UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ANA CAROLINA RIBEIRO GOMES

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de etanossulfonatos de terras raras

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 02/03/2007

ANA CAROLINA RIBEIRO GOMES

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de etanossulfonatos de terras raras

Dissertação/Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química Analítica.

Orientador(a): Prof(o). Dr(o). Jivaldo do Rosário Matos

Ana Carolina Ribeiro Gomes

Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de etanossulfonatos de terras raras

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química Analítica

Aprovado er	m:
Banca Exar	ninadora
Prof. Dr.	
Prof. Dr.	
Assinatura:	
Prof. Dr.	
Assinatura:	

Dedico este trabalho aos meus pais, Diva e Valter, as minhas Irmãs e as minhas sobrinhas, que são a razão do meu desenvolvimento profissional e pessoal e que sempre me apoiaram em todas as minhas ações, inclusive nas horas difíceis e nas minhas ausências.

Dedico ao meu orientador Dr. Jivaldo, aos Diretores

da Faculdade de São Bernardo do Campo, Sr

Ariovaldo e Sra. Luciana e a Supervisora dos

Laboratórios, Prof Dra. Márcia Guekezian, pelo

incentivo e pela crença na minha capacidade de

desenvolver este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pela orientação e pela oportunidade que me deu para o desenvolvimento deste trabalho.

A Faculdade de São Bernardo do Campo, por confiar e apoiar para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Instituto de Química e a seus Professores, por me receberem e me orientarem nas disciplinas necessárias à elaboração deste trabalho.

Aos funcionários da Central Analítica do IQ-USP pelos resultados de análise elementar.

A Oxiteno S/A Indústria e Comércio pelos resultados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Ao Prof. Dr. Flávio do Instituto de Geociências-USP pelos medidas de difração de raios X.

Aos amigos da Secretaria e do Laboratório de Química da FASB, em especial à Rosemeire, Rosana, Vivian e Urani, pela colaboração

Aos amigos do LATIG – USP, em especial a Nara, Luís e Cláudia, que me ajudaram no desenvolvimento das técnicas termoanalíticas.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	x
Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xv
Lista de abreviaturas e siglas	xvii
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Geral	1
1.2.2. Específicos	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.1. Terras Raras	3
2.2. Ácido Etanossulfônico	6
2.3. Análise Térmica	7
2.3.1. Termogravimetria (TG)/ Termogravimetria derivada(DTG)	11
2.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	15
3. MATÉRIAS E MÉTODOS	18
3.1. Matérias Primas	18
3.2. Síntese dos etanossulfonatos de terras raras	19
3.3. Métodos de Caracterização	20
3.3.1. Análise Elementar	20
3.3.2. Titulação Complexométrica dos Íons TR ³⁺	21
3.3.3. Medidas de condutância eletrolítica molar	21
3.3.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	21

3.3.5. Difratometria de Raios X (DRX)	22
3.3.6. Estudo Termoanalítico	22
3.3.6.1. Termogravimetria(TG)/TermogravimetriaDerivada (DTG)	22
3.3.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	23
4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES PARCIAIS	24
4.1. Aspectos gerais e a estequiometria dos compostos	24
4.2. Condutância eletrolítica molar	24
4.2.1. Introdução	24
4.2.2. Medidas de condutância dos compostos	25
4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	27
4.3.1. Introdução	27
4.3.2. Espectros de absorção dos compostos	29
4.4. Difratometria de raios X	33
4.4.1. Introdução	33
4.4.2. Difratogramas dos compostos	36
4.5. Estudo termoanalítico	42
4.5.1. Estudo do processo de desidratação	42
4.5.2. Estudo do processo de decomposição térmica dos sais anidros	50
4.5.3. Obtenção e caracterização dos intermediários	60
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
6. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
SÚMULA CURRICULAR	72

RESUMO

Este trabalho consiste na síntese, caracterização e estudo da decomposição térmica de etanossulfonatos de terras raras, abordando aspectos relativos à etapa de desidratação e decomposição térmica dos sais anidros. As reações entre o ácido etanossulfônico e os óxidos de terras raras, em meio aquoso, permitiu obter os etanossulfonatos de terras raras, com fórmula geral mínima TR(C₂H₅SO₃)₃.xH₂O, sendo TR = La ao Lu e Y, exceto o Ce, com x variando de 1,3 a 5. Esta estequiometria foi proposta a partir dos resultados de análise elementar associados aos de termogravimetria.

