrou a presença de eventos endotérmicos, onde a entalpia varia durante toda a série. A faixa de temperatura que foram libertadas as moléculas de água indicou a possibilidade de se tratar de água de hidratação. Comparando os resultados da decomposição térmica e os espectros no infravermelho dessas espécies, nota-se que no final do processo, ainda se observa, nos espectros, a presença de bandas correspondentes ao grupo sulfato. A grande maioria dos compostos se decompõe formando o respectivo óxido. A formação de espécies sulfatos durante a decomposição térmica indica que é possível obter dioxisulfeto por redução das espécies oxisulfatos sob atmosfera de H_2.

6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

A partir do presente estudo podem-se criar novas possibilidades de pesquisas. Em vista disso, seguem algumas sugestões.

- Obtenção de monocristais para a determinação de estruturas das espécies.
- Utilizar a análise térmica diferencial (DTA) para melhor caracterizar os eventos térmicos que ocorrem quando da decomposição dos sais anidros.
- Estudar a cinética de decomposição térmica dos sais anidros, buscando entender as diferenças nos processos ao longo da série.
- Estudar a viabilidade de caracterização dos voláteis formados durante o processo de decomposição térmica dos etanossulfonatos.
- Realizar ensaios termogravimétricos com atmosferas gasosas redutoras (H_2, CO) visando à obtenção de dioxisulfetos de terras raras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO,A. Química e Tecnologia das Terras Raras**. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/CNPq) série Tecnologia Mineral**, v.66, p.1-212, 1994.

ALLINGER, N.L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Organic Chemistry.** Rio de Janeiro: LTC, 1976. p. 747-751.

ARNAUD, S.V. **"p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em Diferentes Atmosferas"**. 1998, Tese de doutoramento. IQ-USP. São Paulo.

BELLAMY, L.J. **The infra-red Spectra of complex Molecules**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1975.

DUVAL,C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis.** 2.ed. New York: Elisevier, 1963.

FORMOSO, M.L.L.; TRESCASES, J.J.;DUTR,C.V.;GOMES,C.B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda. 1984.

GEARY,W.J. The use of conductivity measurements inorganic solvents for the Characterization of coordination compounds. **Coordenation Chemistry Reviews**, 1971, v.7, 81-122.

GIOLITO,I.; IONASHIRO,M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. **Cerâmica**, v.34, p.163-164, 1988.

GREENWOOD, N. M; EARNSHAW, A; **Chemistry of the Elements,** Peramon Press: Great Britain, 1984.

HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, aplication and problems**. 1.ed, London: Champman & Hall, 1995. p.286.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica***,* v.26, n.121, 17-24, 1980.

JONES,J.C. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f.** Porto Alegre: Bookman, 2001. p.13.

KEATTCH, C. J.;OLLIMORE. D. **On Introduction to Thermograimetriy.** 2.ed. Grest Britain: Heyden & Son Ltda, 1975.

MACKENZIE, R. Nomenclature for Thermal Analysis IV (Recommendations 1985), **Pure Appl. Chem.** v. 57, p.1738, 1985.

MCNAUGHTAN,J.L.; MORTIMER,C.T. Diferential Scaning Calorimetry Perkin Elmer, Norwalk, extraído de **"IRS, Physical hemostry"** série 2, v. 10, 1975.

MATOS, J.R. **"Estudo comparative dos compostos de adição entre metanossulfontatos de lantanídeos (III) e aminóxidos aromáticos como ligantes"**. 1989, Tese de doutoramento. IQ-USP. São Paulo.

MATOS,J.R.; MACHADO,L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MOELLER, T. **Quimica inorgánica : texto superior para uso de los estudiantes de las facultades de ciencias y escuelas de ingenieria.** 3.ed. Barcelona : Reverte, 1961.p. 796 - 782.

MOELLER,T. The Chemistry of the Lanthanides. **Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry**. New York: Pergamon Press, v.26, 1975.

MOURA,M. **Fundamentos de Química Orgânica**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1980. p. 1486 – 149.

OTOSUKA, K.; NAKAJIMA, T. Partial Oxidation of Methane Over Rare Earth Metal Oxides Using N_2O and O_2 as Oxidants. **InorganicaChimica Acta**. 1986, v.117,p. 27-28.

RAO,C.N. **Chemical Applications of Infrared Spectroscopy**. New York: Academic Press, 1963, v.117, p. 27-37.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed. SÃO PAULO: Bookamn Companhia, 2002, p. 342-349, 620-645.

SZABADVARY,F; BUZÁH-GERE, É. Historical development of thermoanalytical methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.15, n. 2, p.389 - 398, 1979.

VOGEL, A. I. **Análise Orgânica Qualitativa**. 3.ed. São Paulo: Livro Técnico S. A. Indústria e Comércio, 1986. p. 583-593.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**, 3.ed, New York: Willey, 1986.

YUEN,H.K; MAPPES G. W. An automated system for simultaneous thermal analysis and mass spectrometry. Part II. Combination with gas chromatography/mass spectrometry. **Thermochimica Acta**, v.70, p.269-281, 1983.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Ana Carolina Ribeiro Gomes

São Bernardo do Campo, 05 de novembro de 1980.

EDUCAÇÃO

Colégio Barão de Mauá (1997)

FASB – Faculdade São Bernardo do Campo

Superior em Licenciatura Plena em Ciências com Habilitação em Química e Bacharelado (2002)

OCUPAÇÃO

Preparadora Química

Faculdade de São Bernardo do Campo

Período: 2003 – atual.

Professora de Ciências

Colégio Sapiens

Período: 02/ 2004 – atual.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Apresentação do trabalho “Estudo do Comportamento Térmico de Etanossulfonatos de Metais Alcalinos Terrosos – parte 1” na forma de pôster durante o IV Congresso Brasileiro e 2º Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, no período de 11 a 14 de abril de 2004.

Apresentação do trabalho “Visões de Professores e Licenciandos em Química sobre: Ser bom professor” na forma de pôster durante a 57º Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência realizada na Universidade Estadual do Ceará - Fortaleza, no período de 17 a 22 de julho de 2005.

Apresentação do trabalho “Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Etanossulfonatos de Terras-Raras” na forma de pôster durante o V Congresso Brasileiro e 3º Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria em Poços de Caldas – MG, no período de 02 a 05 de abril de 2006.