O estudo do comportamento térmico dos compostos foi realizado empregando a TG/DTG sob atmosfera dinâmica de N_2 e ar, com razão de aquecimento de 5° C min⁻¹ para a etapa de desidratação e 10° C min⁻¹ para a etapa de decomposição térmica dos sais anidros. Os eventos térmicos foram evidenciados nas curvas DSC (etapa de desidratação) por picos no sentido endotérmico e estão em concordância com as variações de massa indicadas na TG/DTG.

As curvas TG/DTG mostraram eventos sobrepostos, característicos da saída de vários voláteis simultaneamente durante a decomposição térmica das espécies anidras. Na etapa de desidratação, os resultados de análise térmica indicam que ao longo da série as moléculas de água apresentam diferentes formas de ligação.

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiu verificar uma grande similaridade entre os compostos e que as espécies são hidratadas. Os desdobramentos e deslocamentos de algumas bandas de absorção são indicativas da alteração na forma de interação da espécie ES⁻ com os íons TR³⁺ em relação a espécie no ácido livre. A técnica de difração de raios X indicou que os compostos são cristalinos e permitiu separá-los em sete classes isomorfas. A caracterização dos produtos intermediários da decomposição térmica dos sais anidros permitiu inferir a presença de espécies sulfatos, que em alguns casos só se decompõe acima de 1300°C.

Palavras-chave: ácido etanossulfônico, etanossulfonatos e terras raras, análise térmica, decomposição térmica de sais inorgânicos.

Abstract x

ABSTRACT

This work consists of the synthesis, characterization and study of thermal decomposition of rare earth ethanessulfonates, approaching relative aspects to the stage of dehydration and thermal decomposition of the anhydrous salts. The reactions between ethanessulfonic acid and rare earth oxides, in aqueous medium, allowed to get the rare earth ethanessulfonates of, with general formula minimum TR $(C_2H_5SO_3)_3.xH_2O$, where, TR = La to Lu and Y, except Ce, with x varying 1,3 to 5. This stoichiometry was proposal from the results of elemental analysis associates to thermogravimetry. The study of the thermal behavior of compounds it was carried through using the TG/DTG under dynamic N₂ and air atmosphere, with heating rate of 5°min⁻¹ for dehydration stage and 10°min⁻¹ for thermal decomposition stage of the anhydrous salts. The thermal events had been evidenced in DSC curves (dehydration stage) for peaks in the endothermic direction and are in agreement with the loss mass indicated in TG/DTG curves. TG/DTG curves had, simultaneously, shown events overlapped, characteristic of the release of some volatile during the thermal decomposition of the anhydrous species. In the dehydration stage, the results of thermal analysis indicate that throughout the series the water molecules present different forms of bond. Infrared spectroscopy technique allowed to verify a great similarity between compounds and that the species are hydrated. The unfoldings and shifts of some absorption bands are indicative of the alteration in the interaction form of ES⁻ species with TR³⁺ (ons in relation ES⁻ species in the free acid. X rays diffraction technique indicated that the compounds are crystalline and it allowed to classify in seven isomorph series. The characterization of the intermediate products of the thermal decomposition of the anhydrous salts allowed to infer the presence of sulfate species, in some cases, exactly above of the 1300°C.

Keywords: ethanessulfonic acid, rare earth ethanessulfonates, thermal analysis, thermal decomposition of inorganic compounds.

<u>Lista de Figuras</u> xi

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 2.1: Raio iônico das terras raras (TR³+).	5
Figura 2.2: Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por Análise Térmica.	8
Figura 2. 3: Estudos que podem ser desenvolvidos por Análise Térmica.	9
Figura 2.4: Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica; b) TG quase-isotérmica; c) TG dinâmica ou convencional. (MATOS, 2004)	12
Figura 2.5: Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min $^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ de uma amostra de $\text{CaC}_2\text{O}_4.\text{H}_2\text{O}.$	14
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 N2 (50mLmin-1) e m = 9,39 mg	15
Figura 3.1: Fluxograma de síntese dos etanossulfonatos de terras raras a partir dos óxidos.	19
Figura 3.2: Fluxograma das técnicas utilizadas na caracterização dos etanossulfonatos de terras raras e suas respectivas finalidades.	20
Figura 4.1: Espectros de absorção na região do IV do $La(ES)_3.3H_2O$ e do ácido etanossulfônico.	30
Figura 4.2: Espectros de absorção na região do IV dos $TR(ES)_3.xH_2O$ (TR – La, Sm, Tb, Y e Lu).	31
Figura 4.3: Difração de raio X por um cristal	34
Figura 4.4: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de La e Pr.	36
Figura 4.5: Difratograma de raios X (método do pó) do etanossulfonato de Nd.	37

<u>Lista de Figuras</u> xii

Figura 4.6: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Sm e Eu.	37
Figura 4.7: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Gd e Tb.	37
Figura 4.8: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de DY, Ho e Tm.	38
Figura 4.9: Difratograma de raios X (método do pó) do etanossulfonato de Er.	38
Figura 4.10: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de Yb, Lu e Y.	38
Figura 4.11: Curvas TG/ DTG e DSC do La(ES) $_3$.3H $_2$ O, obtido em atmosfera dinâmica de N $_2$ e a 5 $^{\circ}$ C min $^{-1}$.	43
Figura 4.12: Curvas TG/ DTG e DSC do $Pr(ES)_3.3,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min ⁻¹ .	43
Figura 4.13: Curvas TG/ DTG e DSC do Nd(ES) $_3$.2H $_2$ O, obtido em atmosfera dinâmica de N $_2$ e a 5 $^{\circ}$ C min $^{-1}$.	44
Figura 4.14: Curvas TG/ DTG e DSC do $Sm(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min^{-1} .	44
Figura 4.15: Curvas TG/ DTG e DSC do Eu(ES) $_3$.3H $_2$ O, obtido em atmosfera dinâmica de N $_2$ e a 5 $^{\circ}$ C min $^{-1}$.	45
Figura 4.16: Curvas TG/ DTG e DSC do $Gd(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min ⁻¹ .	45
Figura 4.17: Curvas TG/ DTG e DSC do Tb(ES) $_3$.3H $_2$ O, obtido em atmosfera dinâmica de N $_2$ e a 5 $^\circ$ C min $^{-1}$.	46
Figura 4.18: Curvas TG/ DTG e DSC do $Dy(ES)_3.2,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min ⁻¹ .	46
Figura 4.19: Curvas TG/ DTG e DSC do $Ho(ES)_3.1,3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5°C min ⁻¹ .	47

Lista de Figuras xiii

Figura 4.20: Curvas TG/ DTG e DSC do $Er(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a 5°C min ⁻¹ .	47
Figura 4.21: Curvas TG/ DTG e DSC do $Tm(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min ⁻¹ .	48
Figura 4.22: Curvas TG/ DTG e DSC do Yb(ES) $_3$.2,5H $_2$ O, obtido em atmosfera dinâmica de N $_2$ e a 5 $^\circ$ C min $^{-1}$.	48
Figura 4.23: Curvas TG/ DTG e DSC do $Lu(ES)_3$. $5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de N_2 e a $5^{\circ}C$ min ⁻¹ .	49
Figura 4.24: Curvas TG/ DTG e DSC do Y(ES) ₃ . 3H ₂ O, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 5°C min ⁻¹ .	49
Figura 4.25: Curvas TG/ DTG do $La(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	53
Figura 4.26: Curvas TG/ DTG do $Pr(ES)_3.3,5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹	53
Figura 4.27: Curvas TG/ DTG do Nd(ES) ₃ .2H ₂ O, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10°C min ⁻¹	54
Figura 4.28: Curvas TG/ DTG do $Sm(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min^{-1} .	54
Figura 4.29: Curvas TG/ DTG do Eu(ES) ₃ .3H ₂ O, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10°C min ⁻¹ .	55
Figura 4.30: Curvas TG/ DTG do $Gd(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	55
Figura 4.31: Curvas TG/ DTG do Tb(ES) $_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10° C min $^{-1}$.	56
Figura 4.32: Curvas TG/ DTG do $Dy(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	56
Figura 4.33: Curvas TG/ DTG do $Ho(ES)_3.1,3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	57

<u>Lista de Figuras</u> xiv

Figura 4.34: Curvas TG/ DTG do $Er(ES)_3.2H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	57
Figura 4.35: Curvas TG/ DTG do $Tm(ES)_3.2~H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C~min^{-1}$.	58
Figura 4.36: Curvas TG/ DTG do Yb(ES) $_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a 10° C min $^{-1}$.	58
Figura 4.37: Curvas TG/ DTG do $Lu(ES)_3.5H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	59
Figura 4.38: Curvas TG/ DTG do $Y(ES)_3.3H_2O$, obtido em atmosfera dinâmica de ar e a $10^{\circ}C$ min ⁻¹ .	59
Figura 4.39: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do La(ES) ₃ .3H ₂ O como representativo da série.	61
Figura 4.40: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do Sm(ES) ₃ .3H ₂ O como representativo da série.	62
Figura 4.41: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do Tb(ES) ₃ .3H ₂ O como representativo da série.	63
Figura 4.42: Espectros de absorção na região do IV dos compostos intermediários da decomposição do Y(ES) ₃ .3H ₂ O como representativo da série.	64
Figura 4.43: Difratogramas de raios X (método do pó) dos etanossulfonatos de terras raras representativos da série em diferentes temperaturas.	66
de terras raras representativos da sene em unerentes temperaturas.	UU

<u>Lista de Tabelas</u> xv

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Configurações eletrônicas dos átomos e íons terras raras nos estados fundamentais e seus respectivos raios iônicos. (ABRÃO,	
1994).	4
Tabela 2.2: Classificação das principais técnicas termoanalíticas.	10
Tabela 3.1: Relação de outras matérias primas utilizadas.	18
Tabela 4.1: Valores calculados e experimentais das porcentagens de C,	
H, TR^{3+} , H_2O e condutância eletrolítica molar (Λ_M) para os $TR(ES)_3.xH_2O$.	26
Tabela 4.2: Faixa de condutância molar aceitável para vários tipos de	
eletrólitos em solução metanólica (GEARY, 1971).	27
Tabela 4.3: Principais freqüências vibracionais observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos TR(ES) ₃ .xH ₂ O.	32
Tabela 4.4: Resultados dos difratogramas de raios X dos compostos de	20
La, Pr, Nd e Er.	39
Tabela 4.5: Resultados dos difratogramas de raios X do etanossulfonatos de terras raras de Sm, Eu, Gd e Tb.	39
etanossunonatos de terras raras de Sin, Eu, Od e 15.	33
Tabela 4.6: Resultados dos difratogramas de raios X do etanossulfonatos de terras raras de Ho, Er e Tm hidratados.	40
Tabela 4.7: Resultados dos difratogramas de raios X do	
etanossulfonatos de terras raras de Yb, Lu e Y hidratados.	41
Tabela 4.8.: Resultados usando dados TG/DTG e DSC sob razão de	
aquecimento de 5°C min ⁻¹ de TR(ES) ₃ .xH ₂ O.	50

Lista de Tabelas xvi

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.

52

Tabela 4.10: Principais freqüências vibracionais observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos de decomposição térmica dos TR(ES)₃.xH₂O representativos da série.

65

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS

HES ou ácido estanossulfônico

C₂H₅SO₃H

Calc. calculado

DSC calorimetria exploratória diferencial

 ΔH entalpia de reação (KJ mol⁻¹) Δm entalpia de reação (KJ mol⁻¹)

TR(ES)₃ etanossulfonatos de terras raras

Exp experimental IV infravermelho

IQ-USP Instituto de Química da Universidade de São Paulo

ΔT intervalo de temperatura (°C)

ES⁻ íon etanossulfônico

m massa (mg) μS micro simens

mg miligramas

mL mililitros

X número de moléculas de água

kJ quilojoules

T temperatura (°C)

TG/DTG termogravimetria/ termogravimetria derivada

TR terras raras